



DIRETORIA DE ENGENHARIA E QUALIDADE AMBIENTAL

DEPARTAMENTO DE QUALIDADE AMBIENTAL

DIVISÃO DE QUALIDADE DO AR

SETOR DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE DO AR

**CONCENTRAÇÕES DE FORMALDEÍDO E
ACETALDEÍDO NA ATMOSFERA**

ESTAÇÃO PINHEIROS

SÃO PAULO - SP

(2012 – 2013)

Fevereiro/2015



COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentrações de Formaldeído, Acetaldeído e CO.	10
Tabela 2: Concentrações médias, máximas e mínimas de Formaldeído, Acetaldeído e CO nos Túneis Nove de Julho, Jânio Quadros e Rodoanel.	11
Tabela 3: Contagem de veículos nos túneis	11
Tabela 4: Estimativa de consumo de combustíveis no segmento rodoviário no Estado de São Paulo.	12
Tabela 5: Fatores médios de emissão de veículos leves novos.	13
Tabela 6: Razões Formaldeído/Acetaldeído, Formaldeído/CO e Acetaldeído/CO, nos Túneis Nove de Julho, Jânio Quadros e Rodoanel	13
Tabela 7: Fatores de conversão das concentrações em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para ppb (V/V)	14
Tabela 8: Concentrações de formaldeído, acetaldeído e monóxido de carbono das amostras coletadas nas campanhas realizadas em Pinheiros, em 2012 e 2013, de fevereiro a dezembro.	16
Tabela 9: Concentrações de formaldeído e acetaldeído medidas em diferentes cidades da América do Norte e em São Paulo.	17
Tabela 10: Concentrações de referência para Formaldeído e Acetaldeído na atmosfera	18
Tabela 11: Razão Formaldeído/CO e Acetaldeído/CO (ppb/ppm) nas amostras coletadas nos túneis e na Estação Pinheiros	21
Tabela 12: Médias trimestrais de CO, Formaldeído e Acetaldeído, em 2012 e 2013, na Estação Pinheiros.	22



LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Evolução do consumo de combustíveis no segmento rodoviário No Estado De São Paulo 12

Gráfico 2: Perfil de concentração de Aldeídos, em ppb, e de CO, em ppm, na estação Pinheiros, em 2012 e 2013. 18

Gráfico 3: Retas de regressão obtidas a partir dos dados de monitoramento de CO e Aldeídos, em 2012 e 2013. 20

Gráfico 4: Médias trimestrais de Formaldeído, Acetaldeído e CO na estação Pinheiros, em 2012 e 2013. 22

Gráfico 5: Concentrações médias trimestrais de Formaldeído, Acetaldeído e CO, em função das porcentagens de calmaria no período de monitoramento, em 2012 e 2013. 23



SUMARIO

1. INTRODUÇÃO	5
2. OBJETIVO	5
3. PARTE EXPERIMENTAL	6
3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS	6
3.2 COLETA	6
3.3 ANÁLISE	6
3.4 PERÍODOS E LOCAIS DE AMOSTRAGEM	7
3.4.1 Amostragem de Fontes	7
3.4.2 Amostragem Ambiental	8
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	9
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES	9
4.2 AMOSTRAS AMBIENTAIS	14
4.2.1 Níveis de referência	14
4.2.2 Resultados do monitoramento	15
4.2.3 Comparação com os níveis de referência e concentrações medidas em outros locais	16
4.2.4 Perfis de concentração	18
4.2.4 Diagramas de dispersão	19
4.2.5 Variação sazonal	21
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	24
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	25
7. EQUIPE DE TRABALHO	26
8. ANEXOS	27

1. INTRODUÇÃO

A poluição do ar é um tema que tem sido extensivamente pesquisado nas últimas décadas e hoje se caracteriza como um fator de grande importância na busca de um desenvolvimento sustentável e da preservação do meio ambiente.

No Brasil, o etanol foi introduzido no início da década de 1980, como uma alternativa comercial para a energia gerada pelos combustíveis fósseis, com uso crescente a partir de 2000, principalmente depois da introdução de veículos flex, em 2003, que podem usar diferentes proporções de etanol anidro misturado à gasolina, desde a mistura com 20% de etanol, conhecida como gasool, até etanol puro hidratado ^[1].

O impacto do uso de etanol ou da mistura gasolina/etanol deve ser avaliado, na medida em que o álcool, através de seus produtos de oxidação, tais como aldeídos de baixo peso molecular, cetonas e ácidos carboxílicos, desempenha papel de grande relevância na química da atmosfera, sendo fontes de radicais livres, precursores de aerossol orgânico em áreas urbanas e precursores de ozônio ^[2].

Os aldeídos podem ser emitidos para a atmosfera a partir de uma grande variedade de fontes naturais e antropogênicas. A emissão direta ocorre como resultado da formação de aldeídos durante a queima incompleta de combustível e biomassa e também como resultado do seu longo emprego como matéria-prima ^[3].

Os aldeídos também estão presentes na atmosfera por emissão secundária, ou seja, formam-se na atmosfera como produto de reações de oxidação fotoquímica de compostos orgânicos voláteis envolvendo óxidos de nitrogênio ^[3].

2. OBJETIVO

Considerando-se a relevância das fontes veiculares de emissão de poluentes para a atmosfera urbana e o uso expressivo de etanol, o objetivo do estudo foi avaliar as concentrações de formaldeído e acetaldeído no ar e estabelecer uma base de dados que permita acompanhar a evolução destes poluentes em decorrência do aumento da frota de veículos, modificações na composição dos combustíveis, variação do consumo de combustíveis em função da opção dos usuários de veículo flex e avanços tecnológicos resultantes de programas de controle, como o PROCONVE (Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores).

Para tanto, realizaram-se campanhas para coleta de amostras de ar ambiente e em túneis. Neste relatório, são apresentados os resultados do monitoramento realizado na estação Pinheiros, em 2012 e 2013, e nos Túneis Nove de Julho, em 2009, e Jânio Quadros e Rodoanel, em 2011.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Segundo a literatura, os aldeídos presentes na atmosfera podem ser coletados empregando-se cartuchos C-18, ou cartuchos de sílica gel impregnados com solução acidificada de 2,4- dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH). Entretanto, algumas publicações sugerem uma série de interferências responsáveis pela alteração na eficiência de coleta e até pela formação de outros tipos de compostos, chamados de artefatos ^[4].

O ozônio (O₃) desempenha um papel importante no capítulo dos interferentes influenciando tanto no uso dos cartuchos C-18, quanto nos cartuchos de sílica gel ^[5]. O ozônio parece ser responsável não somente pelo ataque às hidrazonas formadas (interferência negativa), mas também pela produção de vários compostos carbonílicos pesados no substrato C18 (artefato) ^[5,6].

Estudos para a quantificação de aldeídos atmosféricos tornaram-se cada vez mais importantes e a CETESB, já na década de 80, e nos anos 1990^[7], 1993^[8], 1996/1997^[9] realizou uma série de campanhas de monitoramento de aldeídos na atmosfera da RMSP, empregando cartuchos C-18. Em 2005, 2006, 2008 e 2009, vários ensaios foram realizados com o propósito de estabelecer um novo protocolo de coleta, quando então o monitoramento passou a ser feito com cartuchos de sílica gel, em conjunto com um “scrubber” contendo iodeto de potássio, para remoção do O₃, visando eliminar as interferências.

3.2 COLETA

Para a coleta de amostras, foi utilizado trem de amostragem composto por bomba de vácuo e orifício crítico calibrado para 0,7 L/min. Para evitar condensação, o fluxo de ar foi aquecido a 60°C passando primeiro pelo “scrubber” contendo iodeto de potássio para remoção do O₃, e, finalmente, pelo cartucho de sílica impregnado com solução de 2,4-DNPH (disponível comercialmente).

As amostras ambientais foram coletadas por períodos integrados de 24 horas e nos túneis as amostragens foram realizadas por períodos de 2 horas.

3.3 ANÁLISE

O monitoramento dos aldeídos segue o método TO-11A, da Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA), baseando-se na reação específica entre os compostos carbonílicos com a 2,4-dinitrofenilhidrazina em cartuchos com sílica gel, em meio ácido, produzindo derivados de hidrazona, que são extraídos em acetonitrila e determinados por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), com detecção por espectroscopia de absorção UV-Visível.

Após amostragem, os cartuchos foram lacrados, embalados e mantidos sob refrigeração, até o momento da extração. No laboratório, os cartuchos foram extraídos

lentamente com acetonitrila grau HPLC no sentido contrário ao da amostragem, com auxílio de uma seringa. A amostra foi recolhida e avolumada em balão volumétrico de 5 mL. O mesmo procedimento foi efetuado com um cartucho não exposto, que serviu como prova em branco, cujo valor foi descontado de todas as amostras.

A identificação e quantificação dos derivados carbonílicos foi feita por cromatografia líquida de alta eficiência, em um cromatógrafo da marca Shimadzu-10A, coluna analítica Zorbax-ODS (4,6mmx250mm 5µm), detecção por UV em 365 nm, fase móvel acetonitrila/água (65/35) filtrada em membrana de celulose regenerada, com porosidade 0,45µm, fluxo da fase móvel de 1,0 mL/min e volume de injeção de 10 µL.

A quantificação foi feita através da técnica do padrão externo, utilizando-se uma curva de calibração elaborada com padrões derivados de formaldeído e acetaldeído, da Sigma-Aldrich.

3.4 PERÍODOS E LOCAIS DE AMOSTRAGEM

3.4.1 Amostragem de Fontes

A caracterização das emissões diretamente nos dutos de escapamento deve ser feita com diluição e resfriamento dos gases emitidos. Porém, a avaliação das emissões mediante testes individuais é dificultada em função da grande variabilidade de tipos de veículo, de ciclos de direção, combustível utilizado e estado de conservação do motor e dos sistemas de controle de emissões.

Embora a idade e composição da frota variem de local para local, as amostragens em túneis costumam ser um recurso adequado para caracterizar as emissões veiculares, pois levam em consideração, entre outros fatores, a frota média circulante, a dinâmica de condução dos veículos e a qualidade dos combustíveis. Para estes estudos, as amostras foram coletadas em três túneis localizados na Região Metropolitana de São Paulo, com composições de frota bastante distintas: túnel Daher Elias Cutait (Nove de Julho), em 2009, túnel Jânio Quadros e o túnel nº3 do Rodoanel Mário Covas, em 2011.

Túnel Nove de Julho (2009)

- Amostragem: 26 de novembro de 2009

O túnel Daher Elias Cutait, mais conhecido como túnel Nove de Julho (**TNJ**), faz o cruzamento da Av. Nove de Julho com a Av. Paulista e liga os bairros Bela Vista, na região Central, e Jardins, na zona oeste. Este túnel possui duas galerias independentes, cada uma com duas faixas de rodagem, por onde circula uma frota mista com proporção de veículos leves e pesados mais representativa da frota da cidade. Em seu interior passam os ônibus do corredor Santo Amaro-Nove de Julho.

Túnel Jânio Quadros (2011)

- Amostragem: 3, 5, 9 e 11 de maio de 2011

O túnel Jânio Quadros (**TJQ**) localiza-se na região sudeste de São Paulo e liga a Av. Juscelino Kubitschek às avenidas Lineu de Paula Machado e Engenheiro Oscar Americano, passando sob o canal do Rio Pinheiros. Tem 1900 m de extensão e duas pistas, com bifurcação na entrada e na saída do túnel. O tráfego flui numa única direção. O tráfego de veículos pesados é restrito e a circulação de veículos a diesel limita-se aos veículos urbanos de carga (VUCs), de até 6,3 m de comprimento, e veículos utilitários esportivos (SUVs). A maior parte da frota circulante neste túnel compõe-se de automóveis, movidos a etanol e gasool, além de motocicletas predominantemente movidas a gasool. Este túnel tem uma inclinação suave e a velocidade máxima permitida é de 70 km/h, entretanto, esta velocidade pode cair muito em função de congestionamento do tráfego^[1], propiciando uma situação favorável para maior concentração de poluentes em consequência do maior número de veículos, além da diminuição da troca de ar promovida pela passagem dos carros.

Dentro do túnel, os instrumentos de medição foram colocados em uma estação automática móvel da CETESB e esta foi estacionada em um recuo existente na porção intermediária do túnel.^[1]

Túnel Rodoanel (2011)

- Amostragem: 7, 12 e 14, de julho de 2011

O Rodoanel Mário Covas tem um raio de aproximadamente 23 km em relação ao centro da cidade. O tráfego de caminhões, oriundos do interior do estado e de outras regiões do país, é intenso. A velocidade máxima para veículos leves é de 90 km/h e para veículos pesados 70 km/h. O túnel no qual foram realizadas as amostragens tem 1700 m de extensão e 4 pistas com o tráfego fluindo em uma única direção^[1].

3.4.2 Amostragem Ambiental

- Pinheiros (2012 e 2013)

A campanha de monitoramento de formaldeído e acetaldeído foi realizada na estação de monitoramento da qualidade do ar Pinheiros, de fevereiro a dezembro de 2012 e no mesmo período em 2013, com coletas de 24 horas, e amostragens mais frequentes a partir de abril.

Durante este monitoramento, a frequência de amostragem seguiu o critério adotado nas campanhas anteriores: não foi feita amostragem em dias chuvosos, ou nos finais de semana, quando o volume de tráfego é menor, pois nestas condições são esperados baixos níveis de aldeídos no ar, com concentrações que podem ficar próximas ao limite de detecção do método de análise.

A estação Pinheiros localiza-se a 7 metros da Av. Prof. Frederico Herman Júnior, 345, e é caracterizada como estação de microescala, que sofre o impacto das emissões do

tráfego da via mais próxima. Além disso, a cerca de 250 m está a Marginal do Rio Pinheiros, uma das vias expressas mais importantes do município. Esta avenida dá acesso a várias rodovias e, por conta disso, recebia em seu trajeto grande fluxo de caminhões que vinham do interior do país com destino ao Porto de Santos e a outros centros urbanos importantes.

A restrição ao trânsito de caminhões na Marginal Pinheiros, trecho entre Ponte do Jaguaré e Ponte do Morumbi, teve início em 02 de setembro de 2010, de 2ª a 6ª, das 5h às 21h e aos sábados das 10h às 14h, exceto feriados e foi instituída pela Portaria nº 084/10 – SMT.G de 25/08/10, que também restringiu a Av. dos Bandeirantes, Av. Afonso D'Esgragnole Taunay e Av. Jorn. Roberto Marinho. Atualmente, a restrição nesta via é dada pela Portaria nº 124/12 de 24/07/12, que dispõe sobre o trânsito de caminhões nas referidas vias (de 2ª a 6ª das 4h às 22h e aos sábados das 10h às 14h, exceto feriados) e em outras vias da região do Morumbi (de 2ª a 6ª das 5h às 21h e aos sábados das 10h às 14h, exceto feriados).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas discussões que se seguem, buscou-se avaliar os dados de monitoramento, relacionando-os com as informações disponíveis sobre o cenário vigente à época em que foram coletadas as amostras, em termos de fontes, condições meteorológicas, dinâmica do tráfego próximo aos locais de amostragem e outros fatores que contribuem para a complexidade da análise.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES

TÚNEL NOVE DE JULHO (2009) e TÚNEIS JÂNIO QUADROS E RODOANEL (2011)

Na tabela 1, são apresentados os resultados de formaldeído, acetaldeído e CO nos túneis Nove de Julho (TNJ), Jânio Quadros (TJQ) e Rodoanel (TRA). Na tabela 2, apresenta-se um resumo dos resultados, com as concentrações médias, máximas e mínimas, nestes locais.

Tabela 1: Concentrações de formaldeído, acetaldeído e CO

Local	Data	Horário	formaldeído (ppb)	acetaldeído (ppb)	CO (ppm)	
Túnel Nove de Julho	26/11/2009	9:45 - 11:45	13,0	12,4	7,2	
			13,2	12,6		
		11:50 - 13:50	12,9	10,9		
			12,9	11,0		
Túnel Jânio Quadros	03/05/2011	12:00 - 14:00	7,4	7,1	3,5	
		14:00 - 16:00	8,3	8,4	4	
		16:00 - 18:00	9,1	9,9	5,4	
		18:00 - 20:00	8,7	9,9	5,4	
	05/05/2011	08:00 - 10:00	11,9	12,8	6,3	
		10:00 - 12:00	12,3	12,2	4,7	
		12:00 - 14:00	10,4	9,5	4,5	
		14:00 - 16:00	11,7	9,1	4,7	
	09/05/2011	16:00 - 18:00	15,9	11,3	6,3	
		18:00 - 20:00	11,9	13,5	8,2	
		11/05/2011	12:00 - 14:00	6,5	7,3	3,8
			14:00 - 16:00	6,0	6,5	4
	16:00 - 18:00		8,8	8,3	5,1	
	18:00 - 20:00		8,3	8,6	5,6	
	07/07/2011	08:00 - 10:00	7,4	8,7	6	
		10:00 - 12:00	8,8	9,6	4,8	
		12:00 - 14:00	7,7	7,2	4,3	
		14:00 - 16:00	8,4	8,8	5	
16:00 - 18:00		7,7	10,4	6,1		
18:00 - 20:00		6,8	10,1	6,8		
Túnel Rodoanel	12/07/2011	08:00 - 10:00	11,4	7,4	4,2	
		10:00 - 12:00	12,0	7,7	3,3	
		12:00 - 14:00	12,7	8,4	3,3	
		14:00 - 16:00	14,4	10,3	3,5	
		16:00 - 18:00	13,1	9,2	4,0	
		18:00 - 20:00	11,5	8,6	4,5	
	14/07/2011	08:00 - 10:00	14,3	10,1	6,5	
		10:00 - 12:00	25,5	13,3	4,0	
		12:00 - 14:00	14,2	5,7	3,3	
		14:00 - 16:00	13,9	6,7	3,5	
		16:00 - 18:00	12,9	8,0	4,0	
		18:00 - 20:00	38,6	25,0	4,5	
	12/07/2011	10:00 - 12:00	13,5	10,0	3,9	
		12:00 - 14:00	14,0	8,8	4,1	
14:00 - 16:00		12,0	6,4	4,1		
16:00 - 18:00		12,7	5,8	4,8		
18:00 - 20:00		13,6	7,3	5,5		

Tabela 2: Concentrações médias, máximas e mínimas de formaldeído, acetaldeído e CO nos túneis Nove de Julho, Jânio Quadros e Rodoanel

	Túnel Nove de Julho (2009)			Túnel Jânio Quadros (2011)			Túnel Rodoanel (2011)		
	Formal. (ppb)	Acetal. (ppb)	CO (ppm)	Formal. (ppb)	Acetal. (ppb)	CO (ppm)	Formal. (ppb)	Acetal. (ppb)	CO (ppm)
Média	13,0	11,7	7,2	9,2	9,5	5,2	15,3	9,3	4,2
Máx.	13,2	12,6	7,4	15,9	13,5	8,2	38,6	25,0	6,5
Mín.	12,9	10,9	7,0	6,0	6,5	3,5	11,4	5,7	3,3
Nº am.	4	4	2	20	20	20	17	17	17

Para a análise dos dados, é importante levar em conta o fluxo de veículos e a composição da frota em cada um dos túneis. Os dados levantados durante as coletas das amostras são apresentados na tabela 3. Considerou-se apenas o número de veículos leves e pesados, sem informações mais detalhadas sobre as diferentes categorias dos veículos leves ou pesados.

Tabela 3: Contagem de veículos nos túneis

TÚNEL	PERÍODO	VEÍCULOS LEVES (PREDOMINANTEMENTE EQUIPADOS COM MOTORES DE IGNIÇÃO POR CENTELHA)		VEÍCULOS PESADOS (PREDOMINANTEMENTE EQUIPADOS COM MOTORES DE IGNIÇÃO POR COMPRESSÃO - DIESEL)	
		Nº médio de veículos/hora	%	Nº médio de veículos/hora	%
TNJ	25/11/2009, das 9h45 às 11h45 e das 11h50 às 13h50	1736	89,0	215	11,0
TJQ	2 a 13/5/2011, das 8h às 20h	1806	99,8	4	0,2
TRA	6 a 17/7/2011, das 8h às 20h	1152	77,7	330	22,3

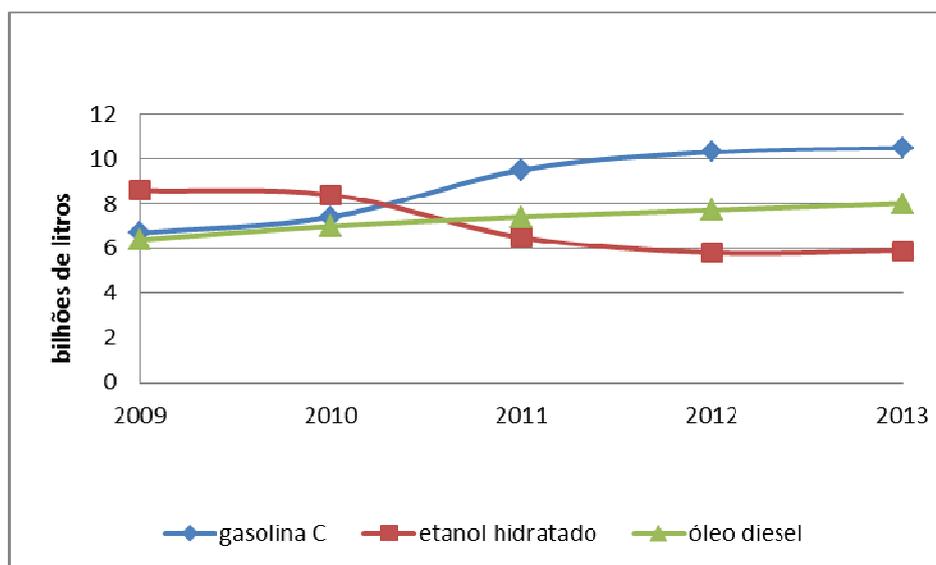
Com relação ao tipo de combustível utilizado, os dados de consumo aparente de combustíveis no segmento rodoviário no Estado de São Paulo, apresentados na tabela 4, mostram que houve redução no consumo de etanol e aumento no consumo de

gasolina e de diesel, de 2009 para 2012. A mudança na linha de tendência foi mais acentuada entre 2010 e 2011, para etanol e gasolina, conforme se observa no gráfico 1^[10].

Tabela 4: Estimativa de consumo de combustíveis no segmento rodoviário no Estado de São Paulo

COMBUSTÍVEL	CONSUMO ANUAL EM BILHÕES DE LITROS				
	2009	2010	2011	2012	2013
Gasolina C	6,7	7,4	9,5	10,3	10,5
Etanol-hidratado	8,6	8,4	6,5	5,8	5,9
Óleo diesel	6,4	7	7,4	7,7	8

Gráfico 1 - Evolução do consumo de combustíveis no segmento rodoviário no Estado de São Paulo



FONTE: ANP¹⁶, adaptado por CETESB (2014)

Para uma análise mais aprofundada dos dados de monitoramento nos túneis, seria necessário levar em conta outros fatores, como a evolução tecnológica da frota circulante, decorrente da implantação do PROCONVE, que resultaram na redução dos fatores de emissão dos aldeídos (tabela 5), idade média dos veículos, combustível utilizado, quilometragem percorrida, condições de manutenção e padrões de condução dos veículos, além de características específicas de cada túnel, como extensão, inclinação e taxa de ventilação, e como estes fatores interferem nas emissões.

Tabela 5: Fatores médios de emissão de veículos leves novos*

ANO	COMBUSTÍVEL	CO (g/km)	RCHO (g/km)
2009	Gasolina C	0,24	0,0018
	Flex-gasol. C	0,32	0,0019
	Flex-Etanol	0,53	0,0113
2011	Gasolina C	0,26	0,0020
	Flex-gasol. C	0,28	0,0010
	Flex-Etanol	0,49	0,0090

*fator médio de emissão ponderado em função dos veículos produzidos no ano, podendo haver uma aparente piora no fator.

Os resultados obtidos no túnel RA, onde o tráfego de veículos pesados é mais intenso do que nos outros dois túneis monitorados, mostram um perfil diferenciado, o que fica mais evidente quando se analisam os resultados da tabela 6.

Na tabela 6, são apresentadas as razões formaldeído/acetaldeído, que se relacionam com o tipo de combustível utilizado na frota, e as relações formaldeído/CO e acetaldeído/CO, que podem ser associadas às emissões primárias de aldeídos. Estima-se que cerca de 98% da emissão de CO na atmosfera da RMSP é de origem veicular^[9]. Por ser relativamente estável na atmosfera (tempo de remoção de 2 a 6 meses) este poluente pode ser usado como traçador das emissões de veículos^[9] na região, em especial para os veículos do ciclo Otto (ignição por centelha).

Tabela 6: Razões Formaldeído/Acetaldeído, Formaldeído/CO e Acetaldeído/CO, nos túneis Nove de Julho, Jânio Quadros e Rodoanel

	TNJ (2009)	TJQ (2011)	TRA (2011)
F (ppb)/A (ppb)	1,1	1,0	1,7
F (ppb)/CO (ppm)	1,8	1,8	3,6
A (ppb)/CO (ppm)	1,6	1,8	2,2

As razões formaldeído/acetaldeído mostraram concentrações maiores de formaldeído em relação ao acetaldeído no TRA, em comparação com os túneis NJ e JQ. Da mesma forma, as razões formaldeído/CO e acetaldeído/CO foram mais elevadas no TRA. O fluxo total de veículos no TRA, no período das 8h às 20h, foi cerca de 1500 veículos/hora, inferior ao TJQ (aproximadamente 1800 veículos/h) e ao TNJ (cerca de 2000 veículos/hora). Considerando-se que o tráfego de veículos pesados foi significativamente maior no TRA do que no TJQ (em média 330 veículos pesados e

VUCs/h no RA e 4 VUCs/h no JQ), pode-se inferir que as relações mais elevadas de F/A, F/CO e A/CO no TRA podem ter influência das emissões dos veículos a diesel.

Esta observação encontra respaldo no estudo “Emission of aldehydes from light duty diesel vehicles” [11], segundo o qual a proporção entre formaldeído e acetaldeído nas emissões medidas diretamente nos dutos de escapamento de veículos leves comerciais movidos a diesel foi de 74% para formaldeído e 26% para acetaldeído.

4.2 AMOSTRAS AMBIENTAIS

4.2.1 Níveis de referência

Formaldeído e acetaldeído são classificados como poluentes tóxicos, com sérios efeitos sobre a saúde humana e o meio ambiente. Em 1987, a Agência Ambiental dos EUA (EPA) classificou o formaldeído como provável carcinogênico humano, sob condições de exposição prolongada a concentrações muito elevadas. Desde esta época, alguns estudos com humanos sugeriram que a exposição a formaldeído está associada a certos tipos de câncer. A Agência Internacional para Pesquisas sobre Câncer (IARC – International Agency for Research on Cancer) classificou o formaldeído como carcinogênico e acetaldeído como provável carcinogênico. Em 2011, o Programa Nacional de Toxicologia, um programa interministerial do Departamento de Saúde e Serviços Humanos, classificou o formaldeído como agente cancerígeno humano no seu 12º Relatório sobre Carcinogênicos [12].

Para comparação dos valores de referência, expressos em $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com as concentrações medidas, expressas em ppb, utilizaram-se os seguintes fatores de conversão, a 25°C e 760 mmHg

Tabela 7: fatores de conversão das concentrações em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para ppb (v/v)

Composto	ppb (v/v)/ $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Formaldeído	0,8142
Acetaldeído	0,5551

Segundo a Organização Mundial da Saúde, a menor concentração de formaldeído que está associada a irritações no nariz e garganta após exposições de curto prazo foi $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ (81,4 ppb), entretanto, alguns indivíduos podem perceber o formaldeído em concentrações mais baixas[13].

O Ministério do Meio Ambiente de Ontário publicou uma lista de contaminantes e limites de concentração[14] baseados na proteção à saúde e ao meio ambiente: AAQCs (Ambiente Air Quality Criteria). Estes parâmetros foram estabelecidos para diferentes períodos de tempo, apropriados para a proteção contra determinados efeitos: saúde, odor, vegetação, corrosão, visibilidade, etc. Para a proteção da saúde, o AAQC para o

acetaldeído é $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (277,5 ppb), média de 24h, e para o formaldeído $65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (52,9 ppb), média de 24h.

A Política de Proteção Ambiental de Queensland, Austrália, de 2008, reimpressa em novembro de 2012 ^[15], estabelece, como objetivo de qualidade do ar para formaldeído, o valor de $54 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (44 ppb), média de 24h, com vistas à proteção da saúde e bem estar, e $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (89,5 ppb), média de 30 min, para proteção ao meio ambiente.

O estado do Texas estabelece valores para o formaldeído $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (12 ppb), média de 24h, e $3,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2,7 ppb), média anual. Estes valores não são padrões de qualidade do ar, mas são baseados em dados relativos à saúde, isto é, se os valores medidos na atmosfera não excedem estes limites, não se espera efeitos adversos à saúde ^[16] Para o acetaldeído foram estabelecidos os valores de $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (50 ppb), para exposição de curto prazo, e $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (24,9 ppb), para exposição de longo prazo, com base no odor ^[16]

De acordo com o relatório 2010-2011 elaborado pelo Ministério do Meio Ambiente da Colúmbia Britânica, Canadá, sobre os resultados de uma campanha de monitoramento de aldeídos realizada em Prince George, o menor limite de detecção de odor do formaldeído é $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (20,4 ppb) e do acetaldeído é $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2,8 ppb) ^[17]

A Carolina do Norte estabelece como nível aceitável de formaldeído no ar a concentração de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (122,1 ppb), para exposição de 1h e para o acetaldeído a concentração de $27.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (14.987 ppb), para 1 hora. Abaixo destas concentrações na atmosfera, pelo período de tempo especificado, o risco de efeito adverso à saúde por inalação é mínimo ^[18].

Não existem padrões de qualidade do ar estabelecidos para formaldeído e acetaldeído na legislação brasileira.

4.2.2 Resultados do monitoramento

Na tabela 8, são apresentadas as concentrações médias, máximas e mínimas de aldeídos e de CO, referentes às campanhas de monitoramento realizadas na estação Pinheiros, em 2012 e 2013.

As concentrações de todas as amostras coletadas são apresentadas no ANEXO 1.

Tabela 8: Concentrações de formaldeído, acetaldeído e monóxido de carbono das amostras coletadas nas campanhas realizadas em Pinheiros, em 2012 e 2013, de fevereiro a dezembro

PINHEIROS	2012			2013		
	Formal. (ppb)	Acetal. (ppb)	CO (ppm)	Formal. (ppb)	Acetal. (ppb)	CO (ppm)
Média	4,3	3,7	1,2	3,8	3,6	1,2
Máx. diária	7,7	8,9	3,7	6,4	8,3	3,1
Mín. diária	1,7	1,4	0,5	2,1	1,3	0,4
Nº amostras	48	48	48	35	35	35

Deve-se ressaltar que as amostragens na estação Pinheiros, em 2012 e em 2013, foram realizadas menos frequentemente em alguns meses de cada ano, e, portanto, as médias anuais não podem ser comparadas com valores de referência de longo prazo, entretanto, salienta-se que, de maneira geral, as amostragens foram realizadas de segunda a sexta-feira e em dias sem chuva, isto é, quando se espera maior emissão em função do maior volume de tráfego e com condições meteorológicas menos favoráveis à dispersão dos poluentes atmosféricos.

Na região em estudo, as principais fontes de emissão direta de CO e aldeídos são os veículos que circulam na Av. Prof. Frederico Hermann Jr., na área de abrangência da estação de monitoramento, em escala micro, além dos poluentes emitidos em vias mais distantes, como a Marginal Pinheiros, formada pelo conjunto de pistas expressas que margeiam o Rio Pinheiros.

4.2.3 Comparação com os níveis de referência e concentrações medidas em outros locais

Na tabela 9, são apresentados os resultados de monitoramentos de formaldeído e acetaldeído realizados em grandes cidades dos Estados Unidos e em São Paulo, em 2012 e 2013.

Tabela 9: Concentrações de formaldeído e acetaldeído medidas em diferentes cidades da América do Norte ^[19] e em São Paulo

Local	Período	Formaldeído (ppb)		Acetaldeído (ppb)		F/A
		Média	Máxima (24h)	Média	Máxima (24h)	
Califórnia – San Francisco	2012	1,0	3,7	0,5	2,0	2,0
	2013	1,4	3,2	0,6	1,8	2,4
Califórnia – Los Angeles	2012	3,1	6,1	1,1	2,1	2,8
	2013	3,0	7,5	1,0	1,8	3,2
Illinois - Chicago	2012	2,0	5,6	0,7	1,4	3,0
	2013	1,7	5,6	0,6	1,1	3,0
New York - Bronx	2012	2,2	6,5	0,9	1,8	2,,3
	2013	2,0	6,4	0,9		2,4
São Paulo - Pinheiros	2012	4,3	7,7	3,7	1,8	1,2
	2013	3,8	6,4	3,6	8,3	1,1

Conforme se observa na Tabela 9, as relações formaldeído/ acetaldeído em São Paulo se aproximam de 1 e no exterior, onde o etanol não é utilizado como combustível automotivo, estas relações são maiores que 2, mostrando que a utilização do etanol pode afetar o perfil de concentração dos aldeídos na atmosfera, com o incremento das concentrações de acetaldeído em relação ao formaldeído. As concentrações de acetaldeído em São Paulo foram maiores que em outras cidades.

De maneira geral, as concentrações atmosféricas de aldeídos estão abaixo dos valores de referência apresentados no item 4.2.1 e sintetizados na tabela 10, com exceção dos valores de longo prazo para formaldeído estabelecidos pelo Texas (ESL - Effects Screening Levels – Texas Commission on Environmental Quality), que são inferiores às médias encontradas em São Paulo, entretanto, os resultados das amostragens realizadas na estação Pinheiros não representaram as concentrações médias anuais visto que as amostras foram coletadas de segunda a sexta-feira, quando se espera maior emissão, e com condições meteorológicas menos favoráveis à dispersão dos poluentes atmosféricos.

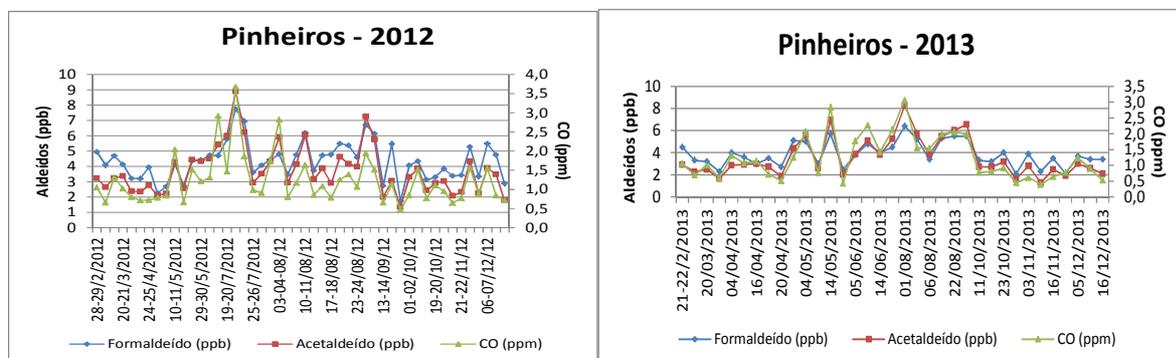
Tabela 10: Concentrações de referência para formaldeído e acetaldeído na atmosfera

	Formaldeído				Acetaldeído			
	24h		anual		24h		anual	
	µg/m ³	ppb						
OMS - 2001	100	81	-	-	-	-	-	-
Ontário – Canadá - 2012	65	53	-	-	500	278	-	-
Queensland – Austrália - 2012	54	44	-	-	-	-	-	-
Texas	15	12	3,3	2,7	90	50	45	25

4.2.4 Perfis de concentração

Os perfis de CO e aldeídos, apresentados no gráfico 2, mostram como variaram as concentrações destes poluentes ao longo do tempo.

Gráfico 2: Perfil de concentração de aldeídos, em ppb, e de CO, em ppm, na estação Pinheiros, em 2012 e 2013



De maneira geral, os perfis de concentração de formaldeído e acetaldeído acompanharam o perfil do monóxido de carbono (CO) medido simultaneamente nos mesmos locais, entretanto, há algumas diferenças que dependem de uma série de fatores, alguns dos quais são discutidos a seguir.

Além das variáveis envolvidas na emissão direta dos aldeídos, com prevalência das fontes veiculares em áreas urbanas, os níveis destes poluentes na atmosfera dependem amplamente dos processos de formação secundária e consumo, mediante reações de foto oxidação, além dos mecanismos de remoção e condições de dispersão.

Considerando-se que o perfil da frota não se alterou significativamente durante o período de monitoramento, pode-se supor que as taxas de emissão de aldeídos e CO se mantiveram relativamente constantes ao longo dos anos de 2012 e 2013. Da mesma forma, considerando-se que as condições atmosféricas, a cada dia, influenciaram igualmente a dispersão destes poluentes, as diferenças observadas nos perfis de concentração de formal, acetaldeído e CO podem ser atribuídas aos diferentes mecanismos de remoção e consumo, além dos processos de formação secundária.

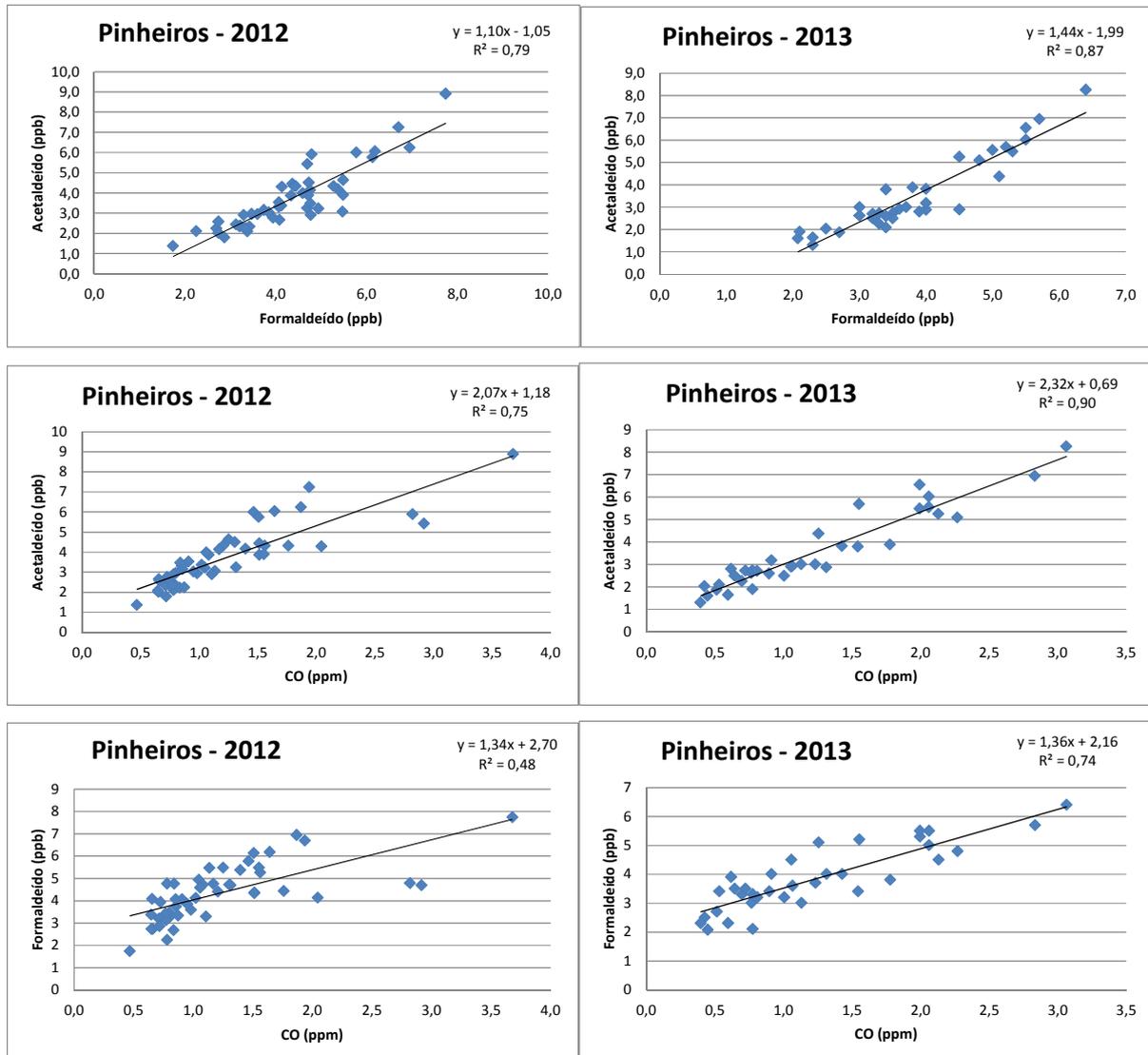
As principais vias de remoção do CO da troposfera consistem na oxidação por OH, e, em menor grau, no transporte para a estratosfera^[20]. No caso dos aldeídos, os mecanismos dominantes de remoção são fotólise e oxidação por OH durante o dia ^[21]. Durante a noite, a remoção dos aldeídos pode ocorrer por reação com radicais nitrato. Durante o dia, com céu claro, o tempo de residência de formaldeído e acetaldeído na atmosfera é determinado prioritariamente pela reação com o radical OH. A fotólise é responsável por apenas 2 a 5% da remoção ^[22].

Embora o potencial para transporte de formaldeído e acetaldeído a longas distâncias seja limitado em decorrência dos curtos períodos de residência destes poluentes na atmosfera, pode ocorrer formação secundária destes compostos a distâncias consideráveis em relação ao local de emissão de seus precursores ^[22].

4.2.4 Diagramas de dispersão

As diferenças observadas nos perfis de concentração de aldeídos e CO (gráfico 2), também são evidenciadas nos diagramas de dispersão construídos a partir dos resultados de monitoramento (gráfico 3)

Gráfico 3: retas de regressão obtidas a partir dos dados de monitoramento de CO e aldeídos, em 2012 e 2013.



As equações das retas obtidas mostram que as variações nas concentrações de acetaldeído são bem explicadas pelas variações nas concentrações de formaldeído. Os coeficientes de correlação (r), obtidos a partir dos coeficientes de determinação (r^2), foram 0,89, em 2012, e 0,93, em 2013, mostrando que existe uma forte correlação entre as variáveis.

Da mesma forma, as retas de regressão que se obtêm ao plotar as concentrações de CO e acetaldeído apresentam coeficiente de correlação de 0,87, para os dados de 2012, e 0,95, para os de 2013. No caso da variação de formaldeído em função do CO,

os coeficientes de correlação (0,69, em 2012, e 0,86 em 2013) ainda mostram uma boa correlação entre as variáveis, porém menos forte do que aquelas obtidas para formaldeído x acetaldeído e CO x acetaldeído.

Estas relações são esperadas, uma vez que os poluentes provêm das mesmas fontes de emissão primária e estão sujeitos às mesmas condições de dispersão na atmosfera. As diferenças podem ser atribuídas, principalmente, aos diferentes mecanismos de remoção e consumo, processos de formação secundária e cinética das reações.

Conforme mencionado anteriormente, o monóxido de carbono (CO), cuja principal fonte de emissão na atmosfera urbana é a combustão incompleta em veículos automotores, é usado como traçador das emissões veiculares, em especial de veículos do ciclo Otto (ignição por centelha). Sendo assim, as relações formaldeído/CO e acetaldeído/CO podem ser associadas às emissões primárias dos aldeídos. As razões entre formaldeído, acetaldeído e CO, obtidas nas campanhas realizadas nos túneis NJ, JQ, RA e nas amostragens realizadas em Pinheiros, estão resumidas na tabela 11.

Tabela 11: razão formaldeído/CO e acetaldeído/CO (ppb/ppm) nas amostras coletadas nos túneis e na estação Pinheiros

Relação Aldeído/CO	Túnel NJ 2009	Túnel JQ 2011	Túnel RA 2011	Pinheiros 2012	Pinheiros 2013
F/CO	1,8	1,8	3,6	3,9	3,2
A/CO	1,6	1,8	2,2	3,7	3,1

Estabelecendo-se uma comparação entre os resultados das amostras coletadas nos túneis NJ e JQ, onde circula a frota mais representativa do tráfego urbano, e os dados das amostras ambientais, é possível observar o aumento das concentrações de aldeídos em relação a CO no ambiente externo, que pode resultar, entre outros fatores, de diferenças na composição da frota e no volume de tráfego entre o túnel e o sítio amostrado, além da formação secundária de aldeídos, através do ciclo fotoquímico, uma vez que se desconhece a presença de outras fontes significativas de emissão, que não as veiculares, nas proximidades dos locais em que se realizaram as amostragens.

Uma vez que as concentrações de aldeídos na atmosfera urbana não provêm exclusivamente das emissões primárias, mas também da formação secundária destes compostos, conforme discutido acima, é de se esperar que as relações aldeídos/CO no ambiente externo sejam maiores do que nos túneis, desde que mantido o mesmo perfil de frota.

4.2.5 Variação sazonal

Em relação à sazonalidade, observou-se que as máximas concentrações de aldeídos ocorreram nos meses de inverno. Os dados apresentados na tabela 12 correspondem às médias trimestrais calculadas a partir dos dados de 2012 e de 2013. Entretanto, é

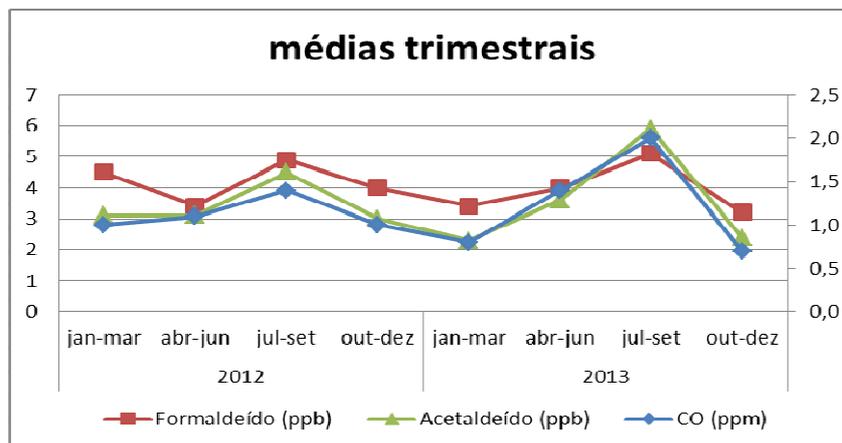
importante considerar que o número de amostras coletadas por trimestre variou muito de um ano para outro, o que pode comprometer as análises de tendências.

Tabela 12: médias trimestrais de CO, formaldeído e acetaldeído, em 2012 e 2013, na estação Pinheiros.

Ano	Período	Nº de dados	CO (ppm)	Formaldeído (ppb)	Acetaldeído (ppb)
2012	jan a mar	4	1,0	4,5	3,1
	abr a jun	9	1,0	3,4	3,1
	jul a set	24	1,5	4,9	4,5
	out a dez	12	1,0	4,0	3,0
2013	jan a mar	4	0,8	3,4	2,3
	abr a jun	13	1,4	4,0	3,6
	jul a set	7	2,0	5,1	5,9
	out a dez	11	0,7	3,2	2,4

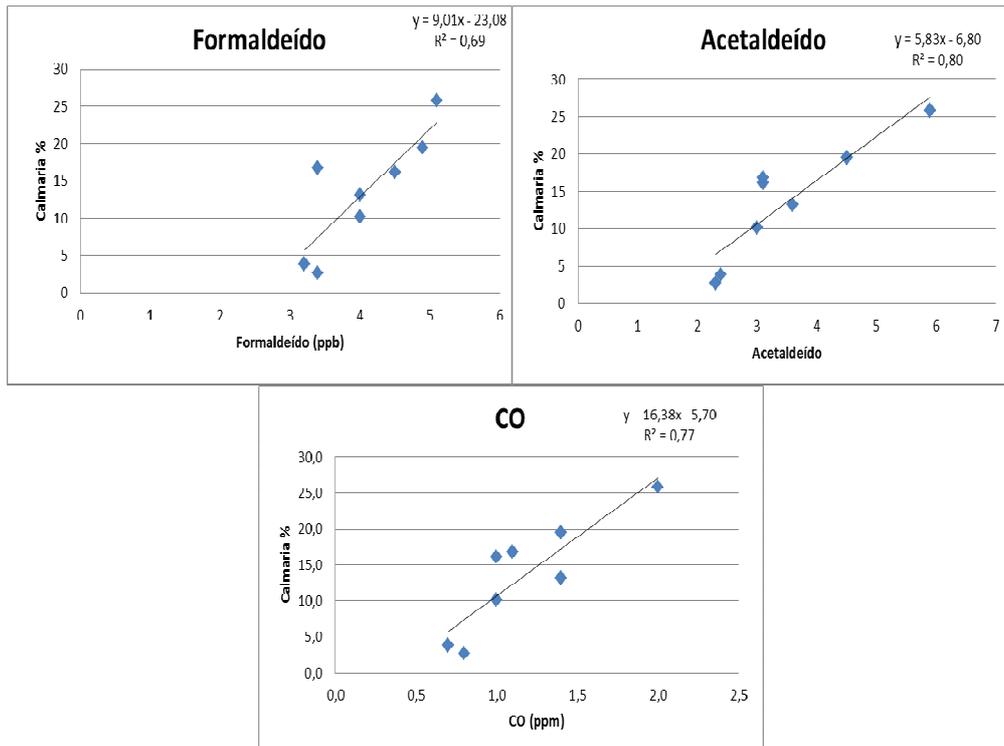
O gráfico 4 ilustra o comportamento sazonal destes poluentes em 2012 e 2013.

Gráfico 4: médias trimestrais de formaldeído, acetaldeído e CO na estação Pinheiros, em 2012 e 2013.



Observa-se que as maiores médias trimestrais de formaldeído, acetaldeído e CO corresponderam às amostragens realizadas no período de julho a setembro de 2012 e de 2013. Os dados apresentam uma boa correlação com a porcentagem de calmaria (velocidade dos ventos $\leq 0,44$ m/s) no período, conforme se observa no gráfico 5, mostrando a influência deste fator nas concentrações medidas na estação Pinheiros.

Gráfico 5: Concentrações médias trimestrais de formaldeído, acetaldeído e CO, em função das porcentagens de calmaria no período de monitoramento, em 2012 e 2013.



5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

- A avaliação dos níveis de aldeídos na atmosfera ao longo dos anos, além de fornecer informações para a avaliação dos efeitos da exposição sobre a saúde da população, também é um indicativo da influência de fatores como renovação e aumento da frota de veículos, alterações na composição dos combustíveis, variações no perfil de uso dos combustíveis em função das flutuações no preço, avanços tecnológicos e de outras medidas para controle das fontes. Recomenda-se a continuidade do estudo para que se tenha uma base de dados que abranja períodos mais longos, de modo que se possa avaliar as tendências em relação às médias de pelo menos 3 anos, o que permite atenuar a influência dos fatores meteorológicos na interpretação dos resultados.
- De maneira geral, as concentrações atmosféricas de aldeídos obtidas na estação de Pinheiros ficaram abaixo dos valores de referência.
- As relações formaldeído/ acetaldeído das amostras coletadas na estação Pinheiros diferem das relações encontradas em outros países, onde o etanol não é utilizado como combustível automotivo, mostrando que a utilização do etanol pode afetar o perfil de concentração dos aldeídos na atmosfera.
- As maiores médias trimestrais de formaldeído e acetaldeído corresponderam às amostragens realizadas no período de julho a setembro, em 2012 e em 2013, quando foram registradas as maiores porcentagens de calma, refletindo a influência das condições meteorológicas para as concentrações medidas na estação Pinheiros.
- Foram observadas relações mais elevadas de Formadeído/Acetaldeído, Formaldeído/CO e Acetaldeído /CO no Túnel do Rodoanel do que nos túneis Jânio Quadros e Nove de Julho, o que pode estar relacionado à maior presença de veículos a diesel no túnel do Rodoanel.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brito, J.; Rizzo, L.V.; Vasconcellos, P.C.; Caumo, S.E.S.; Fornaro, A.; Ynoue, R. Y.; Artaxo, P.; Andrade, M. F. – “Physical-chemical characterisation of the particulate matter inside two road tunnels in the São Paulo Metropolitan Area”. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2013, 13, 12199-12213.
2. Andrade, J. B.; Pereira, P. A P.; “Compostos Carbonílicos Atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos”. *Quím. Nova*, vol.25, nº 6B, 1117-11131, 2002.
3. Cardoso, A. A.; Pereira, A. E.; “Gota Suspensa para Avaliação de Aldeído Total no ar interno e externo do ambiente”. *Quím. Nova*, vol.45, nº 4, 443-448, 2001
4. Pires, M.; Carvalho, L.R.F.; “An artifact in air carbonyls sampling using C18 DNPH-coated cartridge”. *Analytica Chimica Acta* 1998, 367, 223
5. EUA. USEPA. “Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography “. Compendium Method TO-11A. 1999.
6. Pires, M.; Carvalho, L.R.F.; “Presença de compostos carbonílicos no ar em ambientes internos na cidade de São Paulo”. *Quím. Nova*, vol. 22, n.º4, 1999.
7. CETESB. “Medições de Alcoóis e Aldeídos na Atmosfera de São Paulo”. São Paulo, 1990.
8. CETESB. “Aldeídos na Atmosfera de São Paulo”. São Paulo, 1994.[3]
9. CETESB. “Aldeídos na Atmosfera de São Paulo 1996/1997”. São Paulo, 2000.
10. CETESB. Relatório de Emissões Veiculares no Estado de São Paulo. Disponível também em : http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/emissao_vehicular
11. Abrantes, R.; Assunção J. V.; Hirai E. Y. “Emission of aldehydes from light duty diesel vehicles”. *Rev. Saúde Pública*, 39 (3), p:479-485, 2005,
12. EUA. National Cancer Institute. “Formaldehyde and Cancer Risk”. Disponível em: <http://www.cancer.gov/cancertopics/factsheet/Risk/formaldehyde>.
13. Europa. WHO. “Formaldehyde”. In: Air Quality Guidelines for Europe, Chapter 5.8, Second Edition. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, 2001.
14. Canada. Ontario Ministry of the Environment. “Ontario’s Ambient Air Quality Criteria – Standard Development Branch”. Ontario, April 2012.
15. Australia. Queensland – “Environmental Protection Act 1994 – Environmental Protection Air Policy 2008 – current as at 9 November 2012. Disponível em: <https://www.legislation.qld.gov.au/LEGISLTN/CURRENT/E/EnvProtAirPo08.pdf>.
16. EUA. Texas Commission on Environmental Quality, 17/3/2014 – Disponível em: www.tceq.state.tx/toxicology/esl/list_main.html

17. Canada. Ministry of Environment. "2010-2011 Formaldehyde Summary Report for Prince George". British Columbia. Updated August 9, 2011. Disponível em: <http://www.env.gov.bc.ca/epd/bcairquality/reports/pdfs/formaldehyde-report-08-11.pdf>
18. EUA. N.C Division Air Quality. "Air toxic air pollutant guidelines". Disponível em: <http://www.ncair.org/rules/rules/D1104.pdf>
19. USEPA. "Airdata". Disponível em: www.epa.gov/airquality/airdata/ad_rep_mon.html.
20. Hobbs, Peter V. "Introduction to Atmospheric Chemistry - A Companion Text to Basic Physical Chemistry for the Atmospheric Sciences". Cambridge University Press. 2000, 262p.
21. EUA. OEHHA. "Final Report on the identification of formaldehyde as a toxic air contaminant". Air Resources Board and Office of Environmental Health Hazard Assessment, July 1992.
22. Canada. Environment Canada. "Canadian Environmental Protection Act, 1999 - Priority Substances List Assessment Report". 2007.

7. EQUIPE DE TRABALHO

Viviane de Oliveira Ferreira - EQQA

Nelson Álamo Filho - EQQA

Relatório elaborado por:

Maria Cristina Neuscheffer de Oliveira - EQQA

Viviane de Oliveira Ferreira - EQQA

Colaboradores:

Dirce Maria Pellegatti Franco – EQQM

Rui de Abrantes – ETHV

Marcelo Pereira Bales – ETHA

8. ANEXOS

ANEXO 1 - CONCENTRAÇÃO DE FORMALDEÍDO, ACETALDEÍDO E CO – 2012 - ESTAÇÃO PINHEIROS (CONTINUA)

DATA	Formaldeído (ppb)	Acetaldeído (ppb)	CO (ppm)
28-29/2/2012	4,9	3,2	1,0
06-07/3/2012	4,1	2,7	0,7
14-15/3/2012	4,7	3,2	1,3
20-21/3/2012	4,1	3,4	1,0
10-11/4/2012	3,2	2,4	0,8
18-19/4/2012	3,2	2,3	0,7
24-25/4/2012	3,9	2,8	0,7
03-04/5/2012	2,3	2,1	0,8
04-05/5/2012	2,7	2,2	0,8
10-11/5/2012	4,1	4,3	2,0
16-17/5/2012	2,7	2,6	0,7
23-24/5/2012	4,4	4,4	1,5
29-30/5/2012	4,4	4,3	1,2
04-05/7/2012	4,7	4,5	1,3
05-06/7/2012	4,7	5,4	2,9
19-20/7/2012	5,8	6,0	1,5
23-24/7/2012	7,7	8,9	3,7
24-25/7/2012	6,9	6,2	1,9
25-26/7/2012	3,6	2,9	1,0
27-28/7/2012	4,1	3,5	0,9
02-03/08/12	4,4	4,3	1,8
03-04-08/12	4,8	5,9	2,8
07-08/08/12	3,5	2,9	0,8
08-09/08/12	4,8	4,1	1,2
10-11/08/12	6,2	6,1	1,6

ANEXO 1 - CONCENTRAÇÃO DE FORMALDEÍDO, ACETALDEÍDO E CO – 2012 -
ESTAÇÃO PINHEIROS (CONCLUSÃO)

DATA	Formaldeído (ppb)	Acetaldeído (ppb)	CO (ppm)
14-15/08/12	3,7	3,2	0,9
16-17/08/12	4,7	3,9	1,1
17-18/08/12	4,8	2,9	0,8
20-21/08/12	5,5	4,6	1,3
21-22/08/12	5,4	4,2	1,4
23-24/08/12	4,6	4,0	1,1
05-06/09/12	6,7	7,2	1,9
07-08/09/12	6,1	5,8	1,5
13-14/09/12	2,7	2,0	0,7
19-20/09/12	5,5	3,1	1,1
28-29/09/12	1,7	1,4	0,5
01-02/10/12	4,1	3,3	0,9
08-09/10/12	4,3	3,9	1,5
15-16/10/12	3,1	2,4	0,8
19-20/10/12	3,3	2,9	1,1
25-26/10/12	3,8	3,0	1,0
05-06/11/12	3,4	2,1	0,6
21-22/11/12	3,4	2,3	0,8
23-24/11/12	5,3	4,3	1,6
30-01/12/12	3,3	2,2	0,9
06-07/12/12	5,5	3,9	1,6
12-13/12/12	4,8	3,5	0,8
27-28/12/12	2,9	1,8	0,7

ANEXO 2 - CONCENTRAÇÃO DE FORMALDEÍDO, ACETALDEÍDO E CO – 2013 -
ESTAÇÃO PINHEIROS (CONTINUA)

DATA	Formaldeído (ppb)	Acetaldeído (ppb)	CO (ppm)
21-22/2/2013	4,5	2,9	1,1
01/03/2013	3,3	2,3	0,7
20/03/2013	3,2	2,5	1,0
28/03/2013	2,3	1,7	0,6
04/04/2013	4,0	2,9	1,3
11/04/2013	3,6	2,9	1,1
16/04/2013	3,0	3,0	1,1
18/04/2013	3,5	2,7	0,7
20/04/2013	2,7	1,9	0,5
26/04/2013	5,1	4,4	1,3
04/05/2013	5,0	5,6	2,1
08/05/2013	3,0	2,6	0,8
14/05/2013	5,7	6,9	2,8
26/05/2013	2,5	2,0	0,4
05/06/2013	3,8	3,9	1,8
07/06/2013	4,8	5,1	2,3
14/06/2013	4,0	3,8	1,4
30/07/2013	4,5	5,3	2,1
01/08/2013	6,4	8,3	3,1
03/08/2013	5,2	5,7	1,6
06/08/2013	3,4	3,8	1,5
08/08/2013	5,3	5,5	2,0
22/08/2013	5,5	6,0	2,1
31/08/2013	5,5	6,6	2,0
11/10/2013	3,3	2,7	0,8
17/10/2013	3,2	2,7	0,8

ANEXO 2 - CONCENTRAÇÃO DE FORMALDEÍDO, ACETALDEÍDO E CO – 2013 -
ESTAÇÃO PINHEIROS (CONCLUSÃO)

DATA	Formaldeído (ppb)	Acetaldeído (ppb)	CO (ppm)
23/10/2013	4,0	3,2	0,9
29/10/2013	2,1	1,6	0,4
03/11/2013	3,9	2,8	0,6
13/11/2013	2,3	1,3	0,4
16/11/2013	3,5	2,5	0,6
22/11/2013	2,1	1,9	0,8
05/12/2013	3,7	3,0	1,2
10/12/2013	3,4	2,6	0,9
16/12/2013	3,4	2,1	0,5