

Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Instituto de Química  
Programa de Pós – Graduação de Química  
Dissertação de Mestrado

Estudo de compostos orgânicos voláteis biogênicos e  
antropogênicos na área da Floresta da Tijuca, Rio de  
Janeiro.

Danilo Custódio

**Orientado por**

Graciela Arbilla

Rio de Janeiro – Setembro de 2009

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

Estudo de compostos orgânicos voláteis biogênicos e antropogênicos na área da Floresta da Tijuca, Rio de Janeiro.

Danilo Custódio Jorge

Esta dissertação foi lavrada no departamento de Físico-Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro em exigência para obtenção do grau de Mestre em Ciências (Química).

**Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dra. Graciela Arbilla de Klachquin**

**Rio de Janeiro, RJ – Brasil 2009**

# Estudo de compostos orgânicos voláteis biogênicos e antropogênicos na área da Floresta da Tijuca, Rio de Janeiro.

Danilo Custódio Jorge

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro como parte dos requisitos necessários para à obtenção do grau de mestre em Ciências (Química)

Aprovado por:

---

Prof<sup>ª</sup>. Dra. Graciela Arbilla de Klachquin – Orientadora

---

Prof<sup>º</sup> Josino Costa Moreira

---

Prof<sup>º</sup> Jarí Nóbrega Cardoso

Setembro - 2009  
Rio de Janeiro

## FICHA CATALOGRÁFICA

CUSTÓDIO, DANILO JORGE

Titulo: Estudo de compostos orgânicos voláteis biogênicos e antropogênicos na área da Floresta da Tijuca, Rio de Janeiro

599<sup>a</sup>, 110f:il

Dissertação (Mestre em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Química, 2009

Orientadora: Graciela Arbilla de Klachquin

1. Compostos Orgânicos Voláteis. 2. Emissões biogênicas e antropogênicas.

I. Universidade Federal do Rio de Janeiro – IQ

II. Título

Bibliografias são construídas com desafios, *o caminho se faz caminhando* e cada um faz o seu caminhar. O desafio é essencial na construção de um ser, pois lançando-se no mar do ainda não conhecido nos aguçamos, canalizamos energias colossais pela sobrevivência e pela sequência do caminhar.

Este nem sempre é fácil, muitas vezes, amesquinhado pelo atrito da hora, devemos lutar contra nossos inimigos atemporais; o derrotismo, o tédio e a indiferença que nos sufoca pelo peso de todos os determinismos.

Porem é surpreendente a forma como *evoluímos* (Charles Darwin), repentinamente tudo se torna claro, *uma luz se acende* (Tomas Edson), e em uma cortina que se desfaz vemos que *o nosso mundo é apenas um dos muitos mundos que surge de alguma coisa e se dilui nesta grande coisa que chamamos de infinito* (Anaximandro).

E neste dia apreendemos que a maturidade estar mais relacionada com as experiências que tivemos e do que construímos com ela, do que com nossa idade.

Aprendemos que o tempo pode ser algo mágico, e a consciência de que podemos colher no futuro tudo que plantamos no presente faz com que reguemos nosso jardim e decoremos nossa alma ao invés de esperar que nos tragam flores. Isto desperta um sentimento épico da existência de que podemos ir mais longe depois de pensar que não podemos mais.

Danilo Custódio

Como poderia dedicar algo que eu seria incapaz de fazer sozinho! A aqueles que de forma direta ou indireta, temporal ou atemporal contribuíram para este trabalho, só me resta agradecer.

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Universidade Federal do Rio de Janeiro, por ter-me recebido e oferecido pessoas e espaços tão agradáveis para conviver, estar e sentir. Elementos estes fundamentais para o desenvolvimento cognitivo e epistemológico, tão exigidos na construção do alicerce acadêmico.

Agradeço a todos os meus professores, que sem sombra de dúvida deram-me o melhor que tinham, levarei seus ensinamentos na certeza de que é o que de melhor possuo. E espero que no decorrer de minha vida possa transmitir a beleza deles a todos; e dessa forma, fortalecer esse elo virtuoso de disseminação de conhecimento e humanidade.

Agradeço aos professores que me acompanharam de perto, e assim contribuíram de uma forma mais acida em meu mestrado, em especial, a professora Graciela Arbilla, pelo apreço, carinho, consideração e respeito que tem por todos seus alunos.

Agradeço aos órgãos de fomento a pesquisa e a produção intelectual pelo suporte financeiro na execução deste trabalho.

Agradeço aos meus amigos pelo companheirismo durante todo este tempo. As nossas amizades continuam nos vemos por aí, nas lutas, nas festas, na vida.

Muito obrigado.



## **Abstract**

The main goal of this work was to study organic volatile compound (carbonyl compound and BTEX) in the Tijuca Park Forest, one of the largest urban forests of the world, having a diversified flora with native and exotic species, besides an uneven relief that acts as a natural physical barrier for the draughts that disperse the feather of pollution of the Rio de Janeiro city.

80 (eighty) carbonyl compound samples and 30 (thirty) BTEX samples were collected within the Tijuca Park. Concomitantly, 40 (forty) carbonyl compound samples and 15 (fifteen) BTEX samples were collected both in the entrance of the Forest Park and in the Saens Peña square (urban area).

Ten carbonyls were identified and analyzed by high resolution liquid chromatography HPLC, with higher concentrations for formaldehyde and acetaldehyde. Aromatic compound were analyzed by gas chromatography. Concentrations within the forest and the urban area were very different. The data may be used to evaluate the real impact of the city on the forest as well as the forest dilution capacity.

Beside the difference in concentration levels, carbonyl compounds showed a characteristic behavior when correlated with temperature, solar radiation and air relative humidity which allowed distinction suggesting the natural or anthropogenic origin of these compounds.

## Resumo

Este trabalho propôs estudar compostos orgânicos voláteis (compostos carbonílicos e BTEX) no Parque Florestal da Tijuca, uma das maiores florestas urbanas do mundo, de flora diversificada com espécies nativas e exóticas, além de um relevo acidentado que atua como uma barreira física natural para as correntes de ar que dispersa a pluma de poluição da cidade do Rio de Janeiro.

Durante o estudo foram realizadas 80 (oitenta) amostragens de compostos carbonílicos e 30 (trinta) amostragens de BTEX dentro do Parque da Tijuca; concomitantemente foram realizadas 40 (quarenta) amostragens de compostos carbonílicos e 15 (quinze) de BTEX na entrada do Parque Florestal, e repetiram-se na praça Saens Peña (região urbana).

Por cromatografia líquida de alta resolução foram identificados e quantificados 10 (dez) compostos carbonílicos em todos os locais estudados, com destaques de magnitude para o formaldeído e para o acetaldeído. Os compostos aromáticos foram determinados por cromatografia gasosa e observou-se níveis muito distintos entre os locais estudados, permitindo avaliar o real impacto das emissões da região urbana na referida floresta e a capacidade de diluição desta.

Além da diferença entre os níveis de compostos carbonílicos entre os locais de estudos, superiores na Praça Saens Peña e na entrada do Parque da Tijuca, foi retratado um perfil muito distinto do comportamento destes compostos quando correlacionados com fatores físicos de temperatura, luminosidade e % de umidade relativa do ar no ambiente; que permitiram discernir compostos carbonílicos de origem biogênica ou antropogênica.

Os compostos monoaromáticos etil-benzeno, o-xileno e m,p-xileno não foram quantificados na Floresta da Tijuca. Os níveis de benzeno e tolueno na Floresta foram inferiores às concentrações dos mesmos compostos na entrada do Parque, e este, inferior à Praça Saens Peña, as razões tolueno/benzeno ofereceram parâmetros de impacto e distâncias das fontes antropogênicas destes compostos na Floresta.

Índice	Página
1. Introdução	15
1.1. A atmosfera	16
1.2. Poluição atmosférica	16
1.3. Compostos Carbonílicos	16
1.3.1. Importância do estudo e a química dos compostos carbonílicos na atmosfera	16
1.3.2. Fontes	18
1.3.3. Processos de remoção da atmosfera	27
1.3.4. Efeitos para a saúde humana e ecossistemas de alguns poluentes atmosféricos	33
1.4. BTEX: Suas fontes e seus efeitos a saúde	35
1.5. Descrição dos locais de amostragem	39
1.6. Parque nacional da Tijuca ou Floresta da Tijuca	40
2. Objetivo	46
3. Metodologia	46
3.1. Metodologia usada para a determinação dos compostos carbonílicos	46
3.2. Metodologia usada para a determinação experimental de benzeno, tolueno, etil benzeno e xilenos (BTEX)	53
3.3. Medidas de temperaturas, luminosidade, % de umidade relativa no ar e intensidade de ventos.	56
3.4. Limites de detecção	57
3.5. Locais de amostragem	57
4. Resultados e discussões	60
4.1. Compostos carbonílicos	60
4.1.1. Compostos carbonílicos no Alto da Bandeira	62
4.1.2. Compostos carbonílicos na área de lazer no interior do Parque da Tijuca	64
4.1.3. Compostos carbonílicos na entrada do Parque da Tijuca	64
4.1.4. Compostos carbonílicos na Praça Saens Peña	65

4.1.5. Diferença entre os níveis de compostos carbonílicos no verão e no inverno	67
4.2. Análise da influência de fatores físicos na formação de compostos carbonílicos	72
4.3. BTEX	87
4.3.1. Razões entre compostos aromáticos e seu significado.	89
5. Conclusão	92
6. Referências	93
7. Anexo	99

Índice de Figuras	Página
Figura 1. Formação de formaldeído (HCHO) a partir do metano (CH <sub>4</sub> )	21
Figura 2. Formação de composto carbonílico a partir do ataque de radical ·OH à molécula do propano	24
Figura 3. Formação de composto carbonílico a partir do ataque de radicais ·OH à molécula do propeno.	26
Figura 4. Imagem de satélite da cidade do Rio de Janeiro.	39
Figura 5. Imagem da bomba amostradora SKC e do cartucho de C18 usados na amostragem de compostos carbonílicos.	49
Figura 6. Cromatógrafo Líquido de alta eficiência série 1100 (Agilent).	50
Figura 7: Cromatograma de uma amostra de compostos carbonílicos.	51
Figura 8. Cartucho de carvão ativo usado para amostragem de BTEX.	54
Figura 9. Cromatógrafo gasoso de alta resolução.	55
Figura 10. Cromatograma de uma amostra de BTEX.	56
Figura 11. Termo-Higro-Anemômetro luxímetro digital portátil, modelo THAL-300.	57
Figura 12. Locais de amostragem de compostos carbonílicos e BTEX.	68
Figura 13. Imagens dos locais de amostragens, Alto da Bandeira, área de lazer, entrada do parque e Praça Saens Peña, respectivamente.	59
Figura 14. Concentrações médias, extremos de concentração dos compostos carbonílicos estudados no Alto da Bandeira.	63
Figura 15. Concentrações médias, extremos de concentração dos compostos carbonílicos estudados na área de lazer no interior do parque	64
Figura 16. Concentrações médias, extremos e variância dos níveis de concentração dos compostos carbonílicos estudados na entrada do parque.	65
Figura 17. Concentrações médias, extremos e variância dos níveis de concentração dos	66

compostos carbonílicos estudados na Praça Saens Peña.	
Figura 18. Concentrações médias de compostos carbonílicos para o Alto da Bandeira nas estações de verão e inverno.	68
Figura 19. Concentração média de compostos carbonílicos para a área de lazer no interior do parque nas estações de verão e inverno.	69
Figura 20. Concentração média de compostos carbonílicos para a entrada do parque nas estações de verão e inverno.	70
Figura 21. Concentrações médias de compostos carbonílicos para a Praça Saens Peña nas estações de verão e inverno.	71
Figura 22. Variação da concentração de formaldeído em função da temperatura no Alto da Bandeira.	73
Figura 23. Variação das concentrações de formaldeído em função da luminosidade no Alto da Bandeira.	73
Figura 24. Variação da concentração de formaldeído em função da umidade relativa no Alto da Bandeira.	74
Figura 25. Variação da concentração de formaldeído em função da temperatura na área de lazer próxima à Capela Mayrink no interior do parque.	75
Figura 26. Variação da concentração de formaldeído em função da luminosidade na área de lazer próxima à Capela Mayrink no interior do parque.	75
Figura 27. Variação da concentração de formaldeído em função do percentual em umidade relativa na área de lazer próxima à Capela Mayrink no interior do parque.	76
Figura 27. Variação da concentração de formaldeído em função da temperatura na entrada do Parque da Tijuca.	77
Figura 29. Variação da concentração de formaldeído em função da luminosidade na entrada do Parque da Tijuca.	77
Figura 30. Variação da concentração de formaldeído em função da umidade relativa do ar na entrada do Parque da Tijuca.	78
Figura 31. Variação da concentração de formaldeído em função da temperatura na Praça Saens Peña.	79
Figura 32. Variação da concentração de formaldeído em função da luminosidade na Praça Saens Peña.	79
Figura 33. Variação da concentração de formaldeído em função da umidade relativa na Praça Saens Peña.	80

Figura 34. Mecanismo de foto-oxidação do isopreno iniciado pelo radical $\cdot\text{OH}$ , com destaque para a formação de formaldeído, metacroleína e metil vinil cetona.	81
Figura 35. Influência da temperatura, luminosidade e umidade relativa dentro dos níveis de formaldeído no Alto da Bandeira.	82
Figura 36. Distribuição normal dos efeitos da temperatura, luminosidade e umidade relativa na formação de formaldeído no Alto da Bandeira.	84
Figura 37. Superfície de variação da concentração de formaldeído no Alto da Bandeira em função da temperatura e da luminosidade.	85
Figura 38. Superfície de variação da concentração de formaldeído no Alto da Bandeira em função da temperatura e da umidade relativa.	85
Figura 39. Concentrações médias de benzeno, tolueno, etil benzeno e xilenos para os locais de estudo. Unidades de $\text{mg m}^{-3}$ .	88

Índice de Tabelas	Página
Tabela 1. Constante de velocidade para reações entre alcanos e alcenos com radicais $\cdot\text{OH}$ a 298°K.	25
Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos BTEX.	39
Tabela 3. Média ( $\pm$ desvio padrão) das concentrações dos compostos carbonílicos (ppbv) amostrados nos intervalos de 9:00-11:00h e 11:00-13:00h nos quatro sítios estudados, cidade do Rio de Janeiro, 2009.	61
Tabela 4. Relações formaldeído/acetaldéído (em base ppb) nos quatro locais estudados, para os dois horários nos quais foram realizadas as amostragens.	67
Tabela 5. Efeitos lineares, quadráticos e de interações de primeira ordem da temperatura, luminosidade e umidade na formação de formaldeído no Alto da Bandeira.	83
Tabela 6. Concentrações atmosférica de formaldeído e acetaldéído em diversas regiões do mundo.	86
Tabela 7. Faixa de concentração dos compostos de BTEX para os quatro locais de estudo.	88
Tabela 8. Coeficientes de velocidade para a reação dos BTEX com radical $\cdot\text{OH}$ e tempos de vida na atmosfera, estimados conforme dados de Simpson (1995).	89
Tabela 9. Razões de concentração tolueno/benzeno nos locais de amostragem. Relações calculadas em unidades de massa.	90
Tabela 10. Concentração de BTEX em alguns locais urbanos e florestais do mundo. Unidades de $\text{mg m}^{-3}$ .	91

## **1. Introdução**

### **1.1 A atmosfera**

#### **1.2**

A atmosfera é uma espessa camada de gases, que contém líquidos em suspensão e partículas sólidas, e constitui a fase menos densa do planeta Terra. Ela envolve completamente a Terra, e junto com esta forma um sistema ambientalmente integrado. Como parte desse sistema, executa diversas funções, e permite que a humanidade sobreviva na superfície do planeta. Primeiramente, fornece e mantém a fonte de oxigênio, fundamental aos processos biológicos. Em segundo lugar, controla o balanço de energia através de elementos e fatores como a camada de ozônio, o efeito estufa e pelo próprio mecanismo de circulação interna que distribui o calor e a umidade pela superfície do planeta. Em terceiro lugar, tem a capacidade de dispersar os poluentes gerados por atividades naturais ou antropogênicas.

Excluindo-se o vapor de água, o ar atmosférico é composto, em volume, por aproximadamente 78% de nitrogênio e 21% de oxigênio, o 1% restante é formado por argônio (0,9%), dióxido de carbono (0,03%) e traços de hidrogênio, ozônio, dióxido de enxofre, monóxido e dióxido de nitrogênio, monóxido de carbono, metano, entre outros.

Com base no perfil de temperatura, na medida em que aumenta a altitude, a atmosfera pode ser dividida em camadas (troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera).

A região mais próxima à superfície terrestre é a troposfera, e ela se estende até uma altitude aproximada de 11 km. Nela está contida em torno de 75% da massa gasosa da atmosfera, além de quase todo vapor de água e aerossóis. A camada seguinte é a estratosfera, que estende a partir de 11 km de altura até aproximadamente 50 km. A temperatura da troposfera varia de uma média de 15 °C ao nível do mar a uma média de -56°C no limite com a troposfera até -2 °C na fronteira superior da estratosfera. A razão deste aumento da temperatura na estratosfera é a absorção de energia solar ultravioleta pelo ozônio (Manahan, 2000).

Acima da estratosfera estão as regiões mesosfera (quimiosfera) e termosfera (ionosfera) que influenciam diretamente na quantidade e na distribuição espectral de energia solar e nos raios solares cósmicos que alcançam as camadas inferiores.



## **1.2 Poluição atmosférica**

A poluição é tratada na legislação brasileira pela lei nº 6.938 de agosto de 1981, que, no art. 3º, a define como a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente a) prejudiquem a saúde, a segurança, e o bem-estar da população; b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; c) afetem desfavoravelmente a biota; d) afetem desfavoravelmente as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; e) lancem matéria ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos (Lei nº 6.938, 1981).

Segundo a OCDE - *Organisation de Coopération et de Développement Économiques* - a poluição atmosférica é a introdução pelo homem, de forma direta ou indireta, de substâncias ou energias que ocasionem consequências prejudiciais, de forma a colocar em perigo a saúde humana, causar danos aos recursos biológicos e aos sistemas ecológicos ou perturbar as outras utilizações legítimas do meio ambiente.

O conceito de poluição atmosférica inclui, portanto, atividades humanas e/ou naturais que levam à modificação da atmosfera. Como exemplo de emissões naturais temos às erupções vulcânicas, a dispersão de areia pelo vento, a queima natural de biomassa florestal e as emissões de compostos orgânicos voláteis devido aos processos de respiração, decomposição, etc.

O desenvolvimento industrial e a grande expansão de áreas urbanas têm promovido alterações dos processos de emissão, refletindo em alterações atmosféricas capazes de afetar todo o planeta.

## **1.3 Compostos carbonílicos**

### **1.3.1 Importância do estudo e a química dos compostos carbonílicos na atmosfera.**

A composição química da atmosfera é largamente afetada pela biosfera terrestre e marinha, sendo as plantas e oceanos responsáveis pela emissão de uma quantidade expressiva de compostos orgânicos voláteis (COVs). Estas emissões conduzem a uma série de transformações químicas e físicas complexas, resultando em diversos efeitos na química do ozônio, do NO<sub>x</sub>, do CH<sub>4</sub>, na formação de aerossóis, além de outros, com reflexos na composição da atmosfera quer a nível regional quer a nível global. A magnitude das emissões das fontes naturais e a taxa de transporte destes gases são as maiores fontes de

incertezas nos cálculos dos modelos e balanço de massa na fotoquímica global, particularmente os terpenos, os álcoois e os aldeídos. Formaldeído e acetaldeído, em particular, são emitidos diretamente pela vegetação, formados na atmosfera como poluentes secundários ou emitidos durante a queima da biomassa, do álcool combustível entre outros compostos orgânicos (de Andrade, 2002).

Depois dos hidrocarbonetos, os aldeídos são os gases orgânicos presentes na atmosfera mais abundantes. Estudos recentes têm mostrado que o formaldeído é a espécie mais abundante dos poluentes carbonílicos, seguido pelo acetaldeído (Graedel, 1986; Grosjean, 1982).

Nos grandes centros urbanos brasileiros, como resultado do uso do álcool hidratado e gasolina misturada com álcool anidro como combustível de automóveis, o acetaldeído é geralmente mais abundante que o formaldeído na atmosfera (Tanner et al., 1988; Brickus et al., 1998).

Várias são as fontes dos aldeídos presentes na atmosfera. A emissão direta ocorre como resultado da formação de aldeídos durante a combustão incompleta de combustível e biomassa e também como resultado do seu largo uso como matéria prima. Os aldeídos também se formam diretamente na atmosfera como produto de reações de oxidações fotoquímicas de compostos orgânicos voláteis envolvendo óxidos de nitrogênio (Betterton, 1992; Grosjean, 1991).

Em regiões não urbanas, ricas em vegetação, a principal fonte de aldeídos é proveniente de reações entre compostos orgânicos naturalmente emitidos pelas plantas e oxidantes presentes na atmosfera.

Devido ao grande número de fontes e um tempo de residência na atmosfera de algumas horas, o formaldeído é um componente que tem sido encontrado na atmosfera de diferentes locais com uma ampla faixa de concentração. Em regiões urbanas sua concentração média varia de 1,3 a 67,8 ppb (de Andrade et al., 2002), enquanto que em regiões remotas sua concentração varia de 0,5 a 2 ppb. Níveis em até unidades de ppm têm sido encontrados em escritórios e residências.

A toxicidade do formaldeído tem sido bastante estudada. Ele é reconhecidamente irritante aos olhos e trato respiratório, e comprovadamente um agente mutagênico e cancerígeno, cuja exposição prolongada de homens e ratos a este composto pode provocar câncer nasal e nasofaríngeal (Committee on Aldehyde). Sua ação citotóxica e genotóxica tem sido atribuída a ataques nucleofílicos a grupos aminos e sulfidrilas presentes em muitas biomoléculas (Goldschmith et al., 1984; Wilson, et al., 1991).

A presença de aldeídos em concentrações elevadas em ambientes abertos é indicativa de atmosferas poluídas com compostos orgânicos voláteis e espécies químicas envolvidas em reações fotoquímicas, enquanto em ambientes fechados sua presença pode ser indicativa de possíveis atmosferas insalubres que podem afetar atividades ocupacionais.

### 1.3.2 Fontes

Os compostos carbonílicos podem ser emitidos para a atmosfera a partir de uma grande variedade de fontes naturais e antropogênicas e, podem ser formados *in situ* a partir da fotólise e fotoxidação de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos presentes na atmosfera.

#### Fontes naturais

As fontes naturais contribuem com uma pequena quantidade de compostos carbonílicos para a atmosfera. Porém esta fração é significativa em áreas remotas que não sofrem influência de emissões antropogênicas. A queima espontânea de florestas é o principal mecanismo de emissão natural de compostos carbonílicos para atmosfera. Estas emissões são importantes, mas difíceis de serem caracterizadas devido à grande variedade das plantas (material queimado), e das condições em que são queimadas. Nestas emissões são encontrados aldeídos alifáticos, olefínicos, aromáticos e cíclicos.

É importante ressaltar que as plantas também emitem compostos carbonílicos através de diferentes mecanismos (respiração, degradação, entre outros), ([Kesselmeier et al., 2000](#); [Rottenberger et al., 2005](#)), porém existem poucos estudos nessa área.

Os animais constituem outra importante fonte de compostos carbonílicos para o ar, os quais são emitidos através dos excrementos. Alguns insetos também contribuem com pequenas quantidades. Como exemplo, podemos citar a identificação de compostos voláteis em feromônios, na análise de glândulas de formigas *Myrmica Rubra L*, que indicou a presença de alguns aldeídos, tais como acetaldeído, propionaldeído, metilpropanal, 2 ou 3-metilbutanal, e cetonas como propanona, butanona e butenona ([Pereira et al., 2002](#)).

Também foram detectadas emissões de alguns compostos carbonílicos em gases vulcânicos, como por exemplo, no vulcão Santiaguito, na Guatemala, onde foram encontrados acetaldeído, propionaldeído, propanona, metil-acroleína e metil-etil-cetona ([Pereira et al., 2002](#)).

## **Fontes antropogênicas**

As emissões de compostos carbonílicos primários para o ambiente resultam das várias atividades antropogênicas, das quais, podem-se destacar as indústrias, o uso de combustíveis, a incineração de lixo, a queima de madeira e a queima de florestas.

As indústrias que mais emitem compostos carbonílicos são aquelas que sintetizam e/ou usam esses compostos como matéria prima: refinarias e petroquímica, plantas de tratamento de esgotos, indústrias de plásticos, tintas e vernizes, entre outras. As emissões podem ocorrer nas várias etapas do processo industrial: através de escapamentos na linha, queima de combustíveis, esgotos industriais, armazenamento e transporte.

A queima de combustíveis leva ao acúmulo direto e indireto de compostos carbonílicos no ar, pois estes compostos estão presentes, mesmo que em níveis de traços, em qualquer processo de combustão. Em áreas urbanas, a queima de combustíveis por veículos tem se tornado a principal fonte destes compostos orgânicos na atmosfera, conseqüentemente sua emissão afeta diretamente o perfil dos níveis de concentração desses compostos no ar (Corrêa, 2003). Por sua vez, essas emissões dependem principalmente do combustível utilizado, do uso de catalisadores, e das condições do veículo e de tráfego.

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. O uso desses combustíveis tem como principais objetivos o uso de fontes alternativas de energia e à 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 exigidos nos padrões de qualidade do ar.

## **Formação *in situ***

Os processos de formação de compostos carbonílicos na atmosfera contribuem com 45 - 95 % dos aldeídos totais. O mais importante desses processos é a fotooxidação de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos de origem natural e antropogênica, através da reação com radicais hidroxilas.

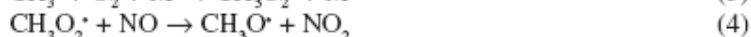
A formação de compostos carbonílicos depende da formação de radicais livres  $R^\bullet$ , a partir de compostos orgânicos na atmosfera. Por sua vez, os radicais livres  $R^\bullet$  são formados pelo ataque de espécies reativas, como  $HO^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$ ,  $O_3$  e  $NO_x$  aos compostos orgânicos.

### Áreas não poluídas

Em áreas não poluídas (*Comittee on Aldehyde*, 1981; *Carlier et al.*, 1986; *Lowe e Schmidt*, 1983; *United Nations Environment Programme*, 1989) os principais precursores de 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 os 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 sequência de reações nas equações 2-7, que estão esquematizadas na Figura 1. Também pode acontecer a reação do metano com os radicais  $HO_2^\bullet$ :



Em função dos níveis de  $HO_2^\bullet$ , a reação (1) tem uma menor importância que a reação (2) nos processos oxidativos na atmosfera.



ou

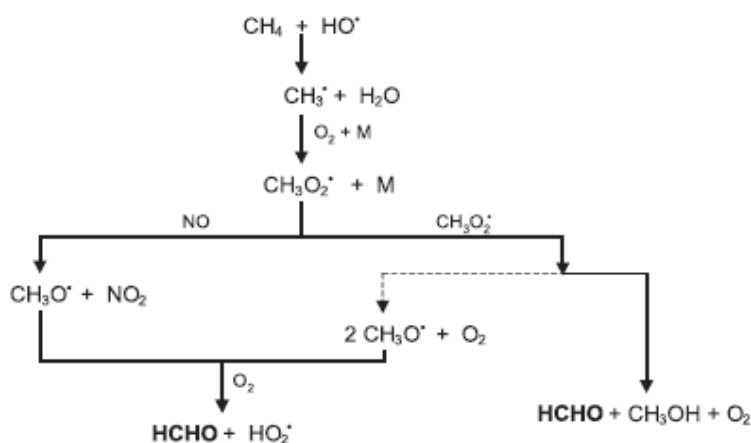


Figura 1. Formação de formaldeído (HCHO) a partir do metano (CH<sub>4</sub>). A reação representada com linha pontilhada é a menos importante (de Andrade et al, 2002)

Como discutido por Carlier et al. (1986), o coeficiente de velocidade para a reação 6 é menor que para as reações 4 e 7, que são dominantes; as reações 4 e 7 competem entre si dependendo da concentração de NO<sub>x</sub> na troposfera. Sobre os continentes, onde a concentração de NO varia de 20 pptv a níveis acima de 1 ppbv, a reação 4 é dominante, enquanto que, sobre os oceanos, onde esse nível cai para menos que 10 pptv, a reação 7 predomina, podendo ocorrer também as reações 5 e 6.

### Áreas poluídas

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 (Committee on Aldehyde, 1981; Carlier, 1986; Pimentel, 1997; United Nations Environment Programme, 1989). Porém, muitos outros compostos orgânicos atmosféricos, como álcoois, éteres e compostos aromáticos, entre outros, podem dar origem aos compostos carbonílicos.

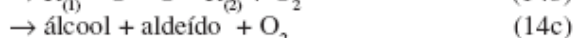
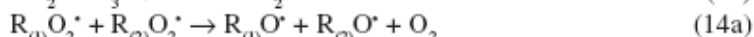
O mecanismo básico de produção destes compostos a partir de radicais  $R^\bullet$  formados pelo ataque de espécies reativas ( $O_3$ ,  $HO^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$ ,  $NO_3^\bullet$ ) a compostos orgânicos no ar pode ser representado genericamente pelas equações 8 -10:



Durante o dia as reações 8 -10 são muito rápidas, conseqüentemente a produção de compostos carbonílicos é controlada pela formação de radicais livres  $R^\bullet$  que, por sua vez, depende da concentração de espécies reativas e dos coeficientes de velocidade das reações entre essas espécies e os compostos orgânicos na troposfera (*Comittee on Aldehyde, 1981; Carlier, 1986*). De modo contrário, durante a noite a concentração de NO é sempre mais baixa que durante o dia, pois sua principal fonte é a fotooxidação de  $NO_2$ , por radiações de comprimento de onda entre 280 a 480 nm (equação 11):



Conseqüentemente, a reação 9 não é favorecida e o radical  $RO_2^\bullet$  reage preferencialmente pelas seguintes rotas:



onde,  $R_{(1)}$  e  $R_{(2)}$  representam átomos de hidrogênio ou grupos orgânicos.

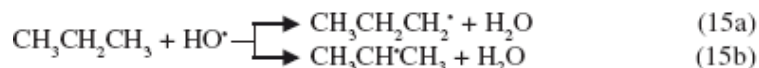
O produto da reação 14 depende da natureza dos radicais  $R_{(1)}$  e  $R_{(2)}$ : a) para  $R_{(1)} = R_{(2)} = H$  somente a reação 14b pode ocorrer; b) quando apenas  $R_{(1)} = H$  ou  $R_{(2)} = H$  só existe evidência direta da reação 14b. A reação 14c, que produz álcool (ou  $H_2O$ ), aldeído e  $O_2$  é termodinamicamente favorável, e deve ocorrer, contanto que o grupo orgânico possua um  $\alpha H$ , enquanto a reação 14a que produz radicais  $HO^\bullet$  é extremamente endotérmica, e, portanto desfavorável. Nesse caso, os peróxidos orgânicos resultantes são instáveis e sofrem decomposição térmica, formando radicais alcoxi que podem produzir compostos carbonílicos. No entanto, os mecanismos noturnos são menos favoráveis que os mecanismos

diurnos, sob forte irradiação solar. Isso explica o fato da produção de compostos carbonílicos secundários ser muito maior durante o dia que a noite.

Os principais precursores dos compostos carbonílicos, entre os compostos orgânicos atmosféricos, são os alcanos e alcenos. Os alcinos são raros e menos reativos que os alcanos e alcenos; e, como consequência, sem importância para as reações químicas na troposfera.

### Ataque de radicais $\bullet\text{OH}$ a alcanos

As evidências sugerem que o principal mecanismo de remoção dos alcanos da troposfera envolve o ataque por radicais  $\text{HO}\bullet$ , os quais reagem com esses compostos por eliminação de um átomo de hidrogênio (*Comittee on Aldehyde, 1981; Carlier, 1986*), como mostra a equação 15 para o propano:



Como de exemplo, a Figura 2 mostra a formação de compostos carbonílicos a partir do ataque de radicais  $\text{HO}\bullet$  à molécula de propano. É importante observar no curso das reações apresentadas, na referida figura, que partindo do propano pode-se obter todos os possíveis compostos carbonílicos (CC) com três ou menos átomos de carbono.



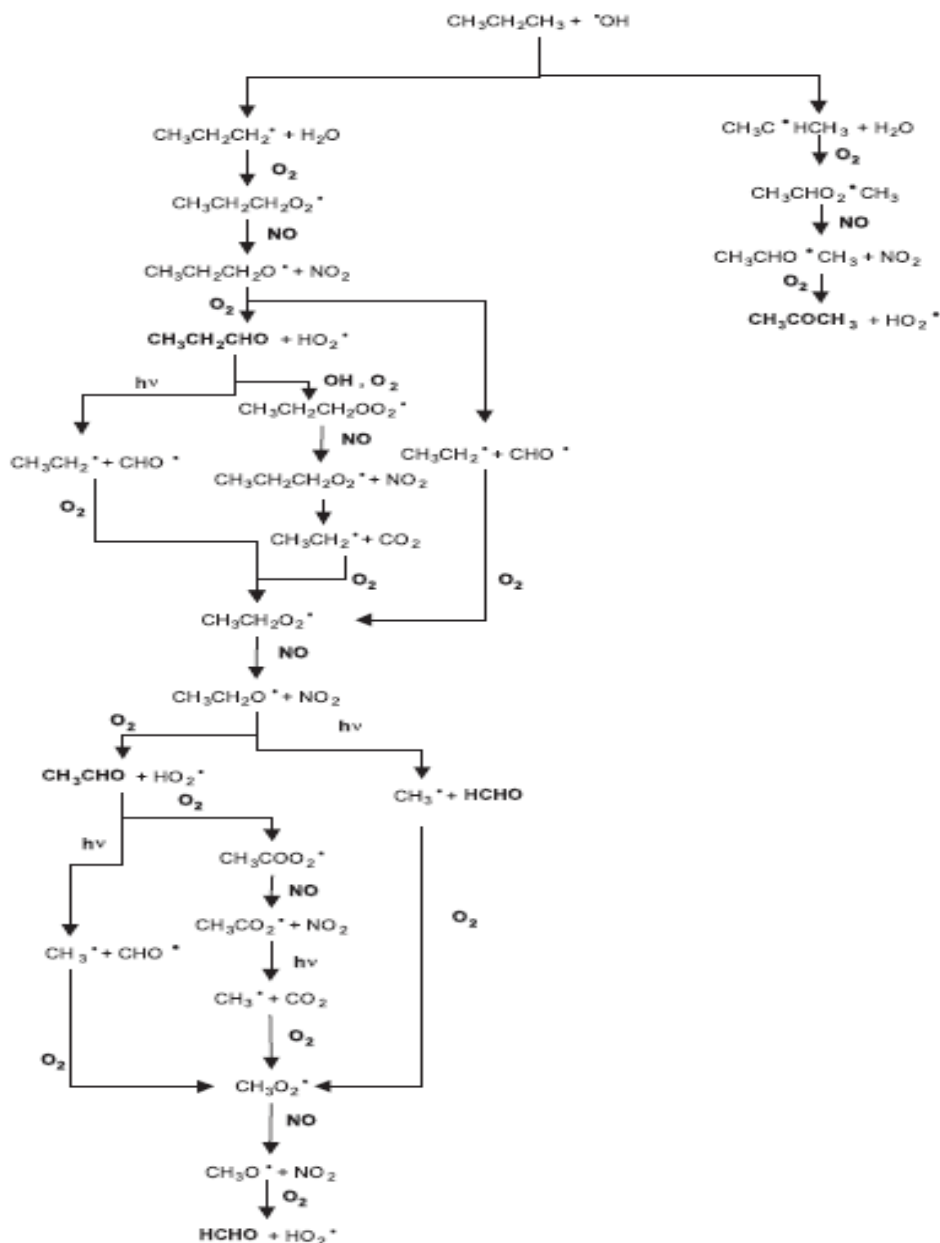


Figura 2. Formação de compostos carbonílicos a partir do ataque de radicais  $\cdot\text{OH}$  à molécula do propano. As reações representadas com linha pontilhada são menos importantes, (de Andrade et al. 2002)

## Ataque de radicais HO• a alcenos

Os alcenos são considerados os principais precursores de compostos carbonílicos em atmosferas poluídas, pois estes compostos são os principais produtos da reação entre os alcenos e radicais HO•. Além disso, os alcenos são mais reativos que os alcanos com respeito ao ataque do radical HO•. A Tabela 1 apresenta os coeficientes de velocidade para reações

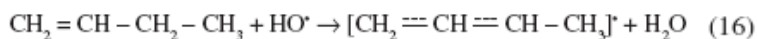
entre alguns alcanos e alcenos com radical  $\cdot\text{OH}$ , onde se observa que os coeficientes de velocidade para os alcenos são de uma ou mais ordens de magnitude maiores.

Alcano	k, ( $\text{cm}^3 \text{moléculas}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
Metano	8,00E-15
Etano	1,70E-13
Propano	1,20E-12
n Butano	2,58E-12
Alcenos	k, ( $\text{cm}^3 \text{moléculas}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
Eteno	9,00E-12
Propeno	3,00E-11
1 buteno	3,30E-11
Trans 2 Buteno	7,00E-11

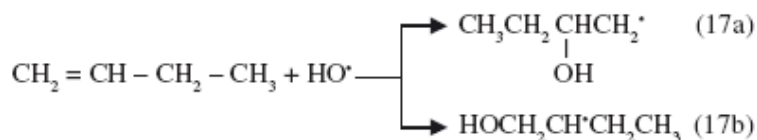
Tabela 1. Constante de velocidade para reações entre alcanos e alcenos com radicais  $\cdot\text{OH}$  a 298°K.

Os alcenos podem reagir com radicais  $\text{HO}\cdot$  por dois caminhos:

a) Por transferência de hidrogênio, neste caso os  $\alpha\text{H}$  da dupla ligação são mais reativos, visto que o radical obtido é estabilizado por ressonância alílica, como exemplo, no buteno 1:



b) Por adição do radical  $\text{HO}\cdot$  à dupla ligação, que é provavelmente o mecanismo dominante. Para o 1- buteno, por exemplo, onde deve ocorrer à adição terminal e interna podemos obter:



Os radicais formados reagem com oxigênio, depois com NO para em seguida gerar compostos carbinílicos, segundo o mecanismo geral (reações 8 -10), conforme é mostrado na Figura 3 para o propeno.

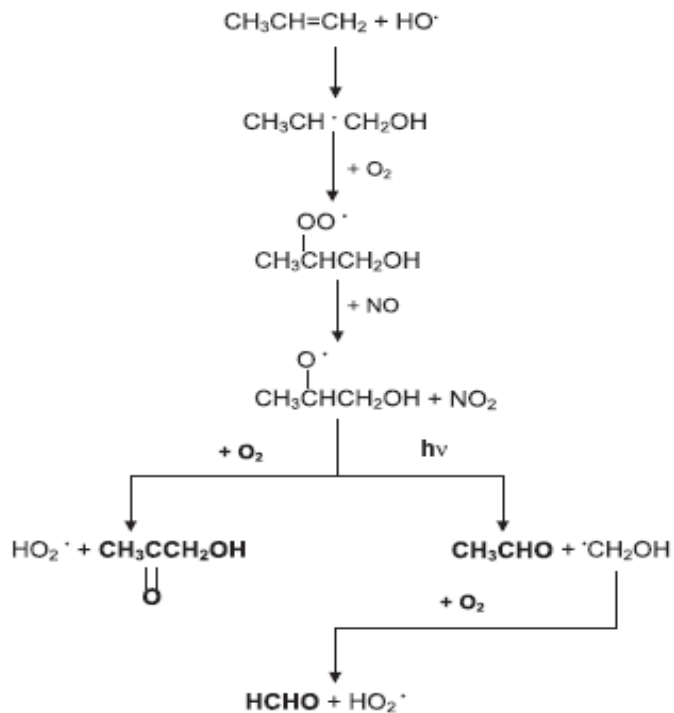
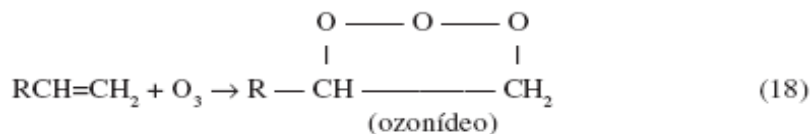


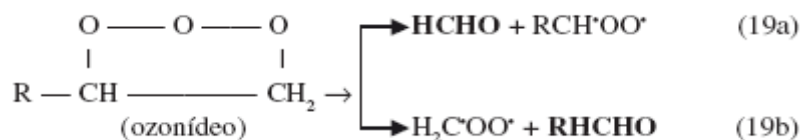
Figura 3. Formação de compostos carbonílicos a partir do ataque de radicais  $\cdot\text{OH}$  à molécula do propeno, (de Andrade et al., 2002).

### Reação de alkenos com ozônio

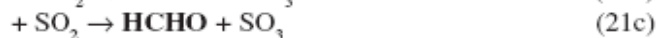
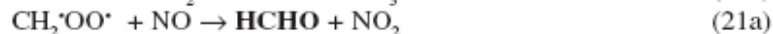
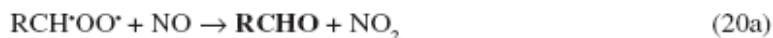
Outra importante rota de formação de compostos carbonílicos na atmosfera, que tem sido bastante estudada, é a reação de alkenos com ozônio (Grosjean, 1996 e Nunes, 2000), (reações 18 e 19). A primeira etapa dessa reação envolve a formação de um ozonídeo:



Esta espécie é extremamente instável e energética, sofrendo dissociação espontânea para formar um composto carbonílico e um birradical:



Os birradicais assim formados podem reagir por diversas rotas para gerar novos compostos carbonílicos. Entre essas rotas podemos citar a reação com espécies facilmente oxidadas, como, por exemplo: NO, NO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub>:



### 1.3.3 Processos de remoção da atmosfera

Os compostos carbonílicos podem ser removidos da atmosfera através de uma série de processos, sendo os principais a fotólise e a reação com radicais HO•. Além destes, pode-se destacar as reações com HO<sub>2</sub>•, O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>• e O•(3P) e os processos de deposição seca e úmida.

Os processos de remoção dos compostos carbonílicos 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.

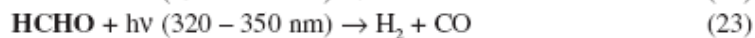
Além desses aspectos, os compostos carbonílicos desempenham um papel relevante na química dos aerossóis e na deposição úmida. Como exemplo, acredita-se que a fotólise destes compostos em gotas de chuva seja a maior fonte de peróxido de hidrogênio, um importante oxidante de SO<sub>2</sub> dissolvido (*Committee on Aldehyde*, 1981; Tanner, 1988; Gunz, 1990).

### Fotólise

A fotólise dos compostos carbonílicos na atmosfera é uma importante fonte de monóxido de carbono (CO), radical HO<sub>2</sub>• - importante precursor de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - e radicais peroxi-alquila ou peroxi-arila (*Committee on Aldehyde*, 1981; Carlier, 1986; Tanner, 1988 e Gunz, 1990).

Fotólise do formaldeído:

A fotólise do formaldeído pode ocorrer por duas rotas (*Comittee on Aldehyde*, 1981; *Carlier*, 1986; *Horowitz*, 1978a e *Horowitz*, 1978b):



Os radicais formados na reação 22 reagem com oxigênio para formar radicais hidroperoxi ( $\text{HO}_2^{\bullet}$ ) e monóxido de carbono (CO):

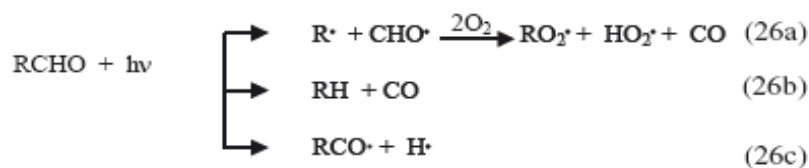


Esse mecanismo é a principal via de consumo de formaldeído em áreas não poluídas. O tempo de vida desta espécie com relação à fotólise é de aproximadamente 6,3 h no verão e 8,1 h no inverno em um dia claro (*de Andrade et al.* 2002). Entretanto, em áreas poluídas, a reação com radicais  $\text{HO}^{\bullet}$  se constitui em outra importante via de remoção de formaldeído da atmosfera. Esses mecanismos juntos podem ser considerados a maior fonte de radicais  $\text{HO}_2^{\bullet}$  na atmosfera (*Comittee on Aldehyde*, 1981 e *Gunz and Hoffman*, 1990) e, conseqüentemente, uma importante fonte de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

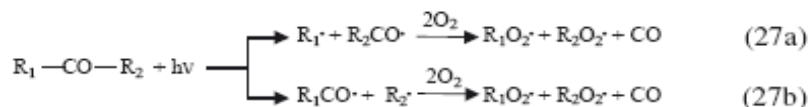
### **Outros compostos carbonílicos:**

Os compostos carbonílicos fotolisam quando expostos à radiação, na região do ultravioleta próximo, com produção de radicais peroxialquila ou peroxi-arila, radicais  $\text{HO}_2^{\bullet}$ , monóxido de carbono e, no caso de cetonas, aldeídos. A fotólise ocorre segundo quatro rotas já identificadas, como pode ser representado pelas reações abaixo:

*aldeídos:*



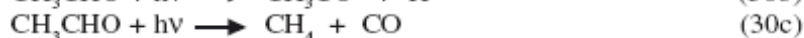
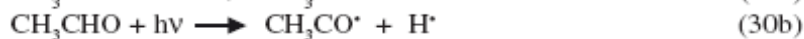
*cetonas:*



(de Andrade et

al., 2002)

Por exemplo, a fotólise do acetaldeído pode ocorrer por três rotas:



O tempo de vida do acetaldeído com relação à fotólise é de aproximadamente 3,3 dias no verão e 5 dias no inverno (*Committee on Aldehyde*, 1981; *Carlier et al.*, 1986; *Pimentel et al.*, 1997). Estudos (*Horowitz and Calvert*, 1982 e *Horowitz and Calvert*, 1982) do efeito do comprimento de onda na fotólise indicaram que a rota mostrada na reação 30a é a mais favorável na faixa de comprimento de onda de 290 a 331 nm, com produção máxima em 300nm.

Desta forma, os compostos carbonílicos aumentam os níveis atmosféricos de monóxido de carbono (CO) e podem ser considerados os principais precursores de radicais livres na atmosfera, entre os quais radicais hidropéroxido ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) e, conseqüentemente, uma importante fonte de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Os radicais livres gerados iniciam uma série de processos de oxidação de NO a  $\text{NO}_2$ , influenciando a formação do ozônio, característico do *smog* fotoquímico.

### Reação com radicais $\text{HO}^\bullet$

Reações do formaldeído com radicais  $\text{HO}^\bullet$  e  $\text{HO}_2^\bullet$ :

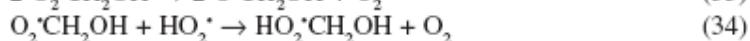
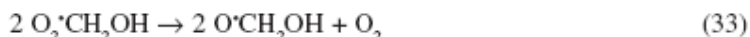
A reação de formaldeído com radicais  $\text{HO}^\bullet$  ocorre por perda de um átomo de hidrogênio (*Committee on Aldehyde*, 1981; *Carlier*, 1986; *Tanner*, 1988):



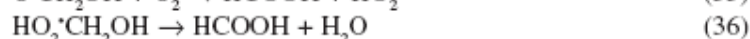
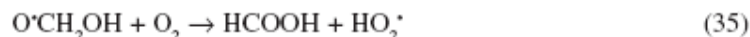
Os radicais  $\text{HCO}^\bullet$  formados reagem com  $\text{O}_2$  (reação 25) para gerar  $\text{HO}_2^\bullet$  e  $\text{CO}$ , enquanto os radicais  $\text{HO}_2^\bullet$  podem reagir com formaldeído por adição:



A reação acima é reversível e os radicais  $\text{O}_2^\bullet\text{CH}_2\text{OH}$  podem tornar a formar formaldeído, sofrer dissociação ou reação com  $\text{HO}_2^\bullet$ , segundo as reações 33 e 34:



Os radicais formados nas reações 33 e 34 produzem ácido fórmico:



Estas reações podem gerar uma quantidade significativa de ácido fórmico em atmosferas muito poluídas, contribuindo para a chuva ácida, pois este ácido apresenta uma constante de ionização relativamente alta (Harris, 1995), da ordem de  $1,80 \times 10^{-4}$ .

Outros compostos carbonílicos, com exceção do formaldeído, sofrem foto oxidação com produção dos nitratos de peroxialquila (PANs) ou nitratos de peroxiarila (Comittee on Aldehyde, 1981; Carlier, 1986; Tanner, 1988). Os nitratos de peroxialquila e os nitratos de peroxiarila são compostos extremamente fitotóxicos e irritantes para os olhos, cujo mecanismo de formação, a partir de aldeídos, pode ser representado pelas reações 37 a 39:



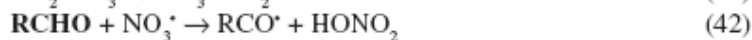
Em áreas urbanas poluídas, a foto oxidação dos aldeídos é a principal rota de formação dos PANs, principalmente em locais distante de fontes de  $\text{NO}$ , pois os radicais alquilperóxido formados na reação 38 podem oxidar  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$  (reação 40):



### Reação com radicais $\text{NO}_3^\bullet$

À noite, na ausência de irradiação solar e, conseqüentemente, na ausência de espécies como  $\text{HO}^\bullet$  e  $\text{HO}_2^\bullet$ , a reação dos compostos carbonílicos com radicais  $\text{NO}_3^\bullet$ , gerados a partir da reação de  $\text{NO}_2$  com ozônio (reação 41), torna-se uma importante rota de remoção destes

compostos da atmosfera (*Committee on Aldehyde*, 1981; *Carlier*, 1986; *Cantrell*, 1985), resultando na produção de PANs (reações 42, 38 e 39):

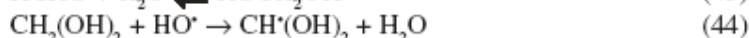


Estudos (*Grosjean*, 1996) sugerem que a reação de  $\text{NO}_3^*$  com aldeídos podem gerar concentrações significativas de radicais livres ( $\text{HO}_2^*$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}_2^*$ , entre outros) e produtos reativos de grande importância, como por exemplo,  $\text{HONO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{CH}_3\text{COO}_2\text{NO}_2$  (PAN).

### Processos heterogêneos

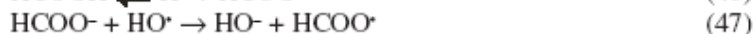
Os processos heterogêneos de remoção dos compostos carbonílicos da atmosfera abrangem a deposição seca e a deposição úmida (*Committee on Aldehyde*, 1981; *Carlier*, 1986; *de Andrade*, 1993 e *de Andrade*, 1995), os quais foram pouco estudados. A deposição seca compreende o processo de transporte de poluentes, na fase gasosa ou na forma de pequenas partículas, para o nível do solo, e posterior absorção e/ou adsorção em superfícies (solo, vegetação, lagos, oceanos e rios, entre outras) sem antes terem sido dissolvidos em gotas de água. Por outro lado, a deposição úmida compreende o processo de dissolução de poluentes em nuvens, fumaça, chuva, neve e neblina, e posterior precipitação dessas na superfície da terra, oceanos e outras superfícies aquosas (*Pitts e Pitts*, 1986). A deposição úmida é um processo de remoção de grande importância para os compostos carbonílicos, pois esses compostos estão entre os poluentes atmosféricos mais solúveis em água, em especial o formaldeído que apresenta uma alta solubilidade ( $180 \text{ cm}^3 \text{ gás} / \text{cm}^3 \text{ água}$ ). Além destes aspectos, os aldeídos, nas suas formas hidratadas, apresentam baixa sensibilidade à fotodecomposição devido à formação de gem-diois e à limitada insolação, o que torna a neblina e as nuvens um ambiente ideal para o acúmulo destes compostos (*Committee on Aldehyde*, 1981; *Carlier et al.*, 1986).

Em meio aquoso o formaldeído reage formando o gem-diol (reação 43). O ataque de radicais  $\text{OH}^*$  ao gem-diol pode produzir ácido fórmico (*Munger et al.*, 1984), segundo as reações 44 e 45:





O ácido fórmico pode ser removido (*Committee on Aldehyde, 1981*) por volatilização ou por oxidação com radicais HO• para produzir CO<sub>2</sub> e um segundo radical HO<sub>2</sub>•:

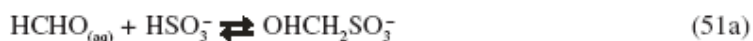


A foto oxidação de compostos carbonílicos, em especial de aldeídos, em aerossóis e gotas de chuva é a maior fonte de radicais HO<sub>2</sub>• e, conseqüentemente H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) é um oxidante muito forte, o qual oxida dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) a sulfato, segundo as reações 49 e 50:



No entanto, o formaldeído pode inibir a oxidação de S(IV) a S(VI) através de dois mecanismos principais mostrados a seguir:

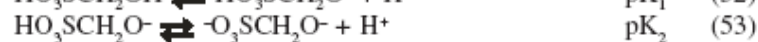
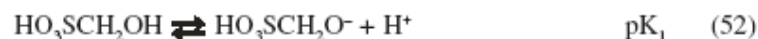
a) Formação de um aduto formaldeído-bissulfito (ácido hidroximetanosulfônico OHCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>: HMSA) (*de Andrade et al., 1995 e Deister et al., 1986*):



ou



A primeira dissociação do ácido hidroximetanosulfônico é forte, entretanto a segunda é parcial, sendo o pK<sub>2</sub> igual a 10,2 (*Munger, 1984*).



Os cálculos de equilíbrio indicam que a formação de ácido hidroximetanosulfônico pode contribuir com uma unidade de pH na acidez da gota de chuva ou neblina, quando a concentração de formaldeído excede 10 ppbv (*Olson e Hoffman, 1989*).

A eficiência do formaldeído como reserva de S(IV) pode ser atribuída a quatro fatores (*Olson and Hoffman, 1989*): (a) o formaldeído apresenta uma alta solubilidade em água, atribuída à sua hidratação para formar metileno glicol (CH<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>); (b) o ácido hidroximetanosulfônico tem uma constante de formação termodinamicamente favorável, [k = 6,6 x 10<sup>9</sup> (mol.L<sup>-1</sup>)<sup>-1</sup>]; (c) a rápida cinética de formação do ácido hidroximetanosulfônico, em meio levemente ácido, permite que a reação ocorra em tempo menor que o tempo de vida de

nuvens e neblinas; e, finalmente, (d) o formaldeído é um poluente abundante (cerca de 30 - 75% dos aldeídos totais (*Committee on Aldehyde*, 1981)).

Assim como para o formaldeído, os aldeídos de massa molar mais elevada também formam gem-diois (reações 55 e 56), os quais sofrem reações semelhantes ao gem-diol do formaldeído:



Os ácidos formados pelos processos de remoção dos compostos carbonílicos por deposição úmida contribuem de forma significativa para a acidez da chuva e acidificação de lagos.

### 1.3.4 Efeitos para a saúde humana e ecossistemas de alguns poluentes atmosféricos

#### Compostos Carbonílicos

Os compostos carbonílicos são comumente absorvidos pelo homem a partir da inalação de seus vapores, absorção cutânea e ingestão. De modo geral esses compostos são irritantes para os olhos, pele e trato respiratório; além do que, alguns compostos apresentam características fitotóxicas, teratogênicas, mutagênicas e carcinogênicas (*Committee on Aldehyde*, 1981; Goldschmith, 1984 e Shepson et al., 1986).

Essas propriedades são mais acentuadas nos compostos carbonílicos de menor massa molar, com insaturação e substituintes halogenados. O interesse no estudo das concentrações desses compostos em ambientes e em alimentos (água (de Andrade, 1996), bebidas alcoólicas (de Andrade, 1996), bebidas não alcoólicas (Tsuchiya, 1994), peixes e mariscos (Velo, 2001), entre outros) tem aumentado devido aos efeitos dos compostos carbonílicos à saúde humana e aos diversos ecossistemas.

É importante ressaltar que além dos efeitos tóxicos produzidos pelos compostos carbonílicos à saúde humana, animais, vegetação e outros sistemas, ainda se somam àqueles resultantes dos produtos de suas reações na atmosfera, como por exemplo: ozônio, éter bis-clorometila (BCME), nitratos de peroxiacila e nitratos de peroxibenzila (*Committee on Aldehyde*, 1981).

**Formaldeído (HCHO)**

O formaldeído apresenta odor irritante que é percebido geralmente quando atinge uma concentração de cerca de 1ppm. O contato direto das soluções de formaldeído com a pele pode provocar irritações, dermatites alérgicas e urticária, enquanto o contato com os olhos pode provocar sérios danos, como edema nas pálpebras e membrana conjuntiva, opacificação da córnea e perda da visão. O formaldeído provoca irritação em toda extensão do trato respiratório, a depender da concentração e da sensibilidade da pessoa exposta. A irritação do nariz e garganta ocorre freqüentemente em concentrações entre 1 e 11 ppm. Concentrações acima de 50 ppm provocam sérios danos, tais como pneumonia, bronquite, edema pulmonar, algumas vezes resultando em morte quando a concentrações excedem 100 ppm (*Committee on Aldehyde, 1981*).

Estudos comprovaram que o formaldeído é um agente mutagênico e cancerígeno, e a exposição prolongada de homens e ratos a este composto pode provocar câncer nasal e nasofaríngeal (*Committee on Aldehyde, 1981 e United Nations, 1989*). Existem evidências do efeito teratogênico de formaldeído em seres humanos. Seus efeitos citotóxicos e genotóxicos têm sido atribuídos ao ataque nucleofílico a grupos aminas e sulfidrilas presentes em muitas biomoléculas (*Wilson et al., 1991*).

A reação do formaldeído e ácido clorídrico em ar úmido (equação 58) gera o éter bis-clorometila (BCME), o qual é altamente cancerígeno no homem, afetando principalmente as vias respiratórias (*Committee on Aldehyde, 1981*).



Os limites máximos de exposição ao formaldeído recomendados por órgãos internacionais são de 1 ppm (NIOSH) para uma jornada de trabalho diária de 8 h; 0,1 ppm para ambientes externos (*American Industrial Hygiene Association*) e 0,2 ppm para ambientes internos (*American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers*) (*Committee on Aldehyde, 1981 e United Nations, 1989*).

**Acetaldeído (CH<sub>3</sub> CHO)**

O acetaldeído é menos irritante e tóxico que o formaldeído. Em altas concentrações pode causar necrose, bronquite, albuminúria do tecido gorduroso do fígado, edema pulmonar e morte (*Committee on Aldehyde, 1981; Goldschmith, 1984 e Shepson et al., 1986*). Alguns

estudos atribuem em parte, os efeitos da fumaça de cigarro nos pulmões ao seu elevado teor de acetaldeído (0,98 - 1,31mg/cigarro), considerado um importante constituinte citotóxico e ciliostático da fumaça do tabaco (*Committee on Aldehyde*, 1981 e *Sepson et al.*, 1986). Outro efeito atribuído ao acetaldeído é o mal estar provocado pelo excesso de bebidas alcoólicas. A maior fonte de acetaldeído no organismo humano é o metabolismo do etanol.

O acetaldeído tem se mostrado um potente embriotóxico e teratogênico em ratos. Além disso, é um agente mutagênico e cancerígeno, podendo causar tumores nasal e laringeal (*Committee on Aldehyde*, 1981 e *Sepson et al.*, 1986).

### **Acroleína**

A acroleína é extremamente tóxica por todas as rotas de administração. Seus vapores causam severas irritações respiratórias e oculares. O contato com acroleína líquida pode produzir necrose, mesmo as soluções 1% causam sérios danos. Esse composto não tem mostrado características de agente cancerígeno ou embriotóxico, entretanto, apresenta-se como potente agente mutagênico. Seu poder de irritação dos olhos varia entre 2,5 e 5 vezes maior que a do formaldeído, a depender da concentração. A principal via de ataque da acroleína são as mucosas do trato respiratório superior. A exposição a altas concentrações pode causar edema pulmonar, ou até mesmo morte (*Committee on Aldehyde*, 1981).

Estudos mostram a alta toxicidade da acroleína para as plantas (fitotóxica) e organismos aquáticos. A *Environmental Protection Agency* (EPA) determinou que a acroleína tem efeitos tóxicos agudos e crônicos em organismos aquáticos, em concentrações tão baixas quanto 0,068 e 0,021 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente; e efeitos agudos tóxicos em organismos marinhos em concentrações da ordem de 0,055 mg L<sup>-1</sup> (*Committee on Aldehyde*, 1981).

### **1.4 BTEX: Suas fontes e seus efeitos a saúde**

Entre algumas das principais fontes antropogênicas dos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) na atmosfera podemos citar a produção de tintas, vernizes, adesivos, resinas, desinfetantes, fumaça de cigarro, germicidas e refinarias de petróleo (*Fabri et al*, 1996; *Folks*, 1996). Nos centros urbanos a principal fonte de emissão destes compostos são as emissões causadas pelos veículos automotores (*Fernandes et al*, 2002). Os BTEX têm sido utilizados nos combustíveis como uma forma de melhora da gasolina. Estes compostos são

de grande interesse na área da medicina do trabalho e seus limites ocupacionais foram determinados, como será visto mais adiante.

#### 1.4.1 Benzeno

Entre os BTEX, o benzeno é o composto mais preocupante e mais agressivo à saúde, é classificado como composto cancerígeno pelo *National Institute of Occupational Safety and Health* (NIOSH) e pela *American Conference of Government Industrial Hygienists* (ACGIH).

Os limites para o benzeno foram se tornando mais rigorosos com o passar dos anos. Em 1946 o valor recomendado pela ACGIH, como concentrações máximas de benzeno no ar de ambientes ocupacionais, era de 100 ppm. Esses valores de concentração máxima de benzeno vieram caindo com o tempo, e a NIOSH estabeleceu, em 1997, um valor de 0,1ppm.

No Brasil, a quantidade de benzeno permitida na gasolina é controlada pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) desde o início de 2002. A concentração de benzeno deve ser inferior a 1,2% v/v na gasolina comum e sem álcool e 1% v/v para a gasolina com adição de álcool. Para a gasolina *premium* este valor não deve ultrapassar 1,9% v/v. Este valor superior para a gasolina Premium é devido ao fato dela possuir maior resistência à pré-ignição explosão, sendo a concentração de compostos aromáticos superiores (ANP, 2007).

O contato com o líquido e o vapor de benzeno pode produzir irritações na pele, olhos e na parte superior do sistema respiratório. Caso o líquido seja aspirado para o pulmão, pode causar edema pulmonar e hemorragia. Danos externos como eritema, vesiculação e dermatites podem ser provocados pela ação desengordurante do composto.

A exposição aguda ao benzeno resulta em danos ao Sistema Nervoso Central (SNC). Os sintomas podem ir de dor de cabeça, tontura, náuseas, e convulsões até coma e morte. A morte ocorre pela longa exposição aguda, como resultado da fibrilação ventricular, provavelmente causada pela sensibilização miocárdica a epinefrina endógena. Autópsias registraram hemorragias no cérebro, pericárdio, aparelho urinário, mucosas e pele (Fernandes et al., 1999; Sherwood et al., 1970).

A exposição crônica ao benzeno pode produzir toxidade na medula óssea, que se pode traduzir em anemia aplástica e leucemia aguda. Aberrações nos cromossomos têm sido observadas em animais e homens expostos ao benzeno, tanto em células da medula óssea como em linfócitos periféricos da corrente sanguínea.

Este composto é uma importante fonte de contaminação de algumas indústrias, com, por exemplo, na indústria de produção de aço. Em 1983 o Sindicato dos Trabalhadores Metalúrgicos de Santos, SP, denunciou a existência de casos de leucopenia em trabalhadores das indústrias de ferro e aço da região de Cubatão. Entre 1983 e 1987 centenas de trabalhadores foram diagnosticados com benzenismo, devido às altas exposições em fornos de carvão para o processo de fabricação de ferro e aço. As concentrações de BTX chegaram a níveis de 30ppm a 40ppm ([Gioda, 2000](#)).

#### 1.4.2 Tolueno

O tolueno não apresenta uma toxicidade tão elevada quanto à do benzeno, e a principal via de contaminação é a respiratória. No aparelho respiratório, causa irritações dos brônquios, da laringe, bronquite e edema pulmonar.

Atua fortemente no sistema nervoso central como depressor, causando fadiga, dor de cabeça, confusão e tontura. O contato com os olhos resulta em irritação, lacrimejamento, dor, queimadura da córnea e conjuntivite transitória ([Fabri et al., 1996](#)).

A ACGIH recomenda que o limite máximo de exposição ao tolueno seja 50ppm TLV-TWA (*Thershold Limit Value-Time Weighted Average*), que é a média ponderada da concentração dos compostos por um período considerado de tempo, não podendo este valor ser excedido em nenhuma hipótese durante a jornada de trabalho. No Brasil a concentração de tolueno não deve ultrapassar 78ppm até 48 horas por semana, segundo a NR-15 (Norma Regulamentar) ([TEM \(Ministério do Trabalho e Emprego\), 2007](#)).

O tolueno não é regulamentado na gasolina como o benzeno. A ANP só estabelece os níveis de benzeno e de compostos aromáticos totais que não deve ser superiores a 5,7% v/v na gasolina sem adição de álcool. Os limites máximos de aromáticos são os mesmos para a gasolina Premium ([ANP, 2007](#)).

#### 1.4.3 Etilbenzeno e Xilenos

Estes compostos possuem uma semelhança muito grande tanto nas aplicações quando na toxicidade. Atacam principalmente as vias respiratórias, sendo absorvidos rapidamente pelo organismo. O contato prolongado com a pele leva ao desengorduramento, o que causa fissuras, securas, dermatites e eczemas.

O etilbenzeno e o xileno, que são uma mistura de três isômeros (orto, meta e para-xilenos) possuem aplicações e toxicidade muito semelhantes ao tolueno, sendo que há relatos de danos ao sistema auditivo causado por etilbenzeno. A principal via de penetração é a respiratória, e estudos com voluntários humanos mostraram que por esta via cerca de 60% dos compostos são absorvidos rapidamente. O etilbenzeno e xileno são muito solúveis no sangue e nos tecidos, especialmente o adiposo. Também são absorvidos através de pele na forma líquida e na forma vapor ([Wilson, 1944](#)).

Os efeitos agudos na exposição são similares aos do tolueno, surgindo fadiga, tontura, tremores e embriagues. Em elevadas concentrações, ocorre inconsciência e morte por depressão do sistema nervoso central, devido à parada respiratória. Outro tipo de morte é a arritmia cardíaca (fibrilação ventricular). A exemplo dos outros solventes, possuem poder irritante nas mucosas das vias respiratórias, na pele e nos olhos, provocam vasodilatação e produzem sensações de aquecimento no corpo e avermelhamento da face. Os vapores provocam irritação ocular, lesão de córnea e fotofobia e a aspiração provocam edema pulmonar, pneumonia e hemorragia ([U.S.EPA, 2005](#)).

Sobre a pele, o contato prolongado com a forma líquida leva a desgorduramento, causando fissuras, secura, dermatites e eczema.

Especificamente, os xilenos não são tóxicos à medula óssea e os distúrbios hematológicos encontrados são anemias, com diminuição da hemoglobina e das hemácias. Há referência de anemia aplástica no passado, quando o xileno era contaminado por grandes quantidades de benzeno.

Os distúrbios mais comuns na exposição crônica aos vapores dos xilenos são: fadiga, dor de cabeça, irritabilidade, fraqueza, perda de memória, sonolência, distúrbio do humor, distúrbio do equilíbrio, zumbido, náuseas e perda de apetite. Na via respiratória surge bronquite crônica e diminuição do volume respiratório. Há referência na literatura de casos de hepatotoxicidade após a ingestão, abuso na inalação e exposição ocupacional ([WHO, 2007](#)).

O TLV-TWA sugerido pela ACGIH é de 100 ppm enquanto o LT (limite de tolerância) de acordo com a NR 15 é de 78 ppm para ambos os compostos ([TEM, 2007](#)).

Os xilenos também apresentam suas concentrações controladas para potabilidade da água. Segundo a portaria 1469, uma água com concentrações superior a 300 µg L<sup>-1</sup> de xilenos totais é imprópria para consumo humano ([MS, 2007](#)).



Algumas propriedades físico-químicas dos BTEX são mostradas na Tabela 2, (Chemfinder, 2008).

Dados Físico-Químicos	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	Xileno
Ponto de fusão/ °C	5,5	-93	-94,9	-50
Ponto de ebulição/ °C	80,1	110,6	136,2	140
Densidade g cm <sup>-3</sup>	0,879	0,867	0,867	0,862
Pressão de vapor / mmHg a 25°	95,3	165	10	38,3
Solubilidade em água /g/100mL	0,18	0,053	0,021	0,018

Tabela 2- Propriedades físico-química dos BTEX.

### 1.5 Descrição dos locais de Amostragens

A cidade do Rio de Janeiro localizada na latitude de 22°54' ao norte do Trópico de Capricórnio, se expandiu grandemente pela vasta planície que forma a baixada Fluminense, baixada de Santa Cruz e baixada de Jacarepaguá, e, nesse processo de crescimento urbano, passou a envolver completamente os maciços montanhosos da Pedra Branca, de Gericinó-Mendanha e o maciço da Tijuca, que paralelo a linha do mar, trazem condições climáticas variadas (Quinteiro et al., 2004).

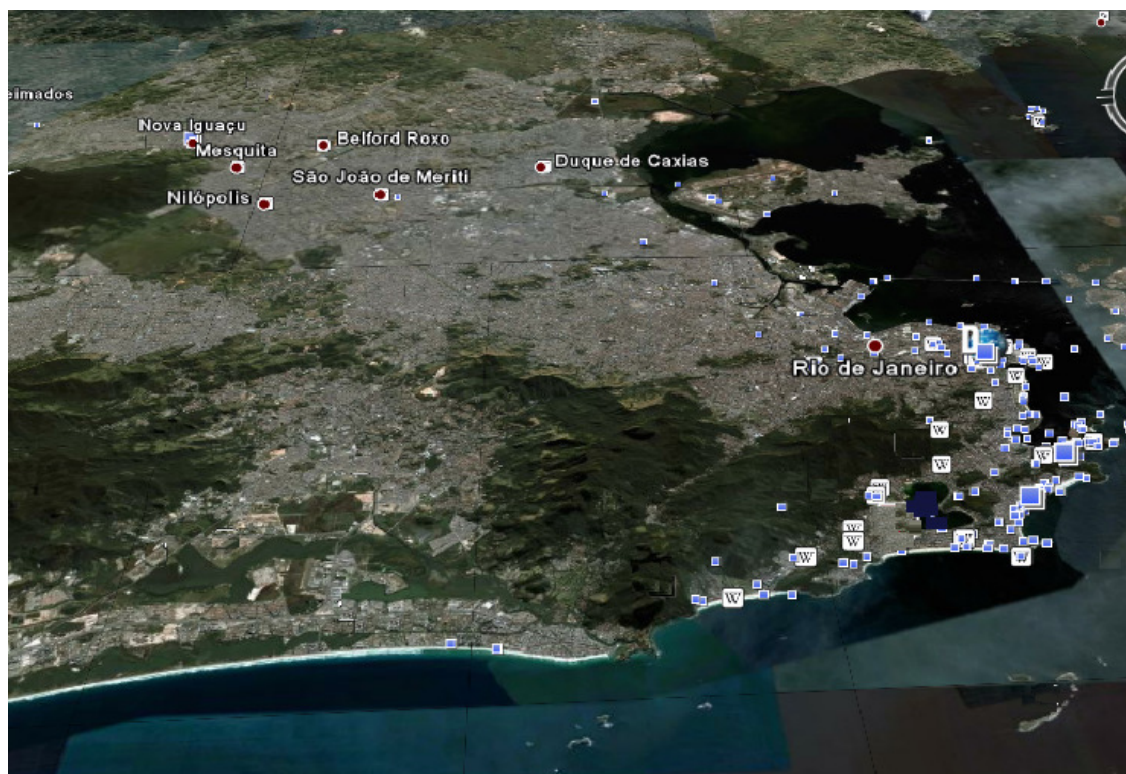


Figura 4. Imagem de satélite da cidade do Rio de Janeiro.

O maciço da Tijuca apresenta uma orientação no sentido NE-SO, concorrendo para a produção de condições climáticas variadas. As vertentes voltadas para o sul são mais úmidas,



ocorrendo uma temperatura mais amena e as vertentes voltadas para o norte, são menos úmidas e mais quentes (Brandão, 2002).

Devido aos maciços montanhosos, paralelos à orla marítima, os ventos oriundos do mar são impedidos de ventilar adequadamente as áreas situadas no interior, gerando áreas mais quentes, conhecidas como ilhas de calor. Além da topografia muito complexa e as peculiaridades meteorológicas da região à atuação de sistemas de altas pressões favorecem a estagnação atmosférica, elevando os índices de poluição (Silva et al. 2002; Oliveira et al., 2002).

Na cidade do Rio de Janeiro são registradas, normalmente, temperaturas médias de 21°C (de junho a setembro) a 27°C (de janeiro a abril). A precipitação anual é de aproximadamente 1.200mm, tendo seu valor máximo em março e maio, quando registra uma média de 160mm (WHO, 2000).

## **1.6 Parque Nacional da Tijuca (ou Floresta da Tijuca)**

### **Características Gerais**

Parques nacionais são porções do território nacional, que devido ao seus elevados atributos naturais ou culturais, estão postos sob jurisdição do Governo Federal, garantindo-se assim seu caráter perene, para o bem estar da humanidade.

Em termos gerais, os objetivos dos Parques Nacionais são preservar e conservar, para fins científicos, educativos, estéticos ou recreativos, os patrimônios cultural e natural da Nação. Ao respeitar-se a evolução natural, dentro de seus limites, fica assegurada a perpetuidade de aspectos superlativos da flora, fauna, geomorfologia, paisagem, água e outros recursos, neles inseridos. São, ainda, verdadeiros laboratórios vivos para pesquisas que não podem ser efetuadas em outros locais.

### **Etimologia do Parque Nacional da Tijuca**

Situado no ex-Estado da Guanabara, foi primeiramente chamado de Parque Nacional do Rio de Janeiro. No entanto, essa denominação causava constantes confusões com os Parques Nacionais de Itatiaia e Serra dos Órgãos, que estavam no antigo Estado do Rio de Janeiro.

Por esse motivo e por abranger o Maciço da Tijuca, cujo ponto culminante é o Pico da Tijuca (1021 metros), teve seu nome definitivamente alterado para Parque Nacional da Tijuca, em 1967. Tijuca é nome de origem indígena (tupi) e significa brejal, charco, lamaçal, pântano. Recorde-se que esse nome era próprio da Barra e da Lagoa (Tijuca), originariamente. Ao ocupar esses locais, o carioca estendeu o topônimo para outros lugares como Alto da Boa Vista, Floresta e Estrada da Tijuca. Invadindo a cidade, o uso popular acabou substituindo nomes como Andaraí Pequeno (hoje Bairro da Tijuca), Muda e Usina (hoje, Muda da Tijuca e Usina da Tijuca).

### **Dimensões e descrição geográfica**

Possui cerca de 39,51 km<sup>2</sup>, sendo o segundo menor Parque Nacional do Brasil. Apresenta-se com relevo montanhoso, abrangendo as Serras de Três Rios, da Carioca e o grupo Pedra da Gávea / Pedra Bonita, desde 80 metros de altitude (ao fundo do Jardim Botânico), até 980 metros (no alto da Serra da Carioca) e 1021 metros (no Pico da Tijuca). A consequência climática, além da atenuação térmica altitudinal e da amenidade devida à vizinhança oceânica é a de se formar um excepcional anteparo colecionador da umidade, resultando em chuvas fortes e demoradas que superam 2.000 mm de precipitação por ano, mais freqüentes de setembro a abril.

Na geologia do parque predominam as rochas compostas de gnaiss, com presença eventual de massas graníticas.

O imenso maciço se apresenta interrompido por diques de diabásio que sofreram maior desgaste pelo intemperismo, originando gargantas e vales entre as montanhas (como o Vale dos Macacos, Mesa do Imperador, o Alto da Boa Vista, a Garganta Mateus, na Estrada Grajaú-Jacarepaguá, etc.). São numerosos veios de pegmatito.

### **Flora e fauna**

Primitivamente todo o Parque esteve coberto por densa cobertura florestal do tipo de Mata Tropical Pluvial. Historicamente, tal floresta foi quase que inteiramente substituída, em razão da retirada de madeira de construção para o Rio, lenha e carvão para consumo de numerosos engenhos de cana-de-açúcar, olarias e fins domésticos, bem como da expansão da lavoura cafeeira em quase toda áreas.

Em seguida, foram plantadas milhares e milhares de mudas de árvores, trazidas das áreas vizinhas (Pedra Branca, Guaratiba, etc.).

A partir do século XIX, a Natureza veio retornando a área e hoje temos o Parque quase que totalmente florestal, com uma flora rica e diversificada.

Murici, ipê-amareio, ipê-tabaco, angicos, caixeta-preta, cambuí, urucurana, jequitibá, araribá, cedro, ingá, açoita-cavalo, pau-pereira, cangerana, canelas, camboatá, palmito, brejaúba, samambaias, quaresmeiras, caetés, pacovas, líquens, musgos, etc. são algumas das milhares de espécies vegetais que formam a complexa floresta do Parque.

Há que se distinguir a introdução de flora exótica, hoje aclimatada em sua maioria, como dracenas, bambus, beijos freira, jaqueiras, mangueiras, fruta-pão, jambeiros, jabuticabeiras, cafeeiros, etc.

Como consequência da alteração florística pela qual passou, durante os últimos 400 anos, o Parque não apresenta todos os animais que caracterizam sítios similares da encosta atlântica da Serra do Mar. Além disso, cumpre assinalar que sua área esteve entregue à ação, sem controle de caçadores desde a chegada do homem branco em 1550 até, teoricamente, 1961. Data daí a declaração de ilegalidade, a partir da qual tenta-se coibir a ação de caçadores clandestinos.

Ocorrem numerosos insetos, aranhas e outros artrópodes diversos; cobras como caninanas, corais, jararaca, jararacuços; lagartos como calangos, iguanas, teiús; como saíras, rendeiras, tangarás, arapongas, beija-flores juritis, gaviões, urubus, urus, jacupembas, inhambus-chintã; mamíferos como sagüis, macacos-prego, cachorros-do-mato, quatis, guaxinins, gatos-do-mato, pacas, ouriços-coendu; caxinguelês, tapitis, tatus, tamanduás-mirim, gambás, etc., entre milhares de exemplares de uma fauna que se esconde do visitante ou é noturna.

### **Alguns aspectos ecológicos da região**

O principal valor que pode ser considerado inestimável em razão do posicionamento único da área se refere à possibilidade garantida do desenvolvimento da sucessão vegetal e animal por processos naturais de evolução.

Em outras palavras, o Parque apresenta-se como palco de ação de processos evolutivos naturais, sob os olhos dos homens, inclusive sem “interferência humana”. Flora e Fauna, em suas linhas gerais, atingem um equilíbrio, instável, mas natural.

São as densas florestas no vale do rio dos Macacos, nas Paineiras, na estrada do Sumaré, bem como a Floresta da Tijuca; os imensos maciços rochosos de Dona Marta, do Corcovado, do Pico da Tijuca, da Pedra Bonita e da Pedra da Gávea; os mirantes de Dona Marta, do Corcovado, de Paineiras, do Andaraí Pequeno, do Passo do Inferno, da Bela Vista, do Excelisior, do Almirante, etc.: a Cascatinha, os riachos de água cristalina correndo por entre pedras lisas sob o dossel das grandes árvores.

O Parque Nacional da Tijuca é uma opção inigualável para o lazer dos habitantes da cidade que o circunda, além de torná-la única no mundo a possuir no seu núcleo, um Parque Nacional.

A ocupação humana de origem européia na região data do início do século XVI. Anteriormente, a região era de domínio indígena, onde rivalizavam tribos Tupi e Tamoio sem, entretanto, alterações maiores na paisagem das montanhas, pois viviam elas em espaços abertos à beira-mar e nos vales dos rios.

Com a fundação da cidade do Rio de Janeiro, em 1565, começou a ter maiores significações à procura de madeira para a construção e para combustível. Principalmente os vale a as meias encostas, foram sendo transformadas e ocupadas com construções.

Note-se que em 1590 havia seis engenhos de cana-de-açúcar na região. Em 1728, o número subiu para 32 e em 1797 existiam 120 engenhos. Os remanescentes topônimos que ficaram, ainda hoje lembram esse ciclo da cana-de-açúcar (Engenho Novo, Engenho de Dentro, Usina da Tijuca, Engenho Velho, Engenho da Rainha, Engenho da Pedra, etc.).

Em 1763 chegaram os pés de café no Rio, vindo de Belém (Para). Nos séculos XVI a XIX floresceu o café nas encostas do maciço da Carioca, do Mendanha e da Pedra Branca. Com ele os desmatamentos se sucederam e apenas grotões inacessíveis permaneceram com cobertura florestal.

Já em 1658 se falava na defesa das florestas para proteção dos mananciais, havendo representações populares contra, “intrusos e moradores que loteavam as terras e tornavam impuras as águas”. Em 1817 e 1818, o Governo baixou severas disposições para proteger os mananciais ameaçados. Em 1862, os terrenos achavam-se inteiramente descobertos e apenas persistiam pequenas extensões de matas. Em 1844, após uma grande seca, o Ministro Almeida Torres, propôs as desapropriações e os plantios das áreas para salvar os mananciais do Rio. Em 1856, começaram as desapropriações de alguns sítios. Em 1861 foram criadas a Floresta da Tijuca e a Floresta das Paineiras.

Manuel Archer e Tomás da Gama, foram respectivamente seus administradores e, possivelmente, cerca de 100.000 árvores foram plantadas. De 1875 a 1888, o Barão Gastão

H. de Escragnoille foi o responsável pela Floresta da Tijuca. Após a proclamação da República, em 1889 e até 1890, pouco se fez. A partir de 1890 ficou sob guarda do Ministério da Viação, posteriormente da Saúde e, depois, da Agricultura.

De 1943 a 1976, a parte da Floresta da Tijuca esteve sob a guarda e a fiscalização da Prefeitura do Distrito Federal, depois, do Estado da Guanabara e do Município do Estado do Rio. As demais florestas protetoras de mananciais permaneceram com o Ministério da Agricultura desde 1941 até a criação do Parque ([terrabrasil, 2008](#)).

### **História do Parque e sua importância para a cidade do Rio de Janeiro.**

Grupando as Florestas da União no Maciço da Tijuca, no antigo Estado da Guanabara, denominadas Tijuca, Paineiras, Corcovado, Gávea Pequena, Trapicheiro, Andaraí, Três Rios e Covanca, por Decreto Federal, em 1961, foi criado o Parque Nacional do Rio de Janeiro. Em 8 de fevereiro de 1967, o Decreto Federal número 60.183, alterou os limites e nome do Parque, que passou a ter a denominação de Parque Nacional da Tijuca, com cerca de 3.300 hectares.

Em 28 de fevereiro de 1967, em razão do Decreto Lei Federal n.º 289, passou ele a ser administrado pelo Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal.

No início de 2003 o levantamento sobre o número de visitantes anualmente no Parque revelou os seguintes números: Corcovado:1.400.000; Floresta da Tijuca: 380.000; Paineiras: 160.000; Pedra da Gávea/Pedra Bonita: 80.000; Centro de Visitantes: 45.000.

Em 4 de julho de 2004, um Decreto Federal S/Nº ampliou os limites do Parque para 39,51 km², formando mais um setor, o Setor D - Covanca/Pretos Forros ([terrabrasil, 2008](#)).

Talvez mais do que em qualquer outro Parque Nacional, no da Tijuca ressalta o reflexo sócio-econômico que a vizinhança traz para o adensamento demográfico da urbe. Seus pontos pitorescos, mirantes e matas são atrativos sempre procurados pelos turistas nacionais e de outras terras e disso se beneficiam o comércio, a indústria e as atividades de prestação de serviços locais. Porém estas mesmas atividades podem trazer reflexos ao ambiente, que dependendo da magnitude pode até comprometer a unidade de preservação ([terrabrasil, 2008](#)).

Fica no centro da Cidade do Rio de Janeiro, dividindo-a em Zona Norte e Zona Sul. Geograficamente situa-se entre os paralelos de 22º55' e 23º01' de Sul e os meridianos de 43º12' e 43º19' de Longitude W. Greenwich, no Centro Meridional do Estado do Rio de Janeiro ([terrabrasil, 2008](#)).

Dada a sua localização dentro de uma capital de pouco mais de 10 milhões de habitantes, o Parque abrangeu três grandes conjuntos divididos pelos eixos rodoviários que hoje permitem fácil e rápido acesso. Fazendo limites com os Bairros de Botafogo, Jardim Botânico, Gávea, São Conrado, Barra da Tijuca, Jacarepaguá, Grajaú, Vila Isabel, Rio Comprido e Laranjeiras, o Parque pode ser alcançado através de sete acessos principais que correspondem aos seus Portões de Entrada. 1 - Sumaré (Estrada do Sumaré), 2 - Caixa D'água dos Caboclos (Rua Almirante Alexandrino), 3 - Macacos (Estrada Dona Castorina), 4 - Passo de Pedras (Estrada da Vista Chinesa), 5 - Sapucaias (Estrada do Redentor), 6 - Solidão - (Estrada do Açude da Solidão), 7 - Cascatinha (Estrada da Cascatinha).

Há que destacar que o conjunto da Pedra da Gávea e Pedra Bonita tem acesso pela Estrada das Canoas e pela Tijuca e que o conjunto da Floresta de Três Rios, tem acesso pela Estrada Grajaú-Jacarepaguá.

Para aqueles que querem escapar das tensões presentes numa grande cidade como o Rio, nada melhor que uma visita ao Parque Nacional. E isto pode conseguido em menos de meia hora. Além dos belíssimos panoramas oferecidos em seus diversos mirantes, consegue-se usufruir o silêncio, a calma, o ar puro, a temperatura amena e o ambiente inspirador da floresta tropical.

Piqueniques, excursões, escaladas são algumas das atividades recreacionais permitidas. Graças à situação de acessibilidade franca do Parque o visitante está a poucos minutos do conforto dos hotéis e restaurantes que se multiplicam ao redor do Parque, bem como pode se beneficiar facilmente de todas as diversões que a cidade grande propicia.

Por esse motivo, o Parque Nacional da Tijuca e a Cidade do Rio de Janeiro complementam-se, tornando-se desnecessárias maiores instalações dentro do Parque Nacional, o que redundaria em maiores ambientes protegidos. ([terrabrasil, 2008](#)).

## 2. Objetivo

Este trabalho tem por objetivo a formação de recursos humanos qualificado na área de química, com especificidade em análise de traços em química atmosférica.

Também propõe buscar um maior entendimento dos níveis de emissão de compostos orgânicos voláteis em regiões urbanas e zonas de preservação ambiental, levantando a dicotomia de emissões biogênicas e antropogênicas. E, em função destas procurar discutir a dimensão de impacto de uma área urbe, além da contribuição e capacidade de diluição de uma floresta em uma geografia urbana.

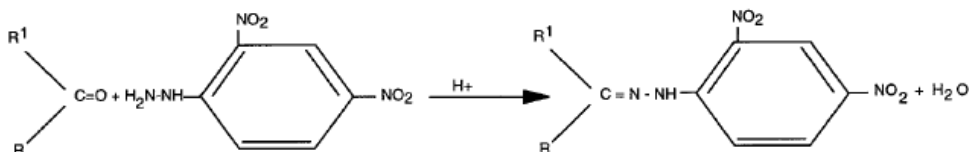
## 3. Metodologia

### 3.1 Metodologia utilizada para a determinação experimental dos compostos carbonílicos.

A amostragem dos Compostos Carbonílicos (CC) pode ser realizada de diversas formas, porem os métodos mais utilizados consiste na absorção desses compostos em cartuchos via reação de derivatização. As técnicas mais empregadas são: frascos lavadores, também chamada de amostragem via úmida, e a amostragem usando cartuchos com resina, chamadas de amostragem seca. Estes cartuchos podem ser de Florisil, Sep-Pak C-18, ou sílica, entre outros. Em ambos os tipos de amostragem usam-se um reagente específico para reagir com os compostos. Estes reagentes diferem com os métodos, os mais usados são: 3 metil 2 benzoaldeido hidrazina (MBTH), sulfito de sódio, 4 hexilresorcinol, tetracloromercurato de sódio, ácido cromatográfico e 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH). Um consenso vem sendo atingido quanto á utilização deste último, sendo o reagente designado pela EPA na norma TO-11 (EPA, 1997). Também o uso de frascos lavadores vem sendo preterido para a amostragem de ar ambiente por uma série de fatores, como, por exemplo, a dificuldade de manipulação, a baixa reprodutividade e a presença de interferentes. (de Andrade, 2002; Zegota, 1999; Zervas, 2001; Kawamuara, 2000; Grosjean, 1999; Martis, 2003).

Neste trabalho a amostragem e a análise dos aldeídos foram realizadas com base no método TO-11A da EPA, que consiste em passar um fluxo de ar por um cartucho recheado com um polímero, neste caso um cartucho Sep-Pak C-18. Este cartucho é impregnado com

uma solução ácida de 2,4 dinitrofenilhidrazina (DNPH) e com o auxílio de uma bomba amostradora de baixo volume, o ar é passado pelo cartucho durante duas horas na vazão de  $1,00 \text{ L min}^{-1}$ . Os compostos carbonílicos presentes no ar, ao passarem pelo cartucho são absorvidos pelo 2,4 DNPH, via substituição eletrofílica, formando as hidrazonas correspondentes a cada composto. No Esquema 1 é mostrada a reação entre os compostos carbonílicos e a hidrazina, com formação da hidrazona.



Esquema 1: Reação de formação das hidrazonas.

### Preparo da solução ácida de 2,4 DNPH

Para preparar esta solução foi dissolvido um grama de 2,4 DNPH em 85ml de acetonitrila. Após dissolver a DNPH em acetonitrila foram adicionados na solução resultante 14 mL de tetracloreto de carbono e 1,0 mL de ácido fosfórico para acidificar a solução. A seguir, 50 mL da solução foram transferidos para um funil de separação, e adicionados 200 mL de água para extração e purificação da hidrazina. A mistura foi agitada de forma vigorosa por aproximadamente três minutos. Após a separação de fases, a fase orgânica contendo os contaminantes foi descartada. A fase aquosa contendo a hidrazina foi estocada em frasco âmbar, refrigerada a baixas temperaturas (congelada), e posteriormente utilizada para impregnação dos cartuchos. (de Andrade, 2001).

Após o preparo da solução, uma alíquota foi injetada no cromatógrafo para verificar-se a presença de contaminantes; caso o cromatograma indicasse contaminação, apresentando picos em tempos de retenção que não o da 2,4-DNPH, mais duas extrações com tetracloreto de carbono eram feitas.

Para este trabalho, todos os solventes empregados foram de grau HPLC. Água foi duplamente destilada e filtrada por um sistema de Milli-Q. Os reagentes 2,4-dinitrofenilhidrazina (DNPH) e acetonitrila (ACN) foram comprados da Tedia Brazil e Fluka (E.U.A.), respectivamente.

### Impregnação dos cartuchos



Com o auxílio de uma seringa, os cartuchos foram lavados inicialmente com aproximadamente 4mL de metanol e em seguida com 4,0 mL de acetonitrila. Foram utilizadas aproximadamente 5mL de solução de 2,4-DNPH “recém preparada” para impregnar os cartuchos C18. Após passar a solução de 2,4-DNPH, os cartuchos foram secos com um fluxo suave de nitrogênio gasoso de alta-pureza para retirar o excedente da solução.

Depois de secos, os cartuchos foram tampados nas extremidades, e suas tampas vedadas com fita teflon, “poletetrafluoreto de etileno”. Os cartuchos foram embalados em papel de alumínio e estocados em um plástico e este dentro do congelador.

Para cada campanha de amostragem, eram preparados um cartucho que permanecia no refrigerador (branco de laboratório), e um cartucho que era levado para campo porem não era conectado a bomba (branco de campo).

### **Amostragem dos Compostos Carbonílicos**

As campanhas de amostragem foram sempre feitas em dias úteis, quando o fluxo de visitantes no Parque é menor e o fluxo veicular na Praça Saens Peña é maior. Após a coleta das amostras, os cartuchos eram mantidos no freezer, por um tempo máximo de 15 dias, e então extraídos com acetonitrila e as amostras analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência.

O sistema de amostragem é constituído por: bomba amostradora de ar autônoma (SKC modelo 224-PCXR4 amostrando a um fluxo de  $1000 \text{ mL min}^{-1}$  (erro de 5%), operada a bateria), cartucho de C18 impregnados com 2,4-DNPH, e tubo de silicone para as conexões (figura 5). O mesmo modelo foi usado nas amostragens dos BTEXs, como veremos mais adiante. Estas bombas foram calibradas a uma vazão de  $1000 \text{ mL min}^{-1}$  com um calibrador Accuflow da SCK.

Os cartuchos eram trocados a cada duas horas de amostragem. Foram coletadas amostras entre 09h00min e 11h00min horas, e entre 11h00min e 13h00min horas em cada dia de amostragem, somando dois cartuchos por dia, um total de 120 litros de ar para cada cartucho. Não foram realizadas amostragens após as 13h00min, pois a bomba não tinha autonomia para tal e em detrimento das dificuldades inerentes ao trabalho dentro da floresta.

Após duas horas de coleta, os cartuchos eram lacrados com as tampas e teflon (fita-“veda-rosca”), identificados, envolvidos com papel alumínio e guardados no refrigerador para serem analisados posteriormente no laboratório. O transporte dos cartuchos desde o local de amostragem até o laboratório foi realizado dentro de uma caixa térmica isolante.



Figura 5. Imagem da bomba amostradora SKC e do cartucho de C18 usados na amostragem de compostos carbonílicos.

### Extração das amostras

Com o auxílio de uma seringa de vidro, foram passados, lentamente, pelo cartucho 5,00 mL de acetonitrila. A acetonitrila com os compostos extraídos foi recolhida em balão volumétrico de 5,00 mL até a marca de aferição do mesmo. Em seguida a amostra foi transferida do balão volumétrico para um *vial* de 2 mL, selado, identificado e levado para a análise cromatográfica.

### Identificação das amostras

Os *vials* foram etiquetados de forma que se pudesse reconhecer facilmente a amostra. Colocou-se uma letra que identificava o local de amostragem, seguido da data e do horário de amostragem do dia.

### Preparação dos padrões cromatográficos

A curva de calibração foi construída partindo de um padrão comercial de derivados dos respectivas hidrazonas de formaldeído, acetaldeído, acroleína e acetona, propionaldeído, crotonaldeído, butiraldeído, benzaldeído, isovaleraldeído, valeraldeído, o-tolualdeído, m, p-tolualdeído, hexaldeído e 2,5-dimetil benzaldeído, na concentração de 100  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , comprados da SUPELCO.

Para construção da curva foram usadas sete concentrações padrões dentro da faixa de interesse analítico (concentrações encontradas nas amostras de ar atmosférico). Foi construída uma curva para cada analito, obtendo correlação linear superiores a 0,999 para todas elas.

Após injeção os picos de padrões e amostras foram identificados e correlacionados.

### Procedimento cromatográfico

Para análise dos aldeídos foi usada a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com detector de UV/VIS (lâmpada de ultra violeta – visível) e DAD (Detectores de arranjos de diodos). As análises foram feitas em um cromatógrafo líquido série 1100 (Agilent) com uma bomba binária.

A coluna cromatográfica usada para a separação foi C18: Nucleosil 100~5.4 x 250 mm x 54µm, além de uma pré-coluna de C18. O volume de injeção foi de 10µm, com injeção automática. Foi utilizada uma fase móvel no modo gradiente (0-3min 55% de acetonitrila e 45% de água; 3-5min 57% de acetonitrila e 43% de água; 5-20 min 70% de acetonitrila e 30% de água) e a vazão de bomba de 1,5 mL min<sup>-1</sup> sendo o tempo total da análise de 20 minutos. Uma imagem do equipamento usado é mostrada na Figura 6.



Figura 6. Cromatógrafo Líquido de alta eficiência série 1100 (Agilent) utilizado neste trabalho.

### Análise cromatográfica

Um cromatograma de uma amostra é mostrado na imagem seguinte, onde pode ser observada a correlação automática que o software cria entre área e concentração, fazendo interface com a curva de calibração.

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\ALDEIDO\LAN00047.D

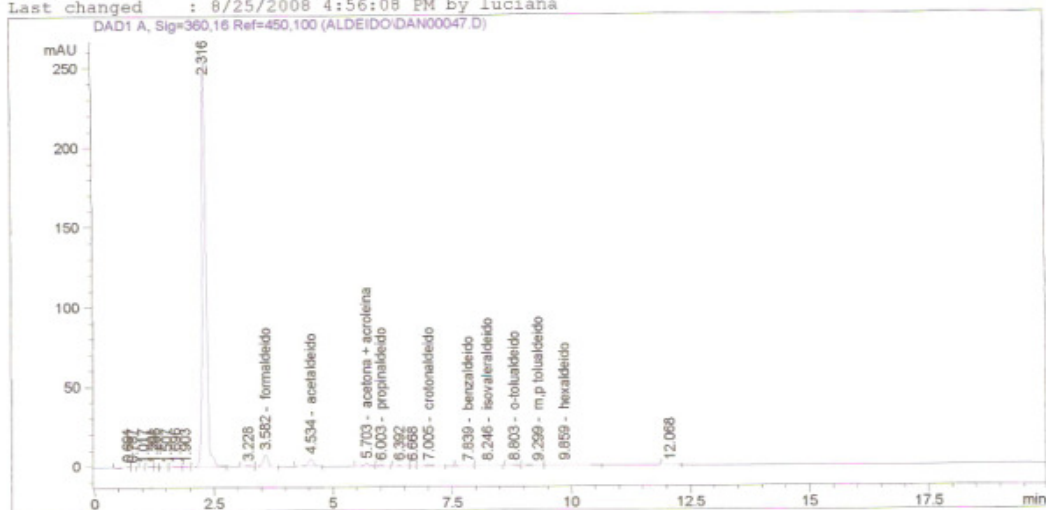
Sample Name: s'2907

=====

Injection Date : 8/27/2008 3:31:00 AM      Seq. Line : 22  
Sample Name : s'2907      Location : Vial 22  
Inj : 1  
Inj Volume : 10 µl

Acq. Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\ALDE2108.M  
Last changed : 8/27/2008 2:27:08 AM by luciana  
(modified after loading)

Analysis Method : C:\HPCHEM\1\METHODS\ALDE2108.M  
Last changed : 8/25/2008 4:56:08 PM by luciana



## External Standard Report

Sorted By : Signal  
Calib. Data Modified : 8/25/2008 4:42:31 PM  
Multiplier : 1.0000  
Dilution : 1.0000  
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=360,16 Ref=450,100

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ug/ml]	Grp	Name
3.582	VB	55.03226	2.98668e-2	1.64364		formaldeído
4.534	PB	39.91681	3.21109e-2	1.28176		acetaldeído
5.703	BV	17.97753	1.58148e-2	2.84310e-1		acetona + acroleína
6.003	VB	6.68077	3.02544e-2	2.02123e-1		propionaldeído
7.005	VB	10.79842	3.83669e-2	4.14302e-1		crotonaldeído
7.201		-	-	-		butiraldeído
7.839	BV	4.10426	4.73476e-2	1.94327e-1		benzaldeído
8.246	VB	8.44711	3.18375e-2	2.68935e-1		isovaleraldeído
8.407		-	-	-		valeraldeído
8.803	BP	5.84827	3.76796e-2	2.20360e-1		o-tolualdeído
9.299	VV	4.18637	4.44573e-2	1.86115e-1		m,p tolualdeído
9.859	VB	7.14214	3.76833e-2	2.69139e-1		hexaldeído

LC/MS 8/29/2008 9:44:41 AM

Page 1 of 2

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\ALDEIDO\LAN00047.D

Sample Name: s'2907

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ug/ml]	Grp	Name
10.550		-	-	-		2,5 dimetilbenzaldeído

Totals : 4.96502

2 Warnings or Errors :

Warning : Calibration warnings (see calibration table listing)  
Warning : Calibrated compound(s) not found

\*\*\* End of Report \*\*\*

Figura 7: Cromatograma de uma amostra de compostos carbonílicos obtido com a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência no aparelho Agilent Série 1100.

### **Cálculo da concentração de compostos carbonílicos no ar**

Após quantificação cromatográfica das amostras concentradas, os níveis de concentração foram reportados para os níveis de concentrações atmosférica dos compostos carbonílicos correspondentemente analisados, esta conversão é realizada em função do volume de ar amostrado (fluxo x tempo ( $0,120\text{m}^3$ )), volume de solvente usado para extração do derivado do cartucho (5ml de  $\text{CH}_2\text{CL}_2$ ) e da massa de cada derivado.

A concentração é definida pela seguinte expressão:

$$C_{\text{ar}}(\text{em } \mu\text{g m}^{-3}) = \{(\text{RA} \times \text{VE}) / \text{VA}\} \times \text{PMa}/\text{PMd}$$

Onde:

$C_{\text{ar}}$  => Concentração do composto carbonílico no ar atmosférico em  $\mu\text{g m}^{-3}$ ;

RA => *Raw Amount* = resultado bruto, obtido direto da curva de calibração em  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ;

VE => Volume de solvente usado na extração dos derivados do cartucho (5mL de acetonitrila);

VA => Volume de ar amostrado na atmosfera no período de 120 minutos ( $0,120\text{m}^3$ );

PMa => Peso molecular do aldeído;

PMd => Peso molecular do derivado (hidrazona).

Esta concentração que estará na unidade de  $\mu\text{g m}^{-3}$ , é convertida em ppbv pela expressão:

$$C_{\text{ppbv}} = C_{\mu\text{g m}^{-3}} / (0,0409 \times \text{PM})$$

Sendo:

$C_{\text{ppbv}}$  => Concentração do composto carbonílico em ppbv,

$C_{\mu\text{g m}^{-3}}$  => Concentração do composto carbonílico em  $\mu\text{g m}^{-3}$ ,

PM => Peso molecular do composto carbonílico.

### **Calibração do Equipamento Para análise de compostos carbonílicos**

Foram realizadas amostragens no período de Janeiro a Agosto de 2008, os dias de coleta dependiam de condições climáticas e de disponibilidade de equipamentos.

Antes de cada análise, o equipamento era calibrado com os padrões. Este padrão era composto de quatorze hidrazonas, e sendo o cromatógrafo utilizado nas análises capaz de realizar cromatografia com eluição por gradiente, foi possível separar todos os compostos com exceção de acetona e acroleína que tiveram o mesmo tempo de retenção. Os compostos presentes no padrão eram os derivados de: formaldeído, acetaldeído, acroleína mais acetona,

propionaldeído, crotonaldeído, butiraldeído, benzaldeído, isovaleraldeído, valeraldeído, o-tolualdeído, m,p-tolualdeído, hexaldeído, 2,5-dimetilbenzaldeído. Em anexo são apresentados as curvas de calibração para os doze compostos analisados. Em todas as curvas foram obtidos excelentes coeficientes de correlação.

### **3.2 Metodologia utilizada para a determinação experimental de benzeno, tolueno, etil benzeno e xilenos (BTEX).**

A amostragem dos BTEX na atmosfera é mais simples que a amostragem dos compostos carbonílicos, uma vez que os cartuchos são vendidos prontos para o uso.

A metodologia utilizada para a amostragem dos BTEX foi a técnica com adsorvente sólido. Esta técnica possui um custo relativamente baixo comparado com outras técnicas de amostragem de compostos orgânicos voláteis. São empregados diferentes tipos de adsorventes para diferentes tipos de compostos que se deseja analisar. Como exemplos de adsorvente sólido têm-se o carvão ativo, a sílica gel e os cartuchos de XAD-2 e XAD-7 (Fernandes, 2002; Fernandes, 1999; Ho, 2002; Gioda, 2000; Colon, 2001; Komeda, 2001; Schneider, 2001; Ilgen, 2001).

Nestas técnicas de cartuchos recheados com adsorventes sólidos, devido à baixa concentração dos poluentes na atmosfera, é necessário coletar uma quantidade de ar relativamente grande para que posteriormente a análise dos cartuchos no laboratório seja possível. Caso não seja concentrado suficientemente, os analitos não apresentariam concentrações dentro dos limites de quantificação ou até mesmo de detecção nos aparelhos em que serão efetuadas as análises. A metodologia utilizada neste trabalho é baseada nas técnicas TO-1 e TO-2 da EPA (1998).

#### **Amostragem dos BTEX**

Os BTEX foram coletados nos mesmos locais de amostragem dos aldeídos com uma bomba amostradora da marca SKC alimentada à bateria, mesmo modelo descrito anteriormente para aldeídos. Para a amostragem dos BTEX foram utilizados cartuchos de carvão ativo de leito duplo.

Estes cartuchos possuem um leito principal de 100mg de carvão e um leito de segurança de 50mg e são fornecidos pela SKC (referência 226-01). A função deste leito de segurança é evitar perdas do composto que se deseja analisar, por saturação do material

adsorvente. Um fluxo de ar foi puxado pela bomba, passando primeiro pelo leito principal e depois pelo leito de segurança. A Figura 9 mostra o cartucho de carvão ativo de leito duplo utilizado na amostragem dos BTEX.

A bomba empregada na amostragem foi calibrada com o calibrador da SKC modelo Accuflow a uma vazão estabelecida de  $1000 \text{ mL min}^{-1}$  (erro de 5%). A amostragem foi realizada durante 6 horas, totalizando 300 litros ( $0,300\text{m}^3$ ) de ar.

No momento de iniciar a amostragem, as extremidades dos cartuchos foram quebradas e, com o auxílio de mangueiras de silicone e Teflon, foram conectadas à bomba amostradora. Após 6 horas de amostragem, estes cartuchos foram lacrados com as tampas apropriadas e fita de PTFE (politetrafluoreto de etileno (teflon)), identificados com etiquetas e guardados em refrigeração.

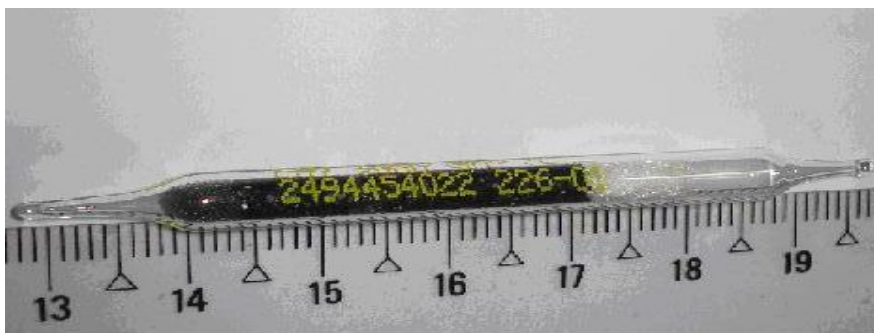


Figura 8. Cartucho de carvão ativo usado para amostragem de BTEX neste trabalho.

### Extração das amostras

No laboratório os cartuchos foram quebrados cuidadosamente e o leito principal e o de segurança foram transferidos para *vial* separados. O solvente escolhido para a extração dos BTEX do carvão foi o diclorometano (DCM), devido a sua eficiência na extração destes compostos. Foi adicionado 1,00 mL de diclorometano ultra puro com o auxílio de uma pipeta automática e depois os *vials* foram colocados fechados em banho de ultra-som por 10 min. para desorção.

### Preparo dos padrões

A curva de calibração foi construída com base em níveis de concentração de outras análises realizadas no laboratório, haja vista ser essa uma rotina no laboratório. Foram preparadas seis soluções padrões dos BTEX em diferentes concentrações (0,32; 0,80; 1,60;

3,20; 4,00; 5,33; 8,00 e 16,00  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ), a partir de uma solução padrão em estoque de BTEX adquirida comercialmente da Supelco, com 2000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  em metanol. Todas as soluções foram preparadas usando diclorometano ultra puro. Os volumes foram medidos usando seringas SGE e frascos para CG (*vials*) novos. Logo em sequência ao preparo, foi feito à injeção dos padrões no cromatógrafo.

### Análise cromatográfica

Após a extração, as amostras foram levadas para análise. O método analítico escolhido foi a Cromatografia Gasosa de Alta Resolução, com detector de ionização de chama (CGHe/FID). O aparelho utilizado é mostrado na Figura 10.

As condições de análise por CGHe (HP HEWLETT 5890 (PACKARD Séries II) com injetor automático) são apresentadas a seguir: Injeção de 1 $\mu\text{l}$  da amostra sem divisão de fluxo, com abertura da válvula de divisão de fluxo por 0,40 minutos. Temperatura do injetor: 250°C. Coluna capilar: CP SIL-8 CB (95% dimetilsiloxano com 5% de fenilmetilsiloxano) com 60 metros de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,25 $\mu\text{m}$  de fase, da *Varian*. Programação de temperatura do forno: 38°C por 4 minutos, 6°C/min até 120°C, 35°C/min até 200°C e isoterma por 3 minutos. Temperatura final de 200°C (3min isoterma); um tempo total de análise de 23,95min. Foi usado Hélio como gás de arraste a pressão de 6,0psi; sistema *splitless* a uma razão de divisão de 1/20; um fluxo constante de 1ml/min e uma purga de 3,45ml/min.



Figura 9. Cromatógrafo gasoso de alta resolução HP HEWLETT 5890 utilizado neste trabalho.

Uma cromatograma de uma amostra de BTEX está mostrado na Figura 11 com os tempos de retenção de 8,686; 11,955; 15,34; 15,667 e 16,515 minutos respectivamente para benzeno, tolueno, etil benzeno, m,p-xileno e o-xileno.



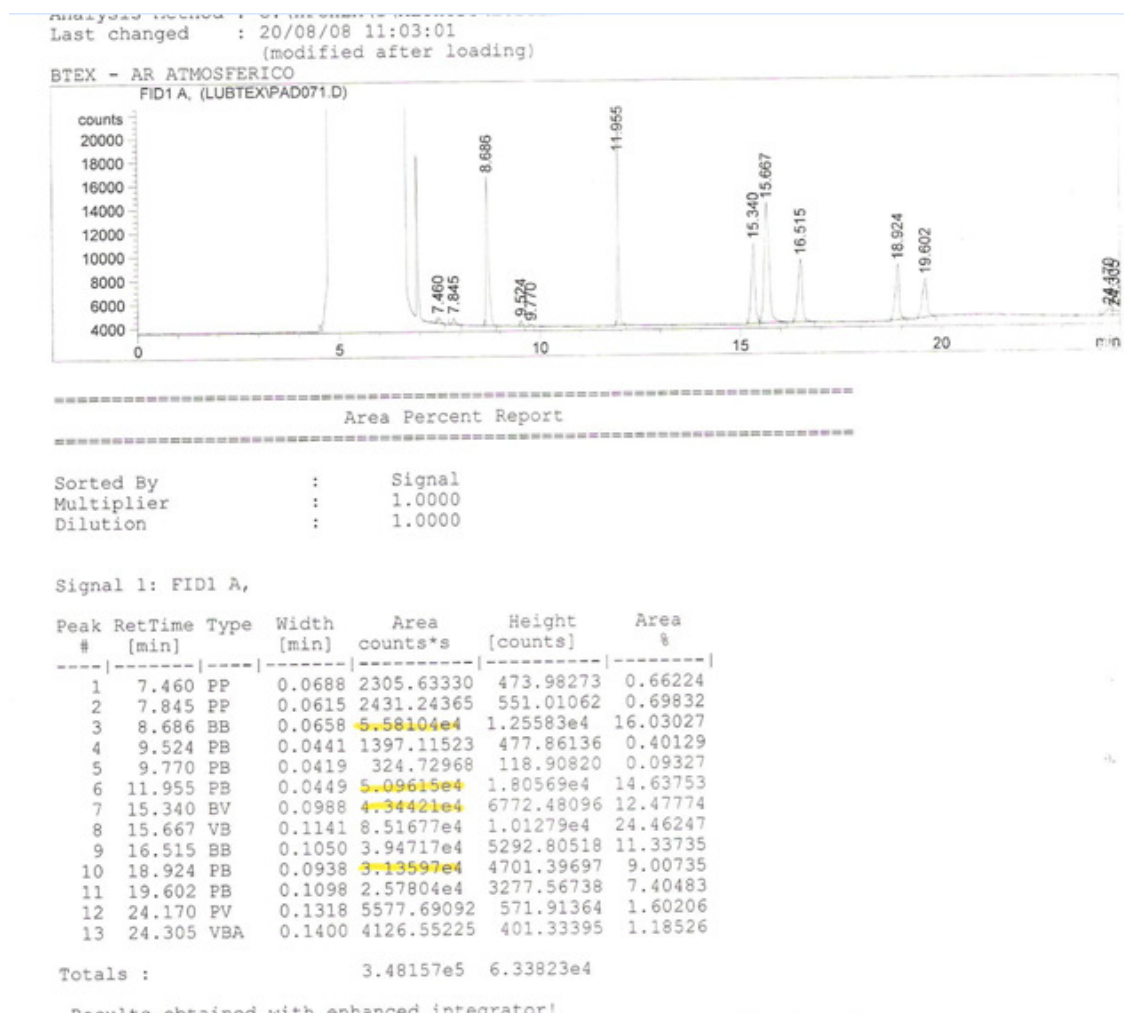


Figura 10. Cromatograma de uma amostra de BTEX obtido utilizando um Cromatógrafo gasoso de alta resolução HP HEWLETT 5890.

### Curva de calibração para BTEX

Diferentemente da curva para os compostos carbonílicos, a curva de calibração para os compostos aromáticos foi construída separadamente, correlacionando a concentração dos padrões injetados e a área produzida por eles, os resultados podem ser visualizados em anexo.

### 3.3 Medidas de temperatura, luminosidade, % de umidade relativa e intensidade de ventos.

Para medir a temperatura, luminosidade, % de umidade relativa e intensidade de ventos usou-se um Termo-Higro-Anemômetro luxímetro digital portátil, modelo THAL-300, Figura 17, comercializado por Instrutherm, instrumentos de medição LTDA.

O fator luminosidade foi obtido em unidades de LUX (lúmen m<sup>-2</sup>) e convertido em unidades de W m<sup>-2</sup> (1LUX = 1,46x10<sup>-3</sup> W m<sup>-2</sup>, sistema internacional de unidades).



Figura 11. Termo-Higro-Anemômetro luxímetro digital portátil, modelo THAL-300 utilizado neste trabalho.

### 3.4 Limite de Detecção

A reprodutividade dos resultados foi checada pela análise em duplicata das amostras de compostos carbonílicos e em triplicata para as amostras de BTEX, a diferença entre as injeções das replicatas foram inferiores a 10%. Amostras de branco foram injetadas antes da análise das amostras de campo. O limite de Detecção (LD) foi calculado usando a equação:

$$LD = 3,3\sigma/S$$

Onde  $\sigma$  é o desvio padrão residual para a regressão linear e S é o coeficiente linear da regressão da curva de calibração (Ribani et al, 2004). Os limites de detecção obtidos foram: 0,00978 ppb para o formaldeído, 0,0163 ppb para o acetaldeído, 0,00648 ppb para a acroleína e acetona, 0,00181 ppb para propionaldeído, 0,00629 ppb para o butiraldeído, 0,00685 ppb para o-totualdeído, 0,00424 ppb para m,p-tolualdeído, 0,00219 ppb para hexaldeído, 0,00340 ppb para crotoaldeído e 0,00697 ppb para isovaleraldeído.

Para BTEX, foram obtidos os seguintes limites de detecção: 0.317  $\mu\text{g m}^{-3}$  para benzeno, 0.173  $\mu\text{g m}^{-3}$  para tolueno, 0.230  $\mu\text{g m}^{-3}$  para o-xileno, 0.177  $\mu\text{g m}^{-3}$  para p,m-xileno e 0.0617  $\mu\text{g m}^{-3}$  para etilbenzeno.

### 3.5 Locais de amostragem

Foram coletadas amostras de ar em quadro locais, descritos a seguir:

- No Alto da Bandeira, a 600m de altitude, um local ermo, com relevo acidentado e vegetação submontana densa.
- Numa área de lazer, dentro do parque, próximo a capela Mayrink, um local de vale, com vegetação ombrofila densa, é de fácil acesso e muito visitado pelos frequentadores do parque.
- Na entrada do parque, que também possui uma grande cobertura vegetal, porem marginalizado por uma via de grande trafego de veículos e algumas residências.
- Na Praça Saens Peña, no bairro da Tijuca, uma das praças de maior circulação de pessoas da cidade do Rio de Janeiro, possuindo acesso à galeria do metro e muitas conexões de ônibus. Esse local foi usado para comparação com as áreas de floresta.

Os quatros pontos podem ser localizados na Figura 18, e visualizados na Figura 19.



Figura 12. Locais de amostragem de compostos carbonílicos e BTEX.

Fonte: google earth.



Figura 13. Imagens dos locais de amostragens, Alto da Bandeira, área de lazer, entrada do parque e Praça Saens Peña, respectivamente.



## 4 Resultados e discussões

### 4.1 Compostos carbonílicos

Cento e sessenta amostragens de compostos carboxílicos foram realizadas nos quatro locais de estudo. Os trabalhos foram concentrados entre os meses de Janeiro e Agosto de 2008 no horário de 09:00 as 13:00 horas, correspondendo este, ao período do dia de maior concentração destes compostos na atmosfera (Yu et al., 2008; Cerqueira et al., 2003; Villanueva-Fierro et al., 2004; Kesselmeier et al., 2000). Como será discutido posteriormente, as maiores concentrações nesses horários podem se atribuídas a fontes secundárias: aldeídos são formados pela foto-oxidação de compostos orgânicos voláteis (metano, isopreno, monoterpenos, etc). Já que o horário de 09:00 as 13:00 horas corresponde ao período do dia de maiores temperaturas e maior índice de radiação, os processos de formação secundária serão favorecidos no horário citado. Para cada dia de campanha foram mantidos cartuchos em branco, que tendo o mesmo tratamento das amostras, porem não conectados as bombas no processo de amostragem, puderam oferecer parâmetros de contaminação e controle. As amostragens foram realizadas sempre em dias estáveis, não chuvosos; isto, não apenas pela impossibilidade de deslocamento de equipamento em dias de chuva, mas também pela grande afinidade dos compostos de estudo com a água.

Dez compostos carboxílicos, formaldeído, acetaldeído, acroleína e acetona, propionaldeído, butiraldeído, isovaleraldeído, o-tolualdeído, m,p-tolualdeído, hexaldeído e crotoaldeído foram identificados e quantificados neste trabalho. Na tabela 3 apresenta-se a comparação estatística das médias das concentrações dos compostos carbonílicos para os quatro sítios estudados. O teste de Tukey mostrou diferença estatística significativa para os principais compostos carbonílicos analisados na Praça Saens Peña e na Floresta da Tijuca.

Locais	Formaldeído		Acetaldeído	
	9:00-11:00 h	11:00-13:00 h	9:00-11:00 h	11:00-13:00 h
Praça Saens Peña	10.23 ± 4.027 a	14.73 ± 9.526 a	7.210 ± 3.872 a	8.329 ± 5.701 a
Entrada do Parque	5.064 ± 2.649 b	5.273 ± 2.623 b	2.827 ± 1.780 b	3.967 ± 2.295 b
Alto da Bandeira	2.161 ± 1.598 c	3.405 ± 1.389 b	1.561 ± 0.9847 bc	2.278 ± 1.508 b
Área de lazer	1.390 ± 1.129 c	2.305 ± 1.145 b	0.7707 ± 0.5849 c	1.681 ± 0.6525 b

Locais	Acroleína e Acetona		Propionaldeído	
	9:00-11:00 h	11:00-13:00 h	9:00-11:00 h	11:00-13:00 h
Praça Saens Peña	0.8233 ± 0.6952 a	0.8666 ± 0.8933 ab	1.906 ± 0.7789 a	2.033 ± 0.8266 a
Entrada do Parque	0.5740 ± 0.3747 ab	1.005 ± 0.6282 a	1.104 ± 0.4507 b	1.662 ± 0.7568 a
Alto da Bandeira	0.3109 ± 0.3400 b	0.3398 ± 0.354 b	0.5300 ± 0.3621 c	1.022 ± 0.5454 b
Área de lazer	0.1682 ± 0.1777 b	0.2563 ± 0.1595 b	0.3138 ± 0.3924 c	0.6296 ± 0.4966 b

Locais	Butiraldeído		o-Tolualdeído	
	9:00-11:00 h	11:00-13:00 h	9:00-11:00 h	11:00-13:00 h
Praça Saens Peña	2.468 ± 1.657 a	3.548 ± 1.853 ab	3.499 ± 1.688 a	5.219 ± 2.003 a
Entrada do Parque	2.136 ± 1.657 ab	3.212 ± 2.727 ab	3.128 ± 0.9874 a	4.391 ± 2.0975 ab
Alto da Bandeira	0.6625 ± 0.3309 c	1.814 ± 0.7781 bc	1.566 ± 1.016 b	3.053 ± 1.319 bc
Área de lazer	0.7750 ± 0.6695 bc	1.011 ± 0.664 c	1.003 ± 1.089 b	1.676 ± 1.221 c

Locais	Hexaldeído		m,p-Tolualdeído	
	9:00-11:00 h	11:00-13:00 h	9:00-11:00 h	11:00-13:00 h
Praça Saens Peña	2.668 ± 1.611 a	4.162 ± 1.798 a	1.546 ± 1.832 a	1.623 ± 0.5548 a
Entrada do Parque	2.327 ± 1.501 a	3.298 ± 1.293 ab	1.393 ± 1.181 a	1.633 ± 2.342 a
Alto da Bandeira	1.414 ± 0.8889 a	2.592 ± 1.889 b	1.481 ± 1.522 a	1.482 ± 1.238 a
Área de lazer	1.063 ± 1.309 a	1.673 ± 1.195 b	0.8055 ± 0.5399 a	1.329 ± 1.570 a

Locais	Isovaleraldeído		Crotonaldeído	
	9:00-11:00 h	11:00-13:00 h	9:00-11:00 h	11:00-13:00 h
Praça Saens Peña	1.151 ± 0.6879 a	0.9680 ± 0.8545 a	1.643 ± 2.877 a	1.402 ± 1.429 a
Entrada do Parque	0.7342 ± 0.5140 ab	1.112 ± 1.686 a	0.3074 ± 0.2121 a	0.3190 ± 0.1630 a
Alto da Bandeira	0.5856 ± 0.5800 ab	1.326 ± 1.164 a	1.136 ± 1.116 a	2.073 ± 2.016 a
Área de lazer	0.3203 ± 0.2454 b	1.599 ± 0.7596 a	1.310 ± 1.469 a	1.564 ± 1.869 a

\* Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Tabela 3 : Média (± desvio padrão) das concentrações dos compostos carbonílicos (ppbv) amostrados nos intervalos de 9:00-11:00h e 11:00-13:00h nos quatro sítios estudados, cidade do Rio de Janeiro, 2009.

Para a maior parte dos compostos, observa-se uma nítida diferença entre os valores de concentração da floresta e do centro urbano. Esta diferença pode ser atribuída á distinção das fontes nos respectivos locais. Recentes estudos mostram que algumas plantas podem emitir vários compostos carbonílicos, muitos de alto peso molecular (Lü et al., 2006). Aldeídos são emitidos diretamente por fontes biogênicas e formados secundariamente mediante processos fotoquímicos em regiões de floresta. As reações de alquenos, terpenos e outros compostos orgânicos, emitidos pela vegetação, com ozônio ou radical  $\cdot\text{OH}$  são muito importantes para a formação de compostos secundários (Feltham et al., 2000). Por exemplo, o (Z)-3-hexano-1-ol-(Z)-3-hexanilacetona, emitidos por muitas plantas, pode ser transformado em formaldeído ou acetaldeído na atmosfera (Atkinson, 1990). Em áreas urbanas, eles são emitidos diretamente para o ar por fontes primárias, como processos industriais, fontes veiculares e outros processos estacionários, e podem se também produzidos por fotoxidação de compostos orgânicos e interações heterogêneas de aldeídos e outros poluentes secundários (Altshuller, 1993; Christensen et al., 2000; Jang e Kamens, 2001; Grosjean et al. , 2002; Mohamed et al. , 2002; Possanzini et al., 2002).

#### **4.1.1 Compostos Carbonílicos no Alto da Bandeira**

Quarenta amostragens de compostos carbonílicos foram realizadas no Alto da Bandeira. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 20.

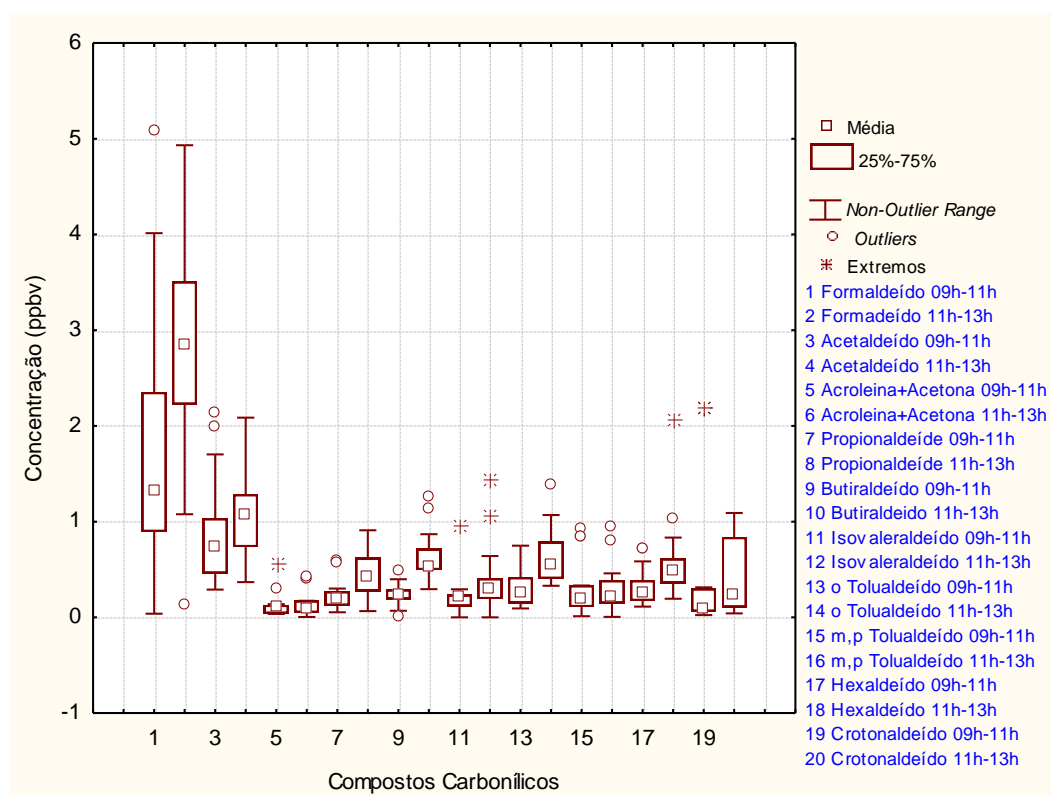


Figura 14 Concentrações médias, extremos e níveis de concentração dos compostos carbonílicos estudados no Alto da Bandeira (Floresta da Tijuca) durante os meses Janeiro a Agosto de 2008.

Os níveis de concentração diária destes compostos variam muito, isto pode ser atribuído ao grande número de fatores que influenciam seu transporte, sua formação e reatividade, tais como intensidade de ventos, luminosidade, temperatura, umidade relativa do ar, etc.

As concentrações médias encontradas para o formaldeído foram significativamente superiores às dos demais aldeídos estudados. Isto pode ser atribuído ao fato do metano, alcano que tem o formaldeído como produto de foto-oxidação, ser o mais abundante entre os compostos orgânicos voláteis de emissão biogênicas e também pelo formaldeído ser um produto da foto-oxidação de compostos orgânicos de maior cadeia carbônica.

A presença de compostos como crotonaldeído, hexaldeído, tolualdeído, butiraldeído, propionaldeído além de outros como isovaleraldeído e benzaldeído, que apareceram com menor frequência, indicam uma emissão, ou formação *in situ*, de compostos orgânicos diversificada naquela região.



#### 4.1.2 Compostos carbonílicos na área de lazer no interior do Parque.

O mesmo número de amostras de compostos orgânicos foi coletada na área próxima à Capela Mayrink, no interior do parque, também no horário de 09:00 as 13:00 horas. Os resultados são mostrados na Figura 21.

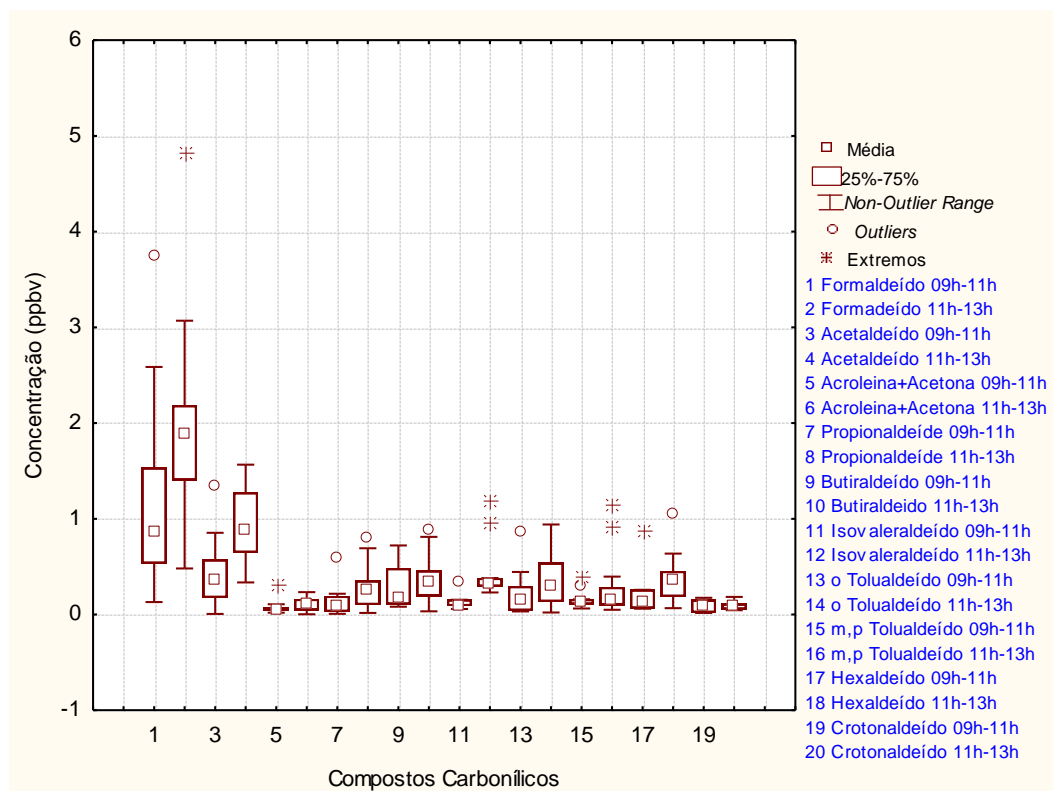


Figura 15. Concentrações médias, extremos e níveis de concentração dos compostos carbonílicos estudados na área de lazer próxima à Capela Mayrink, no interior do parque (Floresta da Tijuca).

Os níveis médios de compostos carbonílicos nessa área foram inferiores aos encontrados no Alto da Bandeira, esta diferença pode ser atribuída a diferentes fatores como ventos, diversidade vegetal e luminosidade que distinguem os dois locais.

#### 4.1.3 Compostos Carbonílicos na entrada do Parque da Tijuca

Um total de quarenta amostras também foi coletado na entrada do parque (Floresta da Tijuca), os resultados obtidos, estão mostrados na Figura 22.

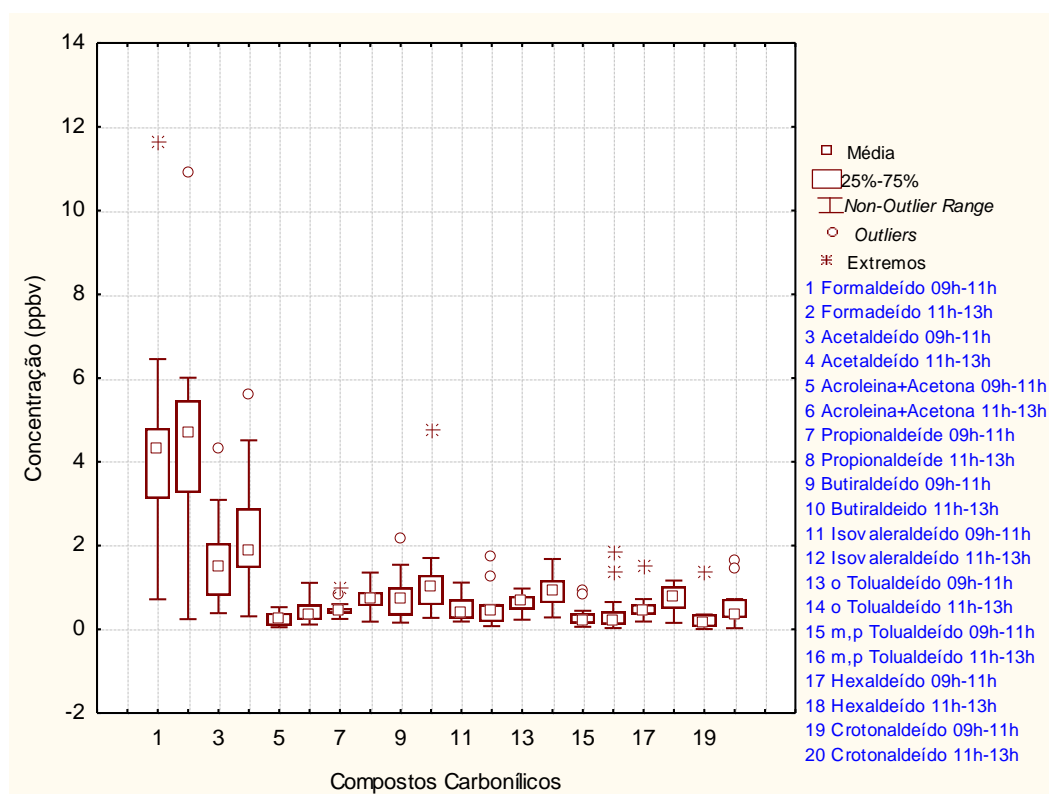


Figura 16. Concentrações médias, extremos e variância dos níveis de concentração dos compostos carbonílicos estudados na entrada do parque (Floresta da Tijuca).

Da mesma forma que nos locais estudados dentro do parque, a concentração de formaldeído é preponderante, porém observa-se uma diferença mais significativa entre os níveis de acetaldeído e dos demais aldeídos de maior cadeia carbônica. Este fato, somado as diferentes magnitudes na concentração dos compostos carbonílicos, indica diferentes perfis nas fontes de emissão nos diferentes locais.

A via de tráfego presente na entrada do parque muda o perfil de emissão que se observa no interior do parque. O grande tráfego de ônibus e, principalmente, de veículos leves, inclusive movidos a gás natural e álcool, aumentam os níveis de aldeídos na entrada do parque, sobretudo de formaldeído e acetaldeído.

#### 4.1.4 Compostos carbonílicos na Praça Saens Peña

Os resultados obtidos para os compostos carbonílicos na Praça Saens Peña, onde também foram realizadas 40 amostragens no horário de 9:00 as 13:00 horas, estão mostrados na Figura 23.

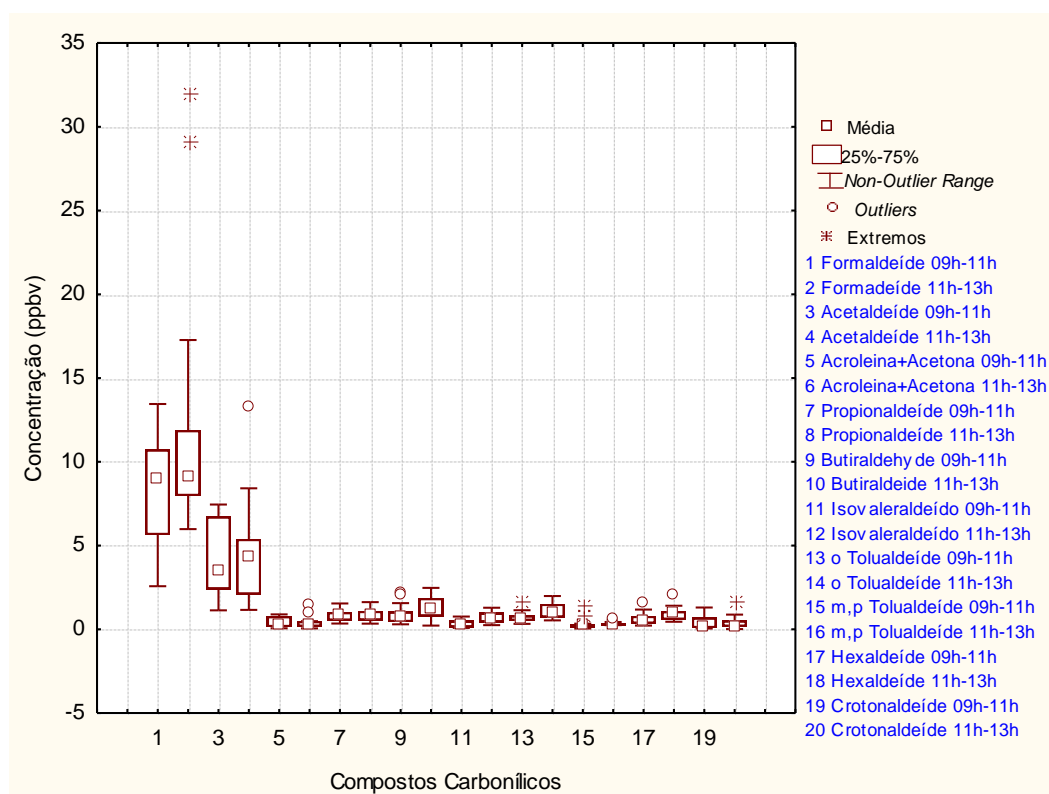


Figura 17. Concentrações médias, extremos e variância dos níveis de concentração dos compostos carbonílicos estudados na Praça Saens Peña.

A Figura 20 mostra o quão mais acentuado são as concentrações de compostos carbonílicos, sobretudo formaldeído e acetaldeído, na área urbana em comparação com a região da Floresta. Este fato é atribuído a grande magnitude das fontes antropogênicas neste local. A Praça Saens Peña possui uma grande diversidade de fontes antropogênicas de emissão de gases para a atmosfera, pois além de estar localizada em um local de grande urbanização, com atividade comercial, administrativa e residencial, possui uma estação terminal do metro e é um ponto de conexão de linhas de ônibus.

Os resultados obtidos nos quatro locais estudados refletem as contribuições das fontes biogênicas e antropogênicas e ilustram como esta última podem contribuir na alteração de uma atmosfera local.

Na Tabela 4 são mostradas as relações formaldeído/acetaldeído (em base ppbv) nos quatro locais estudados, para os dois horários nos quais foram realizadas as amostragens. Estas relações são semelhantes às obtidas por outros autores em outras cidades e áreas remotas, mas não apresentam nenhuma tendência significativa que possa esclarecer sobre as fontes de emissão ou as variações diurnas.

Horário de amostragem	formaldeído/acetaldéido	
	09:00 – 11:00	11:00 – 13:00
Praça Saens Peña	2,09	2,22
Entrada do Parque	2,61	2,10
Área de lazer no interior Parque	3,18	2,22
Alto da Bandeira	2,17	2,70

Tabela 4. Relações formaldeído/acetaldéído (em base ppbv) nos quatro locais estudados, para os dois horários nos quais foram realizadas as amostragens.

#### 4.1.5 Diferença entre os níveis de compostos carbonílicos no verão e inverno.

Fatores físicos como foto-periodicidade, pluviometria, variação de temperatura e outros que caracterizam uma estação, em muito podem alterar os níveis de emissão e de formação dos compostos carbonílicos, em uma atmosfera urbana e, sobretudo, em uma atmosfera onde prevalecem fontes biogênicas.

Segundo [Cojocariu et al.\(2004\)](#) e [Hayward et. al. \(2004\)](#), em seus estudos de emissão de compostos carbonílicos por plantas, a temperatura tem um forte efeito nas emissões de  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . Esse efeito pode ser atribuído à dinâmica de abertura dos estômatos folheares e aos processos metabólicos, bioquímicos, das células ([Rottenberger et al., 2005](#)).

Com o objetivo de verificar as diferenças nos níveis de compostos carbonílicos nas estações de verão e inverno, foram construídas figuras que ilustram os níveis médios nos quatro locais de estudo nas referidas estações do ano. Os dados compilados para o verão e o inverno correspondem aos períodos, janeiro-abril e junho-agosto, respectivamente. Os valores de concentração correspondem aos valores médios para o período total de amostragem (9:00 as 13:00 horas).

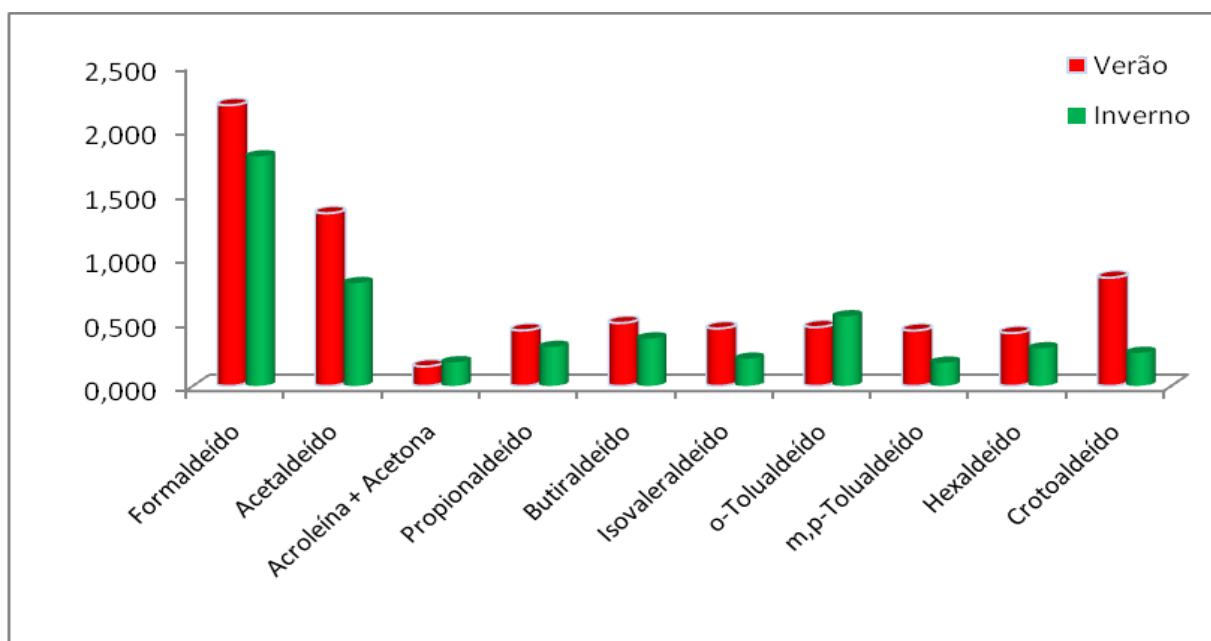


Figura 18. Concentrações médias de compostos carbonílicos para o Alto da Bandeira nas estações de verão e inverno.

Observa-se que no Alto da Bandeira, no inverno há uma pequena diminuição da concentração média de  $\text{CH}_3\text{CHO}$  e uma substancial diminuição da concentração de  $\text{CH}_2\text{O}$ , os dois mais abundantes compostos carbonílicos naquele local. Como será discutido mais adiante, as concentrações de formaldeído estão fortemente correlacionadas à temperatura e luminosidade, comportamento previamente observado em outras áreas de floresta, o que pode explicar a sua menor concentração média no inverno. A diminuição da concentração de acetaldeído não é expressiva.

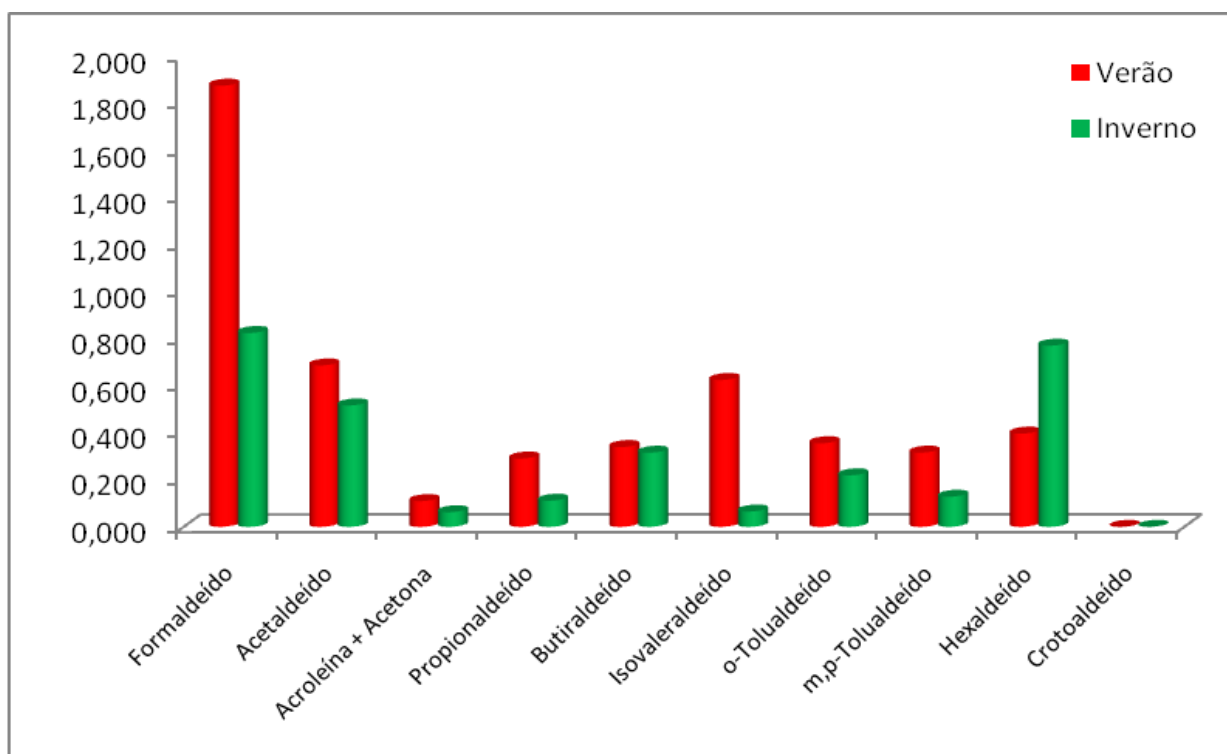


Figura 25. Concentração média de compostos carbonílicos para a área de lazer no interior do parque nas estações de verão e inverno.

Observa-se que na área de lazer, no interior do parque, uma grande variação das concentrações médias de  $\text{CH}_2\text{O}$  e  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , que pode ser explicado pelo fato de ser este ponto um local de vale e, portanto, mais influenciado pelo ângulo zenital do movimento browniano do planeta.

Nos dois locais de estudo, no interior do parque, foi observado um aumento da concentração de alguns compostos carbonílicos de maior cadeia carbônica no inverno, sobretudo para o o-tolualdeído. Este comportamento pode ser explicado pelo maior tempo de vida ou menor reatividade destes compostos no inverno (de Andrade, M.A.S. et al. 2002), o que caracterizaria seu acúmulo na atmosfera.

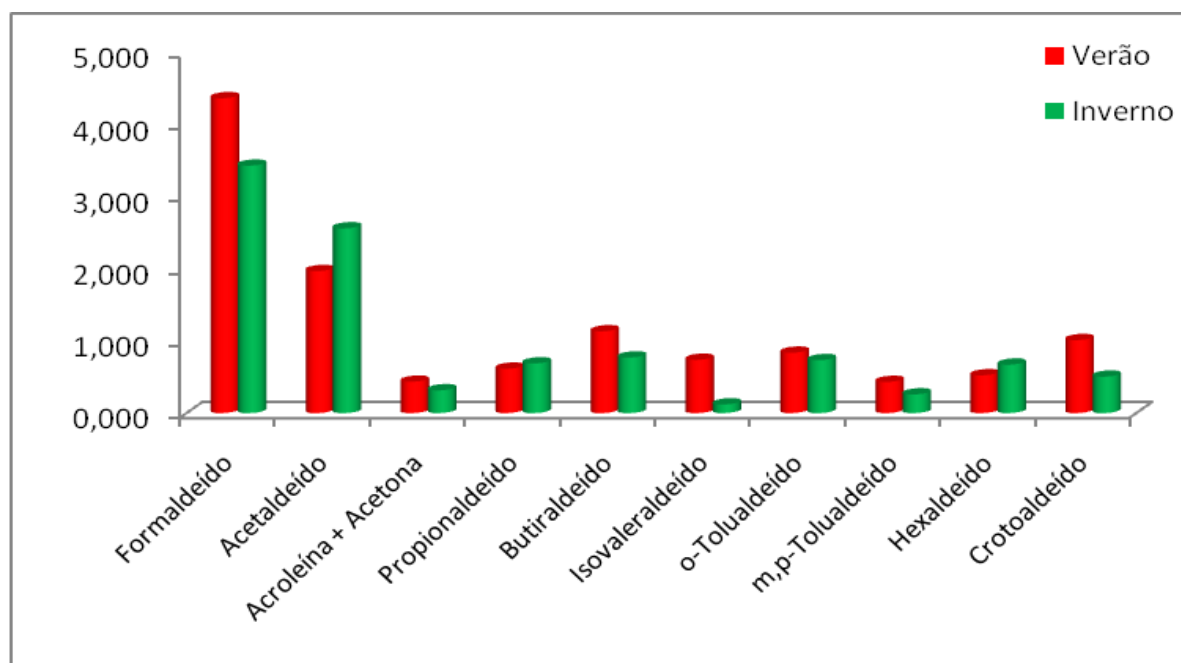


Figura 20. Concentração média de compostos carbonílicos para a entrada do parque nas estações de verão e inverno.

Observa-se que na entrada do parque, diferentemente dos locais no interior do parque, há um aumento substancial do nível médio de  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , este fato pode ser explicado pelas diferenças das fontes de compostos carbonílicos nos respectivos locais.

Não temos informação de intensificação do tráfego de veículos neste local nos meses de inverno, porém há diversos fatores que podem estar relacionado com a elevação dos níveis de acetaldeído na entrada do parque. O acetaldeído é emitido por veículos movidos a álcool e gasolina e, durante o inverno, sua taxa de depleção é menor em função de alteração de processos cinéticos que consomem este composto na atmosfera. O tempo de vida do acetaldeído com relação à fotólise é de aproximadamente 3,3 dias no verão e de 5 dias no inverno (de Andrade, M.A.S. et al. 2002), portanto espera-se que em locais onde este composto sejam de origem antropogênica e não haja uma diminuição das emissões no inverno verifica-se um aumento do nível médio deste composto na referida estação.

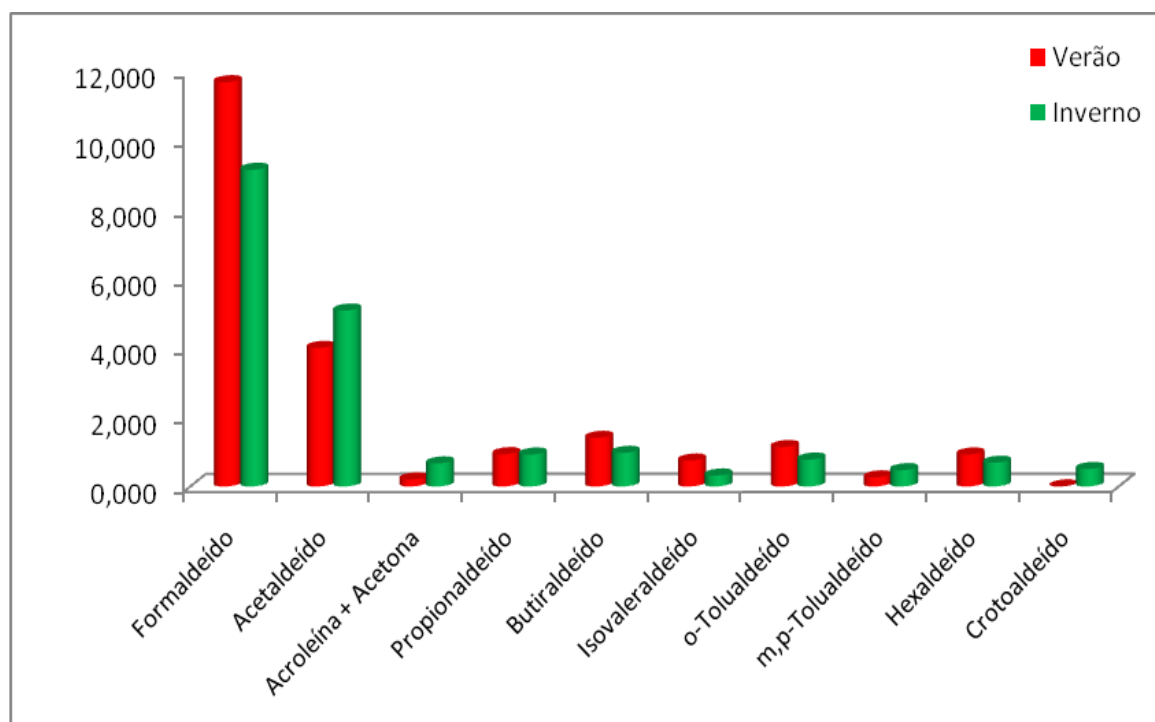


Figura 21. Concentrações médias de compostos carbonílicos para a Praça Saens Peña nas estações de verão e inverno.

Na Praça Saens Peña, com exceção do formaldeído que diminuiu no inverno e do isovaleraldeído que não foi encontrado nesta estação, todos os outros compostos carbonílicos tiveram aumento de concentração media no período.

De uma forma geral, o comportamento observado pode ser explicado considerando as principais fontes de emissão dos quatro locais. Na área urbana os compostos carbonílicos provém de processos secundários de oxidação fotoquímica de compostos orgânicos voláteis e da emissão de veículos. Na floresta estes compostos são principalmente devidos às emissões da vegetação, que dependem da temperatura e a intensidade da luz, e da decomposição fotoquímica dos terpenos.

A diminuição do formaldeído e acetaldeído na floresta no inverno pode ser devida à menor emissão das plantas e a decomposição mais lenta das espécies superiores. O aumento das concentrações dos compostos superiores pode ser devido há decomposição mais lenta dos mesmos.

Na área urbana, a diminuição do formaldeído pode estar associado a fatores que controlam os processos de decomposição dos compostos superiores.



#### **4.2 Análise da influência de fatores físicos na formação de compostos carbonílicos**

Fatores físicos como temperatura, luminosidade e umidade têm grande influência na formação de compostos carbonílicos *in situ*, haja vista que são estes produtos de fotoxidação de alcanos, alquenos e outros compostos orgânicos voláteis.

Com o objetivo de analisar a influência dos fatores físicos nas concentrações dos compostos carbonílicos, nos locais de estudo, fez-se a medida de temperatura, luminosidade, umidade relativa do ar e intensidade dos ventos durante grande parte dos dias de amostragem. Por motivos relacionados à falta de disponibilidade do equipamento, o monitoramento destes parâmetros físicos não foi possível em todos os dias de campanha.

Altas correlações temperatura/aldeído e luminosidade/aldeído são indicativos de elevada contribuição fotoquímica na formação de compostos carbonílicos, por outro lado baixas correlações remetem a análises de outras fontes.

O teor de água no estado vapor pode alterar os níveis de compostos carbonílicos na atmosfera seja mediante mecanismos de depleção, haja vista serem estes compostos polares, ou mediante diminuição da taxa fotoquímica de compostos orgânicos voláteis, tendo em vista o espalhamento da radiação luminosa pelos vapores de água.

##### **Influência da temperatura, luminosidade e umidade na formação de formaldeído no Alto da Bandeira.**

Por ser o composto carboxílico mais abundante, o formaldeído foi usado para correlacionar com os fatores físicos mencionados.

As correlações temperatura/formaldeído e luminosidade/formaldeído estão representadas nas Figuras 28 e 29, respectivamente. Os valores de concentração e temperatura correspondem aos valores medidos para o período de amostragem de 2 horas.

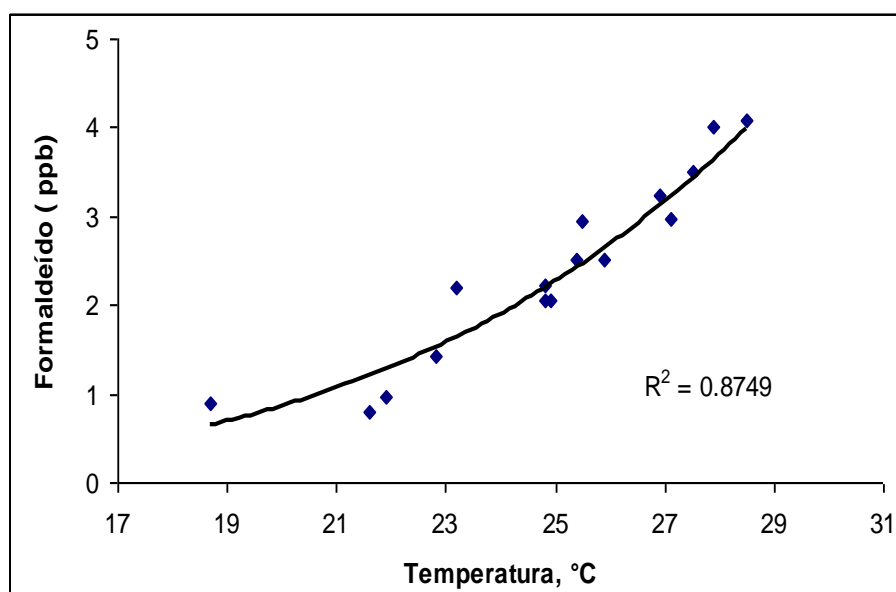


Figura 22. Variação da concentração de formaldeído em função da temperatura no Alto da Bandeira.

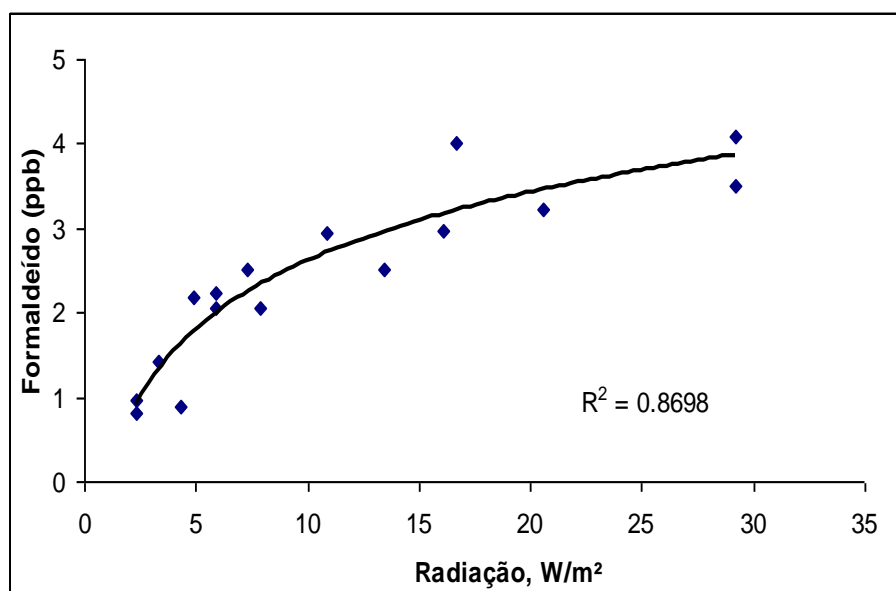


Figura 23. Variação das concentrações de formaldeído em função da luminosidade no Alto da Bandeira.

As altas correlações temperatura/formaldeído e luminosidade/formaldeído no Alto da Bandeira são indicativos de que a formação *in situ* tem preponderância dentre as fontes de compostos carbonílicos, dependendo de processos fotofísicos e fotoquímicos, como será discutido mais adiante.

A Figura 30 mostra a correlação entre a percentagem de umidade relativa e a concentração de formaldeído no Alto da Bandeira. Este gráfico mostra que, mesmo com um coeficiente de

correlação menor que para a temperatura e a luminosidade, existe uma influência da umidade nos níveis de formaldeído.

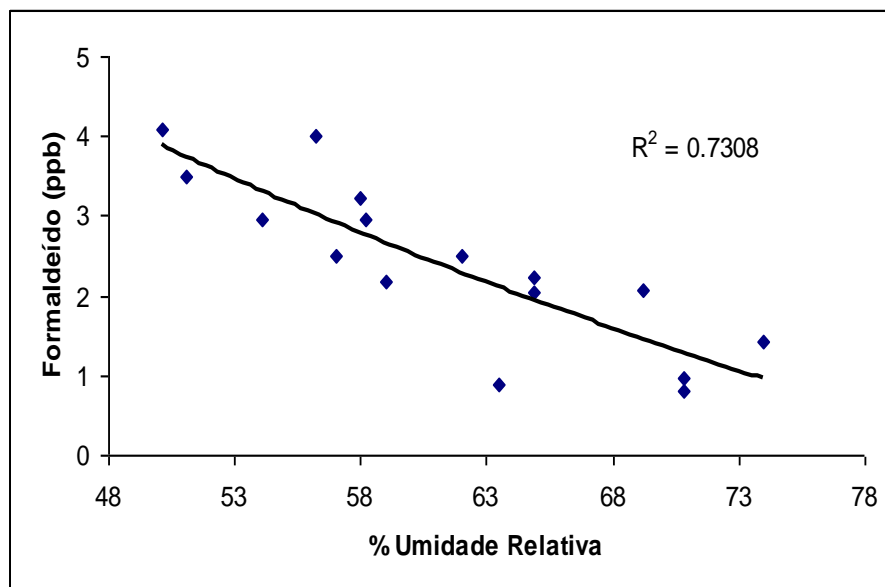


Figura 24. Variação da concentração de formaldeído em função da umidade relativa no Alto da Bandeira.

**Influência da temperatura, luminosidade e da umidade na concentração de formaldeído na área de lazer próxima à Capela Mayrink no interior do parque.**

As Figuras 31 e 32 ilustram a correlação temperatura/formaldeído e luminosidade/formaldeído respectivamente na área de lazer próximo à Capela Mayrink. Por ser um local de grande cobertura vegetal e de pouco trânsito de pessoas e veículos, sobretudo em dias úteis, observa-se que a concentração de formaldeído correlaciona com a temperatura e a luminosidade, fatores relacionados a emissão e foto-oxidação de compostos orgânicos emitidos biogenicamente. Comportamento similar ao observado no Alto da Bandeira e em outras regiões de floresta ([Kesselmeier et al., 2000](#)).

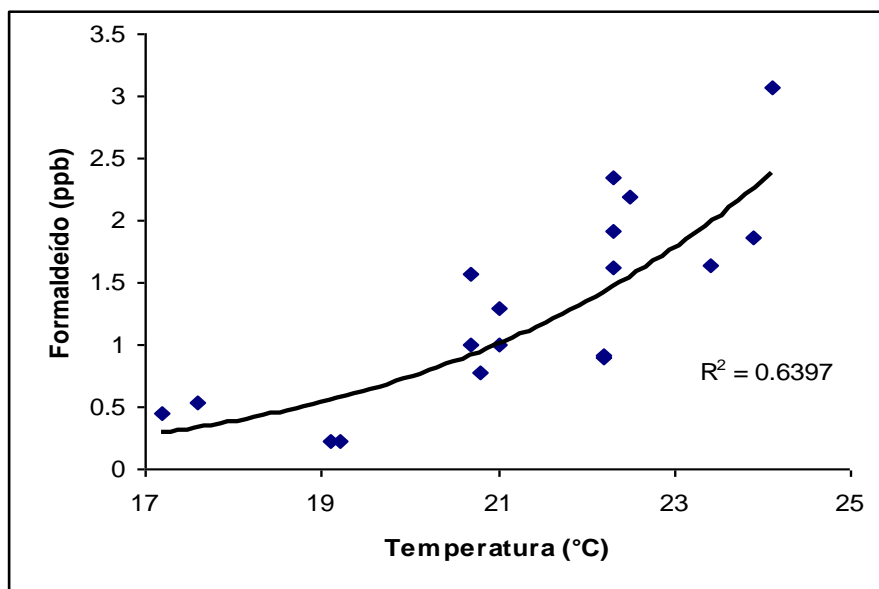


Figura 25. Variação da concentração de formaldeído em função da temperatura na área de lazer próxima à Capela Mayrink no interior do parque.

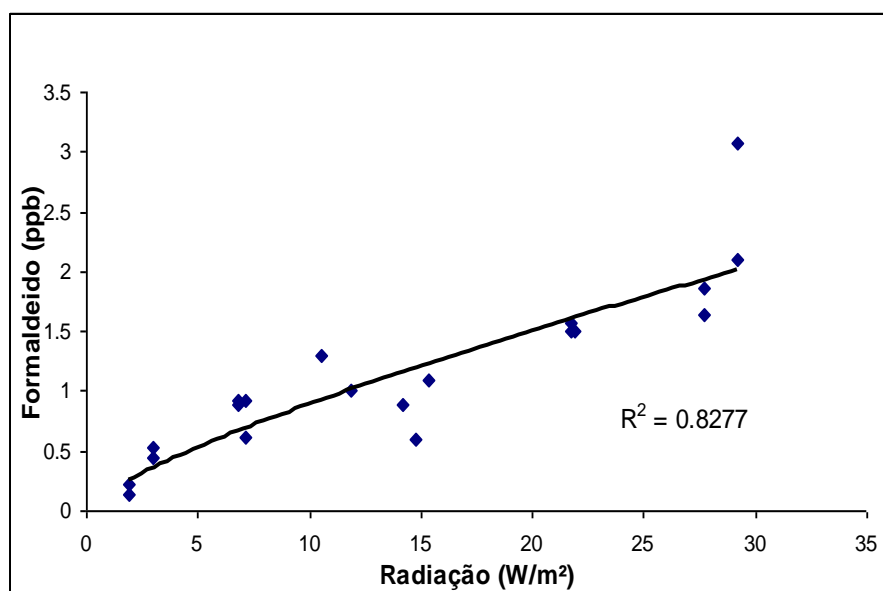


Figura 26. Variação da concentração de formaldeído em função da luminosidade na área de lazer próxima à Capela Mayrink no interior do parque.

A Figura 33 ilustra a correlação umidade/formaldeído. A área amostrada se encontra em um vale e apresenta uma alta umidade relativa do ar.

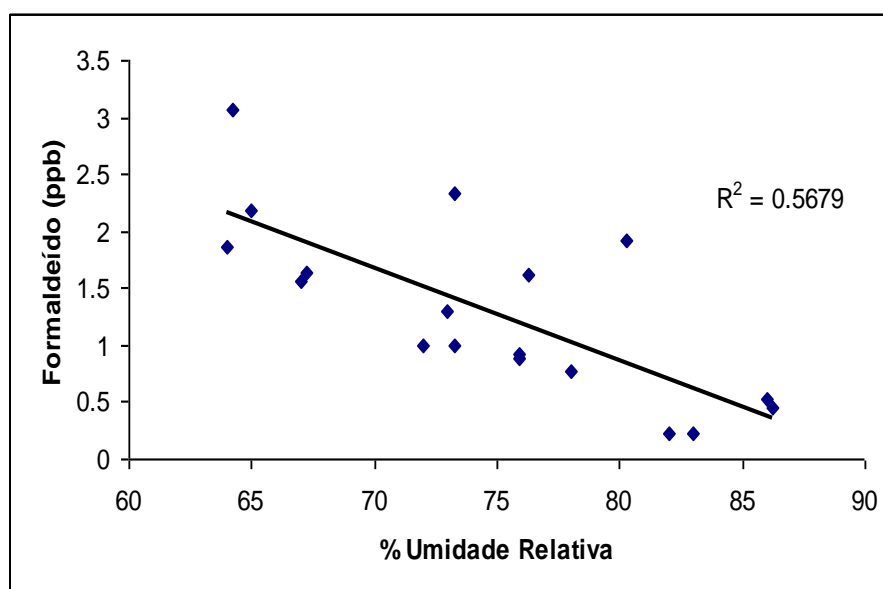


Figura 27. Variação da concentração de formaldeído em função do percentual em umidade relativa na área de lazer próxima à Capela Mayrink no interior do parque.

Em geral, os coeficientes de correlação nesta área são menores que no Alto da Bandeira. Uma possível explicação é que o Alto da Bandeira é uma área muito isolada onde não existe praticamente nenhuma influência antropogênica, entanto que na área próxima à Capela há um pequeno trânsito de veículos e pessoas.

#### **Influência da temperatura, luminosidade e umidade na concentração de formaldeído na entrada do Parque da Tijuca.**

O local na entrada do Parque da Tijuca possui cobertura vegetal, algumas habitações e uma via de tráfego automotivo, todos potencialmente fontes de compostos carbonílicos. As correlações temperatura/formaldeído, luminosidade/formaldeído e umidade/formaldeído estão mostradas nas Figuras 35, 36 e 37, respectivamente. Estas correlações são significativamente menores que as do Alto da Bandeira e da área de lazer próxima à Capela Mayrink no interior do parque, retratando uma diversificação das fontes de formaldeído na entrada do parque.

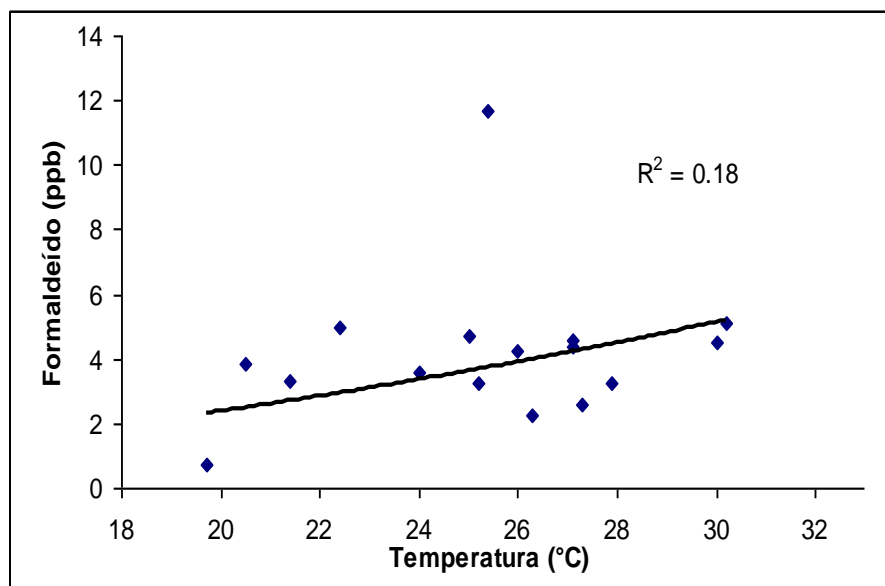


Figura 28. Variação da concentração de formaldeído em função da temperatura na entrada do Parque da Tijuca.

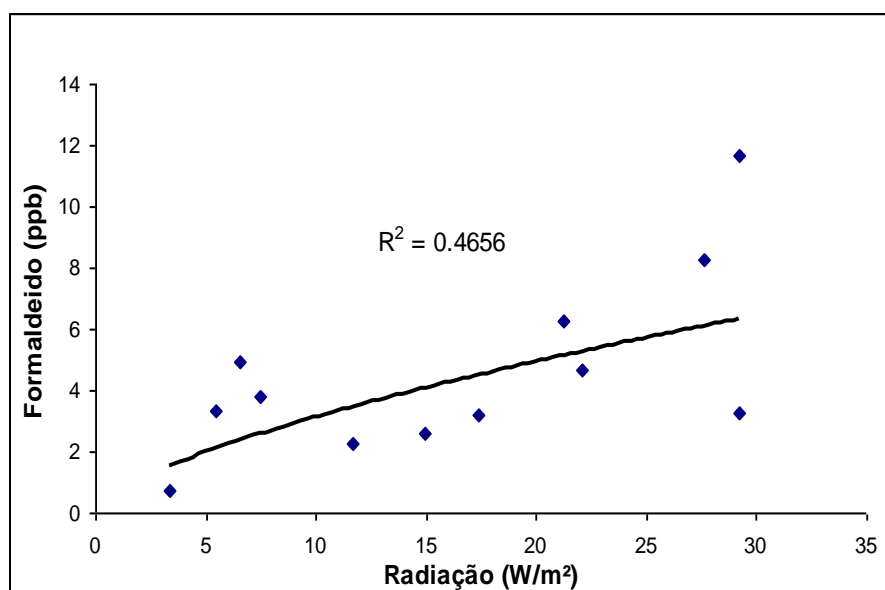


Figura 29. Variação da concentração de formaldeído em função da luminosidade na entrada do Parque da Tijuca.

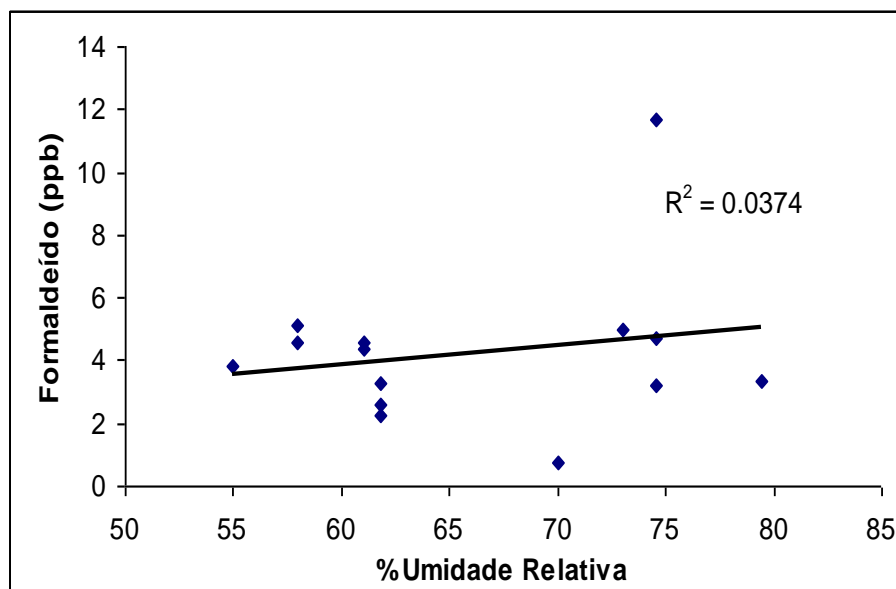


Figura 30. Variação da concentração de formaldeído em função da umidade relativa do ar na entrada do Parque da Tijuca.

#### **Influência da temperatura, luminosidade e umidade na concentração atmosférica de formaldeído na Praça Saens Peña.**

A Praça Saens Peña, por estar localizada em uma região urbana, de intenso tráfego de veículos e de grande densidade de estabelecimentos comerciais, possui uma diversidade de fontes de emissão de compostos orgânicos voláteis e consequentemente de formaldeído e outros compostos carbonílicos. Uma diversificação das fontes de compostos carbonílicos diminui a correlação destes compostos com a temperatura e com a luminosidade, haja vista a diminuição do percentual destes compostos advindos dos processos fotoquímicos. Em particular, o formaldeído é emitido diretamente pelos veículos automotores, especialmente os movidos a gás natural. As Figuras 37, 38 e 39 mostram as correlações temperatura/formaldeído, luminosidade/formaldeído e umidade/formaldeído para a Praça Saens Peña, respectivamente.

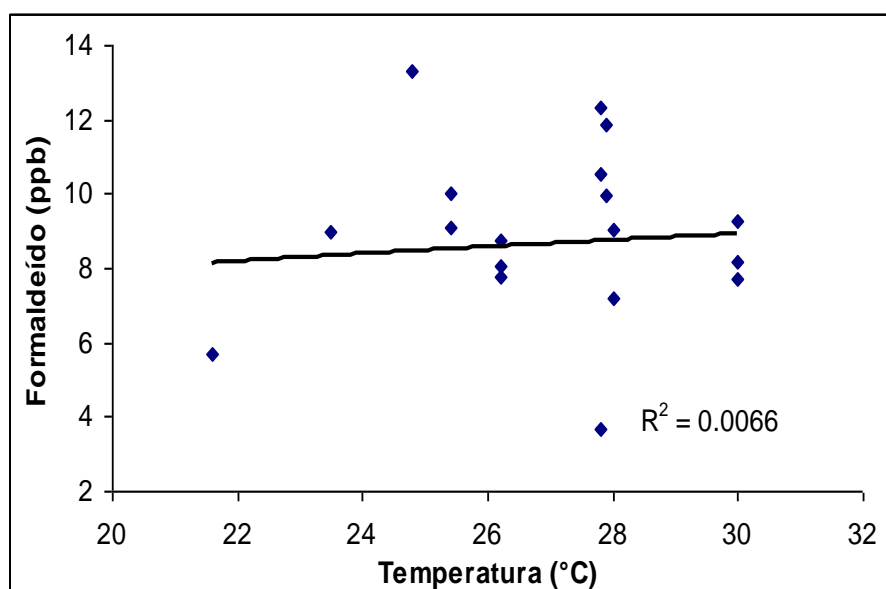


Figura 31. Variação da concentração de formaldeído em função da temperatura na Praça Saens Peña.

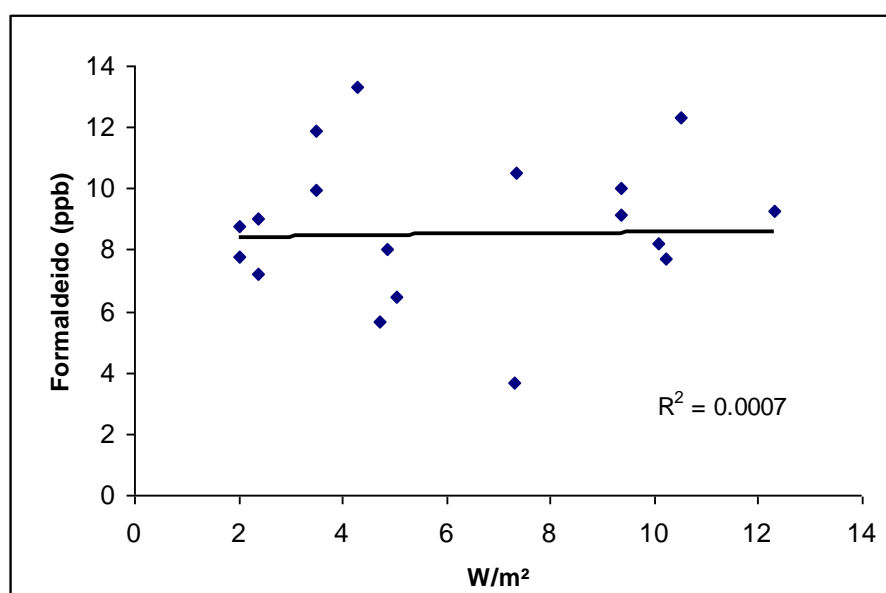


Figura 32. Variação da concentração de formaldeído em função da luminosidade na Praça Saens Peña.



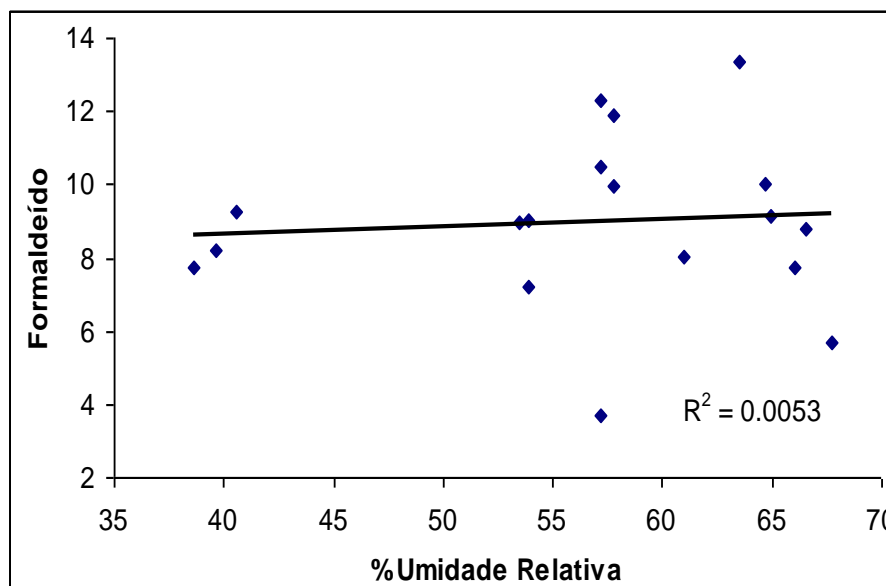


Figura 33. Variação da concentração de formaldeído em função da umidade relativa na Praça Saens Peña.

Esta análise pode indicar o perfil biogênico ou antropogênico das fontes de aldeídos em um determinado local. Neste trabalho, as altas correlações da concentração de formaldeído com a temperatura, luminosidade e umidade relativa do ar, no interior do Parque, indicam que nessa área a principal fonte de formaldeído é a vegetação e que o impacto das emissões antropogênicas é desprezível. Já na entrada do parque e na área urbana, claramente as fontes antropogênicas, principalmente as emissões veiculares, são preponderantes.

Correlações entre acetaldeído e temperatura, luminosidade ou umidade relativa não foram encontradas neste trabalho, indicando uma possível diferença nas fontes de emissão dos dois mais abundantes compostos carbonílicos na Floresta da Tijuca.

Resultado semelhante de correlação temperatura/formaldeído/ ( $r^2=0,8$ ) luminosidade/formaldeído ( $r^2=0,67$ ) foram encontrados em estudos na floresta Amazônia, onde também não foi obtido correlações dos fatores físicos mencionados com os níveis de acetaldeído (Kesselmeier et al., 2000).

Por possuir um alto coeficiente de reação com o radical  $\cdot\text{OH}$  ( $1,02\text{E}^{-10}\text{cm}^3\text{molecula}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), o isopreno é uma das principais fontes de compostos carbonílicos em regiões remotas (Calvert et. al., 2000), estudos mostram que 90% do formaldeído e 40% do acetaldeído formados durante o dia é oriundo da oxidação do isopreno, iniciada por reação com radical  $\cdot\text{OH}$  (Tsigaridis and Kanakidou, 2002). A Figura 35 ilustra esse processo e mostra que os principais produtos da reação do isopreno são metacroleína, metil vinil cetona e formaldeído, sendo que os dois primeiros também são foto-oxidados formando formaldeído.

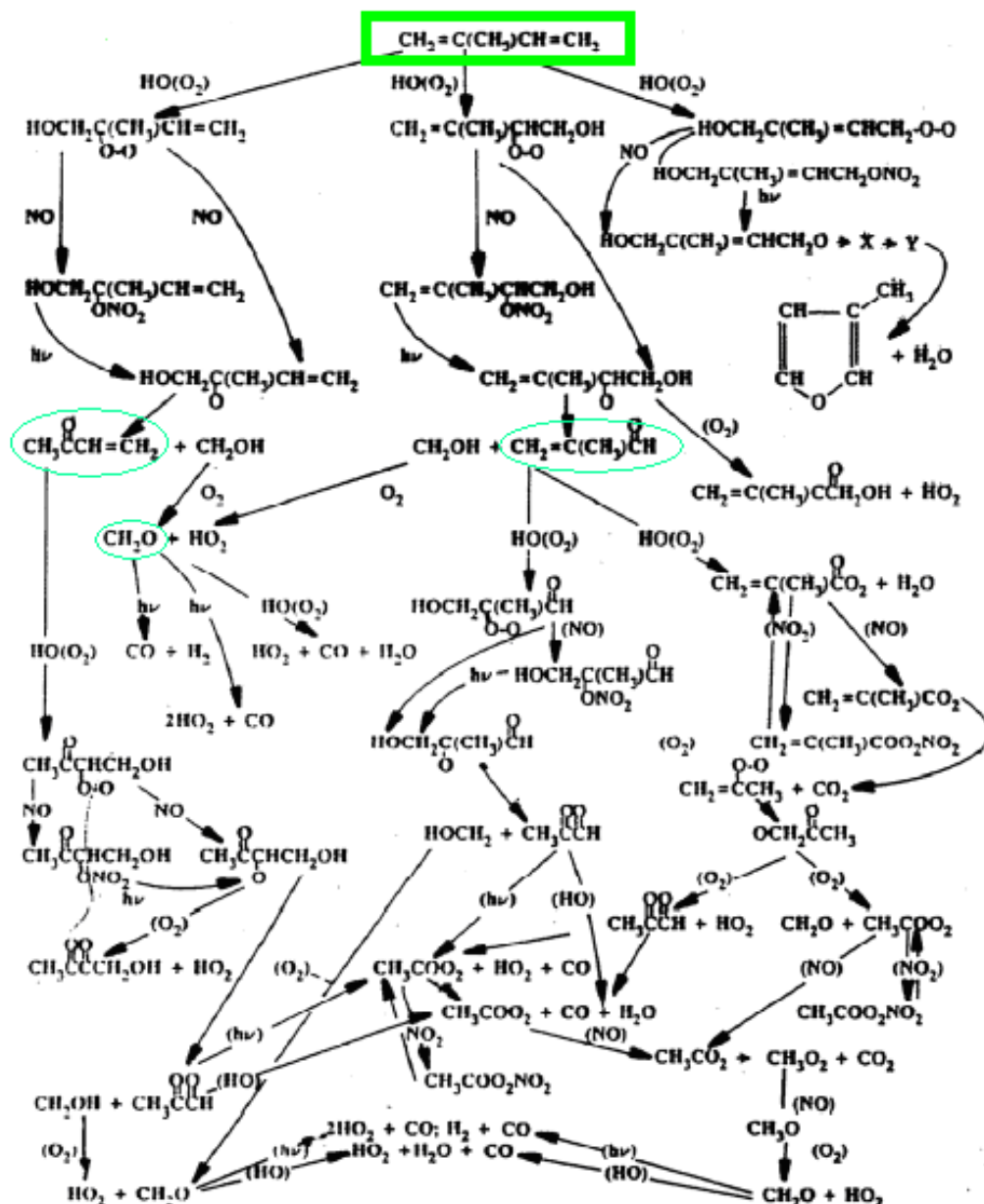


Figura 34. Mecanismo de foto-oxidação do isopreno iniciado pelo radical  $\cdot\text{OH}$ , com destaque para a formação de formaldeído, metacroleína e metil vinil cetona. Fonte: [Fehsenfeld, 1992](#).

## **Análise da influência da temperatura, luminosidade e umidade relativa nos níveis de formaldeídos encontrados no Alto da Bandeira.**

A Figura 41 ilustra o perfil dos níveis de formaldeído encontrados no Alto da Bandeira em função dos fatores temperatura, luminosidade e umidade. Nela observa-se que a temperatura tem um efeito ascendente significativo em toda a faixa de concentração do formaldeído, a luminosidade, no entanto, tem um efeito ascendente declinante (derivada segunda  $<0$ ) que tende a uma constante. O efeito da umidade, que sugere evoluir de uma constante tende a se tornar descendente a partir de 61,49 % RH.

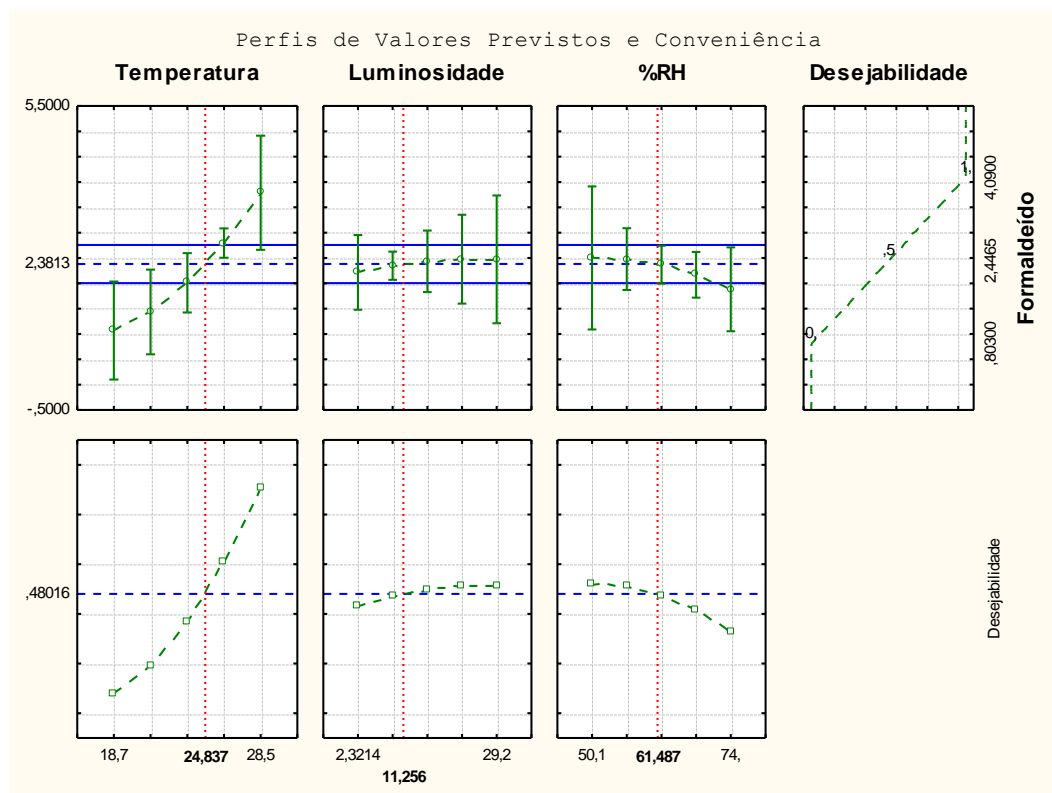


Figura 35. Influência da temperatura, luminosidade e umidade relativa dentro dos níveis de formaldeído no Alto da Bandeira.

### Efeito da temperatura, luminosidade na formação de compostos carbonílicos

Para ter se uma maior clareza da contribuição dos parâmetros físicos na concentração do formaldeído, foi feito um tratamento estatístico usando o programa Statistica, que possui uma grande quantidade de recursos estatísticos, permitindo o cálculo dos efeitos, suas interações e a distribuição gráfica normal entre eles (Bruns et al., 2001).

Foi construído um modelo que avalia os efeitos destes parâmetros e a interação deles com a concentração de formaldeído. Para este estudo as concentrações de formaldeído foram usadas como respostas do modelo.

Os calculo dos efeitos com 95% de confiança estão mostrados na Tabela 5.

Fatores	Efeitos Estimados; Var.:Formaldeído; R-sqr=.97072; Adj.:92681 3 fatores, 1 Bloco, 16 Casos; MS Residual=.0787816 DV: Formaldeído					
	<b>Efeitos</b>	<b>Erro Std.</b>	<b>t(6)</b>	<b>p</b>	<b>-95,% Limite de Confiança</b>	<b>+95,% Limite Confiança</b>
Intercepção média	1,40558	0,534299	2,63070	0,039023	0,09820	2,71296
<b>(1)Temperatura(L)</b>	<b>5,71442</b>	<b>2,109691</b>	<b>2,70865</b>	<b>0,035169</b>	<b>0,55219</b>	<b>10,87665</b>
Temperatura(Q)	0,11176	1,305084	0,08564	0,934542	-3,08166	3,30519
(2)Luminosidade(L)	-2,58486	2,584158	-1,00027	0,355796	-8,90807	3,73835
Luminosidade(Q)	-1,50722	2,059418	-0,73187	0,491835	-6,54643	3,53200
(3)% RH(L)	-1,69771	2,315775	-0,73310	0,491132	-7,36420	3,96879
% RH(Q)	0,81313	1,367007	0,59483	0,573691	-2,53181	4,15808
1L by 2L	4,82640	3,331702	1,44863	0,197609	-3,32598	12,97878
1L by 3L	3,81746	2,662351	1,43387	0,201601	-2,69708	10,33199
2L by 3L	-0,24169	3,348129	-0,07219	0,944800	-8,43426	7,95089

Tabela 5. Efeitos lineares, quadráticos e de interações de primeira ordem da temperatura, luminosidade e umidade na formação de formaldeído no Alto da Bandeira.

O modelo proposto para a concentração de formaldeído no Alto da Bandeira, pode ser expresso na seguinte equação:

$$[\text{Formaldeído}] = 1,41 + 5,71X_1 + 0,112X_1^2 - 2,58X_2 - 1,51X_2^2 - 1,69X_3 + 0,81X_3^2 + 4,83X_1X_2 + 3,82X_1X_3 - 0,24X_2X_3$$

Sendo  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  temperatura, luminosidade e umidade relativa, respectivamente.

Para determinar a significância dos fatores temperatura, luminosidade e umidade relativa no Alto da Bandeira foi construído um gráfico da distribuição normal dos efeitos destes fatores, o resultado está ilustrado na Figura 42.

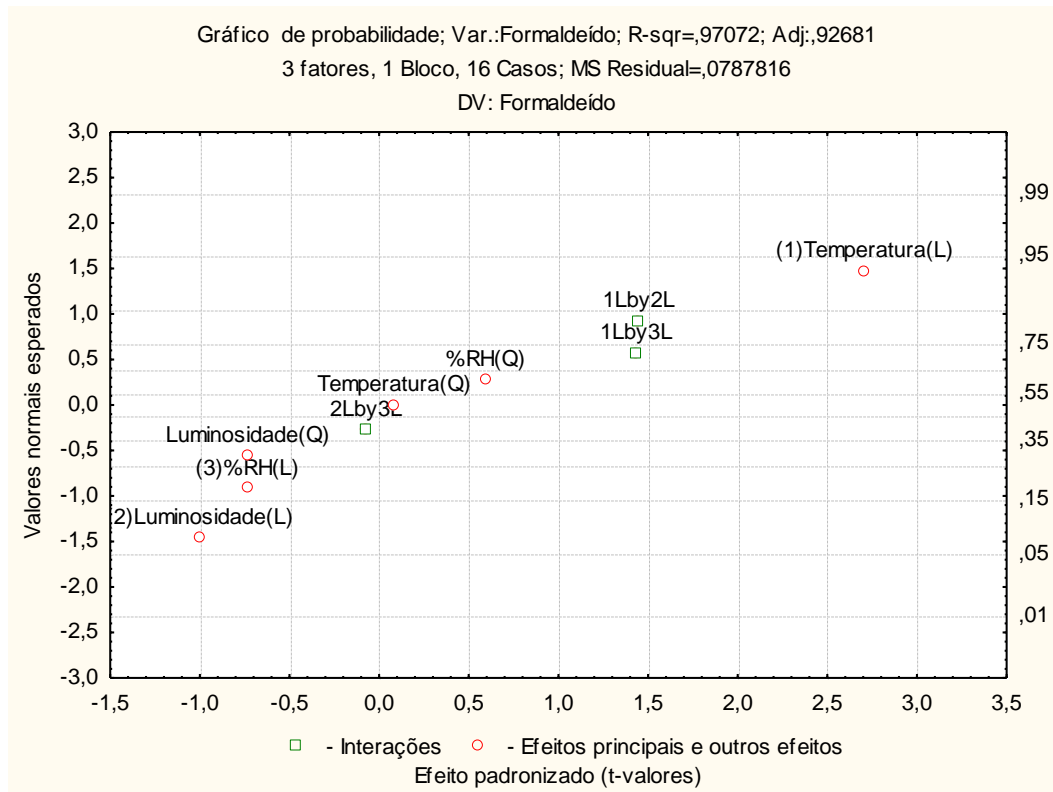


Figura 37. Distribuição normal dos efeitos da temperatura, luminosidade e umidade relativa na formação de formaldeído no Alto da Bandeira.

Na Figura 42 observa-se que o efeito linear da temperatura é o mais significativo na formação de formaldeído seguidos de interações lineares entre temperatura e luminosidade e temperatura e umidade.

Superfícies de respostas simulando variação de formaldeído no Alto da Bandeira em função da temperatura e luminosidade, variação de formaldeído em função da temperatura e umidade relativa são mostrados nas Figuras 43 e 44, ambas apresentando soma residual média de 0,065.

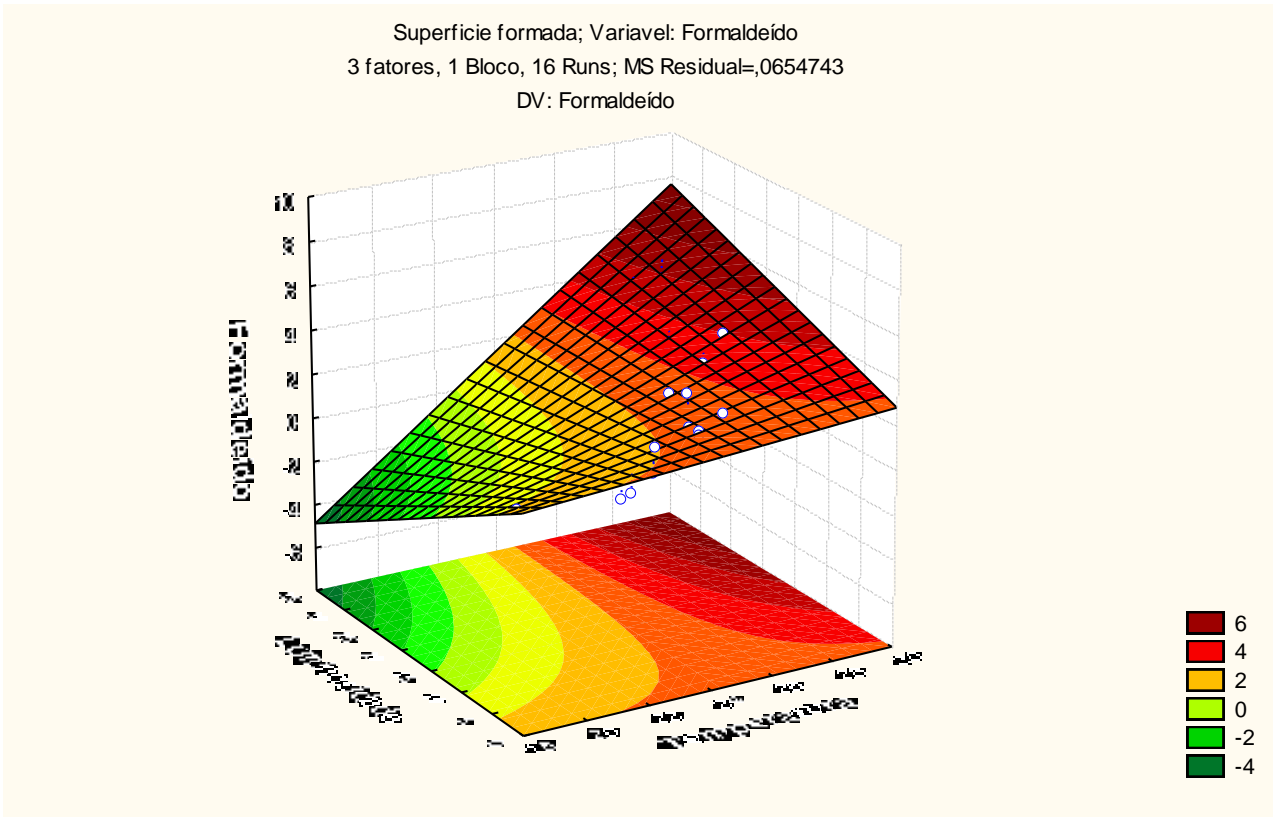


Figura 38. Superfície de variação da concentração de formaldeído no Alto da Bandeira em função da temperatura e luminosidade.

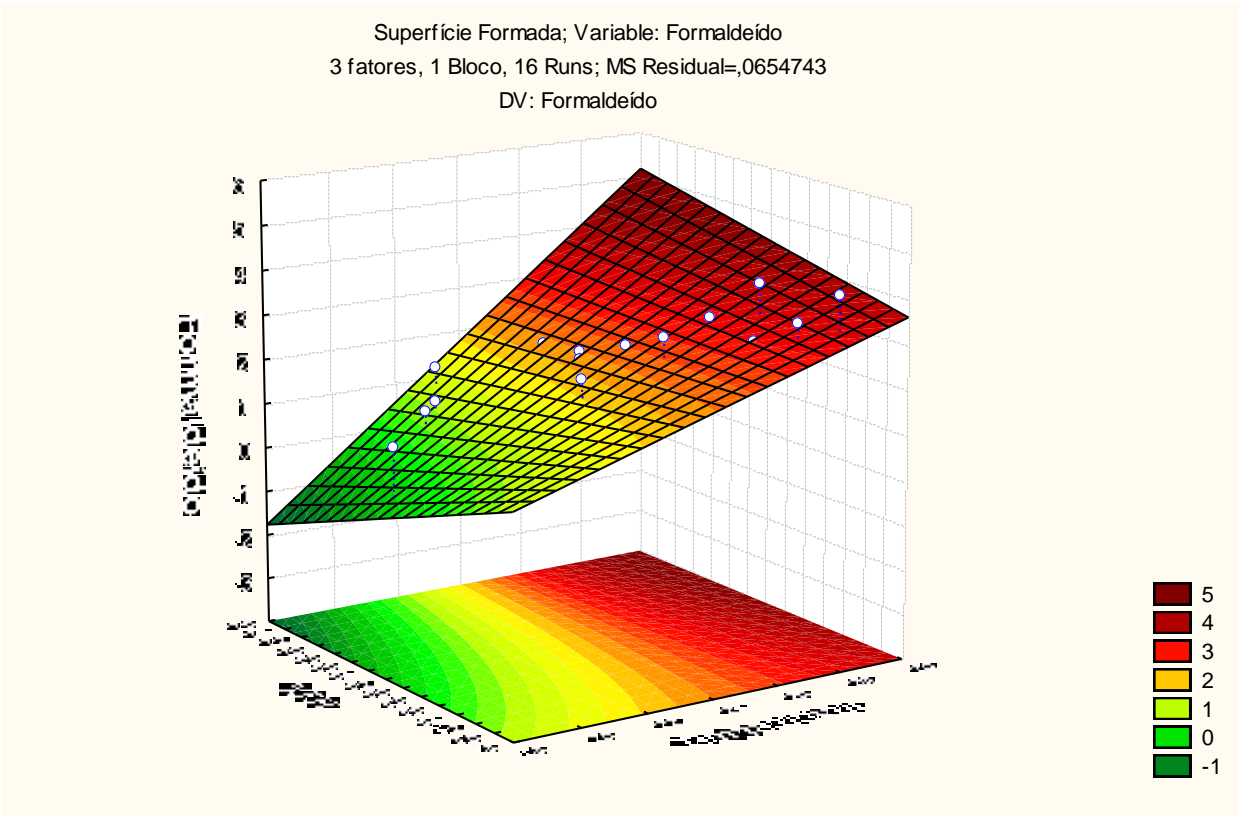


Figura 39. Superfície de variação da concentração de formaldeído no Alto da Bandeira em função da temperatura e umidade relativa.

Estas superfícies são de difícil análise em função da complexidade do sistema a qual elas se referem, mas pode se notar a interação entre os fatores dependendo do nível de formaldeído, sendo as interações temperatura-umidade e temperatura-luminosidade as mais importantes.

### **Comparação dos níveis de concentração de formaldeído e acetaldeído deste estudo com o de estudos em outras regiões.**

As concentrações ambientais de formaldeído e acetaldeído em diversas regiões remotas e urbanas do mundo estão mostradas na Tabela 6. Estes são os compostos carbonílicos mais estudados e de maior impacto na atmosfera.

Locais	Período	Formaldeído	Acetaldeído	Número de amostras	Referência
Áreas florestais e rurais					
Ontario - Canada	Jul. e Ago./1988	1,8	0,6		Shepson et al., 1991
Wank - Alemanha	Out. 1991	1,3	0,6		Slemr et al., 1996
Schauinsland "Floresta negra" - Alemanha	Nov./1992	0,4 – 2,3 (1,0)	0,1 – 1,8 (0,7)	22, 35	Slemr et al., 1996
Cacha-Pregos, Ilha de Itaparica, BA, Brasil	5-27/Fev./1989	0,2 – 2,5 (1,2)	0,4 – 2,3 (1,2)	20	de Andrade et al., 1998
Lagoa Verde, Mutuipe, BA, Brasil	14 – 17/Nov./ 91	0,16 – 4,65 (1,46)	0,49 – 5,90 (2,13)	17	de Andrade et al., 1998
Langmuir, Novo México	Jun-Ago./1997	2,3±2,4	1,0±0,7		Fierro et al., 1997
Floresta Amazônica - Brasil	Fev./1999	0,5 – 3,1	0,4 – 1,9		de Oliva et al., 2000
	Out. 1999	0,8 - 13	<0,4 – 6,3		de Oliva et al., 2000
Zona Rural na Dinamarca	Mai. - Jul. 1998	0,1 – 4,7 (1,2)	0,4 – 6,1 (1,9)	244	Christensen et al., 1999
Floresta na região central do novo México	Jun. - Ago. 1997	1,4±1,4	0,3±0,022		Fierro et al., 2004
Bavaria – floresta de coníferas na Alemanha	Jun. 2001, 2002	3,99	1,56	39	Müller et al., 2006
Lota, zona rural em Portugal	Jun./Jul.2001/2002	0,033–0,95(0,35)	0,03–1,69(0,29)	23	Evtugina et al., 2006
Sagalhos, zona rural em Portugal	Jun./Jul.2001/2002	0,11–1,26(0,47)	0,04–0,56(0,24)	22	Evtugina et al., 2006
Covelo, zona rural em Portugal	Jun./Jul.2001/2002	0,18–2,04(0,92)	0,19–0,73(0,39)	23	Evtugina et al., 2006
Huadu; Parque Florestal no Sul da China	verão 2004	14,61 – 0,20 (3,02)	7,17– 0,01 (1,85)	40, 38	Yingxin et al., 2007
Floresta da Tijuca – Rio de Janeiro	Jan.-Ago. 2008	0,307– 4,933(1,87)	0,15–2,09(0,91)	80	Este estudo *
Entrada da Floresta da Tijuca	Jan.-Ago. 2008	0,24 – 11,7(4,42)	0,31 – 5,61 (1,79)	40	Este estudo
Áreas Urbanas					
Cidade do México - Mexico	Mar.–Mai. 1995	35,455	15,89		Baez et al., 1995
Rio de Janeiro (Pres. Vargas), Brasil	Mai. -Nov./2000	8,8±3,3	5,8±2,6		Grosjean et al., 2002
Guangzhou - Alemanha	Jul. - Set./2003	11,15	4,63		Feng et al., 2004
Praça Saens Peña, Rio de Janeiro - Brasil	Jan.-Jun. 2008	2,58– 29,1(10,4)	1,13 – 8,42 (4,27)	40	Este estudo

\* valores considerando os dois locais de estudo no interior do parque.

Tabela 6. Concentrações atmosférica de formaldeído e acetaldeído em diversas regiões do mundo, em unidades de ppb.

A Tabela 6 mostra que os níveis de formaldeído e acetaldeído da Floresta da Tijuca assemelham se aos de regiões remotas, distantes de fontes emissoras, e regiões florestais, como a Floresta Amazônica na estação chuvosa (de Oliva et al., 2000).

Esta semelhança, e a diferença dos níveis de concentração de compostos carbonílicos entre a Praça Saens Peña e a Floresta da Tijuca indicam baixa influência das fontes antropogênicas na concentração destes compostos na floresta e sugerem que a principal fonte

de emissão e formação de compostos carbonílicos dentro da Floresta da Tijuca são advindos de emissão direta das plantas e os processos de oxidação fotoquímica dos compostos emitidos pela vegetação.

Comparando os resultados obtidos na Praça Saens Peña, entrada do parque e dos dois locais no interior do mesmo, especialmente as correlações com a temperatura e a radiação solar, é possível afirmar que a influência das emissões antropogênicas diminui nessa ordem: Praça > entrada do parque > área de lazer próximo a Capela Marylink > Alto da Bandeira o que é esperado em função das características dos quatro lugares, sendo o Alto da Bandeira o local mais afastado e com menos circulação de pessoas.

O baixo impacto da cidade na área da Floresta pode ser explicado pelas constantes de reação do radical  $\bullet\text{OH}$  com hidrocarbonetos e com os próprios compostos carbonílicos, correspondendo respectivamente ao principal processo de formação e depleção destes compostos na atmosfera; estas constantes restringe os compostos carbonílicos a um tempo de vida de algumas horas ([Committee on Aldehyde, 1981](#)) e o seus impactos dar-se sobretudo a nível local.

#### 4.3 BTEX

Benzeno, tolueno, etil benzeno e xilenos são compostos orgânicos voláteis menos reativos na atmosfera que os alquenos e compostos carbonílicos, e desta forma podem espalhar-se, carregados pelo vento e impactar regiões distantes das fontes de emissão. Em regiões urbanas a principal fonte de BTEX são os processos de combustão, especialmente de veículos leves (ciclo Otto) e pesados (ciclo Diesel), e a evaporação de componentes presentes nos combustíveis de automóveis.

Em função da maior estabilidade, destes compostos podem fornecer parâmetros do impacto de uma cidade em uma região vizinha ou em uma grande área verde no interior desta cidade. As petroquímicas são as fontes dominantes de emissão de benzeno e tolueno ([Lee et al., 2006](#)). Entretanto, alguns aromáticos como tolueno, podem ser emitido por muitas plantas em regiões florestais ([Heiden et al., 1999](#)).

Neste trabalho, quinze amostragens de BTEX foram realizadas em cada local estudado. Todas as amostras da Praça Saens Peña apresentaram concentrações quantificáveis. Porém, nas amostras coletadas na entrada do parque e área de lazer no interior do mesmo, apenas em oito amostras pode-se quantificar algum composto aromático. No Alto da Bandeira sete amostras do total de quinze puderam ser quantificadas para benzeno e apenas uma para



tolueno. As faixas de concentrações de BTEX encontrados nas áreas de estudos estão mostradas na Tabela 7.

	Benzeno	Tolueno	Etil benzeno	m, p-Xileno	o-Xileno
Saens Peña	3,84 - 7,64	3,33 - 9,72	2,07 - 3,11	3,67 - 4,57	<LD - 2,75
Estrada do Parque	<LD - 3,07	<LD - 3,61	<LD	<LD	<LD
Área de lazer no interior do Parque	<LD - 2,5	<LD - 2,32	<LD	<LD	<LD
Alto da Bandeira	<LD - 2,57	<LD - 1,79	<LD	<LD	<LD

\*LD – Limite de detecção.

Tabela 7. Faixa de concentração dos compostos de BTEX determinados nos quatro locais de estudo em  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

Os resultados médios para o estudo de BTEX estão mostrados na Figura 45. Nela nota-se a evidente diferença nas concentrações dos aromáticos nos quatro locais estudados. Os compostos m- e p-xileno não foram separados na coluna capilar, em função disto, foram quantificados juntos. Neste caso não foi realizado um tratamento estatístico semelhante ao realizado para os compostos carbonílicos (Figuras 17 a 19) porque o número de dados disponíveis dentro da Floresta não foi suficiente.

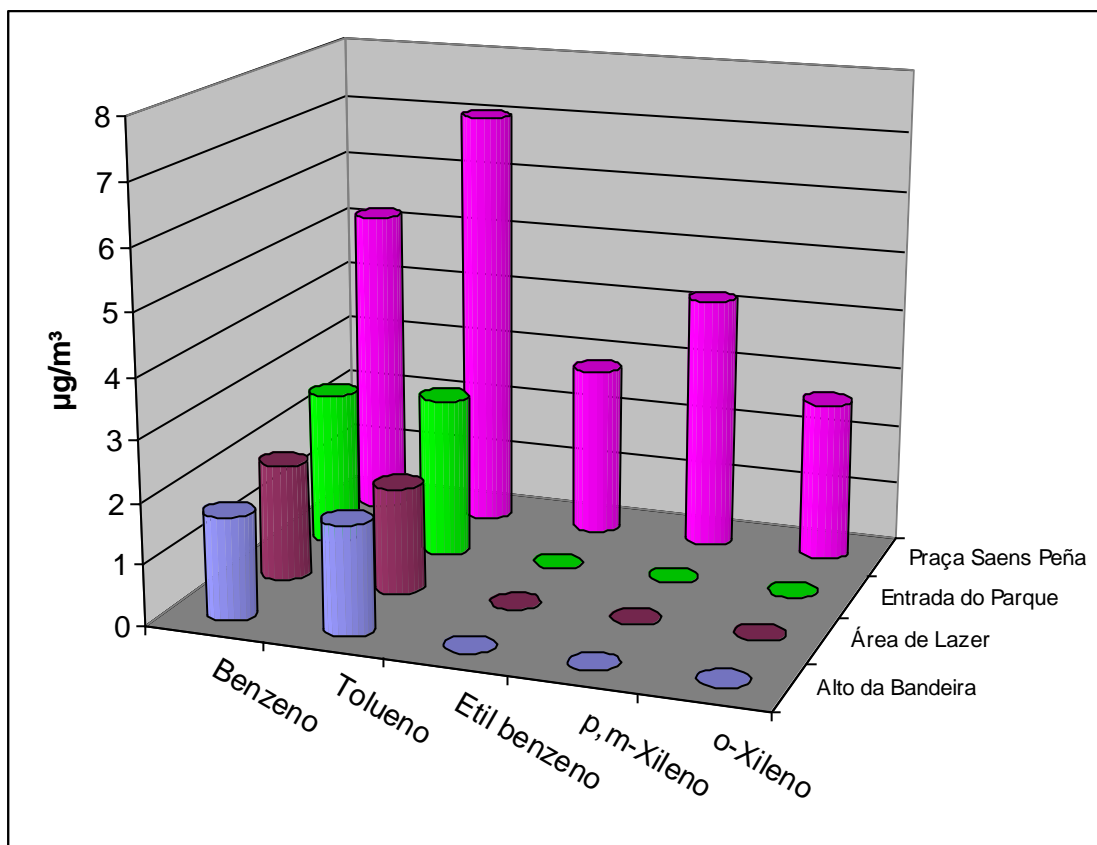


Figura 40. Concentrações médias de benzeno, tolueno, etil benzeno e xilenos para os locais de estudo. Unidades de  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

Neste estudo, nota-se o gradual aumento dos níveis médios de benzeno e tolueno ao deslocar-se do Alto da Bandeira para a Praça Saens Peña, retratando o impacto das emissões antropogênicas neste último. Atualmente, hidrocarbonetos aromáticos representam aproximadamente 30% de todos os hidrocarbonetos não metânicos no ar urbano (Becker, 1994). A maior fonte de hidrocarbonetos monocíclicos nesta área deve-se ao grande uso de automóveis.

Os compostos xilênicos e etil-benzeno foram detectados, com o tempo de amostragem empregado, apenas na Praça Saens Peña. Segundo (Yassaa, N. et al. 2006), estes compostos não possuem fontes biogênicas, dessa forma podem oferecer parâmetros de impacto de uma área urbe em uma zona de preservação.

#### 4.3.1 Razões entre compostos aromáticos e seu significado

Os compostos aromáticos, especialmente o benzeno, têm efeitos comprovados sobre a saúde humana. Seu principal mecanismo de reação na atmosfera é com radicais  $\cdot\text{OH}$ , contribuindo para a formação de ozônio troposférico. Devido às suas diferenças de reatividade, os processos de transporte, deposição e reação afetam de forma diferente suas concentrações atmosféricas e, desta forma suas relações de concentração, em particular com respeito ao benzeno, podem ser usadas para estimar as distâncias dos pontos de emissão.

Na Tabela 8 são apresentados os coeficientes de reação do radical  $\cdot\text{OH}$  em fase gasosa com os compostos aromáticos e o tempo de vida médio desses compostos na atmosfera (Atkinson, 1990). Esses valores foram calculados assumindo uma concentração de radicais  $\cdot\text{OH}$  aproximada de  $4 \times 10^{-3}$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$  (Simpson, 1995).

Composto	$k_{\text{OH}} (\times 10^{12}) (\text{cm}^3 \text{moléculas}^{-1} \text{s}^{-1})$	Meia vida na atmosfera (h)
Benzeno	1,23	56,5
Tolueno	5,96	11,7
Etil-benzeno	7,1	9,8
o-Xileno	13,0	5,1
p-Xileno	14,3	4,9
m-Xileno	23,6	2,9

Tabela 8. Coeficientes de velocidade para a reação dos BTEX com radical OH e tempos de vida na atmosfera, estimados conforme dados de Simpson (1995).

Em função das diferentes reatividades fotoquímicas é possível discriminar potenciais fontes de emissão em um local ou região. A maior reatividade dos xilenos e do etil-benzeno poderia explicar a não detecção destes compostos na Floresta da Tijuca.

Nos locais de grande emissão de compostos BTEX é habitual encontrar níveis de tolueno acima dos níveis de benzeno, no entanto, o fato de o benzeno ter uma menor reatividade fotoquímica faz com que a razão tolueno/benzeno diminua em locais distantes ou de baixo impacto de fontes de emissão antropogênicas. Na Tabela 9 são mostrados as razões tolueno/benzeno, calculadas em função dos valores médios para a Floresta da Tijuca, entrada do parque da Tijuca e Praça Saens Peña.

Locais	Razão tolueno/benzeno
Floresta da Tijuca	0,837
Entrada do Parque	1,04
Praça Saens Peña	1,36

Tabela 9. Razões de concentração tolueno/benzeno nos locais de amostragem. Relações calculadas em unidades de massa.

O baixo impacto de compostos BTEX na Floresta da Tijuca também é confirmado pela baixa razão tolueno/benzeno (Tabela 9), razões parecidas foram encontradas em estudos em regiões afastadas de centros urbanos ([Yassaa, N. et al., 2006](#); [Yu Y. et al., 2008](#)).

Esta conclusão está em acordo com o comentado previamente no caso dos compostos carbonílicos. Além disso, num trabalho anterior realizado por Azevedo et al. (1999) em alguns locais da cidade do Rio de Janeiro e na Cascada Taunay, no interior do Parque, próximo a um estacionamento e a um estabelecimento comercial, foram determinados os hidrocarbonetos associados ao material particulado e concluíram que a área da Floresta apresentava um impacto relativamente pequeno pela região urbana, mesmo estando no interior da cidade. Os autores atribuíram isto ao efeito de diluição da enorme área de floresta e à circulação de ventos na região.

Comparando os níveis de BTEX deste estudo com resultados de outras regiões urbanas e florestais é feita na Tabela 10, na qual percebe-se semelhanças entre os valores determinados neste trabalho e os da literatura.

Locais/ Compostos	benzeno	tolueno	m, p-xileno	o-xileno	etil-benzeno	Referência
Túnel em Roma	68	367	262	106	78	Yassaa et al., 2006
Viale di Liegi, localizado na cidade de Roma	35	156	104	42	33	Yassaa et al., 2006
Parque florestal a 15 km de Roma	2,7	11,8	6,7	2,4	1,9	Yassaa et al., 2006
Montelibretti localizado a 30 km de Roma	0,5	0,9	0,3	0,1	0,1	Yassaa et al., 2006
Parque florestal no sul da China	1,63	1,26	2,32	3,35		Yu Y. et al., 2007
Lota, zona rural em Portugal	0,98	1,95	1,25	1,23	0,49	Evtyugina et al., 2006
Sagalhos, Zona rural em Portugal	0,51	1,23	0,88	1,09	0,32	Evtyugina et al., 2006
Covelo, Zona rural em Portugal	0,62	1,19	0,39	2,08	0,39	Evtyugina et al., 2006
Praça Saen Peña	5,17	7,02	2,83	4,2	2,64	Este estudo
Entrada do Parque da Tijuca	2,56	2,67	N.D.	N.D.	N.D.	Este estudo
Área de lazer próximo da Capela Mayrink no interior do parque	1,92	1,76	N.D.	N.D.	N.D.	Este estudo
Alto da Bandeira	1,69	1,79	N.D.	N.D.	N.D.	Este estudo

Tabela 10. Concentração de BTEX em alguns locais urbanos e florestais do mundo. Os resultados médios obtidos neste trabalho são mostrados para comparação. Unidades de  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

## 5 Conclusão

Este trabalho mostrou que a Floresta da Tijuca, mesmo estando situada em um contexto geográfico urbano, apresenta níveis de compostos orgânicos voláteis parecidos com os níveis de regiões florestais remotas de clima tropical como a Floresta Amazônica. Níveis estes que são expressamente inferiores aos do local urbano estudado (Praça Saens Peña). Foi notado que, à medida que se afasta das áreas ermas e se aproxima da área urbana, há uma mudança da magnitude e, sobretudo do perfil de emissão dos compostos estudados.

Na floresta, notou-se uma grande influência de fatores físicos (temperatura, luminosidade e % de umidade relativa) nas concentrações de formaldeído, o composto carbonílico mais abundante em todos os locais de amostragem, sugerindo que neste local, este composto seja de origem biogênica.

A magnitude e o distinto perfil dos compostos carbonílicos na entrada do parque e, sobretudo, na Praça Saens Peña, denota a contribuição das emissões antropogenica em escala local.

Os níveis dos compostos monoaromáticos e a razão entre eles, ofereceram parâmetros de análise da dispersão dos poluentes advindos da área urbe. As baixas razões de tolueno/benzeno encontradas na Floresta da Tijuca indicam um ainda pequeno impacto da pluma de poluição naquele local.

Em virtude da extensão e da complexidade da área estudada, estudos mais aprofundados far-se-ão necessários para uma melhor descrição dos mecanismos de emissão de compostos orgânicos voláteis por uma floresta de Mata Atlântica.

## 6 Referências

- Adewuyi, Y. G.; Cho, S-Y.; Tsay, R-P.; Carmichael, G. R.; (1984). *Atmospheric Environmental*, 18, 2413.
- Agência Nacional do Petróleo. Disponível em: <http://www.anp.gov.br> . Acesso em março de 2008.
- Altshuller, A. P. (1993). Production of aldehydes as primary emissions and from secondary atmospheric reactions of alkanes and alkenes during the night and early morning hours. *Atmospheric Environment*, 27A, 21–32.
- Atkinson, R., 1990. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. *Atmospheric Environment* 24A, 1–41.
- Azevedo, D.A.; Moreira, L. S.; Siqueira, D. S. (1999). Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. *Atmospheric Environment* 33; 4987-5001.
- Becker, K.H., (1994). The atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons and its impact on photooxidant chemistry. In: Borell, P.M. et al. (Eds.), *Proceedings of EUROTRAC Symposium\_94*. SPB Academic Publishing B.V., The Hague, pp. 67–74.
- Betterton E. A.; (1992). In *Gaseous Pollutants, Characterization and Cycling*, Ed.; J. O. Nriagu, John Wiley & Sons Inc., New York, p 335.
- Brandão, A.M.P.M.; *Clima Urbano e Enchentes na Cidade do Rio de Janeiro. Impactos ambientais Urbanos no Brasil*. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1001, cap. 2, p. 47-48.
- Brickus, L. S. R.; Cardoso; J. N.; Aquino Neto, F. R.; (1998). *Environment Science Technol.* 32, 3485.
- Bruns R. E.; Scarminio I.S.; de Barros B.N. 2001. *Como fazer experimentos – Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Editora da Unicamp.
- Calvert, J.G., Atkinson, R., Kerr, J.A., Madronich, S., Moortgat, G.K., Wallington, T.J., Yarwood, G., 2000. *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkenes*. Oxford University Press, New York.
- Cantrell C. A.; Stockwell, W. R.; Anderson, L. G.; Busarow, K. L.; Perner, D.; Schmeltekopf, A.; Calvert, J. G.; (1985). Johnston, H. S.; *Journal Physical Chemistry*. 89a, 139.
- Carlier, P.; Hannachi, H.; Mouvier, G. (1986). *Atmospheric Environmental*, 20, 2079.
- Cerqueira, M.A., Pio, C.A., Gomes, P.A., Matos, J.S., Nunes, T.V.(2003). Volatile organic compounds in rural atmospheres of central Portugal. *The Science of the Total Environment* 313, 49–60.

Chemfinder. Disponível em: [www.chemfinder.com](http://www.chemfinder.com). Acesso em 2008.

- Christensen, C. S., Skov, H., & Lohse, C. (2000). Temporal variation of carbonyl compound concentrations at a semi-rural site in Denmark. *Atmospheric Environment*, 34, 287–296.
- Cojocariu, C., Kreuzwieser, J., Rennenberg, H., (2004). Correlation of short-chained carbonyls emitted from *Picea abies* with physiological and environmental parameters. *New Phytologist* 162 (3), 717–727.
- Colon, M.; Pleil, J.D.; Hartlage T. A.; et al. (2001). Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of São Paulo, Brazil, *Atmospheric Environment*, 35, 4017-4031.
- Committee on Aldehyde, National Research Council; *Formaldehyde and Other Aldehydes*, National Academy Press: Washington, DC, 1981, p. 340.
- Correa, S.M.; (2003). Qualidade do ar na cidade do Rio de Janeiro: Sinergia entre Simulação e Monitoramento. Tese de Doutorado. Instituto de Química da UFRJ.
- de Andrade, M.A.S.; Pinheiro, H.L.C.; Pereira, P.A.P.; de Andrade, J.B. (2002). Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de contaminação e efeitos toxicológicos. *Química Nova*, 25 (6B), 1117-1131.
- de Andrade, Marta Valéria Almeida Santana (2001). Estudos de oxidantes fotoquímicos no ar: compostos carbonílicos, ozônio e PAN. Tese de Doutorado Instituto de Química, UFBA.
- de Andrade, J. B.; Reis, J. O. N.; Rebouças, M. V.; Pinheiro, H. L.; de Andrade, M. V.; (1996). *Química Analítica*. 15, 144.
- de Andrade, J. B.; Pinheiro, H. L. C.; de Andrade, M. V.; J. (1995). *Braz. Chem. Soc.* 6, 287.
- de Andrade, J. B.; Pinheiro, H. L. C.; de Andrade, M. V.; (1993). *J. Environ. Anal. Chem.* 52, 49.
- de Oliva S.T., Botelho M. L., Perez H. R., Amaral C. M., Tavares T. M. (2000). Determinação da Concentração de Formaldeído e Acetaldeído na Floresta Amazônica. Disponível em: [www.s bq.org.br/ranteriores/23/resumos/0563/index.html](http://www.s bq.org.br/ranteriores/23/resumos/0563/index.html).
- Deiste, U.; Neeb, R.; Helas, G.; Warneck, P.; J. (1986). *Physical Chemistry*. 90A, 3213.
- Fabri, J.; Graeser, U., Simo, T.A.; (1996). Tolueno, *Ullmann's Encyclopedia of Industria Chemistry*, 27, 147.
- Feltham, E. J., Almond, J., Marston, G., Ly, V. P., & Wiltshire, K. S. (2000). Reactions of alkenes with ozone in the gas phase: A matrix-isolation study of secondary ozonides

- and carbonyl-containing reaction products. *Spectrochim Acta, Part A*, 56, 2605–2616.
- Fernandes, M.B., Brickus, L.S.R., Moreira, J.C., Cardoso, J.N., (2002). Atmospheric BTX and polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brasil. *Chemosphere*. 47, 417-425.
- Fernandes, M.B., Brickus, L.S.R., Moreira, J.C., Cardoso, J.N., (1999). Atmospheric carcinogens in Rio de Janeiro during the Summer of 1998/99 Benzo [a] pyrene and benzene. *Reviews on Environmental Health*, 14, 145-157.
- Fierro, I. V., Popp, C. J., & Martin, R. S. (2004). 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 Mexico. *Atmospheric Environment*, 38, 249–260.
- Folkis, H.O.; (1996). Benzene, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 3, 475.
- Gioda, A.; (2000). *Poluição atmosférica e de Interiores: Influência Mútua e Seus Reflexos na Saúde*. Tese de Doutorado, Instituto de Química da UFRJ..
- Goldschmith, B. M.; J. (1984). *Environment Science Health*. C2, 231.
- Graedel, T. E.; (1986). *Atmospheric Chemical Compounds: Sources, Occurrence and Biosay*, Ed.; Academic Press, Orlando, p 295.
- Grosjean, D., Grosjean, E., & Moreira, L. F. R. (2002). Speciated ambient carbonyl compounds in Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Science and Technology*, 36, 1389–1395.
- Grosjean, E.; Green, P.G.; Grosjean, D. (1999) Liquid chromatography analysis of carbonyl (2,4-dinitrophenyl)hydrazones with detection by diode array ultraviolet spectroscopy and by atmospheric pressure negative chemical ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*. 71, 1851-1861.
- Grosjean, E.; de Andrade, J.B.; Grosjean, D. (1996) *Environmental Science technology*, 30, 975.
- Grosjean, E.; Grosjean, D.; (1996) *Atmospheric Environmental*, 30, 4107.
- Grosjean, D. (1991) *Environment Science Technol.* 25, 710.
- Grosjean, D.; (1982) *Environ. Science Technol.* 16, 254.
- Gunz, W. D.; Hoffman, M. R.; (1990). *Atmospheric Environmental*, 24a, 1601.
- Harris D. C.; *Quantitative Chemical Analysis*, W. H. (1995). Freeman and Company: New York, 4th ed, p. 837.



- Hayward, S., Tani, A., Owen, S.M., Hewitt, C.N., (2004). Online analysis of volatile organic compound emissions from Sitka spruce (*Picea sitchensis*). *Tree Physiology* 24 (7), 721–728.
- Heiden, A. C., Kobel, K., Komenda, M., Koppmann, R., Shao, M., & Wildt, J. (1999). Toluene emissions from plants. *Geophysical Research Letters*, 26, 1283–1286.
- Ho, K.F.; Lee, S.C.; Louie, P.K. (2002). Seasonal variation of carbonyl compound concentrations in urban area of Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 36, 1259–1265.
- Ho, K.F.; Lee, S.C.; Chiu, D.M.Y. (2002). Characterization of selected volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds at a roadside monitoring station. *Atmospheric Environment*, 36, 57–65.
- Horowitz, A.; Calvert, J. G.; (1982a). *Int. Journal Chemistry Kinetics*. 86, 3094.
- Horowitz, A.; Calvert, J. G.; (1982b). *Int. J. Chem. Kinet.* 86, 3105.
- Horowitz A.; Calvert, J. G.; (1978). *Int. Journal Chemistry Kinetics*. 10, 713.
- Horowitz A.; Calvert, J. G.; (1978). *Int. Journal Chemistry Kinetics* .10, 805.
- Ilgen, E.; Levsen, K. Angerer, J.; et al. (2001). Aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment: Part II: univariate and multivariate analysis and case studies of indoor concentrations. *Atmospheric Environment*, 35, 1253–1264.
- Jang, M., & Kamens, R. M. (2001). Atmospheric secondary aerosol formation by heterogeneous reactions of aldehydes in the presence of a sulfuric acid aerosol. *Environmental Science and Technology*, 35, 4758–4766.
- Kesselmeier J., Kuhn U. Wolf A. Andrade M.O., Ciccioli P., Brancaleoni E., Frattoni M. Guenther A., Greenberg J., Vasconcellos P.de C., de Oliva T., Tavares T., Artaxo P. (2000). Atmosphere volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia. *Atmosphere Environment* 34, 4063–4072.
- Komeda, M.; Parusel, E.; Wedel, A.; et al. (2001). Measurements of biogenic VOC emissions: sampling, analysis and calibration, *Atmospheric Environment*, 35, 2069–2080.
- Lee, J. D., Lewis, A. C., Monks, P. S., Jacob, M., Hamilton, J. F., Hopkins, J. R., et al. (2006). Ozone photochemistry and elevated isoprene during the UK heatwave of August 2003. *Atmospheric Environment*, 40, 7598–7613.
- Lowe, D.C.; Schmidt, U.; (1983). *Res. Journal Geophys.*, 88, 10844.
- Lü, H. X., Wen, S., Feng, Y.L., Wang, X.M., Bi, X.H., Sheng, G.Y., et al. (2006). Indoor and outdoor carbonyl compounds and BTEX in the hospitals of Guangzhou, China. *Science of the Total Environment*, 368, 574–584.

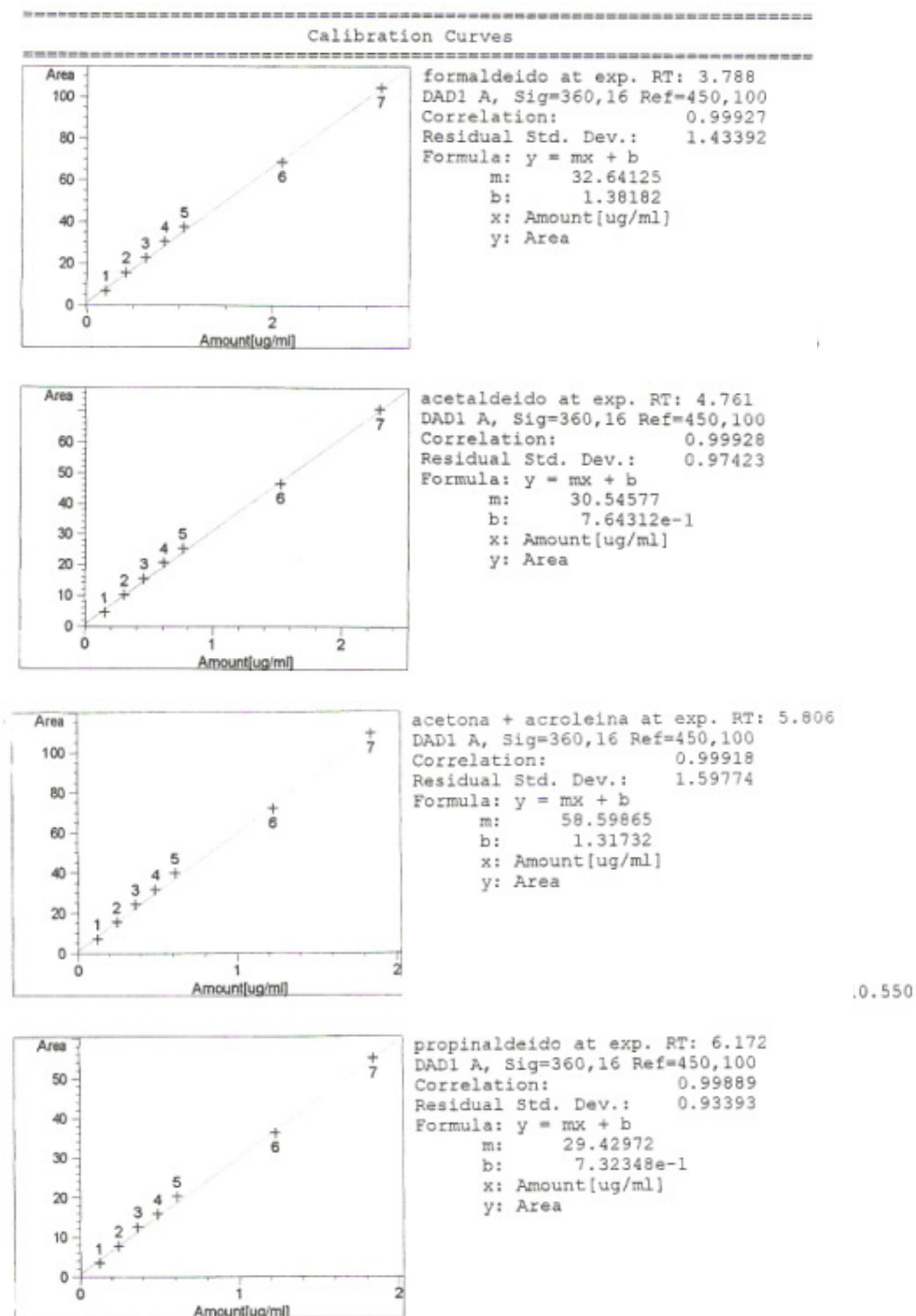
- Manahan, S.E., (2000). Environmental chemistry, 7 ed. New York, Press LLC..
- Martin S. Randal; Ignacio Villanueva-Fierro; Carl J. Popp.( 2004). Biogenic emissins and ambient concentrations of hydrocarbons, carbonyl compounds and organic acids from poderosa pine and cottonwood at rural and forested sites in Central New México. Atmospheric Environment. 38 (249-260).
- Mohamed, M. F., Kang, D., & Aneja, V. P. (2002). Volatile organic compounds in some urban locations in United States. Chemosphere, 47, 863–882.
- MS – Ministério da Saúde – Portaria N° 1469, de 29 de dezembro de 2000.
- Müller, K., Haferkorn, S., Grabmer, W., Wisthaler, A., Hansel, A., Kreuzwieser, J., et al. (2006). Biogenic carbonyl compounds within and above a coniferous forest in Germany. Atmospheric Environment, 40, S81–S91.
- Munger, J. W.; Jacob, D. J.; Hoffman, M. R.; J. (1984). Atmospheric Chemistry 1, 335.
- Nunes, T. V.; M.A. Cerqueira; C.A. Pio; P.A. Gomes; J.S. Matos; (2003), Volatile organic compounds in rural atmospheres of central Portugal. The Science of the Total Environment, 313 (49-60).
- Nunes, F.M.N.; Perera, P.A.P.; De Andrade, J.B. (2000) Química Nova, 23, 794.
- Oliveira, A.S.; Fernandes, M.B.; Moreira, J.C.; Fereira, L.F.V.; (2002). Ground State diffuse reflectance and laser-induced luminescence on the evaluation of total PAHs in urban air particulate matter from Rio de Janeiro city in Brazil. Journal of the Brazilian Chemistry Society. 13, 245-250.
- Olson T. M.; Hoffman, M. R.; (1989). Atmospheric Environmental, 23, 985.
- Perera, P.A. De P.; Andrade, B.J.; Andrade, M.V.A.S.; Pinheiro, H.L.C. (2002). Compostos Carbonílicos Atmosférico: Fontes, Reatividade, Níveis De Concentração e feitos toxicológicos. Química Nova, Vol. 25, N°. 6B, 1117-1131.
- Pimentel, A.S.; Arbilla, G.; (1997). Química Nova, 20, 252.
- Pitts, B. J. F.; Pitts Jr., J. N.; (1986). Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques, John Wiley & Sons: New York.
- Possanzini, M., Di Palo, V., & Cecinato, A. (2002). Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air. Atmospheric Environment, 36, 3195–3201.
- Quiteiro, S.L.; Arbilla, G.; Silva, C.R.S.; Escaleira, V., (2004). Metais in airborne particulate matter in the Industrial District of Santa Cruz, Rio de Janeiro (Brasil). Bulltin of Environmental Contamination and Toxicology, v. 72, 916-922.

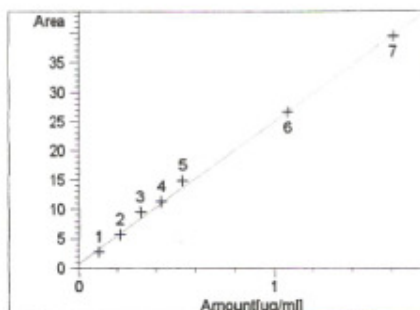
- Rottenberger S., Kuhn U., Wolf A., Schebeske G., Oliva S. T., Tavares T. M., Kesselmeier J. (2005). Formaldehyde and acetaldehyde exchange during leaf development of the Amazonian deciduous tree species *Hymenaea courbaril*. *Atmospheric Environment* 39, 2275–2279.
- Schneider, P.; Gebefugi, I.; Richter, K.; et al. (2001). Indoor and outdoor BTX levels in German cities, *The Science of the Total Environment*, 267, 41-51.
- Shepson, P. B.; Kleindienst, T. E.; Edney, E. O.; Nero, C. M.; Cupitt, L. T.; Caxton, L. D.; (1986). *Environmental Science Technology*. 20, 1008.
- Sherwood, R. J.; Ruppert, T.; Danbe, H.; Kossein, I.; Riedel, K.; Tricker, A. R.; Sherer, G.; Carter, F. W. G.; (1970). The measurement of occupational exposure to benzene vapour. *Anna. Occup. Hyg.* 13, 125-146.
- Silva, C. T. C.; Santos, W. A.; Oliveira, J. L. F. et al. (2002). Redefinição da bacia aérea III com o auxílio da tecnologia de Sistema de Informação Geográfica (SIGs) e a influência climática na concentração de partículas poluentes na área. In: Congresso Brasileiro de Meteorologia. Foz do Iguaçu. Anais Eletrônicos.
- Simpson, D., (1995). Hydrocarbon reactivity and ozone formation in Europe. *Journal Atmospheric Chemistry*. 20, 163–177.
- Tanner, R. L.; Migel, A. H.; De Andrade, J. B.; Gaffney, J. S.; Streit, G. E.; (1988). *Environmental Science Technol*, 22, 1026.
- TEM - Ministério do Emprego e do Trabalho <http://www.mte.gov.br> acesso em fevereiro de 2008.
- Terra Brasil; disponível em [www.terraBrasil.org.br](http://www.terraBrasil.org.br); acesso em março de 2008.
- Tsigaridis, K.; Kanakidou, M. (2002). Importance of volatile organic compounds photochemistry over a forested area in central Greece. *Atmospheric Environment* 36, 3137–3146.
- Tsuchiya, H.; Othani, S.; Yamada, K.; Akagiri, M.; Takagi, N.; Sato, M.; (1994). *Analyst*. 119, 1413.
- United Nations Environment Programme, International Labour Organisation and World Health Organization; *Formaldehyde*, Environmental Health Criteria 89, Geneva, p. 219, 1989.
- U.S.EPA. Compendium Method TO-14 Determination of volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters with Subsequent Analysis by Gas Chromatography, center for Environmental Research Information, Cincinnati, OH 45268.
- Veloso, M. C. C.; Da Silva, V. M.; Santos, G. V.; De Andrade, J. B.; J.; (2001). *Chromatographic Science*. 39, 173.

- Villanueva-Fierro I., Popp C.L., Martin R.S. (2003). 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 Mexico. *Atmospheric Environment*, 38, 249-260.
- Yassaa N., Brancaleoni E., Frattoni M., Ciccioli P. (2006). Isomeric analysis of BTEXs in the atmosphere using  $\beta$ -cyclodextrin capillary chromatography coupled with thermal desorption and mass spectrometry *Chemosphere*, 63, 502-508.
- Yu Y., Wen S., Lü H., Feng Y., Wang X., Sheng G. and Fu J. (2008). Characteristics of atmospheric carbonyls and VOCs in Forest Park in South China. *Environment Monitor Assess* 137:275–285.
- Yu Yingxin, Wen Sheng, Lü Huixiong, Feng Yanli, Wang Xinming, Sheng Guoying, Fu Jiamo; (2008). Characteristics of atmospheric carbonyls and VOCs in Forest Park in South China. *Environment Monit Assess* 137, 275 - 285.
- WHO – World Health Organization. Disponível em <http://www.who.int>.
- Wilson, V. L.; Foiles, P. G.; Chung, F. L.; Povey, A. C.; Frank, A. A.; Haris, C. C.; (1991). *Carcinogenesis*, 12, 1483.
- Wilson, R.H. (1944). Health hazards encountered in the manufacture of synthetic rubber. *J. Am. Med. Assoc.*, 124, 701-703.
- [www.chemfinder.com](http://www.chemfinder.com); acesso em 2008.

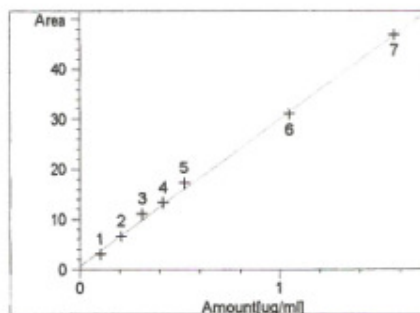
## Anexo

### Curvas de calibração para compostos carbonílicos.

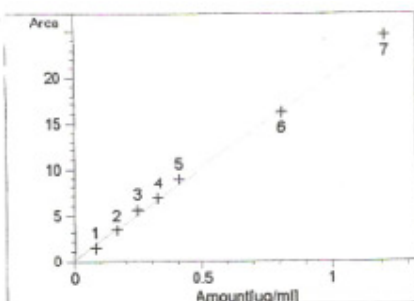




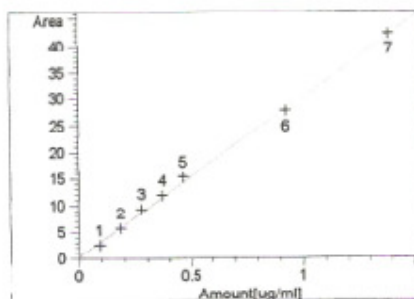
crotonaldeído at exp. RT: 6.838  
 DAD1 A, Sig=360,16 Ref=450,100  
 Correlation: 0.99864  
 Residual Std. Dev.: 0.74507  
 Formula:  $y = mx + b$   
 m: 24.27733  
 b: 7.40272e-1  
 x: Amount[ug/ml]  
 y: Area



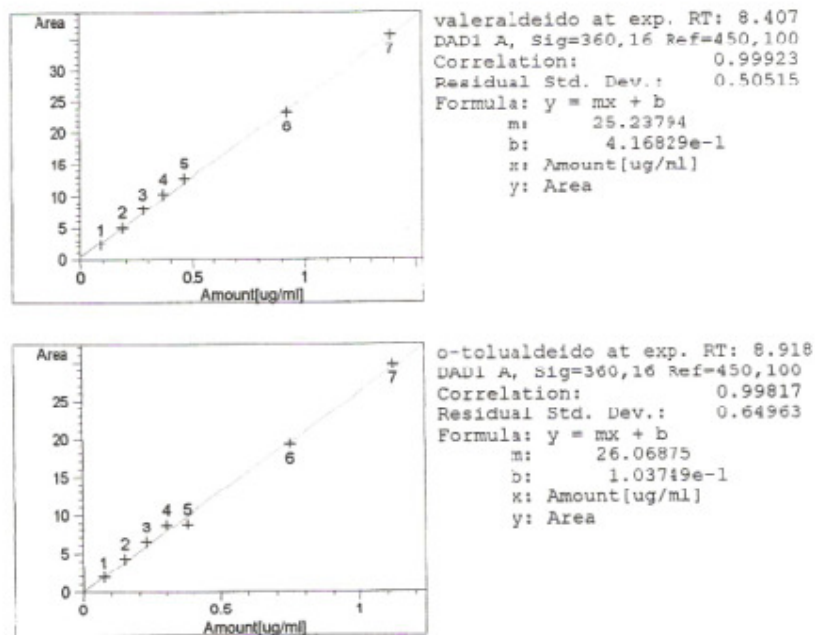
butiraldeído at exp. RT: 7.201  
 DAD1 A, Sig=360,16 Ref=450,100  
 Correlation: 0.99888  
 Residual Std. Dev.: 0.80276  
 Formula:  $y = mx + b$   
 m: 29.39526  
 b: 6.91399e-1  
 x: Amount[ug/ml]  
 y: Area



benzaldeído at exp. RT: 7.751  
 DAD1 A, Sig=360,16 Ref=450,100  
 Correlation: 0.99906  
 Residual Std. Dev.: 0.38652  
 Formula:  $y = mx + b$   
 m: 20.06589  
 b: 2.04919e-1  
 x: Amount[ug/ml]  
 y: Area

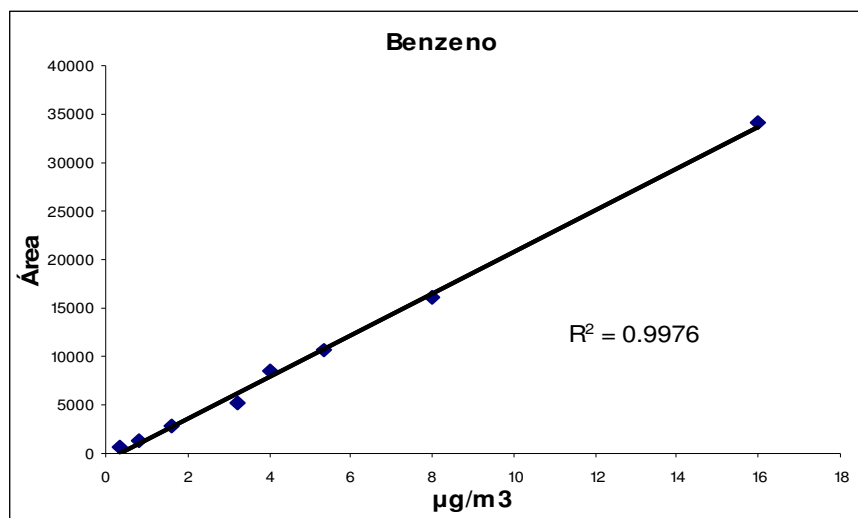


isovaleraldeído at exp. RT: 8.157  
 DAD1 A, Sig=360,16 Ref=450,100  
 Correlation: 0.99916  
 Residual Std. Dev.: 0.62591  
 Formula:  $y = mx + b$   
 m: 30.02851  
 b: 3.71366e-1  
 x: Amount[ug/ml]  
 y: Area

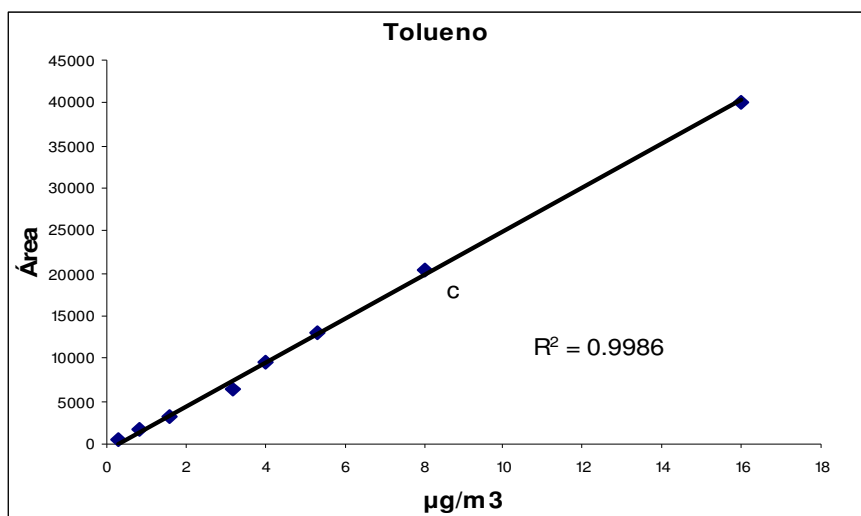


Curvas de calibração para os doze compostos carbonílicos analisados.

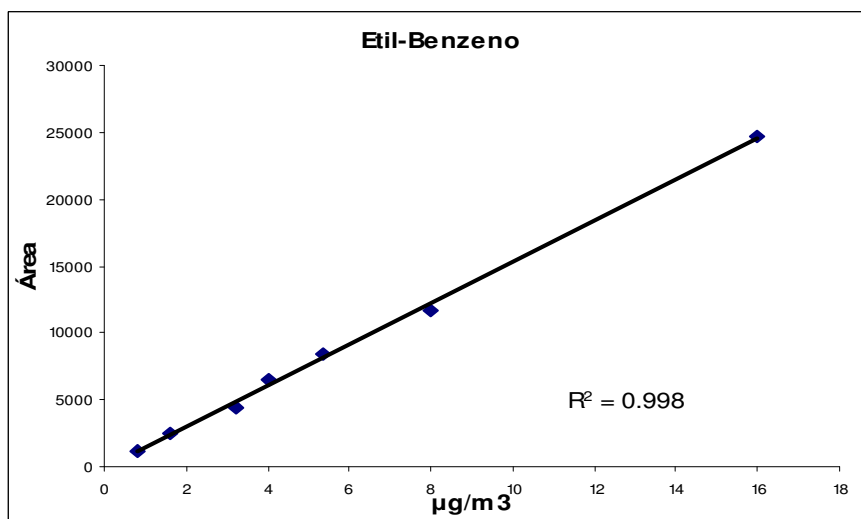
### Curva de calibração para BTEX



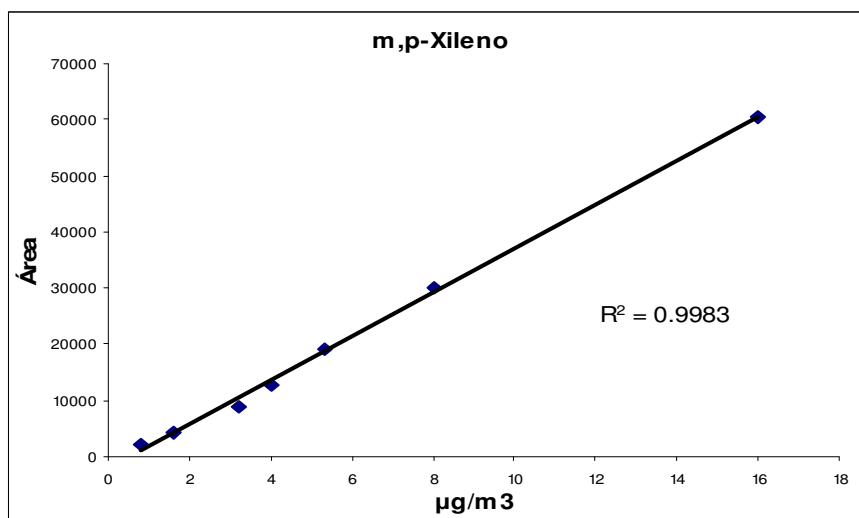
Curva de calibração para o benzeno.



Curva de calibração para o tolueno.

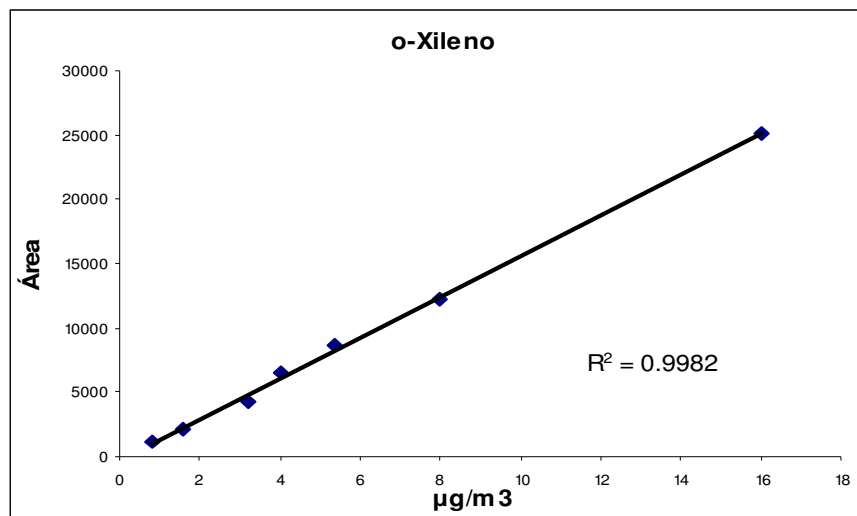


Curva de calibração para etil benzeno.



Curva de calibração para o m, p-xileno.





Curva de calibração para o o-xileno.

### Decretos de Constituição do Parque Nacional da Tijuca

Cria o Parque Nacional do Rio de Janeiro, no Estado da Guanabara.

O Presidente da República, usando da atribuição que lhe confere o artigo 87 liem 1, da Constituição Federal e, Considerando que o art. 175 da Constituição coloca sob proteção e cuidados especiais do Poder Público as obras, monumentos de valor

histórico, bem como os monumentos naturais, as paisagens e os locais de particular beleza.

Considerando que as florestas existentes na área urbana da cidade do Rio de Janeiro, Estado da Guanabara, são dignas de proteção e cuidados especiais por parte dos Poderes Públicos, não só pelas belezas naturais e paisagísticas que oferecem, como por serem elas protetoras do mananciais existentes na região.

Considerando que essas florestas estão relacionadas entre os bens do Domínio da União, por força do que dispõe o Decreto-Lei n.º 3.889 de 5 de dezembro de 1941;

Considerando o que dispõem os artigos 5º, alínea e, 9º e seus parágrafos, 10 e 56 do Código Florestal, aprovado pelo Decreto n.º 23.794 de 23 de janeiro de 1934; decreta.:

Art. 1º - Fica criado no Estado da Guanabara o Parque Nacional do Rio de Janeiro (P.N.R.J.), subordinado ao Serviço Florestal do Ministério da Agricultura.

Art. 2º - O P.N.R.J. será constituído pelas áreas das florestas do domínio público da União, denominadas Tijuca, Paineiras, Corcovado, Gávea Pequena, Trapicheiro, Andaraí, Três Rios e Covanca, atualmente sob a jurisdição do Ministério da Agricultura por força do disposto no Decreto-Lei 3.889, de 5 de dezembro de 1941.

O nome do Parque Nacional do Rio de Janeiro foi alterado para Parque Nacional da Tijuca pelo Decreto n.º 60.183, de 8 de fevereiro de 1967.

Art. 3º - As terras, flora, fauna e belezas naturais integrantes da área do "Parque", ficam sujeitas ao regime especial estabelecido pelo Código Florestal baixado com o Decreto número 23.793, do 23 de janeiro de 1934.

Art. 4º - Fica o Ministério da Agricultura autorizado a entrar em entendimento com o Governo do Estado da Guanabara e com os eventuais proprietários de áreas e benfeitorias situadas no perímetro do Parque, para o fim especial de promover doações e efetivar desapropriações, podendo ainda adotar outras medidas que ao fizerem necessárias para a sua instalação definitiva.

Art. 5º - A administração do Parque Nacional do Rio de Janeiro e as atividades a ele afetas serão exercidas por servidores do Ministério da Agricultura, especialmente designados para esse fim.

Art. 6º - O Ministério da Agricultura baixará, no prazo de sessenta (60) dias, um Regimento para o Parque e as instruções que se fizerem necessárias para a sua organização e funcionamento.

Art. 7º - O presente decreto entrará em vigor na data de sua publicação, revogadas as disposições em contrário.

Brasília, em 6 de julho de 1961; 140.º da Independência e 73.º da República.

JÂNIO QUADROS

Romero Costa

DECRETO N. 60.183 - DE 08 DE FEVEREIRO DE 1967

O PRESIDENTE DA REPÚBLICA , usando da atribuição que lhe confere o artigo 87, item I, da Constituição Federal,

DECRETA:

Art 1º Fica alterada para Parque Nacional da Tijuca (PNT), a denominação do Parque Nacional do Rio de Janeiro, criado pelo Decreto nº 50.923, de 6 de julho de 1961 e subordinado ao Departamento de Recursos Naturais Renováveis do Ministério da Agricultura.

Art 2º A área patrimonial do Parque Nacional da Tijuca, referida no art. 6º do presente decreto será inalienável e poderá ser acrescida de outras áreas adquiridas por doação ou desapropriação.

Art 3º Fica o Ministério da Agricultura autorizado, por seus órgão competentes, a entrar em entendimentos com as autoridades federais e estaduais e com os particulares, objetivando aquisição das áreas e benfeitorias necessárias à instalação e consolidação do Parque Nacional, podendo adotar as medidas que se tornarem necessárias para sua implantação definitiva.

Art 4º A organização, direção e funcionamento do Parque Nacional da Tijuca, e as atividades a ele afetas, serão disciplinadas em Regimento próprio a ser expedido no prazo não superior a trinta (30) dias, a contar da publicação dêste Decreto.

Art 5º Para todos os efeitos, o mapa base de referência para a situação do Parque Nacional é o formado pelas folhas de Escala 1:5.000, executado em 1961 para o Departamento de Urbanismo (3UR-SGVO) do Estado da Guanabara, por Serviços Aerofotogramétricos Cruzeiro do Sul S.A.

Art 6º O Parque Nacional da Tijuca, originalmente com cerca de 3.200 hectares (32 km<sup>2</sup> ), compreende tôdas as áreas situadas em cotas superiores aos seus limites, que são:

a) no conjunto Corcovado - Sumaré - Gávea Pequena, pelas suas certentes meridionais:

Começa na encosta oriental do Morro de Dona Marta (PONTO 1) na cota dos duzentos metros de altitude e segue pela mesma cota pela encosta meridional do Morro de Dona Marta (PONTO 2), da chácara da Bica (PONTO 3), da Chácara da Lage (PONTO 4), da Chácara do Cabeça (PONTO 5), da Pedra do Cão (PONTO 6) e daí sempre pela mesma cota dos duzentos metros, até cruzar as águas do riacho que alimenta as Caixas de reunião 3 e 4, a montante da Represa dos Macacos (PONTO 7);

Desce pela sua margem direita até encontrar direção geográfica Norte-Sul que passa pela face oriental da Pedra do Camaleão (PONTO 8) desce pela mesma para o sul, cruza a Estrada Dona Castorina e vai até cota dos cem metros (PONTO 9);

Continua pela mesma cota em direção ao Rio dos Macacos, cruza-o e continua até o limite do Horto Florestal da Gávea (PONTO 10);

Acompanha este até divisas de água entre os Rios Macacos e Rainha na cota dos cento e sessenta metros (PONTO 11), subindo pelo espigão da Vista Chinesa até cota de quatrocentos metros (PONTO 12);

Segue pela cota dos quatrocentos metros pela vertente esquerda do Rio Rainha, cruza-o (PONTO 13), continua pela mesma cota pela vertente direita até limite do Parque da Cidade (Gávea) (PONTO 14) e, sempre pela mesma cota contorna as elevações, passa por paredão rochoso (PONTO 15);

Daí vai até o Norte do Viaduto das Canôas (PONTO 16), contornando o morro do Côcrane pela cota dos quatrocentos metros até o encontro da direção Norte-Sul (PONTO 17) que passa pelo km 2,5 da Estrada Vista Chinesa (a partir do Largo do Lampião Grande);

Segue por tal linha para Norte, cruza a Estrada no ponto citado (PONTO 18) e segue margeando o paredão rochoso no contato com a floresta (PONTO 19) e daí até os limites com a Reserva Florestal do Estado (PONTO 20) acompanhando o seu limite oriental até o espigão do divisor dos riachos do Alto da Boa Vista com os da Gávea Pequena (PONTO 21);

Daí, desce a cota dos quinhentos e sessenta metros até cruzar as águas do riacho que verte para a esquina da Rua Amado Nervo com a Estrada do Redentor (PONTO 22);

Desce pela margem direita deste riacho até encontrar a cota dos quatrocentos metros (ponto 23), seguindo-a até cruzar a Estrada do Redentor no local chamado Sapucaia (PONTO 24).

b) No conjunto Sumaré - Corcovado, pelas sua vertentes setentrionais:

Da Estrada do Redentor (PONTO 24), desce em direção norte até encontrar a Avenida Edson Passos (PONTO 25);

Segue pelo seu lado direito (de quem vai para a Usina da Tijuca), margeando-a sempre até a Caixa Velha da Tijuca (PONTO 26);

Prossegue, englobando-a, até cota dos duzentos e quarenta metros em direção oriental, até o paredão rochoso fronteiro a Rua Muçu (PONTO 27); continua pelo sopé no contato da floresta com os rochedos até encontrar a cota dos quatrocentos e sessenta metros (PONTO 28) na vertente esquerda do rio que vai acompanhar a Rua Agostinho;

Cruza tal rio, passa por sopé de parede rochosa (PONTO 29) e sempre pela cota dos quatrocentos e sessenta metros contorna espigão até pedrão (PONTO 30) no vale do riacho que vai acompanhar a Rua Castelo novo e, continua até encontrar o espigão divisor de águas entre o referido riacho e o rio Trapicheiro (PONTO 31);

Desce pelo divisor até encontrar com a cota dos trezentos e vinte metros (PONTO 38);

Do ponto citado, sempre pela cota dos trezentos e vinte metros até encontrar (PONTO 39) com as águas do riacho que alimenta a piscina do Lagoinha Country Clube;

Desce pela margem direita do curso d' água referido e pelo escoamento de água da citada piscina até a Rua Almirante Alexandrino (PONTO 40); e daí segue em direção ao Silvestre, pela sua margem direita (de quem sobe); cruza o início da Estrada da Paineiras (PONTO 41); continua pela margem direita da Rua Almirante Alexandrino até cruzamento com a linha férrea (PONTO 42); atravessa-a e desce pela sua projeção horizontal do lado direito do viaduto até encontrar a Ladeira do Ascurra com a cota dos duzentos metros (PONTO 43);

Pela cota citada segue em direção ao Morro de Dona Marta, contorna-o pela face setentrional e volve para a face oriental até encontrar o PONTO 1 já descrito.

c) No conjunto Pedra Bonita - Pedra da Gávea, pelas suas vertentes orientais:

Tem início na Estrada das Canoas, no local onde a cota dos trezentos e sessenta metros a atravessa (PONTO 1) e segue para o Sul pela mesma cota até paredão rochoso da Pedra na Gávea fronteiro à Pedra Bonita (PONTO 3);

Daí acompanha o paredão rochoso da Pedra da Gávea pela linha sinuosa que dista cinquenta metros do sopé rochoso, contornando-o em sua face oriental e sul, voltendo até encontrar a costa dos trezentos metros na face oriental (PONTO 4);

Continua pela cota citada, pelas vertentes que voltam para a Barra da Tijuca e Lagoa da Tijuca, passando por sopés rochosos (PONTOS 5 e 6) até encontrar paredão rochoso da Pedra Bonita (PONTO 7); acompanha tal paredão pelo seu sopé para ocidente até encontrar cota dos duzentos e oitenta metros (PONTO 8 );

Segue para o norte pela cota citada, passa por rochedo (PONTO 9) e continua até encontro da citada cota com o paredão rochoso que olha para as Furnas (PONTO 10); contorna-o pelo Norte até encontrar a cota dos quinhentos metros de altitudes (PONTO 11);

Pela cota dos quinhentos metros, vai circundando pelo Norte o maciço da Pedra Bonita até encontrar (PONTO 12), o paredão rochoso dos Dois Picas (de 575,5m e 610,5m); circundado pelo Norte a linha reta que liga o ponto culminante de 610,5m ao ponto mais alto com 369,0m da Estradas das Canoas;

Desce por esta linha até margem direita (PONTO 14) da Estrada das Canoas, e segue pela mesma direção a São Conrado até encontrar o PONTO 1, da cota dos trezentos e sessenta metros, já descrito.

d) No maciço da Tijuca, pelas suas vertentes ocidentais:

começa no Portão da Floresta da Tijuca na Praça Afonso Viseu (PONTO 1) e sobe pelo espigão, que vai até o ponto culminante de 517,3m até encontro com a cota dos quatrocentos e sessenta metros (PONTO 2);

Daí segue pela mesma cota em direção oeste até encontrar (PONTO 3) a linha geográfica de direção norte-sul (S); que passa pelo ponto culminante de 538,5m;

Desce por tal linha até encontrar a Estrada do Açude (PONTO 4) e, pela sua margem direita (de quem vem do Alto da Boa Vista) segue margeando-a, passa pelo Açude (PONTO 5) e segue até cruzar com as águas do riacho, a cento e cinquenta metros de portão do Açude (PONTO 6);

Daí sobe pela margem esquerda do citado riacho até encontrar com a cota dos seiscentos e sessenta metros (PONTO 7) e vem seguindo-a para o sul (S); em demanda do morro da Taquara, até encontrar pé de sopé rochoso (antiga pedreira) no PONTO 8; e segue-o para oeste até encontrar (PONTO 9) a cota dos seiscentos metros;

Continua pela mesma cota, passa por pedras (PONTOS 10, 11 e 12), contornando o Morro da Taquara e contínua para o Norte, cruzando os rios que descem do Pico do

Papagaio para Jacarepaguá (PONTOS 13, 14 e 15); seguindo sempre pela cota dos seiscentos metros até encontrar (PONTO 16) o espigão divisor de águas entre os rios que vertem para Quitite, São Francisco e os que formam os três Rios (para a Reprêsa dos Ciganos);

Daí, vai descendo pelo divisor em direção à Estrada Grajaú - Jacarepaguá, passando pelos pontos de 553,0m (PONTO 17), de 506,5m (PONTO 18) de 494,5m (PONTO 19), de 489,0m (PONTO 20);

Daí continua pelo divisor de águas da bacia esquerda da Reprêsa dos Ciganos até cruzar (PONTO 21), as águas do Rio Sagrado; prossegue em direção geográfica Norte até margem da antiga Estrada dos Três Rios (PONTO 22);

Segue pela sua margem direita (de quem sobe) em direção leste, até encontro com a Estrada Grajaú - Jacarepaguá (PONTO 23);

Prossegue margeando o lado direito da Estrada Grajaú - Jacarepaguá (para quem vai para o Grajaú) até ponto mais elevado no divisor de águas Jacarepaguá - Engenho Nôvo - (PONTO 24);

e) No maciço da Tijuca, pelas suas vertentes orientais:

Do Ponto citado, sobe para os sul pelo mesmo divisor de águas, passa pelo ponto de 489,5m (PONTO 25), continua pelo divisor para sudeste pela Serra do Matheus passando por 677,0m, e 672,5m (PONTOS 26 e 27) até Morro do Elefante (723,5m), no encontro com divisor de águas Andaraí, Grajaú com Engenho Nôvo (PONTO 28);

Daí desce pelo divisor na direção aproximada Nordeste, passa pelo ponto de 664,5m (PONTO 30), de 653,0m (PONTO 31), de 659,5m (PONTO 32) pelo divisor da Bacia dos Riachos que alimenta as Caixas na Rua Borda do Mato, até ponto de 350,0m de altitude na face oeste do Pico do Perdido (Grajaú) - (PONTO 33);

Desce pelo sopé rochoso do citado Pico, circundando-o em suas faces ocidental, norte e oriental, até encontro (PONTO 34) com a cota dos duzentos metros em sua face sul;

Prossegue pela cota citada para o sul cruzando os riachos até encontrar (PONTO 35) com suas águas do riacho que desse da Excelsior, sem cruzá-lo e sobe pela sua margem esquerda até cota de quatrocentos e sessenta metros (PONTO 36);

Pela mesma cota, contorna a elevação de 535,0m e continua para o sudoeste até encontrar (PONTO 37), sopé do paredão rochoso da face oriental da Pedra do Conde; prossegue para o sul pelo sopé até encontrar a cota dos quatrocentos e sessenta metros (PONTO 38);

Prossegue por tal cota em direção ao Alto da Boa Vista até encontrar (PONTO 39) a linha reta que liga o ponto culminante de 563,9m com o Portão da Floresta da Tijuca; segue descendo tal linha até o Portão na Praça Afonso Viseu (PONTO 1, já citado).

Art 7º o presente decreto entrará em vigor na data de sua publicação, revogadas as disposições em contrário.

Brasília, 8 de fevereiro de 1967; 146º da Independência e 79º da República.

H. CASTELLO BRANCO



# 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](#)