



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

LETICIA GABRIELA MANZATO

**PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO FINO  
(MP<sub>1,0</sub>) E ALDEÍDOS NA CIDADE DE LONDRINA**

---

Londrina  
2023

LETICIA GABRIELA MANZATO

**PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO FINO  
(MP<sub>1,0</sub>) E ALDEÍDOS NA CIDADE DE LONDRINA**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Londrina – UEL, Centro de Ciências Exatas – Departamento de Química, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Solci

Londrina  
2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Manzato, Leticia Gabriela.

PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO FINO (MP1,0) E ALDEÍDOS NA CIDADE DE LONDRINA / Leticia Gabriela Manzato. - Londrina, 2023.  
79 f.

Orientador: Maria Cristina Solci.  
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2023.  
Inclui bibliografia.

1. Poluição atmosférica - Tese. 2. Material particulado fino (MP1,0) - Tese. 3. Compostos carbonílicos - Tese. 4. Emissões veiculares - Tese. I. Solci, Maria Cristina . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

LETICIA GABRIELA MANZATO

**PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO FINO  
(MP<sub>1,0</sub>) E ALDEÍDOS NA CIDADE DE LONDRINA**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Londrina – UEL, Centro de Ciências Exatas – Departamento de Química, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Solci  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Profa. Dra. Pérola de Castro Vasconcellos  
Universidade de São Paulo – USP

---

Profa. Dra. Diana Nara Ribeiro de Sousa  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 25 de agosto de 2023

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela minha vida e todas as oportunidades e ferramentas ofertadas durante todo o percurso até o presente momento.

Aos meus pais Maria Onice e Cosme Manzato e aos meus parentes, por sempre estarem ao meu lado proporcionando apoio e incentivo ao longo do caminho, com carinho e paciência.

Agradeço a minha orientadora Maria Cristina Solci por toda orientação ao longo deste trabalho, pela compreensão, paciência e confiança depositada em mim.

A Priscila Brugin pelo aconselhamento, apoio e amizade durante este percurso, estando sempre a disposição.

A minha amiga Thais Fernanda Alves pelo companheirismo, e aos colegas do grupo LACA, no qual pude com toda ajuda e boa disposição durante a realização do trabalho.

Agradeço a Universidade Estadual de Londrina e ao Departamento de Química pela infraestrutura disponibilizada

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e INCT pelo financiamento do trabalho realizado.

***"A ciência não conhece os países,  
porque o conhecimento pertence à  
humanidade e é a tocha que ilumina o  
mundo. A ciência é a alma da  
prosperidade das nações e a fonte de  
todo progresso"***

(Louis Pasteur)

MANZATO, Leticia Gabriela. **Perfil de concentração de material particulado fino (MP<sub>1,0</sub>) e aldeídos na cidade de Londrina**. 2023. 76f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, 2023.

## RESUMO

Com a pandemia imposta pela COVID-19 houve uma melhoria na qualidade do ar devido a paralização e redução da circulação de veículos e atividades industriais. Os poluentes em fase gasosa e particulada, são poluentes encontrados no ar atmosférico, provindos de fontes primárias de origem antrópica (queima de combustível fóssil, emissões industriais), assim como fontes secundárias resultantes de reações químicas na atmosfera. O material particulado (MP) é uma mistura de partículas sólidas e líquidas que variam em tamanho, forma e composição química suspensas no ar, é classificado conforme seu tamanho aerodinâmico. O MP 1 $\mu$ m (MP<sub>1,0</sub>) são as partículas ambientais mais citotóxicas que podem alcançar os alvéolos pulmonares e podem causar problemas de saúde. Os compostos carbonílicos, principalmente formaldeído e acetaldeído, também causam efeitos prejudiciais à saúde humana. As concentrações desses compostos estão diretamente relacionadas a emissão de poluentes por veículos pela queima de combustível, sendo um efetivo indicador da qualidade do ar. As condições climáticas influenciam nas concentrações, a atividade fotoquímica realizada mediante da radiação solar resulta num aumento das concentrações. Neste trabalho, os aldeídos, formaldeído e acetaldeído, e o MP<sub>1,0</sub> foram determinados nas amostras coletadas dentro da Universidade Estadual de Londrina. A primeira campanha de amostragem foi realizada em janeiro para determinação do MP<sub>1,0</sub>, e de janeiro a março de 2022 para determinar a concentração de aldeídos, acompanhado o retorno gradual das aulas presenciais de graduação, devido às restrições anteriormente impostas pela pandemia. A segunda campanha em julho de 2022 e terceira em janeiro de 2023, foi realizada para a determinação de aldeídos durante o período de férias da graduação. Foram utilizados cartuchos Sep-Pak C18 para fazer a pré-concentração e derivatização, e em seguida empregado a cromatografia a líquido de alta eficiência para a quantificação dos aldeídos. A análise gravimétrica foi utilizada para determinação da concentração de MP<sub>1,0</sub>. Na primeira campanha a média de concentração foi de  $3,73 \pm 1,69$  e  $4,08 \pm 2,20 \mu\text{g m}^{-3}$ , para formaldeído e acetaldeído, respectivamente, e a concentração média de MP<sub>1,0</sub> foi de  $12,54 \pm 6,89 \mu\text{g m}^{-3}$ . Na segunda campanha, a média encontrada foi de  $1,63 \pm 1,36$  e  $1,97 \pm 1,31 \mu\text{g m}^{-3}$ , para formaldeído e acetaldeído, respectivamente, e na terceira e última campanha a média foi de  $1,88 \pm 1,30 \mu\text{g m}^{-3}$  para formaldeído e  $3,45 \pm 1,94 \mu\text{g m}^{-3}$  para acetaldeído. A concentração predominante foi de acetaldeído em todas as campanhas realizadas, devido ao combustível utilizado pela frota veicular que compõe o local. Com o aumento gradual do fluxo de pessoas dentro do campus e conseqüentemente uma maior circulação de veículos, foi constatado também um aumento nas concentrações de ambos os aldeídos e material particulado, sendo a queima do combustível como a principal fonte verificada a partir dos resultados deste trabalho.

**Palavras-chaves:** Emissões veiculares, Poluentes atmosféricos, Compostos carbonílicos, Material particulado, CLAE.

MANZATO, Leticia Gabriela. **Profile of concentration of fine particulate matter (PM<sub>1.0</sub>) and aldehydes in the city of Londrina**. 2023. 76f. Dissertation (Master in Chemistry) – State University of Londrina, 2023.

### ABSTRACT

With the pandemic imposed by COVID-19, there was an improvement in air quality due to the stoppage and reduction in the circulation of vehicles and industrial activities. Gas and particulate phase pollutants are pollutants found in atmospheric air, coming from primary sources with anthropic origin (fossil fuel burning, industrial emissions), as well as secondary sources resulting from chemical reactions in the atmosphere. Particulate matter (PM) is a mixture of solid and liquid particles that vary in size, shape and chemical composition suspended in the air, it is classified according to its aerodynamic size, PM 1 $\mu$ m (PM<sub>1.0</sub>) are the most cytotoxic environmental particles that can reach the lung alveoli and can cause health problems. Carbonyl compounds, mainly formaldehyde and acetaldehyde, cause harmful effects to human health. The concentrations of these compounds are directly related to the emission of pollution by vehicles by burning fuel, being an effective indicator of air quality. Climatic conditions influence the concentrations, the photochemical activity carried out through solar radiation results in an increase in concentrations. Aldehydes, formaldehyde and acetaldehyde, and PM<sub>1.0</sub> were determined in samples collected at Universidade Estadual de Londrina. The first sampling campaign was carried out in January to determine the PM<sub>1.0</sub>, and from January to March 2022 to determine the concentration of aldehydes, accompanied by the gradual return of face-to-face undergraduate classes, due to the restrictions previously imposed by the pandemic. The second campaign in July 2022 and the third in January 2023 were carried out for the determination of aldehydes during the graduation vacation period. Sep-Pak C18 cartridges were used to perform the pre-concentration and derivatization, and then high-performance liquid chromatography was used to quantify the aldehydes. Gravimetric analysis was used to determine the concentration of PM<sub>1.0</sub>. In the first campaign, the average concentration was  $3.73 \pm 1.69$  and  $4.08 \pm 2.20 \mu\text{g m}^{-3}$ , for formaldehyde and acetaldehyde, respectively, and the average concentration of PM<sub>1.0</sub> was  $12.54 \pm 6.89 \mu\text{g m}^{-3}$ , in the second campaign the average found was  $1.63 \pm 1.36$  and  $1.97 \pm 1.31 \mu\text{g m}^{-3}$ , for formaldehyde and acetaldehyde, respectively, in the third and last campaign the average it was  $1.88 \pm 1.30 \mu\text{g m}^{-3}$  for formaldehyde and  $3.45 \pm 1.94 \mu\text{g m}^{-3}$  for acetaldehyde. The predominant concentration was acetaldehyde in all campaigns carried out, due to the fuel used by the vehicle fleet that makes up the site. With the gradual increase in the flow of people within the campus and consequently a greater circulation of vehicles, an increase in the concentrations of both aldehydes and particulate matter was also observed, with fuel burning as the main source verified from the results of this work.

**Keywords:** Vehicle emissions, Atmospheric pollutants, Carbonyl compounds, Particulate matter, HPLC.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Alcance das frações do material particulado no corpo humano .....	19
Figura 2 - Reação de formação das carbonil-hidrazonas .....	23
Figura 3 - Local de amostragem RU – Londrina, Paraná .....	28
Figura 4 - Ciclones e cartuchos posicionados e instalados no local de amostragem .....	29
Figura 5 - Amostrador ciclone PM <sub>1,0</sub> e porta filtro .....	30
Figura 6 - Cartuchos Sep-Pak C <sub>18</sub> e orifícios críticos para controle de vazão .....	33
Figura 7 – Concentração de FA e AA encontrada nos trabalhos realizados pelo LACA em Londrina: no terminal com a mistura diesel/biodiesel variando de B0 a B12; em locais abertos como: o Museo de História (MHL), a Avenida (AV), centro no verão (CV), centro no inverno (CI), fazenda escola da UEL (Faz), Guarita da UEL (Gua), no departamento de química da Uel (D.Q), SAUEL no inverno (in) e primavera (pr); locais semifechados (S.F.) como: um estacionamento (Est); locais fechados (F) como: fábrica de móveis (Fab); e em outros trabalhos realizados em outras cidades como São Paulo (SP), Rio de Janeiro (RJ), Belo Horizonte (BH), Salvador (Sal) e em Niterói (Nit) e a rodoviária da cidade: como a plataforma de embarque (Nit.P.E), na área de circulação (Nit. A.C) e em área aberta próxima (Nit.A.Ab). .....	45
Figura 8 – Curva analítica das médias e a faixa de variação das triplicatas do formaldeído (FA) e acetaldeído (AA) obtidas por CLAE .....	46
Figura 9 – Cromatograma obtido na separação das carbonil-hidrazonas: formaldeído (FA), acetaldeído (AA), acetona com acroleína (ACE/ACR), propinaldeído (PA) e crotonaldeído (CA), utilizando cromatografia a líquido de alta eficiência .....	48
Figura 10 – Cromatograma do branco analítico contendo 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) obtidos por CLAE .....	48
Figura 11 – Condições climáticas (temperatura média, velocidade dos ventos, precipitação e umidade relativa do ar) durante as três campanhas de amostragem	50

Figura 12 – Concentração diária de MP <sub>1,0</sub> determinada na campanha de amostragem entre o dia 17/01 a 11/02/2022 e suas variações climáticas, como temperatura, precipitação, radiação solar e umidade.....	54
Figura 13 – Primeira campanha realizada do dia 18 a 06/03 em 2022, comparação na concentração diária de FA e AA e sua variação climática correspondente .....	58
Figura 14 – Razão do acetaldeído por formaldeído durante a primeira campanha realizada de 18 a 06/03 em 2022 .....	60
Figura 15 – Segunda campanha realizada do dia 18 a 24/07 em 2022, comparação na concentração diária de FA e AA e sua variação climática correspondente .....	61
Figura 16 – Razão do acetaldeído por formaldeído durante a segunda campanha realizada de realizada do dia 18 a 24/07 em 2022 .....	62
Figura 17 – Terceira campanha realizada do dia 16 a 29/01 em 2023, comparação na concentração diária de FA e AA e sua variação climática correspondente .....	63
Figura 18 – Razão do acetaldeído por formaldeído durante a terceira campanha realizada de realizada do dia 16 a 29/01 em 2023 .....	64
Figura 19 – Comparação semanal das concentrações de FA e AA durante as três campanhas de amostragem e as condições climáticas correspondentes .....	66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições de gradiente de eluição para separação das carbonil-hidrazonas .....	34
Tabela 2 – Comparação das concentrações medidas de FA e AA obtidas durante os anos de 1996 a 2019, por trabalhos realizados pelo LACA .....	41
Tabela 3 - Comparação das médias de emissões de FA e AA quantificadas em outras cidades brasileira de médio e grande porte .....	44
Tabela 4 – Parâmetros de validação analítica .....	47
Tabela 5 – Período das campanhas de amostragem e suas respectivas estações do ano .....	48
Tabela 6 – Volta gradual do número de estudantes da graduação .....	52
Tabela 7 – Intervalo de concentração e média semanal do MP <sub>1,0</sub> em relação ao número de estudantes de graduação no campus .....	53
Tabela 8 – Comparação das concentrações de FA e AA semanais encontradas nas três campanhas em relação a quantidade de alunos de graduação presentes no campus .....	65

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,4-DNPH	2,4-dinitrofenilhidrazina
ACE/ACR	Acetona com acroleína
AA	Acetaldeído
AA/FA	Razão acetaldeído/formaldeído
AIPC	Agência internacional de Pesquisa em Câncer
Amost	Amostragem
Av	Avenida
B0	Diesel puro
B3 – B12	Mistura de biodiesel/diesel com 3 a 12% de biodiesel
BH	Belo Horizonte
CA	Crotanaldeído
CC	Compostos carbonílicos
CI	Centro no período do Inverno
CLAE	Cromatografia a líquido de alta eficiência
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CONAMA	Concelho Nacional do Meio Ambiente
CV	Centro no período do verão
D.Q.	Departamento de Química UEL
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
Est	Estacionamento
FA	Formaldeído

Fab	Fábrica
Faz	Fazenda
F.	Local fechado
Gasool	Mistura de gasolina e etanol anidro
Gua	Guarita de segurança da UEL
HC	Hidrocarbonetos
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IAT	Instituto Água e Terra
LACA	Laboratório de análises cromatográficas e ambientais
MDF	Madeira compensada
MHL	Museo Histórico de Londrina
MP	Material Particulado
MP <sub>1,0</sub>	Material Particulado com tamanho de 1 µm
NH <sub>3</sub>	Amônia
Nit	Niterói
Nit.A.Ab	Área aberta próxima a rodoviária em Niterói
Nit.A.C	Área de circulação na entrada da rodoviária de Niterói
Nit.P.E.	Plataforma de embarque na rodovia de Niterói
NMOG	Gases orgânicos não metano
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrogênio
O <sub>3</sub>	Ozônio
OMS	Organização Mundial da Saúde
PA	Propinaldeído
PAN	Nitrato de peroxiacetila

Prec	Precipitação
Proconve	Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores
RJ	Rio de Janeiro
RU	Restaurante Universitário
Sal.	Salvador
SAUEL	Sistemas de Arquivos da Universidade Estadual de Londrina
S. F.	Local semifechado
SIMEPAR	Sistema de Tecnologia e Monitoramento Ambiental do Paraná
SP	São Paulo
Temp	Temperatura
TOU	Terminal de Ônibus Urbano
UEL	Universidade Estadual de Londrina
Umid	Umidade Relativa do ar

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
1.1	MATERIAL PARTICULADO.....	17
1.2	COMPOSTOS CARBONÍLICOS .....	20
<b>1.2.1</b>	<b>Determinação de compostos carbonílicos</b> .....	<b>22</b>
1.3	LEGISLAÇÕES VIGENTES.....	23
<b>2</b>	<b>JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS</b> .....	<b>26</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>27</b>
3.1	LOCAL DA AMOSTRAGEM .....	27
3.2	AMOSTRAGEM.....	29
<b>3.2.1</b>	<b>Amostragem de material particulado fino</b> .....	<b>29</b>
3.2.1.1	Análise gravimétrica.....	30
<b>3.2.2</b>	<b>Amostragem de compostos carbonílicos na fase gasosa</b> .....	<b>31</b>
3.3	CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS .....	33
<b>4</b>	<b>CAPÍTULO I</b> .....	<b>34</b>
4.1	REVISÃO SOBRE O PERFIL DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS EM LONDRINA E OUTRAS CIDADES BRASILEIRAS .....	34
<b>5</b>	<b>CAPÍTULO II</b> .....	<b>46</b>
5.1	PARAMETROS DE VALIDAÇÃO ANALÍTICA.....	46
5.2	DADOS METEOROLÓGICOS.....	49
5.3	DETERMINAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO .....	52
5.4	DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS NO AR.....	57
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>68</b>
	<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>70</b>
	<b>ANEXOS</b> .....	<b>77</b>

## 1 INTRODUÇÃO

No mês de dezembro de 2019, na cidade de Wuhan, China, começou a ser monitorada uma nova variante de coronavírus chamada SARS-CoV-2, um patógeno viral que causa a síndrome respiratória aguda grave conhecida como COVID-19 (CHINAZZI *et al.*, 2020).

Em março de 2020, a Organização Mundial da Saúde (OMS) declarou a COVID-19 como uma doença epidêmica, e até aquele momento, já havia se espalhado para 114 países/territórios/áreas, com 118.319 casos confirmados e 4.292 mortes em todo o mundo (WHO, 2020a).

A COVID-19 se disseminou rapidamente em escala global devido à alta transmissibilidade do vírus, uma vez que não havia tratamento, medicamentos ou vacinas eficazes disponíveis. Uma estratégia adotada para conter a epidemia foi o distanciamento social, com o objetivo de reduzir a transmissão e o contágio da doença entre a população. Para garantir o cumprimento dessas medidas preventivas, a população foi orientada a ficar em casa, resultando no fechamento de escolas e locais de trabalho não essenciais, cancelamento de eventos e restrição de fronteiras, entre outras medidas, a fim de melhor controle na disseminação do vírus (WHO, 2020b).

No Brasil, a pandemia se desenvolveu de maneira descentralizada, com cada estado e município implementando medidas de segurança de acordo com suas necessidades. Essas medidas foram adotadas em diferentes momentos, alguns de forma precoce, outros de forma intermediária e outros ainda de forma tardia. O Distrito Federal foi a primeira região a implementar medidas de distanciamento social (SILVA *et al.*, 2020).

A pandemia teve diversas consequências na vida humana, e uma delas foi o impacto na qualidade do ar. Com as restrições e interrupções das atividades causadas pela pandemia, houve uma redução indireta na emissão de poluentes atmosféricos (BAO; ZHANG, 2020). Sendo assim, se a melhoria na qualidade do ar persistisse mesmo após o fim do isolamento social, poderia trazer múltiplos benefícios a longo prazo, incluindo melhorias na saúde humana (DIFFENBAUGH *et al.*, 2020).

Em 2018, a Organização Mundial da Saúde (OMS) declarou que a poluição do ar era o maior risco ambiental para a saúde humana. Os poluentes microscópicos

presentes na poluição atmosférica têm a capacidade de penetrar no sistema respiratório e circulatório, causando danos nos pulmões, coração e cérebro. Os impactos da poluição do ar na saúde são responsáveis por aproximadamente 7 milhões de mortes prematuras a cada ano, devido a uma variedade de doenças. Cerca de 90% dessas mortes ocorrem em países de baixa e média renda, onde as emissões de poluentes são intensas, provenientes de setores como transporte, indústria, agricultura e uso doméstico (WHO, 2018).

A queima de combustíveis fósseis é apontada como a principal causa da poluição do ar, que por sua vez contribui para a crise climática e afeta a saúde humana de várias maneiras. Na atmosfera, existem diversos poluentes provenientes de diferentes fontes, e eles são suscetíveis a transformações e interações com o ambiente ao seu redor, como chuva, radiação solar, ventos, entre outros. A complexidade na determinação desses poluentes apresenta desafios, mas isso não diminui a importância de compreender e abordar seus impactos. A saúde humana continua sendo afetada pela poluição do ar, destacando a necessidade de medidas para reduzir a emissão de poluentes e melhorar a qualidade do ar que respiramos (BAIRD, 2002; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004).

## 1.1 MATERIAL PARTICULADO

O material particulado (MP) é um poluente atmosférico composto por partículas sólidas e líquidas que se diferenciam de tamanho, forma e composição química, sendo encontradas em suspensão no ar (WENGER et al., 2009). Essas partículas podem ter origem natural, como poeira e pólen, ou serem geradas por atividades humanas, como a queima de combustíveis fósseis, emissões industriais e atividades agrícolas. O tamanho das partículas é um fator determinante para os efeitos na saúde humana. As partículas de menor tamanho, conhecidas como MP<sub>2,5</sub> (partículas com diâmetro aerodinâmico igual ou menor que 2,5 micrômetros), são particularmente preocupantes devido à sua capacidade de penetrar profundamente no trato respiratório (PÉREZ et al., 2008; SPINDLER et al., 2013; XING et al., 2016).

A exposição a essas partículas pode causar uma série de efeitos adversos à saúde. Os efeitos do material particulado na saúde incluem mudanças no trato respiratório, como irritação das vias aéreas, tosse, falta de ar e agravamento de

condições respiratórias pré-existentes, como asma e doença pulmonar obstrutiva crônica. Além disso, a exposição ao material particulado está associada a problemas cardiovasculares, como aumento do risco de ataque cardíaco, derrame e doenças do coração. É importante destacar que os efeitos do material particulado na saúde podem variar de acordo com a concentração e duração da exposição, bem como a suscetibilidade individual. Portanto, medidas de controle e redução da emissão de material particulado são essenciais para proteger a saúde pública e promover uma melhor qualidade do ar (HE; ZHANG, 2023; MALHI *et al.*, 2022).

O MP pode ser associado a espécies como metais, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), compostos carbonílicos, carboxílicos, aminas, íons orgânicos e inorgânicos, entre outras espécies. Portanto, a inalação de MP pode resultar na exposição a uma mistura complexa de poluentes que podem interagir e afetar negativamente a saúde humana (BRIMBLECOMBE, 1986; PONGPIACHAN *et al.*, 2022).

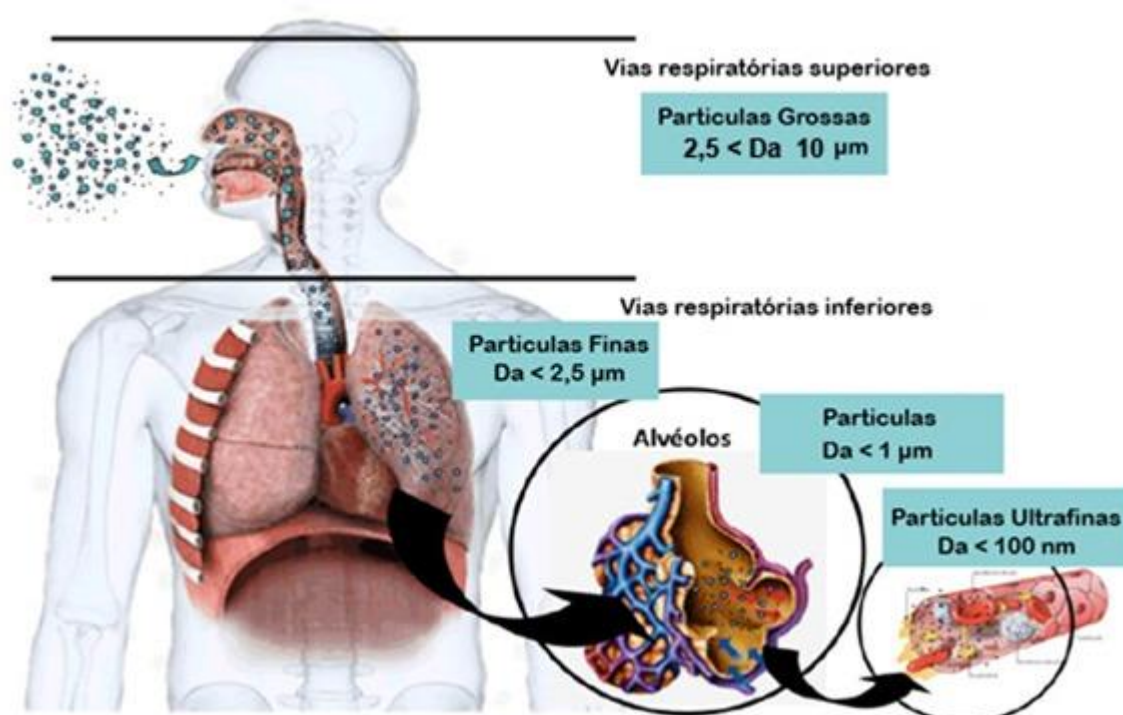
O material particulado, além das diferenças em composição química e forma, é principalmente classificado por seu diâmetro aerodinâmico que indica o potencial e o local de deposição da partícula no trato respiratório. Essa classificação é importante porque o tamanho das partículas está diretamente relacionado à sua capacidade de penetração nos diferentes sistemas do corpo humano. A classificação utilizada para o material particulado atmosférico considera as partículas de tamanho aerodinâmico de  $10^{-3}$  a  $100 \mu\text{m}$  incluindo: as partículas totais em suspensão; as partículas grossas que são menores ou iguais a  $10 \mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{10}$ ); partículas finas com diâmetro aerodinâmico igual ou inferior a  $2,5 \mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{2,5}$ ) e as partículas ultrafinas inferiores ou iguais a  $0,1 \mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{0,1}$ ) (BAIRD, 2002; MARIN-PALMA *et al.*, 2023; PÉREZ *et al.*, 2008).

A fração  $\text{MP} \leq 10 \mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{10}$ ) é conhecida como torácica ou inalável e é capaz de entrar nas vias aéreas superiores. Geralmente são formadas por processos mecânicos e em decorrência do tamanho seu tempo em suspensão na atmosfera é mais curto, sendo depositada por via seca pela gravidade, e com tendência a se depositar próximo a sua fonte de emissão. A fração fina  $\text{MP} \leq 2,5 \mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{2,5}$ ) pode penetrar nas vias traqueobrônquicas que atuam como locais de troca de ar nos pulmões. Esta fração é conhecida como fração respiratória, por serem menores, possuem tempo de permanência na atmosfera variando de dias até semanas, podendo percorrer longas distâncias. O processo de coagulação é favorecido em

partículas pequenas, na qual tendem a agregar-se em outras partículas ocorrendo a deposição. Outra forma de deposição é por via úmida, em que as partículas são retiradas da atmosfera pela chuva (GUARIEIRO; GUARIEIRO, 2013; ROCHA; ROSA; CARDOSO, 2004).

Os  $MP_{10}$  e  $MP_{2,5}$  são selecionados como parâmetros de monitoramento nos padrões globais de qualidade do ar. Assim, considera-se a fração grossa entre 2,5 e 10  $\mu m$  ( $MP_{2,5-10}$ ), enquanto menor que 2,5  $\mu m$  é considerado a fração fina. Na figura 1 é possível observar como o tamanho da partícula influencia o impacto causado na saúde humana.

**Figura 1** – Alcance das frações do material particulado no corpo humano.



Fonte: adaptado de (GUARIEIRO; GUARIEIRO, 2013).

É essencial distinguir entre partículas finas e grossas para qualquer discussão sobre física, química, medidas ou padrões de qualidade do ar. Partículas menores que 1  $\mu m$  ( $MP_{1,0}$ ) podem se depositar nos alvéolos pulmonares. Geralmente, a maioria das partículas na fração acima de 1  $\mu m$  é considerada primária e gerada por processos mecânicos. Por outro lado, na fração mais fina ( $MP_{1,0}$ ), encontram-se as partículas

primárias, como fuligem da queima do diesel, ou partículas secundárias formadas a partir de gases precursores (GUARIEIRO; GUARIEIRO, 2013; WHITBY, 1978).

## 1.2 COMPOSTOS CARBONÍLICOS

Os compostos carbonílicos (CC) são poluentes atmosféricos que se encontram em ambientes internos e externos. Esses compostos são emitidos por fontes primárias de origem antrópica e natural, assim como por fontes secundárias como através de processos de foto-oxidação de outros compostos, como hidrocarbonetos e álcoois. Os CC, aldeídos e cetonas, com origem de fonte primária podem interagir com outros compostos que se encontram presentes no ar e formar novos poluentes chamados de poluentes secundários. Sendo assim, os CC são precursores de ozônio (O<sub>3</sub>) e nitrato de peroxiacetila (PAN). As condições climáticas influenciam nas concentrações dos CC e de forma que o aumento das atividades fotoquímicas resulta em aumento nas concentrações (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011; NOMI *et al.*, 2010; ZENG *et al.*, 2020).

Os compostos carbonílicos (CC), como o formaldeído (FA) e o acetaldeído (AA), são conhecidos por serem tóxicos e podem causar uma série de efeitos adversos à saúde. A exposição a esses compostos está associada a irritação nos olhos e na pele, além de estar relacionada ao desenvolvimento de doenças pulmonares e cardiovasculares (ABELMANN *et al.*, 2020). O formaldeído foi classificado pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (AIPC) como um composto cancerígeno, com evidências de sua associação com câncer de pulmão, câncer nasofaríngeo, leucemia e outros cânceres hematológicos. Por sua vez, o acetaldeído foi classificado como provavelmente cancerígeno (TULEN *et al.*, 2023). Uma das razões para os efeitos nocivos dos aldeídos está relacionada à sua capacidade de gerar espécies reativas de oxigênio no corpo humano. Essas espécies reativas podem causar danos às células, levando a processos inflamatórios e estresse oxidativo, que estão associados a doenças pulmonares e cardiovasculares (SOUZA *et al.*, 2021; SWENBERG *et al.*, 2013).

Em ambientes externos urbanos, a principal fonte de CC é a emissão veicular resultante da queima incompleta de combustíveis. Durante o processo de combustão do diesel, que é uma fonte finita de combustível derivado do petróleo, são emitidos

CC de baixa massa molar como formaldeído, acetaldeído e acetona. O FA ocorre em maior abundância em relação aos aldeídos totais, além de emissões de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e hidrocarbonetos (HC) (BÓRIO *et al.*, 2019; CAPLAIN *et al.*, 2006). O biodiesel é um biocombustível derivado de fontes renováveis como gordura animal e óleo vegetal, que vem sendo utilizado em misturas com o diesel. Quanto à emissão, as misturas biodiesel/diesel apresentam menores concentrações de CO, porém aumentam as concentrações de NO<sub>x</sub> e CC, principalmente de acetaldeído e acroleína, com a adição do biodiesel ao diesel (BÓRIO *et al.*, 2019; GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011). Em um estudo foi apresentado que o uso de biodiesel pode aumentar de 5 a 10 vezes a emissão de CC em relação ao diesel puro (GUARIEIRO *et al.*, 2009). Outro estudo realizado com misturas de biodiesel de soja e óleo de fritura, variando suas proporções, a formação de FA, AA e acroleína, aumentou conforme a maior proporção de óleo de fritura (KARAVALAKIS; BAKEAS; STOURNAS, 2010).

No Brasil, a partir de 2008, foi iniciada a adição de biodiesel ao diesel convencional, por meio de uma mistura que inicialmente continha 2% de biodiesel, conhecida como B2. Essa proporção tem sido gradualmente aumentada ao longo do tempo, resultando em diferentes níveis de concentração de biodiesel nas misturas utilizadas, como B5 (5% de biodiesel), B10 (10% de biodiesel), B20 (20% de biodiesel) e assim por diante (SILVA JÚNIOR, 2018).

Nos veículos leves, os principais combustíveis utilizados no Brasil são a gasolina e o álcool. A gasolina comercializada atualmente no país possui uma adição obrigatória de etanol anidro, de acordo com a Portaria MAPA nº 75/2015. Essa adição consiste em 27% de etanol anidro na gasolina comum e 25% na gasolina premium. Essa adição de etanol anidro na gasolina tem uma razão histórica. Em 1985, o chumbo tetraetila foi retirado da gasolina produzida e comercializada no Brasil devido à sua toxicidade. Para compensar essa retirada, o etanol passou a ser adicionado à gasolina como um componente renovável, proveniente da cana de açúcar (AMPARADO; REIS; BORGES, 2016).

A adição de etanol anidro na gasolina, conhecida como gasool, trouxe mudanças nas características dos poluentes emitidos pelo veículo. Por um lado, houve uma diminuição na emissão de CO e MP, o que é benéfico para a qualidade do

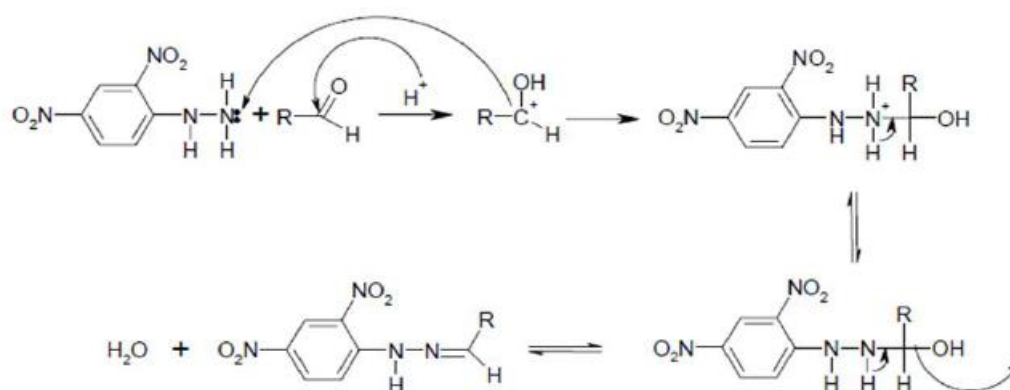
ar, pois o etanol possui uma queima mais limpa em comparação com a gasolina pura. Por outro lado, a adição de etanol na gasolina também resultou em um aumento na emissão de compostos carbonílicos e óxidos de nitrogênio. (CAPLAIN *et al.*, 2006; GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011; ZHANG; WEI; MAO, 2022).

### 1.2.1 Determinação de compostos carbonílicos

O método TO-11, estabelecido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), é amplamente utilizado para a determinação de compostos carbonílicos (CC) na atmosfera. Esse método é bem descrito e é amplamente utilizado devido à sua eficácia. No procedimento do método TO-11, ocorre a pré-concentração e derivatização dos aldeídos e cetonas presentes na amostra de ar. Isso é realizado utilizando um cartucho de sílica funcionalizada C18 impregnado com 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) em meio ácido. Os compostos carbonílicos presentes no ar reagem com a solução impregnada, formando carbonil-hidrazonas, que ficam retidas no cartucho. Posteriormente, os compostos carbonílicos derivatizados são extraídos do cartucho, utilizando uma técnica de extração líquido-sólido. Essa extração permite separar e concentrar os compostos de interesse. Em seguida, os compostos derivatizados são separados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), que é uma técnica analítica utilizada para separar e quantificar diferentes compostos em uma amostra (CARLIER; HANNACHI; MOUVIER, 1986; PINTO; SOLCI, 2007; EPA, 1999).

A utilização da derivatização torna os CC mais estáveis possibilitando, após a separação cromatográfica, a detecção por espectroscopia de absorção UV-Visível nos comprimentos de onda de 360 a 365 nm (SANDNER; DOTT; HOLLENDER, 2001; CHEN *et al.*, 2023). A figura 2 mostra a reação de derivatização dos compostos carbonílicos com a 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH), formando as carbonil-hidrazonas.

**Figura 2** – Reação de formação das carbonil-hidrazonas



Fonte: adaptado de (EPA, 1999).

Esse método é amplamente utilizado na análise de CC atmosféricos devido à sua sensibilidade e seletividade na determinação desses compostos (PINTO, 2014). Ele fornece informações importantes sobre a presença e concentração de aldeídos e cetonas no ar, que são poluentes atmosféricos relevantes devido aos seus efeitos na qualidade do ar e na saúde humana.

### 1.3 LEGISLAÇÕES VIGENTES

A Organização Mundial da Saúde (OMS) é uma organização internacional de saúde pública que tem como objetivo principal promover a saúde e o bem-estar de todas as pessoas. Reconhecendo a estreita relação entre o meio ambiente e a qualidade de vida, a OMS enfatiza a importância do monitoramento dos poluentes atmosféricos para avaliar a qualidade do ar.

Em 2005, com base em extensas pesquisas e evidências científicas, a OMS estabeleceu diretrizes de qualidade do ar. Essas diretrizes são baseadas em limites de concentração máxima de poluentes, visando proteger a saúde humana a longo prazo. Os países podem então adotar essas diretrizes e estabelecer suas próprias legislações e regulamentações para garantir a qualidade do ar em conformidade com os padrões recomendados. Entre os principais poluentes monitorados pela OMS estão o MP (frações grossa e fina), o ozônio, o dióxido de nitrogênio, o dióxido de enxofre e o monóxido de carbono. Esses poluentes são conhecidos por terem impactos

significativos na saúde humana quando presentes em concentrações elevadas (WHO, 2005).

O monitoramento regular desses poluentes é essencial para avaliar a qualidade do ar, identificar áreas ou situações de risco e adotar medidas de controle e mitigação adequadas. Através do monitoramento e cumprimento das diretrizes de qualidade do ar estabelecidas pela OMS, é possível reduzir os riscos à saúde associados à poluição atmosférica e promover um ambiente mais saudável para todos (WHO, 2018).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão responsável por estabelecer resoluções, moções, recomendações e proposições relacionadas a questões ambientais. Em consonância com as recomendações da OMS de 2005, o CONAMA publicou a Resolução nº 491/2018, que estabelece os padrões de qualidade do ar no país.

Essa resolução foi dividida em duas categorias. A primeira categoria consiste em padrões de qualidade do ar intermediários, com valores temporários definidos em períodos I, II e III. Esses valores têm como objetivo atingir o padrão de qualidade do ar final, estabelecido pela OMS em 2005. A partir de 19 de novembro de 2018, entrou em vigor a nova resolução do CONAMA, revogando a antiga Resolução nº 03/1990 (BRASIL, 2018a).

Em âmbito estadual o Instituto Água e Terra (IAT) é o responsável pelo monitoramento ambiental no estado do Paraná, no qual segue a Resolução CONAMA nº 491/2018. Atualmente o instituto conta com oito estações automáticas de monitoramento da qualidade do ar na cidade de Curitiba e mais seis estações distribuídas em outras cidades do Paraná, para que dessa forma possa ser feito o monitoramento e controle dos poluentes atmosféricos emitidos.

A partir de estudos recentes que investigaram o impacto dos poluentes atmosféricos na saúde humana, foi constatado que concentrações mais baixas do que as estabelecidas pelas diretrizes de 2005 ainda podem ser prejudiciais à saúde. Isso levou à necessidade de estabelecer limites de concentração mais rigorosos. Em resposta a essas descobertas, a Organização Mundial da Saúde (OMS) publicou uma nova diretriz de qualidade do ar em 2021. Essa nova diretriz recomenda limites de concentração de poluentes significativamente reduzidos em comparação com as

recomendações anteriores. Em muitos casos, os limites propostos foram diminuídos quase pela metade dos valores estabelecidos anteriormente (WHO, 2021).

No anexo I, é possível realizar uma comparação entre os limites recomendados pela OMS em 2005 e 2021 para os poluentes, bem como a legislação brasileira estabelecida pelo CONAMA nº491/2018.

A OMS reconhece que além dos poluentes que são atualmente monitorados, existem outros poluentes que também representam riscos à saúde humana. Isso destaca a importância de pesquisas e coleta de dados sobre esses poluentes adicionais. Um grupo de poluentes mencionado é o dos compostos orgânicos voláteis, que podem ser provenientes de diversas fontes de emissão. Dentro desse grupo, os compostos carbonílicos estão presentes e apresentam potenciais impactos na saúde (WHO, 2021).

No Brasil, a legislação atual abrange principalmente o controle e monitoramento de aldeídos em ambientes internos, como locais de trabalho, e também nas emissões veiculares. A Norma Regulamentadora do Ministério do Trabalho e Emprego (NR-15/Anexo XI - Atividades e Operações Insalubres) estabelece limites máximos de exposição aos aldeídos (formaldeído e acetaldeído) para proteger a saúde dos trabalhadores. É importante notar que os limites estabelecidos pela NR-15 podem diferir dos limites estabelecidos por outras instituições e autoridades internacionais. Embora esses limites de exposição ocupacional não forneçam uma estimativa quantitativa de risco à saúde ou índices de toxicidade, eles são estabelecidos com o objetivo de implementar sistemas de proteção à saúde dos trabalhadores (BRASIL, 1990; SOUZA *et al.*, 2021).

No Brasil, a partir de 1º de janeiro de 2022, entrou em vigor a fase L7 do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (Proconve) para controle das emissões veiculares. Essa nova fase estabelece limites mais restritos para as emissões de escapamento de veículos leves, tanto de passageiros quanto comerciais. A próxima fase, chamada L8, está prevista para entrar em vigor em 2025. A fase L7 do Proconve impõe limites para diferentes poluentes, incluindo gases orgânicos não metânicos (NMOG) + NO<sub>x</sub>, MP, CO, aldeídos e amônia (NH<sub>3</sub>). Essas medidas visam reduzir as emissões desses poluentes pelos veículos, contribuindo para a melhoria da qualidade do ar. É importante mencionar que a fase L8, que será

implementada posteriormente, também abrangerá veículos de ciclo a diesel, além dos veículos leves. Essas medidas buscam promover um controle mais efetivo das emissões veiculares e reduzir o impacto ambiental causado pelo setor de transporte no país (BRASIL, 2018b). Os limites impostos pela L7, a fase vigente no presente momento, podem ser observados no anexo II.

## **2 JUSTIFICATIVA**

Considerando a importância na pesquisa da qualidade do ar e motivado por resultados obtidos pelo grupo LACA em distintos ambientes e períodos, este trabalho foi dividido em dois capítulos. O primeiro capítulo do trabalho consiste em uma revisão sobre o perfil dos aldeídos medidos na cidade de Londrina e outras grandes cidades brasileiras. Os aldeídos são uma categoria de compostos carbonílicos que foram analisados e estudados quanto à sua presença e concentração nessas cidades. Essa revisão proporciona uma visão geral das características dos aldeídos encontrados nessas regiões.

O segundo capítulo do trabalho apresenta os resultados e discussões das campanhas de medidas realizadas para a amostragem e determinação de CC e MP<sub>1,0</sub> em ambiente aberto no campus da Universidade Estadual de Londrina (UEL). Sendo realizadas três campanhas, a primeira abrangendo o período de 17 de janeiro a 6 de março de 2022, a segunda e terceira campanha sendo no período de férias da graduação, realizadas respectivamente, em julho de 2022 e janeiro de 2023. Com essas medidas sendo realizadas em duas épocas distintas: uma sem a presença de estudantes e outra após o retorno às aulas que se iniciou no dia 24 de janeiro de 2022, após o episódio da pandemia de Covid-19. Essa comparação permite analisar possíveis mudanças na concentração desses poluentes devido a diferentes atividades e fluxos de pessoas.

Essas duas partes do trabalho contribuem para a compreensão da qualidade do ar na cidade de Londrina, oferecendo informações valiosas sobre os aldeídos e a concentração de MP em diferentes cenários. Esses resultados podem ser relevantes para futuras medidas de controle e gestão da qualidade do ar na região.

## 2 OBJETIVOS

- Parte I: realizar a revisão de resultados obtidos para CC em vários ambientes, tanto internos como externos, ao longo de diferentes períodos, de trabalhos conduzidos pelo grupo do Laboratório de Análises Cromatográficas e Ambientais (LACA).
- Parte II: determinar a concentração do MP<sub>1,0</sub> em relação ao retorno gradual dos estudantes de graduação pós pandemia, considerando possíveis mudanças nas atividades e no tráfego de pessoas.
- Determinar a concentração de formaldeído e acetaldeído durante o retorno pós pandemia e durante o período de férias da graduação, para compreender se a presença dos estudantes afeta a concentração dos CC no ambiente.

## 3 METODOLOGIA

### 3.1 LOCAL DA AMOSTRAGEM

O município de Londrina, localizado no estado do Paraná, é considerado uma cidade de médio porte com uma população estimada de 580.870 habitantes. Sua densidade demográfica é de aproximadamente 306,52 habitantes por quilômetro quadrado, e possui uma área territorial de 1.652,569 quilômetros quadrados. Londrina é a segunda cidade mais populosa do estado (IBGE, 2021).

O clima de Londrina é subtropical úmido mesotérmico, no geral a temperatura varia de 13 a 30 °C, apresentando climas bem definidos com verões quentes e chuvosos, sendo denominada como a estação úmida, apresentando maiores temperaturas, e no inverno apresentando menores temperaturas com possíveis secas e geadas.

As amostras foram coletadas em ambiente externo no estacionamento do Restaurante Universitário (RU), localizado na rua Manacá, dentro da Universidade Estadual de Londrina (UEL). O local de coleta está sujeito a diversas fontes de emissões, como a descarga de mantimentos, o tráfego de veículos leves e pesados, incluindo ônibus de cinco linhas diferentes, e o uso de combustíveis variados. Essa localização estratégica permite obter informações sobre a qualidade do ar em uma área com influências variadas, incluindo as emissões veiculares, descarga de

materiais e atividades da universidade. A figura 3 mostra a localidade onde foram realizadas as amostragens, no pátio do restaurante universitário (RU) da UEL.

**Figura 3** – Local de amostragem RU – Londrina, Paraná.



Fonte: Google Earth (2023).

Os coletores foram colocados estrategicamente no estacionamento, próximos à via, garantindo uma boa ventilação. Eles foram posicionados em uma altura adequada para corresponder à estatura média de um ser humano. A figura 4 mostra os coletores, ciclones e cartuchos, exatamente como foram dispostos no local (*in situ*).

**Figura 4** – Ciclones e cartuchos posicionados e instalados no local de amostragem.



Fonte: A autora (2023).

## 3.2 AMOSTRAGEM

Foram conduzidas três campanhas de amostragem para coletar compostos carbonílicos em fase gasosa, juntamente com uma campanha para coletar material particulado fino ( $MP_{1,0}$ ). Durante essas campanhas, os filtros e cartuchos foram substituídos a cada 24 horas, com apenas os cartuchos sendo coletados em duplicata. Os coletores específicos foram conectados a bombas de diafragma das marcas Fanen e Marconi (Brasil), e a vazão foi controlada por meio de válvula de agulha e orifício crítico. Diariamente, a vazão era medida e ajustada, se necessário, utilizando rotômetros de esfera da marca Fisher & Porter (Alemanha).

### 3.2.1 Amostragem de material particulado fino

A coleta de material particulado fino de  $1 \mu m$  ( $MP_{1,0}$ ) foi realizada utilizando filtros de quartzo de 47 mm de diâmetro (Whatman QMA, Reino Unido). Foi utilizado o amostrador de baixo volume (Low-Vol), especificamente o ciclone URG® (modelo  $PM_{1,0}$  URG-2000-30EH, URG Corporation, EUA), como ilustrado na figura 5. O amostrador foi conectado à bomba de diafragma. A vazão utilizada foi de  $1002 L h^{-1}$  (DUVALL *et al.*, 2008).

**Figura 5** – Amostrador ciclone PM<sub>1,0</sub> e porta filtro.



Fonte: A autora (2023).

Após a coleta, os filtros foram cuidadosamente armazenados individualmente em papel alumínio e transportados para o laboratório. Lá, foram mantidos em um dessecador em uma sala de ambientação controlada até o momento da análise. Essas precauções visam garantir a integridade das amostras e evitar qualquer contaminação ou alteração antes da análise.

### 3.2.1.1 Análise gravimétrica

Para realizar a análise gravimétrica do material particulado, os filtros de quartzo foram submetidos a um processo de condicionamento. Inicialmente, foram colocados em uma mufla e expostos à temperatura de 450 °C por um período de 3 horas. Esse procedimento tem como objetivo eliminar qualquer tipo de contaminação orgânica presente nos filtros. Após o condicionamento, os filtros foram cuidadosamente embalados individualmente em papel alumínio e transferidos para um dessecador. O dessecador foi mantido em uma sala com ambiente controlado, onde a temperatura era mantida em torno de  $20 \pm 2$  °C e a umidade relativa do ar em torno de  $50 \pm 5\%$ . Em seguida, os filtros foram pesados utilizando a balança ultra analítica (METTLER TOLEDO, modelo AX26) com precisão de 1 µg. Após a pesagem, os filtros foram novamente armazenados em um dessecador até o momento da amostragem. Após a

amostragem, os filtros foram submetidos às mesmas condições de armazenamento e ambientação durante 24 horas antes da pesagem final. Em seguida, os filtros foram estocados sob refrigeração a 4 °C para preservar a integridade das amostras. Esse procedimento de condicionamento e armazenamento das amostras assegura a confiabilidade dos resultados obtidos na análise gravimétrica do material particulado coletado nos filtros de quartzo (COSTA, 2016; LI *et al.*, 2020).

A massa de MP<sub>1,0</sub> foi obtida através do cálculo

$$MP = (M_f - M_i) * 10^6 / V_t$$

Sendo:

MP = massa do material particulado ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )

M<sub>f</sub> = massa final dos filtros já subtraídos do branco de campo (g)

M<sub>i</sub> = massa inicial dos filtros (g)

10<sup>6</sup> = conversão de gramas (g) para microgramas ( $\mu\text{g}$ )

V<sub>t</sub> = volume total de ar (m<sup>3</sup>)

### 3.2.2 Amostragem de compostos carbonílicos na fase gasosa

Para a coleta dos compostos carbonílicos gasosos foram empregados cartuchos Sep-Pak C18 (WATERS CORPORATION, EUA). Os cartuchos foram previamente ativados e limpos utilizando acetoneitrila (SIGMA, HPLC). A ativação e limpeza dos cartuchos com acetoneitrila são procedimentos comuns para garantir a remoção de impurezas e preparar os cartuchos para a eficiente captura dos compostos carbonílicos presentes na fase gasosa. Esses cartuchos são amplamente utilizados devido à sua capacidade de retenção e seletividade para os compostos carbonílicos, permitindo a concentração e a posterior análise desses compostos com maior sensibilidade e precisão.

Para a purificação do reagente 2,4-DNPH (MERCK, P.A.), foi realizado o processo de recristalização. Inicialmente, foram pesados 2,0 g do reagente e aquecidos em álcool n-butílico (SYNTH, P.A.) até a completa dissolução. Na solução

ainda quente, adicionou-se 50 mg de carvão ativado (REAGEN, P.A.) para auxiliar na purificação (PINTO, 2002).

Após a dissolução completa do reagente, a solução foi filtrada para reter o carvão ativado. Em seguida, a solução foi resfriada utilizando um banho de gelo, permitindo a recristalização do 2,4-DNPH. A solução recristalizada foi filtrada novamente para obter o 2,4-DNPH purificado.

Para garantir a qualidade do composto purificado, o 2,4-DNPH recristalizado foi armazenado em um dessecador até que estivesse completamente seco. Esse processo de secagem auxilia na remoção de qualquer umidade residual e na preservação do reagente para uso posterior. A purificação do 2,4-DNPH por recristalização permite obter um composto mais puro, livre de impurezas, e adequado para ser utilizado na análise dos compostos carbonílicos coletados durante a amostragem do ar.

Para a impregnação dos cartuchos Sep-Pak C<sub>18</sub>, foram utilizados 500 µL de solução 0,2% (m/v) de 2,4-DNPH em solução de 1% de ácido fosfórico (v/v) (NUCLEAR, P.A.) em acetonitrila. Após impregnação, o excesso de solução foi removido utilizando ar limpo e seco, utilizando uma seringa contendo iodeto de potássio como agente antioxidante e sílica-gel como agente secante. Os cartuchos impregnados foram então armazenados em frascos âmbar vedados com fita Teflon® e mantidos sob refrigeração a 4 °C até a amostragem. O armazenamento refrigerado ajuda a preservar a integridade dos compostos impregnados nos cartuchos, garantindo a estabilidade e a qualidade das amostras coletadas (PINTO, 2014; USEPA, 1999).

A coleta das amostras foi realizada utilizando dois conjuntos de amostradores, proporcionando amostras em duplicatas, como ilustrado na figura 6. Conectados à bomba de diafragma, cada conjunto continha o cartucho impregnado com a solução de 2,4-DNPH conectado ao orifício crítico para manter a vazão constante de 1 L min<sup>-1</sup> (SILVA JÚNIOR, 2018).

Após a coleta, os cartuchos foram novamente vedados com fita Teflon® para garantir a integridade das amostras. Foram transportados para o laboratório, onde foram armazenados sob refrigeração até o momento da extração. O armazenamento

refrigerado é importante para preservar a estabilidade dos compostos capturados nos cartuchos e garantir resultados precisos durante a análise posterior.

**Figura 6** – Cartuchos Sep-Pak C18 e orifícios críticos para controle de vazão.



Fonte: A autora (2023).

A extração das amostras foi realizada utilizando 2 mL de acetonitrila. Para isso, uma seringa foi utilizada para passar o solvente através do cartucho, permitindo a extração dos compostos carbonílicos coletados. Segundo o trabalho desenvolvido por Silva Júnior (2018), no qual foi utilizado o mesmo método, os valores de recuperação dos CC foram em torno de 100%, garantindo assim uma extração eficiente dos aldeídos coletados no ar atmosférico.

### 3.3 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

As análises dos compostos carbonílicos foram realizadas utilizando o cromatógrafo a líquido (Dionex Ultimate 3000) com detector espectrofotométrico com arranjo de fotodiodos no comprimento de onda de 360 nm. Para a separação dos compostos, foi utilizada a coluna cromatográfica MetaSil ODS, com dimensões de 250 x 4,6 mm e partículas de 5  $\mu\text{m}$  (MetaChem). A temperatura da coluna foi mantida a 25 °C durante as análises. As injeções das amostras foram realizadas utilizando um amostrador automático com alça de amostragem de 20  $\mu\text{L}$ . A separação dos compostos foi obtida utilizando gradiente de eluição, conforme descrito na tabela 1. A vazão da fase móvel foi mantida constante em 1,2  $\text{mL min}^{-1}$  garantindo uma eluição adequada dos compostos e a separação eficiente.

Essas condições cromatográficas foram adaptadas de Costa (2016), para obter uma boa resolução e separação dos compostos carbonílicos presentes nas amostras, permitindo a quantificação precisa de cada composto. O comprimento de onda de 360 nm foi escolhido devido à sua capacidade de absorção máxima para esses compostos, proporcionando uma detecção sensível e seletiva.

**Tabela 1** – Condições de gradiente de eluição para separação das carbonil-hidrazonas.

Tempo (min)	Acetonitrila (%)	Água (%)
0 a 11	48	52
11 a 16	90	10
16 a 17	48	52
17 a 20	48	52

Fonte: A autora (2023).

Para a quantificação dos compostos, utilizando o método de calibração externa, foi empregada uma solução padrão analítica certificada (TO11A 6 Component Carbonyl-DNPH Mix, Supelco, EUA) com concentração de  $15 \mu\text{g mL}^{-1}$ , contendo 6 compostos (1-formaldeído (FA), 2-acetaldeído (AA), 3-acroleína, 4-acetona, 5-propinaldeído e 6-crotanaldeído). Foram preparadas diluições da solução padrão em diferentes concentrações: 0,05, 0,1, 0,3, 0,5, 0,8 e  $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Cada diluição foi preparada em triplicata, garantindo a precisão e a confiabilidade dos resultados.

A determinação do limite de detecção (LD) foi realizada visualmente, diminuindo a concentração da solução padrão para alcançar o menor sinal analítico possível, ainda distinguível do ruído do cromatógrafo. O valor do limite de quantificação (LQ) foi calculado como sendo 3,3 vezes o valor encontrado para o LD.

## 4 CAPÍTULO I

### 4.1 REVISÃO SOBRE O PERFIL DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS EM LONDRINA E OUTRAS CIDADES BRASILEIRAS

Segundo as últimas informações divulgadas, até o mês de junho de 2023, Londrina conta com uma frota de 433.889 veículos, sendo o segundo município do

Paraná que possui a maior frota de veículos em circulação. Destes, 42,6% são veículos movidos a gasolina, 41,7% representam os veículos flex que podem consumir gasolina ou etanol, 7,3% a diesel, 4,2% apenas a etanol e 4,2% consomem outros tipos de combustíveis variados (MINISTÉRIO DA INFRAESTRUTURA, 2023). Com o aumento intenso da frota veicular ao longo dos anos juntamente com as mudanças no tipo de combustível utilizado, ocorre a influência diretamente na emissão e concentração dos poluentes encontrados na atmosfera. No anexo III é possível acompanhar o crescimento da frota veicular na cidade de Londrina desde 2003 a 2022.

Desde 1995, o grupo LACA tem realizado a análise da concentração de formaldeído e acetaldeído no ar de Londrina. Para essa análise, utilizaram cartuchos Sep-Pak C<sub>18</sub> preenchidos com 2,4-DNPH, tanto em ambientes fechados, semifechados e abertos. Ao longo do tempo, o grupo tem acompanhado a adição do biodiesel ao diesel, desde a proporção B0 (diesel puro) até o B12, e as mudanças nas emissões de poluentes decorrentes dessa mistura. Essas informações são obtidas a partir do trabalho de vários autores e contribuem para compreender o impacto das diferentes proporções de biodiesel nas emissões de formaldeído e acetaldeído.

Os trabalhos realizados dentro do terminal de ônibus urbano de Londrina começaram em 2002, realizado por Pinto e Solci (2007), o estudo determinou a concentração nas emissões de FA e AA no quais eram provenientes da combustão do diesel puro que era utilizado como combustível para os ônibus, com o terminal sendo um local semifechado. Durante a campanha realizada no verão de janeiro de 2002, foram determinadas médias de  $9,8 \pm 1,4 \mu\text{g m}^{-3}$  para FA e  $2,3 \pm 0,9 \mu\text{g m}^{-3}$  para AA.

Em 2008, Silva Júnior (2009) realizou a determinação de aldeídos no interior do terminal de ônibus quando o combustível em uso era a mistura B3. Para essa proporção específica de combustível, foram encontradas as seguintes concentrações: o FA variou de 2,4 a  $4,0 \mu\text{g m}^{-3}$ , com média de  $3,1 \pm 0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ ; o AA apresentou concentração de 8,9 a  $19,9 \mu\text{g m}^{-3}$ , com média de  $12,4 \pm 2,8 \mu\text{g m}^{-3}$ .

O mesmo autor, em 2016 e 2017, verificou as concentrações de FA e AA quando do uso das misturas diesel/biodiesel B7 e B8. No caso do B7, as concentrações de FA variaram de 0,4 a  $2,4 \mu\text{g m}^{-3}$ , com uma média de  $1,5 \pm 0,6 \mu\text{g m}^{-3}$ , enquanto as concentrações de AA variaram de 1,0 a  $5,8 \mu\text{g m}^{-3}$ , com média de

$3,7 \pm 1,5 \mu\text{g m}^{-3}$ . No caso do B8, as concentrações de FA variaram de 2,3 a  $9,0 \mu\text{g m}^{-3}$ , com a média de  $6,1 \pm 1,9 \mu\text{g m}^{-3}$ , e as concentrações de AA variaram de 2,8 a  $16,5 \mu\text{g m}^{-3}$ , com média de  $7,8 \pm 4,6 \mu\text{g m}^{-3}$  (SILVA JÚNIOR, 2018).

Na pesquisa conduzida por Bonilha (2021) em 2019, foram obtidos os dados mais recentes das concentrações de FA e AA durante a utilização de B12 no ônibus em circulação. Os resultados mostraram que a concentração de FA variou de 4,4 a  $9,2 \mu\text{g m}^{-3}$ , com a média de  $6,3 \pm 0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ . Quanto ao AA, as concentrações variaram de 4,5 a  $12,6 \mu\text{g m}^{-3}$ , com média de  $8,6 \pm 0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Com base nos estudos realizados desde o B0 até o B12, observou-se que apenas o B0 apresentou uma concentração de formaldeído maior que a de acetaldeído. No caso do B3, a concentração de formaldeído foi 3,2 vezes menor em comparação ao B0, enquanto o acetaldeído aumentou 5,4 vezes.

A transição para a mistura B7 sendo acompanhada por uma campanha de amostragem resultou em dados importantes. Os resultados mostraram concentrações mais baixas para ambos os aldeídos, com uma redução de 2,0 vezes para o FA e 3,35 vezes para o AA. Nos casos do B7, B8 e B12, houve um aumento gradual na concentração de ambos os aldeídos. As razões AA/FA variaram de 0,23 a 3,95 entre os experimentos realizados no ambiente com ônibus em circulação utilizando as misturas combustíveis B0 a B12. Com exceção do B0, todas as razões AA/FA foram superiores a 1, indicando que as concentrações de aldeídos carbonílicos são provenientes das emissões da mistura biodiesel/diesel, especialmente no caso do acetaldeído.

O estudo das emissões de aldeídos em locais abertos auxilia na compreensão dos poluentes e fontes de emissões presentes nos locais determinados, no qual vários fatores podem interferir e influenciar na emissão desses poluentes.

O estudo realizado por Pinto (1996), teve como objetivo medir as concentrações de aldeídos presentes no ar atmosféricos dentro do campus universitário da UEL em ambientes abertos. A primeira campanha foi realizada em 10/1995, em uma guarita de segurança localizada em uma das principais entradas de acesso ao campus, a concentração de FA variou de 3,0 a  $10,1 \mu\text{g m}^{-3}$ , com média de  $6,6 \pm 2,6 \mu\text{g m}^{-3}$ . Para o AA obteve uma variação de 0,6 a  $2,2 \mu\text{g m}^{-3}$ , apresentando uma média de  $1,3 \pm 0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ . A segunda campanha que ocorreu em 03/1996, foi

realizada dentro do departamento de química da universidade e na guarita de segurança. No departamento de química foi encontrado a concentração de FA que variou de 1,2 a 3,8  $\mu\text{g m}^{-3}$  e uma média de  $2,1 \pm 0,9 \mu\text{g m}^{-3}$ , o AA a concentração variou de 0,3 a 1,3  $\mu\text{g m}^{-3}$  com média de  $0,6 \pm 0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ . Na guarita a variação do FA foi de 2,3 a 9,7  $\mu\text{g m}^{-3}$ , apresentando uma média de  $6,2 \pm 2,4 \mu\text{g m}^{-3}$ , para o AA a variação foi de 0,3 a 4,2  $\mu\text{g m}^{-3}$ , com média de  $1,4 \pm 1,4 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Em 2002, Pinto e Solci (2007) realizaram determinações de formaldeído (FA) e acetaldeído (AA) no ar de Londrina em diferentes locais de amostragem, incluindo o centro da cidade e a fazenda escola localizada dentro da UEL. As amostragens no centro abrangeram os períodos de verão e inverno. No caso do FA, a média variou de  $5,2 \pm 1,2 \mu\text{g m}^{-3}$  no verão e de  $6,4 \pm 2,6 \mu\text{g m}^{-3}$  no inverno. Quanto ao AA, a variação média foi de  $5,4 \pm 2,0 \mu\text{g m}^{-3}$  no verão e  $10,3 \pm 4,8 \mu\text{g m}^{-3}$  no inverno. A diferença nas concentrações entre verão e inverno para o FA e AA foi aproximadamente 1,23 e 1,89 vezes menores, respectivamente, durante o verão.

Na fazenda escola da UEL, a coleta foi realizada durante o inverno, e as concentrações médias de FA e AA foram de  $1,2 \pm 0,3 \mu\text{g m}^{-3}$  e  $0,8 \pm 0,4 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente. Como a fazenda está localizada longe do tráfego urbano, as concentrações de aldeídos foram atribuídas a fontes naturais, como emissão pela própria vegetação, através dos processos de oxidação de hidrocarbonetos não metânicos que ocorre em áreas rurais formando aldeídos. Outra fonte pode ser pelo processo de fertilização, a matéria orgânica que se encontra presente no fertilizante pode emitir grandes quantidades de compostos orgânicos voláteis por processos de hidrólise ou decomposição microbiana (NOMI, 2006; HUI *et al.*, 2023).

Em um estudo realizado por Pinto em 2011, foi realizada uma campanha de coleta em um local aberto em avenida de alta circulação veicular. Os resultados mostraram que a concentração média de FA foi de  $3,7 \pm 1,3 \mu\text{g m}^{-3}$ , variando de 1,6 a 5,3  $\mu\text{g m}^{-3}$ . O AA apresentou média de  $12,8 \pm 4,0 \mu\text{g m}^{-3}$ , com variação de 6,4 a 20,5  $\mu\text{g m}^{-3}$  mostrando a maior incidência de AA no ar ambiente nessa região específica, sendo importantes para avaliar a qualidade do ar e possíveis impactos das emissões de poluentes (PINTO, 2014).

Lopes (2015) também realizou uma campanha na guarita de segurança da UEL no período de 10/2015, no qual foi obtida a concentração de aldeídos emitidos durante

o dia e noite. Durante o dia a concentração encontrada para o FA variou de 1,8 a 12,7  $\mu\text{g m}^{-3}$ , com uma média de  $6,7 \pm 4,5 \mu\text{g m}^{-3}$ , para o AA a variação foi de 2,3 a 5,1  $\mu\text{g m}^{-3}$ , obtendo uma média de  $4,1 \pm 1,3 \mu\text{g m}^{-3}$ . No período da noite o FA variou de 1,8 a 18,1  $\mu\text{g m}^{-3}$ , com média de  $5,8 \pm 5,6 \mu\text{g m}^{-3}$ , a concentração de AA encontrada variou de 1,5 a 6,0  $\mu\text{g m}^{-3}$ , obtendo uma média de  $3,1 \pm 1,4 \mu\text{g m}^{-3}$ . A média total, dia e noite, obtida do FA foi de 12,5  $\mu\text{g m}^{-3}$ , enquanto que para o AA foi de 7,2  $\mu\text{g m}^{-3}$ , em comparação com campanha realizada por Pinto (1996) em 1995, no qual também foi realizado no mesmo local e mês, a concentração do FA aumentou 1,9 vezes, para o AA a concentração foi 5,5 vezes maior em relação ao estudo de 1995. Dessa forma indicando um aumento considerativo na emissão de aldeído, principalmente acetaldeído, isso se deve pelo aumento na frota de veículos que transitam pelo local assim como nas mudanças dos combustíveis utilizados.

Nakano (2017) realizou uma campanha para coleta de aldeídos no Sistema de Arquivos da Universidade Estadual de Londrina (SAUEL), um estabelecimento pertencente da UEL, com intenso tráfego veicular misto, sendo um ambiente aberto e uma área bastante arborizada. A campanha foi realizada de 30/11 a 06/12/2017, correspondendo ao período da primavera, no qual a concentração do FA variou de 3,9 a 9,3  $\mu\text{g m}^{-3}$ , com uma média de  $5,7 \pm 1,8 \mu\text{g m}^{-3}$ . Para o AA a concentração variou de 4,6 a 9,5  $\mu\text{g m}^{-3}$  e apresentou uma média de  $6,6 \pm 1,7 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Em 2018, outro autor realizou duas campanhas localizadas no mesmo local (SAUEL), sendo uma em 07/2018 no período do inverno e outra em 10/2018, que corresponde ao período da primavera. Na campanha realizada no inverno o FA variou de 3,6 a 5,8  $\mu\text{g m}^{-3}$ , com média de  $4,7 \pm 0,7 \mu\text{g m}^{-3}$ , para o AA a concentração encontrada foi de 3,2 a 4,5  $\mu\text{g m}^{-3}$ , apresentando uma média de  $3,5 \pm 0,6 \mu\text{g m}^{-3}$ . Para a campanha realizada na primavera, o FA obteve uma média de  $2,1 \pm 0,7 \mu\text{g m}^{-3}$ , variando de 1,7 a 3,6  $\mu\text{g m}^{-3}$ , o AA teve uma média de  $0,9 \pm 0,6 \mu\text{g m}^{-3}$ , com a variação de 0,8 a 2,2  $\mu\text{g m}^{-3}$  (FAZANI, 2018). A baixa concentração de ambos os aldeídos na campanha de 2018, realizada na primavera, foi atribuída a precipitações que ocorreram durante a campanha.

Em um estudo realizado por Bonilha (2021) em ambientes abertos, como no pátio do Museu Histórico de Londrina, adjacente ao terminal de ônibus urbano, foram encontradas concentrações de FA variando de 2,3 a 7,7  $\mu\text{g m}^{-3}$ , com média de  $4,9 \pm 0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ . Para o AA, a variação foi de 3,4 a 9,4  $\mu\text{g m}^{-3}$  e média de  $6,4 \pm 0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Esses resultados indicam a presença desses aldeídos no ar ambiente, sendo importantes para avaliar a qualidade do ar e o impacto das emissões de poluentes nessas áreas abertas, como a área central da cidade.

Os resultados obtidos nos estudos realizados em ambientes abertos mostraram de forma geral uma mudança na concentração de acetaldeído em relação ao formaldeído ao longo dos anos. Essa diferença na concentração entre os dois aldeídos pode estar relacionada a quantidade da frota de veículos que circulava nessas regiões e o tipo de combustível que era utilizado. A presença de uma maior concentração de acetaldeído pode ser atribuída ao tipo de emissões provenientes dos veículos movidos a etanol presentes nessas áreas. O uso de combustíveis mistos, como a adição de biodiesel ao diesel, pode ter impactos nas concentrações de aldeídos, como observado nos estudos anteriores. Diferentes tipos de combustíveis, tecnologias de motores e condições de operação dos veículos podem influenciar nas emissões de poluentes atmosféricos, incluindo os aldeídos (MANZETTI; ANDERSEN, 2015; NELSON; TIBBETT; DAY, 2008).

No estacionamento de um supermercado, um ambiente semifechado com circulação restrita a veículos leves abastecidos com gasolina e etanol, foram registradas concentrações de FA variando de 2,0 a 6,2  $\mu\text{g m}^{-3}$ , com média de  $4,6 \pm 1,2 \mu\text{g m}^{-3}$ . Para o AA, as concentrações variaram de 3,9 a 15,4  $\mu\text{g m}^{-3}$ , com média de  $8,6 \pm 3,4 \mu\text{g m}^{-3}$  (PINTO, 2014).

Esses resultados indicam que a presença dos aldeídos está diretamente relacionada ao uso de diferentes tipos de combustíveis e suas misturas naquele local. Esses compostos são considerados indicadores de poluição veicular, uma vez que são emitidos principalmente pela queima de combustíveis fósseis e biocombustíveis nos motores dos veículos. A concentração de aldeídos encontrada no estacionamento do supermercado sugere a presença de fontes de emissão veicular significativas na área, o que pode estar relacionado ao tráfego intenso de veículos leves abastecidos com gasolina e etanol. Esses resultados reforçam a importância de monitorar e controlar as emissões de poluentes atmosféricos, visando melhorar a qualidade do ar e minimizar os impactos da poluição veicular na saúde humana e no meio ambiente.

Em ambientes fechados, a concentração de aldeídos pode ser significativamente maior em comparação com ambientes externos. Isso se deve à

presença de móveis, materiais de construção e produtos químicos utilizados no ambiente fechado, que podem emitir aldeídos para o ar. Um estudo realizado em uma fábrica de móveis em Arapongas investigou as concentrações de FA e AA nesse ambiente. Os resultados do estudo mostraram que as concentrações de FA variaram de 60 a 170  $\mu\text{g m}^{-3}$ , com média de  $100 \pm 40 \mu\text{g m}^{-3}$ . Para o AA, a concentração média foi de  $20 \pm 10 \mu\text{g m}^{-3}$ , variando de 10 a 70  $\mu\text{g m}^{-3}$ . As altas concentrações de aldeídos foram atribuídas aos materiais utilizados na fabricação de móveis, como tintas, colas, MDF (fibra de média densidade) e materiais têxteis (COSTA, 2016).

Esses resultados destacam a importância de considerar a qualidade do ar em ambientes fechados, como fábricas, escritórios e residências, devido à possível presença de aldeídos provenientes de materiais e produtos químicos utilizados nesses locais. A exposição a altas concentrações de aldeídos pode ter efeitos negativos na saúde das pessoas, como irritação dos olhos, nariz e garganta, além de possíveis efeitos carcinogênicos a longo prazo. As pesquisas apresentam que as concentrações de CC em ambientes interno são muito maiores que nos ambientes externos, sendo preocupante para a saúde, visto que grande parte do tempo a população se encontra em ambientes internos (SOUZA *et al.*, 2021; ZHANG; HE; LIOY, 1994). Portanto, é fundamental adotar medidas de ventilação adequada e utilização de materiais de baixa emissão para minimizar a exposição a esses compostos no interior de ambientes fechados.

A tabela 2 apresentam uma comparação dos valores de formaldeído (FA) e acetaldeído (AA) obtidos em todos os estudos realizados ao longo dos anos pelo grupo LACA em diferentes ambientes, listando os valores médios e as faixas de concentração para FA e AA em cada ambiente investigado. Essa análise permite observar as variações das concentrações desses aldeídos em cada ambiente estudado.

**Tabela 2** – Comparação das concentrações medidas de FA e AA obtidas durante os anos de 1996 a 2019, por trabalhos realizados pelo LACA.

Ambiente	Formaldeído ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )		Acetaldeído ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )		Razão AA/FA	Autor
	Mín. – Máx.	Média	Mín. – Máx.	Média		
Guarita (1995)	3,0 – 10,1	6,6 $\pm$ 2,6	0,6 – 2,2	1,3 $\pm$ 0,5	0,2	
Guarita (1996)	2,3 – 9,7	6,2 $\pm$ 2,4	0,3 – 4,2	1,4 $\pm$ 1,4	0,2	Pinto (1996)
Dep. Quím. (1996)	1,2 – 3,8	2,1 $\pm$ 0,9	0,3 – 1,3	0,6 $\pm$ 0,3	0,3	
Centro verão (2002)	2,6 – 7,1	5,2 $\pm$ 1,2	1,9 – 9,1	5,4 $\pm$ 2,0	1,0	
Centro inverno (2002)	3,0 – 12,0	6,4 $\pm$ 2,6	5,0 – 19,5	10,3 $\pm$ 4,8	1,6	Pinto e Solci (2007)
Fazenda (2002)	0,8 – 1,8	1,2 $\pm$ 0,3	0,3 – 1,1	0,8 $\pm$ 0,4	0,7	
Terminal (B0) (2002)	7,6 – 12,8	9,8 $\pm$ 1,4	0,9 – 3,8	2,3 $\pm$ 0,9	0,2	
Terminal (B3) (2008)	2,3 – 3,9	3,14 $\pm$ 0,5	9,0 – 19,9	12,4 $\pm$ 2,8	3,9	Silva J. (2008)
Estacionamento (2011)	2,0 – 6,2	4,6 $\pm$ 1,2	3,9 – 15,4	8,6 $\pm$ 3,4	1,9	Pinto (2014)
Avenida (2011)	1,6 – 5,3	3,7 $\pm$ 1,3	6,4 – 20,5	12,8 $\pm$ 4	3,4	
Guarita dia (2015)	1,8 – 12,7	6,7 $\pm$ 4,5	2,3 – 5,1	4,1 $\pm$ 1,3	0,6	Lopes (2015)
Guarita noite (2015)	1,8 – 18,1	5,8 $\pm$ 5,6	1,5 – 6,0	3,1 $\pm$ 1,4	0,5	
Fábrica (2015)	60,0 – 170,0	100,0 $\pm$ 40,0	10,0 – 70,0	20,0 $\pm$ 10,0	0,2	Costa (2016)
SAUEL (2017)	3,9 – 9,3	5,7 $\pm$ 1,8	4,6 – 9,5	6,6 $\pm$ 1,7	1,1	Nakano (2017)
Terminal (B7) (2016)	0,4 – 2,4	1,5 $\pm$ 0,6	1,0 – 5,8	3,7 $\pm$ 1,5	2,5	Silva J. (2018)
Terminal (B8) (2017)	2,8 – 9,0	6,1 $\pm$ 1,9	2,8 – 16,5	7,8 $\pm$ 4,6	1,3	
SAUEL inverno (2018)	3,6 – 5,8	4,7 $\pm$ 0,7	3,2 – 4,5	3,5 $\pm$ 0,6	0,7	Fazani (2018)
SAUEL primavera (2018)	1,7 – 3,6	2,1 $\pm$ 0,7	0,8 – 2,2	0,9 $\pm$ 0,6	0,4	

Terminal (B12) (2019)	4,4 – 9,2	6,3 ± 0,1	4,5 – 12,6	8,6 ± 0,1	1,36	Bonilha (2021)
Museu (2019)	2,3 – 7,7	4,9 ± 0,1	3,4 – 9,4	6,4 ± 0,1	1,3	

Fonte: A autora (2023).

Outros Estudos foram realizando para mensurar a emissão de formaldeído e acetaldeído em outras cidades brasileira de médio e grande porte.

Na cidade de Niterói no estado do Rio de Janeiro, Franco et al. (2015) realizou campanha de coleta em junho, novembro e dezembro de 2011 e maio de 2012 para quantificar a concentração de aldeídos dentro do Campus Valonguinho da Universidade Federal Fluminense, que fica localizado em um bairro misto comercial/residencial. Para todo o período realizado de campanha a concentração média de FA encontrada foi de  $4,6 \mu\text{g m}^{-3}$ , enquanto para o AA média foi de  $4,1 \mu\text{g m}^{-3}$ .

No terminal rodoviário de Niterói e suas proximidades na qual foram realizadas campanhas em julho de 2012, foi analisado a concentração de aldeídos na plataforma de embarque, na área de circulação da entrada da rodoviária e em uma área aberta cerca de 700 m distante da rodoviária. Na plataforma de embarque, onde a circulação é a apenas de ônibus a concentração média foi de  $19,8 \pm 16,4$  e  $7,0 \pm 3,3 \mu\text{g m}^{-3}$  para FA e AA, respectivamente. Para a área de circulação que transita uma frota veicular mista para a chegada e saída dos passageiros, a concentração média de FA foi de  $35,4 \pm 19,7 \mu\text{g m}^{-3}$  e para o AA foi de  $16,5 \pm 21,8 \mu\text{g m}^{-3}$ . Na área aberta no qual a frota também é mista e representa o tráfego veicular da região, a concentração média encontrada de FA e AA encontrada foi de  $8,5 \pm 5,1$  e  $4,3 \pm 2,8 \mu\text{g m}^{-3}$  (OCHS; FURTADO; NETTO, 2015).

Para a cidade de São Paulo (NOGUEIRA et al., 2017) realizou um acompanhamento na emissão do formaldeído e acetaldeído desde 2012 a 2016, no qual foi realizado no bairro de Pinheiros, na área metropolitana de São Paulo. A concentração média mensurada para o FA variou de 4,2 a  $5,3 \mu\text{g m}^{-3}$ , enquanto para o AA a concentração média variou 5,0 a  $6,7 \mu\text{g m}^{-3}$ . Com o acetaldeído tendo sua concentração média predominante em todos os anos de em que se ocorreu o estudo.

O estudo realizado por Rocha et al. (2023) avaliou a concentração de aldeídos nos centros urbanos brasileiros mais populosos no período de 2017 a 2018. Em São Paulo a média de concentração quantificada para ambos, FA e AA, foi de  $10,0 \mu\text{g m}^{-3}$ . Em Belo Horizonte a média de FA foi de  $13,0 \mu\text{g m}^{-3}$  e para o AA foi de  $5,9 \mu\text{g m}^{-3}$ . Na cidade do Rio de Janeiro a concentração média encontrada foi de  $6,3$  e  $6,1 \mu\text{g m}^{-3}$ , respectivamente para FA e AA. Para a campanha realizada em Salvador foi encontrada a concentração média de  $7,7 \mu\text{g m}^{-3}$  para FA e  $2,9 \mu\text{g m}^{-3}$  para AA. Essa menor emissão do acetaldeído em relação ao formaldeído a esses grandes centros urbanos foi atribuído a uma queda significativa no consumo de etanol puro nos postos de gasolina, onde houve uma diminuição de cerca de 56% no consumo de etanol de 2016 a 2018, no qual contribuiu em uma menor emissão de acetaldeído (BRASIL, 2019).

Esses dados obtidos na concentração de formaldeído e acetaldeído encontrados nesses grandes centros urbanos é de grande importância para o entendimento das fontes e dos poluentes encontrados nesses locais. No qual a variação na concentração de aldeídos nessas nessas cidades pode ser atribuída à composição da frota de veicular, aos tipos de combustíveis utilizados e às condições de operação desses veículos. Esses fatores podem influenciar na quantidade e na composição dos poluentes liberados na atmosfera, incluindo o acetaldeído e o formaldeído.

Na tabela 3, são listados os valores médios de concentração para FA e AA em algumas cidades brasileira de médio e grande porte. Os dados são apresentados de forma comparativa, permitindo identificar as diferenças nas concentrações entre as cidades.

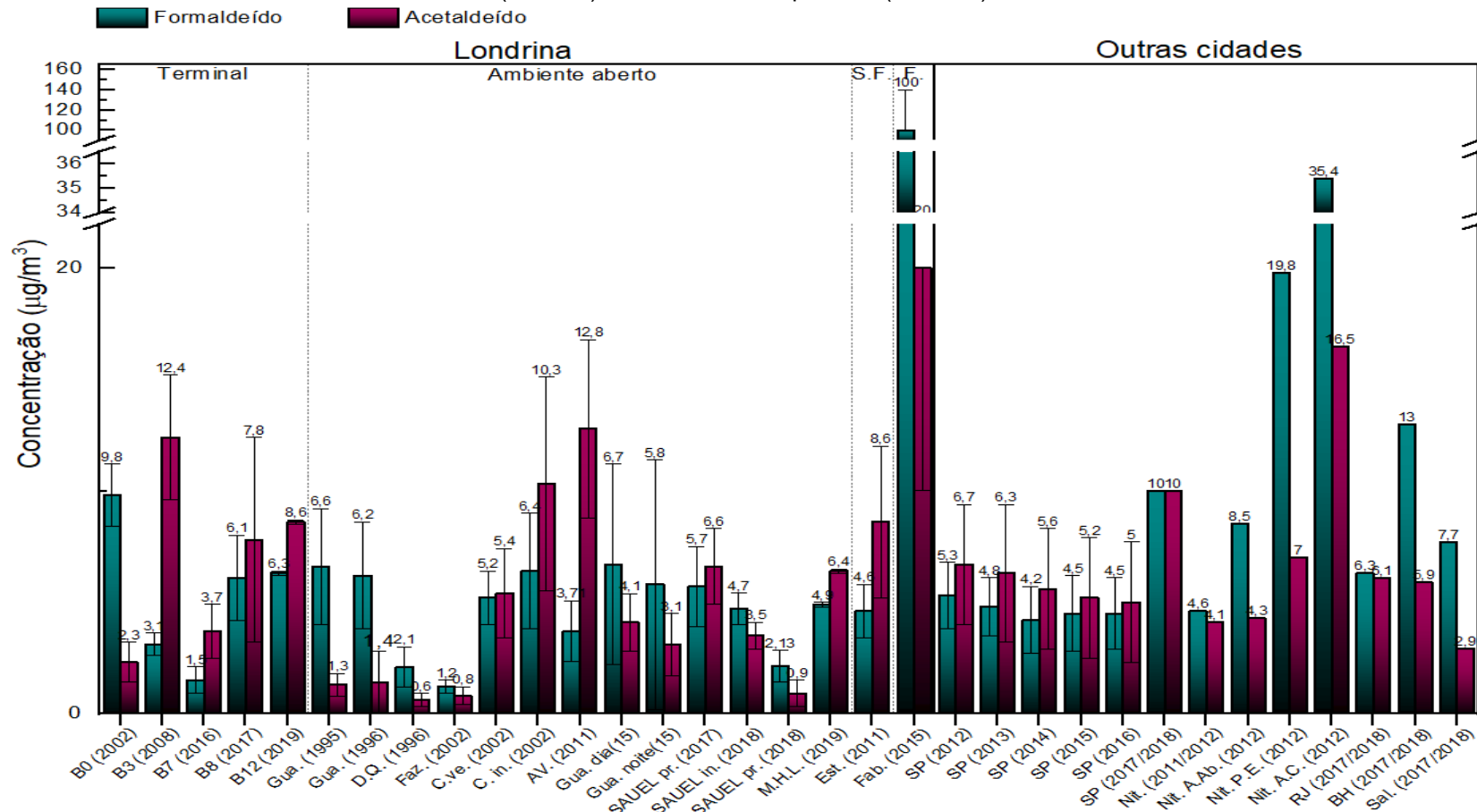
**Tabela 3** – Comparação das médias de emissões de FA e AA quantificadas em outras cidades brasileira de médio e grande porte.

Ambiente	Formaldeído	Acetaldeído	Razão AA/FA	Autor
	( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	( $\mu\text{g m}^{-3}$ )		
	Média	Média		
Niterói (2011/2012)	4,6	4,1	0,9	Franco (2015)
Plataforma de embarque – Niterói (2012)	19,8 ± 16,4	7,0 ± 3,3	0,3	
Área de circulação – Niterói (2012)	35,4 ± 19,7	16,5 ± 21,8	0,5	Ochs (2015)
Área aberta – Niterói (2012)	8,5 ± 5,1	4,3 ± 2,8	0,5	
São Paulo (2012)	5,3 ± 1,5	6,7 ± 2,7	1,3	
São Paulo (2013)	4,8 ± 1,3	6,3 ± 3,1	1,3	
São Paulo (2014)	4,2 ± 1,5	5,6 ± 2,7	1,3	Nogueira (2017)
São Paulo (2015)	4,5 ± 1,7	5,2 ± 2,7	1,1	
São Paulo (2016)	4,5 ± 1,6	5,0 ± 2,7	1,1	
São Paulo (2017/2018)	10	10	1	
Belo Horizonte (2017/2018)	13	5,9	0,4	
Rio de Janeiro (2017/2018)	6,3	6,1	0,9	Rocha (2023)
Salvador (2017/2018)	7,7	2,9	0,4	

Fonte: A autora (2023).

A figura 7 é um gráfico que ilustra visualmente as variações das concentrações de FA e AA nos diferentes ambientes ao longo dos anos. As colunas representam as médias das concentrações em cada ambiente, enquanto as linhas de erro indicam as faixas de variação.

**Figura 7** – Concentração de FA e AA encontrada nos trabalhos realizados pelo LACA em Londrina: no terminal com a mistura diesel/biodiesel variando de B0 a B12; em locais abertos como: o Museo de História (MHL), a Avenida (AV), centro no verão (CV), centro no inverno (CI), fazenda escola da UEL (Faz), Guarita da UEL (Gua), no departamento de química da Uel (D.Q), SAUEL no inverno (in) e primavera (pr); locais semifechados (S.F.) como: um estacionamento (Est); locais fechados (F) como: fábrica de móveis (Fab); e em outros trabalhos realizados em outras cidades como São Paulo (SP), Rio de Janeiro (RJ), Belo Horizonte (BH), Salvador (Sal) e em Niterói (Nit) e a rodoviária da cidade: como a plataforma de embarque (Nit.P.E), na área de circulação (Nit. A.C) e em área aberta próxima (Nit.A.Ab).



Fonte: A autora (2023).

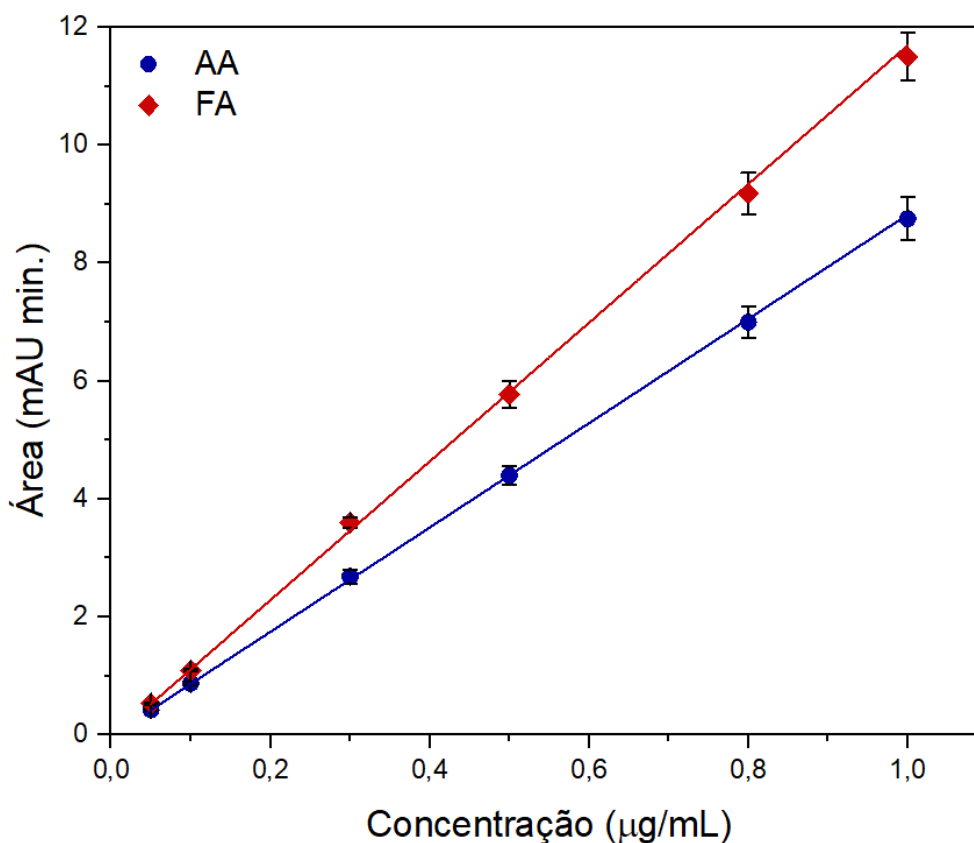
Essas análises permitem observar tendências gerais e diferenças específicas nas concentrações de FA e AA em diferentes ambientes, fornecendo informações importantes sobre as fontes de emissão e a contribuição de cada ambiente para a qualidade do ar em relação a esses aldeídos, visto que, o tempo de permanência desses compostos na atmosfera é de cerca de horas, devido a sua reatividade e servindo como precursor para outros compostos, impossibilitando assim percorrer longas distâncias (CHEN *et al.*, 2023).

## 5 CAPÍTULO II

### 5.1 PARAMETROS DE VALIDAÇÃO ANALÍTICA

A figura 8 apresenta a curva analítica construída para o formaldeído (FA) e o acetaldeído (AA), no intervalo de concentração de 0,05 a 1,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$  da solução padrão. Os valores da curva foram obtidos em triplicata, garantindo a precisão dos resultados.

**Figura 8** – Curva analítica das médias e a faixa de variação das triplicatas do formaldeído (FA) e acetaldeído (AA) obtidas por CLAE.



Fonte: A autora (2023).

A tabela 4 apresenta os valores obtidos para os coeficientes angulares, lineares, linearidade ( $R^2$ ), LD, LQ e tempo de retenção para o formaldeído e o acetaldeído. O método apresentou valores de desvio padrão relativo e erro relativo inferiores a 5%, o que indica uma boa precisão e exatidão do método analítico utilizado.

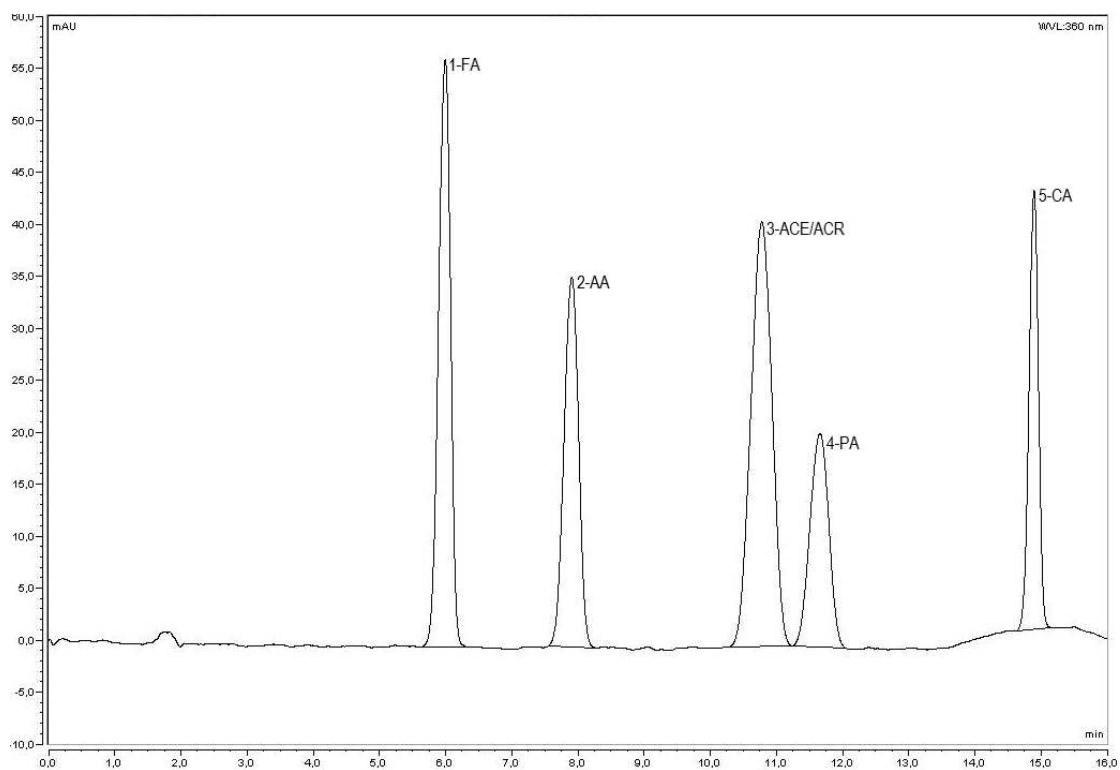
**Tabela 4** – Parâmetros de validação analítica.

	Tempo de retenção (min.)	Coeficiente angular	Coeficiente linear	$R^2$	LD ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )
Formaldeído (FA)	6,0	11,51135	0,00206	0,9997	0,011	0,0363
Acetaldeído (AA)	7,9	8,75131	0,00887	0,9999	0,012	0,0396

**Fonte:** A autora (2023).

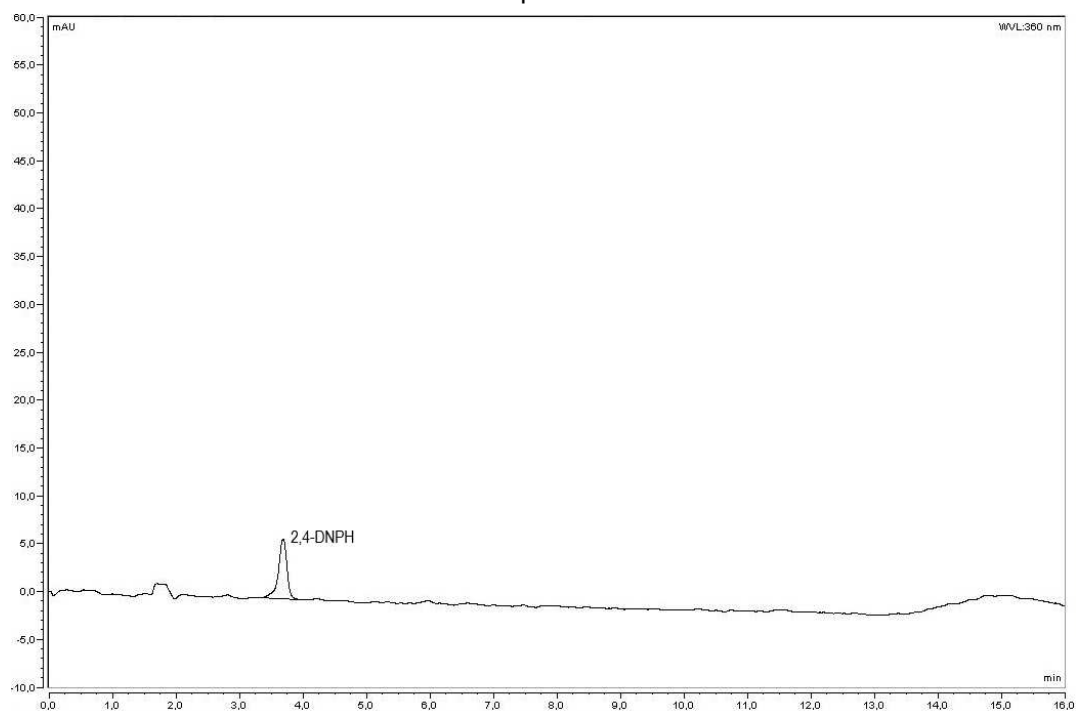
Na figura 9, é apresentado o cromatograma obtido a partir de uma injeção de solução padrão na concentração de  $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ . Os picos observados correspondem aos compostos 1-formaldeído (FA), 2-acetaldeído (AA), 3-acroleína/acetona (ACE/ACR), 4-propinaldeído (PA) e 5-crotanaldeído (CA), respectivamente. Os tempos de retenção dos picos variaram de 6 a 15 minutos, permitindo a identificação e quantificação dos compostos presentes na amostra. E na figura 10 podemos observar o cromatograma do branco analítico, no qual contém apenas o 2,4-DNPH.

**Figura 9** – Cromatograma obtido na separação das carbonil-hidrazonas: formaldeído (FA), acetaldeído (AA), acetona com acroleína (ACE/ACR), propinaldeído (PA) e crotonaldeído (CA), utilizando cromatografia a líquido de alta eficiência.



Fonte: A autora (2023).

**Figura 10** – Cromatograma do branco analítico contendo 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) obtidos por CLAE.



Fonte: A autora (2023).

## 5.2 DADOS METEOROLÓGICOS

Na figura 11 é possível observar informações sobre as condições meteorológicas durante os períodos de campanha de amostragem, incluindo os parâmetros de precipitação (Prec.), temperatura (Temp.), umidade relativa do ar (Umid.) e velocidade dos ventos (Vel. dos ventos). Além disso, na tabela 5 indica o período e a estação do ano em que as campanhas ocorreram. Os dados foram disponibilizados pelo Sistema de Tecnologia e Monitoramento Ambiental do Paraná (SIMEPAR).

**Tabela 5** - Período das campanhas de amostragem e suas respectivas estações do ano.

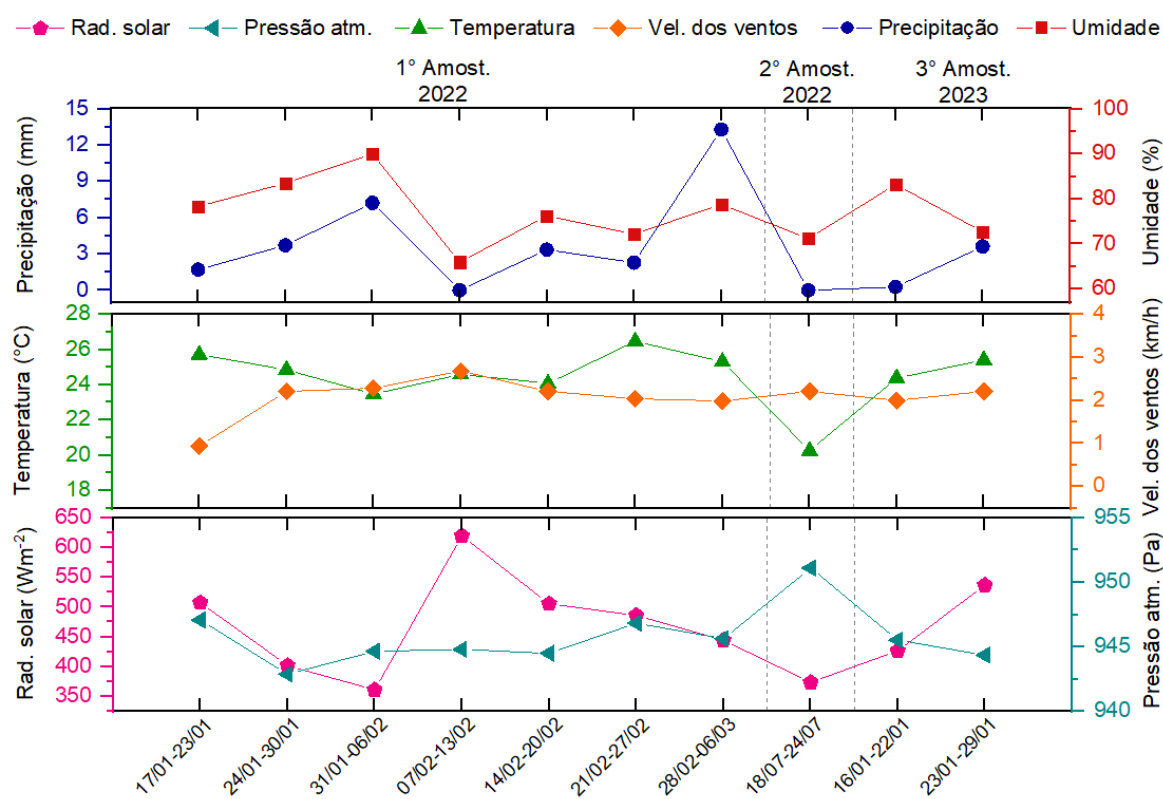
<b>Campanha de amostragem</b>	<b>Período de amostragem</b>	<b>Estação</b>
1° Campanha	17/01 a 06/03/2022	Verão
2° Campanha	18/07 a 25/07/2022	Inverno
3° Campanha	16/01 a 03/02/2023	Verão

Fonte: A autora (2023).

A figura 11 apresenta os dados dos parâmetros meteorológicos disponibilizados, mostrando a média semanal durante as três campanhas de amostragem. Nessa figura, é possível observar a variação da velocidade dos ventos ao longo do tempo. A pressão atmosférica variou de 941,6 Pa na primeira campanha durante o verão e atingindo seu máximo de 953,6 Pa na segunda campanha realizada durante o inverno, os valores encontrados durante as campanhas realizadas no verão foram parecidos. A velocidade dos ventos teve a velocidade mínima de 0,5 km h<sup>-1</sup> e máxima de 3,6 km h<sup>-1</sup> registrada no início e no meio da primeira campanha, respectivamente, realizada no verão de 2022, não havendo muita variação na velocidade encontrada para a segunda e terceira campanha realizada.

Essas informações são importantes para compreender a dinâmica dos ventos durante as campanhas de amostragem, pois a velocidade dos ventos pode influenciar na dispersão dos poluentes na atmosfera. Valores mais altos de velocidade dos ventos tendem a facilitar a dispersão dos poluentes, enquanto valores mais baixos podem resultar em uma menor dispersão e possível acumulação de poluentes na área de amostragem.

**Figura 11** – Condições climáticas (temperatura média, velocidade dos ventos, precipitação e umidade relativa do ar) durante as três campanhas de amostragem.



Fonte: SIMEPAR (2023).

Durante a primeira campanha de amostragem, que ocorreu entre os dias 17/01 e 06/03/2022, as condições meteorológicas foram influenciadas pelo verão, caracterizado por ser um período quente e chuvoso. A radiação solar na primeira campanha variou de 161,3 a 645,0 Wm<sup>-2</sup> de valor mínimo e máximo encontrado respectivamente. A temperatura variou entre 20,7 °C (mínimo) e 28,7 °C (máximo), com uma média de  $24,9 \pm 1,8$  °C ao longo da campanha. Essa variação de temperatura é esperada durante o verão, onde as temperaturas mais altas são comuns.

A umidade relativa do ar também apresentou variações ao longo da campanha, variando de 58,8% (valor mínimo) a 99,3% (valor máximo). A média da umidade relativa do ar durante a campanha foi de  $77,9 \pm 10,1$ %. Ao longo da campanha houve vários dias que apresentaram precipitação, com a máxima registrada de 71,8 mm. É importante mencionar que os valores mais altos de umidade ocorreram durante uma sequência de dias de chuva, o que é comum no verão.

Durante a segunda campanha de amostragem, que ocorreu no período de 18/07 a 24/07/2022, as condições meteorológicas foram influenciadas pelo inverno. Essa estação é caracterizada por ser um período seco e frio. A temperatura durante a campanha variou entre 18,4 °C (mínima) e 20,8 °C (máxima), com a média de 20,3 ± 0,8 °C. A radiação solar teve seu valor mínimo de 212,4 Wm<sup>-2</sup> e máximo de 412,6 Wm<sup>-2</sup>. Em relação à precipitação, não foi registrada nenhuma ocorrência durante a campanha. Isso é esperado durante o inverno, pois é comum haver uma redução significativa na quantidade de chuva nessa estação. A umidade relativa do ar apresentou variações entre 57,5% (valor mínimo) e 87,4% (valor máximo), com a média de 71,2 ± 10,8%.

Na terceira campanha, que ocorreu no período de 16/01 a 29/01/2023, as condições meteorológicas foram influenciadas pelo verão. A temperatura durante a campanha variou entre 23,7 °C (mínima) e 26,2 °C (máxima), com uma média de 24,9 ± 0,7 °C, semelhante à média obtida na primeira campanha. Os valores encontrados para a radiação solar variaram de 323,2 a 646,7 Wm<sup>-2</sup>. Em relação à precipitação, ocorreram chuvas em seis dias durante todo o período da campanha, com a máxima de precipitação registrada de 25,2 mm. A umidade relativa do ar apresentou variações entre 60,9 e 87,4%, com média de 78,0 ± 8,7%. O valor mais alto de umidade relativa do ar foi observado próximo ao dia de maior precipitação.

Durante as três campanhas realizadas, é possível observar na figura 11 que os valores encontrados para radiação solar são condizentes com a temperatura e precipitação, dessa forma, nos dias em que a temperatura aumentava também é observado uma alta nos valores de radiação, e nos dias em que havia precipitação ocorria uma baixa os valores de radiação.

Esses dados fornecem informações importantes sobre as condições ambientais durante as amostragens, o que pode influenciar na composição e na concentração dos compostos carbonílicos e material particulado medidos. A precipitação pode afetar a remoção dos poluentes, enquanto a temperatura, a umidade relativa do ar e a velocidade dos ventos podem influenciar a estabilidade dos compostos e a sua dispersão e remoção da atmosfera.

### 5.3 DETERMINAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO

Com base nas informações fornecidas, a Universidade Estadual de Londrina possui uma comunidade de aproximadamente 21.862 pessoas. Essa comunidade é composta por diferentes grupos, incluindo estudantes, docentes e servidores. Dos 17.409 estudantes, 13.127 são graduandos e 4.282 são pós-graduandos. Além disso, a universidade conta com 1.807 docentes e 2.646 servidores (ARIMATHÉIA, 2022).

Devido à pandemia, a universidade teve que interromper suas atividades presenciais em março de 2020. No entanto, o retorno gradual das atividades da graduação foi programado para o dia 24 de janeiro de 2022. A partir desse momento, os alunos da graduação começaram a retornar gradualmente, conforme pode ser observado na Tabela 6. A partir de março, o número de pessoas na universidade voltou a ser integral (LIVORATTI, 2022).

**Tabela 6** – Volta gradual do número de estudantes da graduação.

<b>Período</b>	<b>Alunos de Graduação</b>
17/01/2022	0
24/01/2022	1.449
31/01/2022	2.892
07/02/2022	3.457
14/02/2022	7.165
21/02/2022	7.728
03/2022	13.127

Fonte: Livoratti (2022).

Durante o período de coleta do material particulado, que ocorreu de 17/01 a 11/02/2021, foram coletadas 26 amostras de MP<sub>1,0</sub>. Além disso, 10% das amostras foram reservadas para serem utilizadas como branco de campo, com o objetivo de verificar se houve um aumento na concentração de material particulado em relação ao retorno das atividades na universidade, onde que, com o retorno gradual dos estudantes também houve o aumento gradual na circulação de veículos dentro do campus.

Os alunos de graduação retomaram suas atividades presenciais no dia 24 de janeiro. No entanto, antes dessa data, alguns profissionais já haviam retornado para

se preparar para o retorno das aulas, assim como os estudantes de pós-graduação, para dar continuidade às suas pesquisas.

Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 7, que demonstra um aumento gradual na concentração semanal de  $MP_{1,0}$  em relação ao número de pessoas transitando no campus que retornaram durante cada semana, com exceção da quarta semana, no qual foi observado uma menor concentração média obtida, que pode ser atribuída a precipitação que ocorreu nos dias anteriores ocorrendo, a deposição do material particulado.

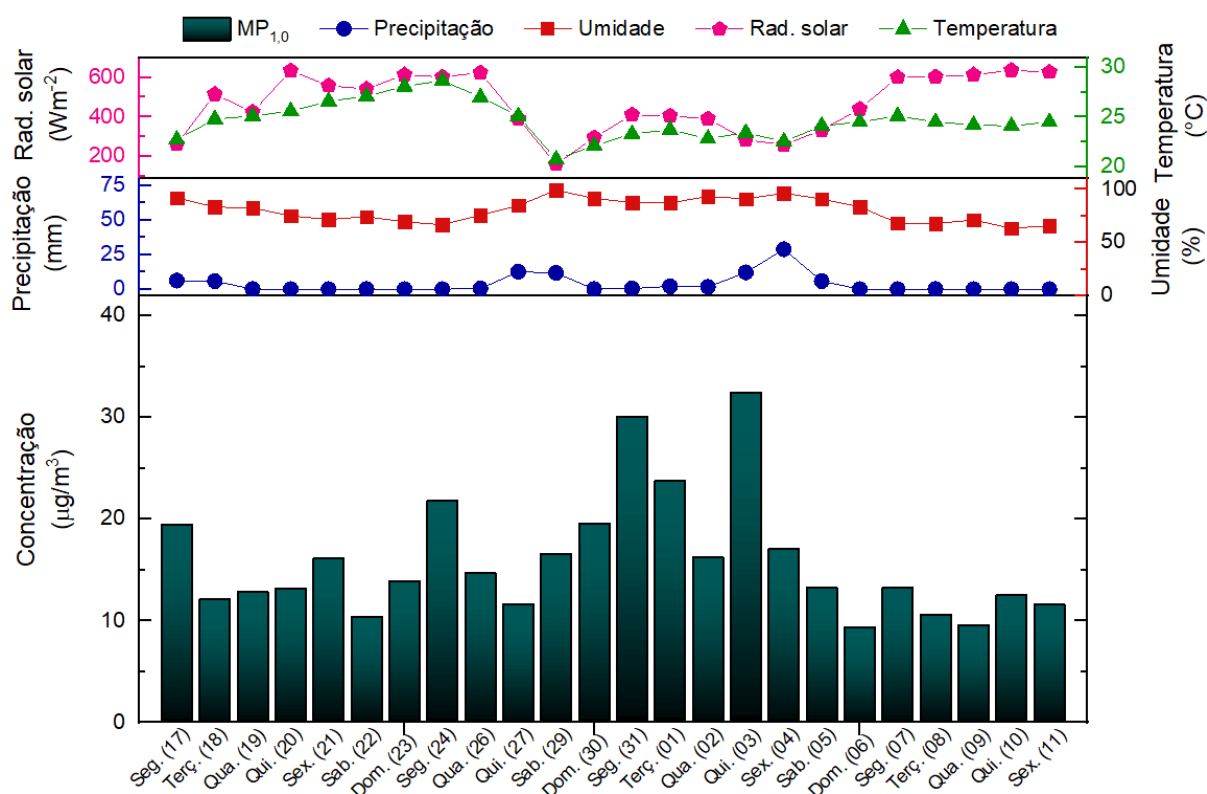
**Tabela 7** – Intervalo de concentração e média semanal do  $MP_{1,0}$  em relação ao número de estudantes de graduação no campus.

Período semanal	Quantidade de pessoas	Mín. – Máx. ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Média ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
1ª (17 a 23/01)	0	10,4 – 19,4	14,0 ± 3,0
2ª (24 a 30/01)	1.449	11,6 – 21,8	16,9 ± 4,0
3ª (31 a 06/02)	2.892	9,3 – 32,4	18,7 ± 8,7
4ª (07 a 11/02)	3.457	9,5 – 13,2	11,5 ± 1,5

Fonte: A autora (2023).

Na figura 12, é apresentada a variação diária da concentração de  $MP_{1,0}$  durante a campanha realizada no período de 17 de janeiro a 11 de fevereiro de 2022. Além disso, cada dia é acompanhado pela descrição das condições climáticas correspondente. A figura permite observar as flutuações na concentração de  $MP_{1,0}$  ao longo do período de amostragem, fornecendo *insights* sobre possíveis padrões ou tendências.

**Figura 12** – Concentração diária de  $MP_{1,0}$  determinada na campanha de amostragem entre o dia 17/01 a 11/02/2022 e suas variações climáticas, como temperatura, precipitação, radiação solar e umidade.



Fonte: A autora (2023).

Durante a campanha ocorrida no verão, a concentração de  $MP_{1,0}$  variou de 9,3 a 32,4  $\mu g m^{-3}$ . O valor médio obtido foi de  $15,9 \pm 6,0 \mu g m^{-3}$ . Notavelmente, a partir do dia 24/01 (segunda-feira), quando houve o retorno presencial das atividades, houve um aumento na concentração medida de material particulado. Isso sugere que a presença de pessoas e de veículos, principalmente ônibus, nas instalações da universidade pode ter contribuído para o aumento da concentração de MP.

A diminuição observada na concentração de material particulado a partir do dia 04/02 pode ser atribuída à ocorrência de precipitação e umidade nos dias anteriores. As condições climáticas têm influência no tamanho e nas concentrações do material particulado. Partículas menores podem se tornar líquidas devido à alta umidade relativa do ar, formando gotículas no ambiente. Além disso, a chuva atua como um mecanismo de deposição das partículas, limpando o ar atmosférico. Esses processos podem ter contribuído para a diminuição da concentração de material particulado observada durante esse período (PINTO, 2014).

Durante os finais de semana, não foi observado uma redução na concentração de material particulado. Isso pode ser atribuído ao fato de a frota de ônibus permanecer em operação durante esses dias. Pode ser observado em estudos realizados no qual, demonstrado que veículos de motores a diesel emitem maiores concentrações de material particulado fino em comparação com veículos leves (HUANG *et al.*, 2022; YANG *et al.*, 2019; YAOVAJA, 2022). Além disso, o material particulado fino pode ter sido transportado pela ação do vento para o campus universitário, devido ao seu diâmetro pequeno, as partículas podem permanecer um grande período em suspensão na atmosfera e ser capaz de percorrer grandes distâncias da sua fonte de emissão (Zhang *et al.*, 2023; NIU ZHANG; REN, 2023) .

A OMS não estabelece limites específicos para concentração de  $MP_{1,0}$ , no entanto, recomenda limites para fração fina ( $MP_{2,5}$ ), que conforme observado em outros trabalhos cerca de 70 – 80% na massa de  $MP_{2,5}$  corresponde a massa de  $MP_{1,0}$  (HOVORKA *et al.*, 2005; KULSHRESTHA, 2018; LIU *et al.*, 2023). Em outro trabalho realizado na cidade de Londrina por Mantovani et al. (2022), foi determinado que as partículas de  $MP_{1,0}$  correspondia a 87% da massa total encontrada do  $MP_{2,5}$ . De acordo com as novas diretrizes da OMS de 2021, o limite aceitável para a concentração de  $MP_{2,5}$  durante um período de 24 horas é de  $15 \mu\text{g m}^{-3}$ . Das 26 amostras coletadas neste estudo, apenas 10 ultrapassaram os valores recomendados pela OMS, com a maioria das amostras que ultrapassaram o limite sendo coletadas após o retorno programado no dia 24/01.

É importante destacar que durante o período de restrições impostas pela pandemia, houve uma redução global na emissão de material particulado devido à diminuição das atividades humanas (AKAN; COCCIA, 2022; JHA *et al.*, 2022). A seguir apresentamos dois estudos realizados com enfoque no  $MP_{1,0}$ .

O estudo realizado por Mantovani et al. (2021) em 2020 teve como objetivo realizar campanhas de amostragem de material particulado com tamanho menor ou igual a  $1,0 \mu\text{m}$  ( $MP_{1,0}$ ) durante o período de *lockdown* parcial na pandemia e durante o relaxamento das medidas restritivas. As campanhas foram conduzidas em dois locais diferentes: o Museu Histórico de Londrina (MHL), que é um local com alto nível de tráfego veicular de frota mista, e o terminal de ônibus urbano (TOU), que é um local semifechado com circulação de ônibus movidos a biodiesel/diesel.

O objetivo dessas campanhas de amostragem foi avaliar a influência das medidas de restrição e relaxamento nas concentrações de  $MP_{1,0}$  nos dois locais de estudo. A escolha desses locais levou em consideração o tráfego veicular intenso no MHL e a presença de ônibus a biodiesel/diesel no TOU, que são fontes potenciais de emissão de partículas.

No pátio do Museu Histórico de Londrina, durante o período de medidas restritivas, a concentração média de  $MP_{1,0}$  foi de  $16,0 \mu\text{g m}^{-3}$ , com uma variação que abrangeu valores mínimos de  $2,8 \mu\text{g m}^{-3}$  e valores máximos de  $34,4 \mu\text{g m}^{-3}$ . Já no interior do terminal de ônibus urbano, também durante as medidas restritivas, a concentração média de  $MP_{1,0}$  foi de  $14,3 \mu\text{g m}^{-3}$ , com uma variação de  $8,8 \mu\text{g m}^{-3}$  a  $21,7 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Após o relaxamento das medidas restritivas e o retorno das atividades na região, observou-se um aumento na concentração média de material particulado nos dois locais de estudo. No MHL, houve um aumento de 31,5% na concentração média de  $MP_{1,0}$  em comparação ao período de medidas restritivas. No TOU, o aumento foi de 40,1% na concentração média de  $MP_{1,0}$  após o relaxamento das medidas.

Os resultados do estudo forneceram informações sobre as variações nas concentrações de  $MP_{1,0}$  durante diferentes fases do *lockdown* e do relaxamento das medidas restritivas, permitindo uma melhor compreensão dos efeitos das atividades humanas e do tráfego veicular na qualidade do ar. Esses resultados indicam que o retorno das atividades e o aumento da circulação de veículos e ônibus no MHL e no TOU contribuíram para o aumento na concentração de material particulado no ar desses locais.

A pesquisa conduzida por (JAKOVLJEVIĆ *et al.*, 2021) na cidade de Zagreb, na Croácia, analisou a concentração de  $MP_{1,0}$  em dois locais distintos da cidade: o local A, uma área residencial mais afastada, e o local B, uma área movimentada da cidade.

No local A, durante o período de restrições da pandemia, os valores médios de concentração de  $MP_{1,0}$  apresentaram uma variação mínima. Durante a pandemia, a concentração média foi de  $9 \mu\text{g m}^{-3}$ , enquanto em 2019 foi de  $10 \mu\text{g m}^{-3}$ . Essa pequena variação na concentração de material particulado pode ser atribuída ao fato de que o

local de amostragem é uma área residencial mais afastada do centro da cidade, onde as restrições da pandemia tiveram um impacto menor na atividade humana.

Por outro lado, no local B, uma área mais movimentada da cidade, as concentrações de  $MP_{1,0}$  durante o período de restrições foram cerca de 35% menores em comparação a 2019. A média de concentração diminuiu de  $12 \mu\text{g m}^{-3}$  em 2019 para  $7 \mu\text{g m}^{-3}$  em 2020. Essa diminuição considerável na concentração de  $MP_{1,0}$  é atribuída à redução do tráfego e de outras atividades na área durante o período de restrições impostas pela pandemia. Esses resultados destacam a influência direta das atividades humanas, como o tráfego, na concentração de material particulado no ar urbano.

#### 5.4 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS NO AR

Foram realizadas três campanhas para amostragem dos compostos carbonílicos. A primeira campanha ocorreu de 18/01 a 06/03 de 2022, acompanhando o retorno gradual das aulas da graduação, que iniciou em 24/01 e teve retorno total dos alunos em março de 2022. Durante essa campanha, foram coletadas 92 amostras em duplicatas, resultando em 46 amostras finais.

A segunda campanha foi realizada durante o período de férias da graduação, de 18 a 24 de julho, durante o inverno. Foram obtidas 14 amostras, em duplicatas, resultando em 7 amostras finais.

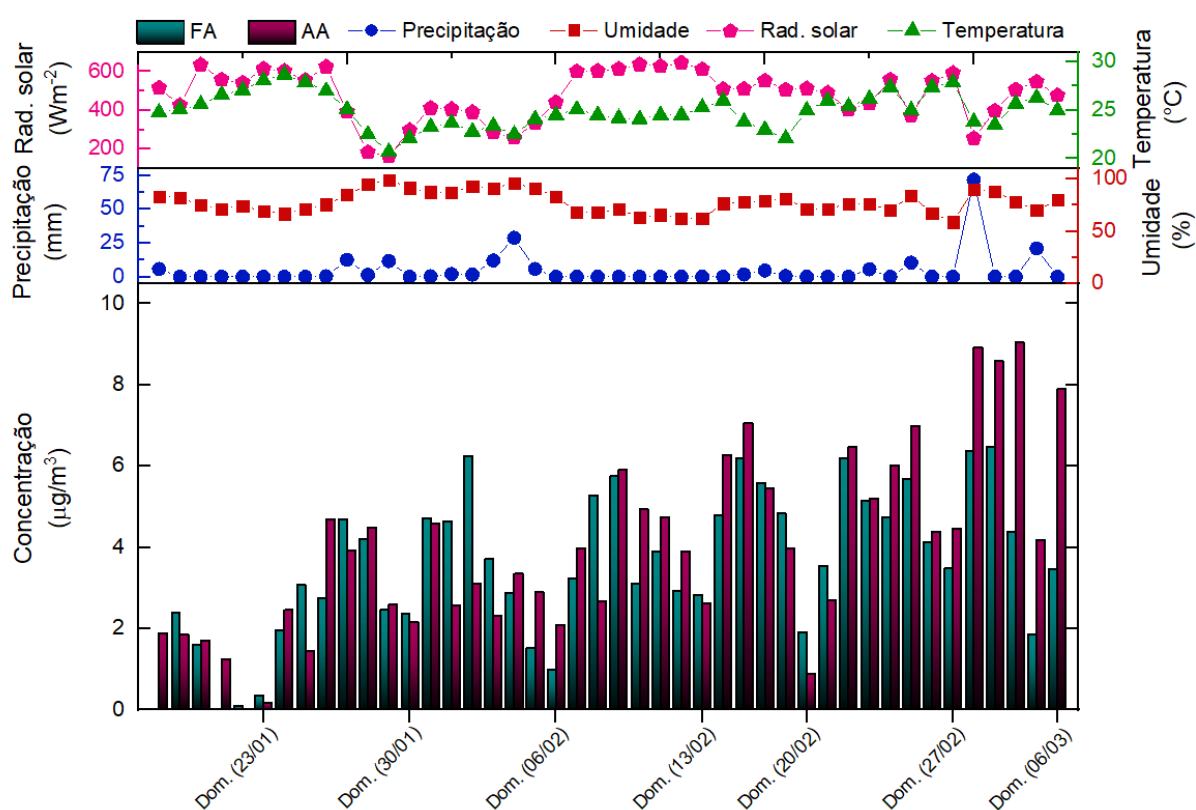
A terceira campanha foi realizada de 16 a 29 de janeiro de 2023, também durante as férias da graduação, no verão. Foram obtidas 28 amostras em duplicata, correspondendo ao total de 14 amostras finais. Em todas as campanhas, 10% dos filtros foram reservados para análises do branco de campo, a fim de controlar a influência de contaminantes externos nas amostras coletadas.

Essas campanhas de coleta permitem obter informações sobre a concentração e distribuição dos compostos carbonílicos durante diferentes períodos do ano, incluindo o período de retorno gradual e total das atividades da graduação, resultando em um maior tráfego de veículos dentro do campus, bem como durante as férias da graduação em diferentes estações do ano, no qual o campus se encontra com uma menor circulação de veículos. Dessa forma, é possível observar a influência

da frota veicular na emissão de poluentes durante esses períodos de campanha de amostragem.

Na figura 13, são apresentadas as concentrações diárias de formaldeído e acetaldeído, bem como as condições climáticas correspondentes a cada dia, durante a primeira campanha de amostragem que acompanhou o retorno dos alunos de graduação. Essa figura permite observar as variações das concentrações desses compostos ao longo do período amostrado, bem como sua relação com as condições climáticas registradas em cada dia.

**Figura 13** – Primeira campanha realizada do dia 18 a 06/03 em 2022, comparação na concentração diária de FA e AA e sua variação climática correspondente.



Fonte: A autora (2023).

Durante a primeira campanha de amostragem, o formaldeído apresentou uma variação de concentração de 0,1 a 6,5 µg m<sup>-3</sup>, com a média total de 3,7 ± 1,7 µg m<sup>-3</sup>. O acetaldeído variou de 0,2 a 9,0 µg m<sup>-3</sup>, com a média de 4,1 ± 2,2 µg m<sup>-3</sup>. É importante mencionar que nos dias 18 e 21 de janeiro, as concentrações de formaldeído

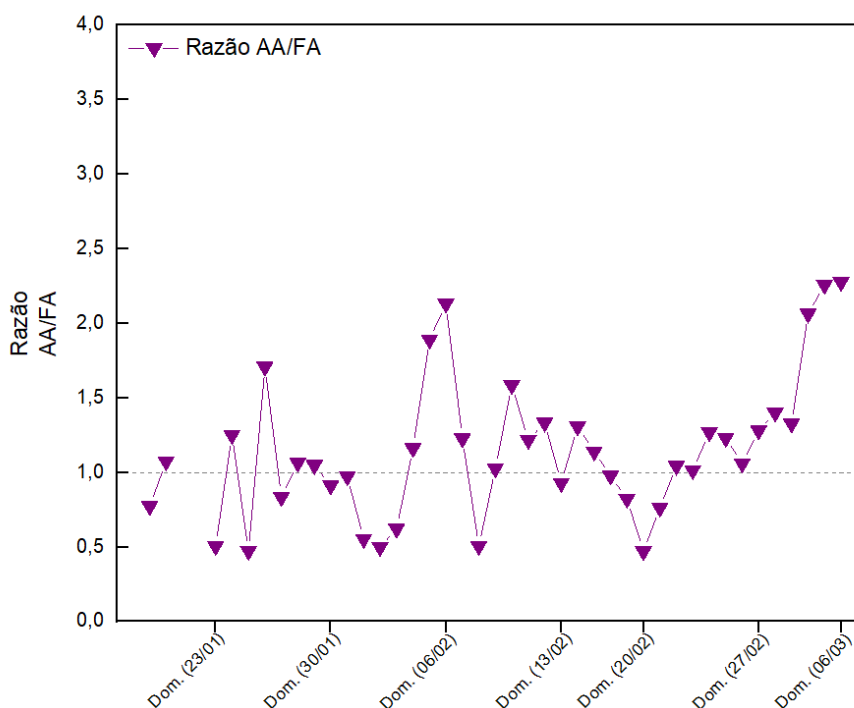
encontradas estiveram abaixo do LQ, e no dia 22 a concentração de acetaldeído foi abaixo do LQ.

Durante a análise dos dados, foi observada uma queda na concentração de aldeídos nos finais de semana, devido ao menor fluxo veicular. Assim como uma diminuição na concentração durante e próximo aos dias em que ocorreram precipitação, baixa temperatura e menores quantidades de radiação solar.

Durante a greve de ônibus ocorrida entre os dias 01 à 03 de março, foi observada uma alta concentração de acetaldeído em relação ao formaldeído. Isso pode ser atribuído ao fato de que as pessoas que normalmente se locomovem de ônibus tiveram que utilizar veículos leves, o que pode ter influenciado na composição dos aldeídos presentes no ar. Além disso, durante esse período também houve precipitação, e como a solubilidade do formaldeído é significativamente maior que a do acetaldeído, pode ter ocorrido uma maior deposição do formaldeído por via úmida (VAUTZ *et al.*, 1995).

É importante ressaltar que ao longo da campanha, houve dias em que a concentração de formaldeído foi superior à do acetaldeído, mas, de forma geral, a concentração de acetaldeído foi predominante, com a razão diária de AA/FA da campanha podendo ser vista na figura 14.

**Figura 14** - Razão do acetaldeído por formaldeído durante a primeira campanha realizada de 18 a 06/03 em 2022.



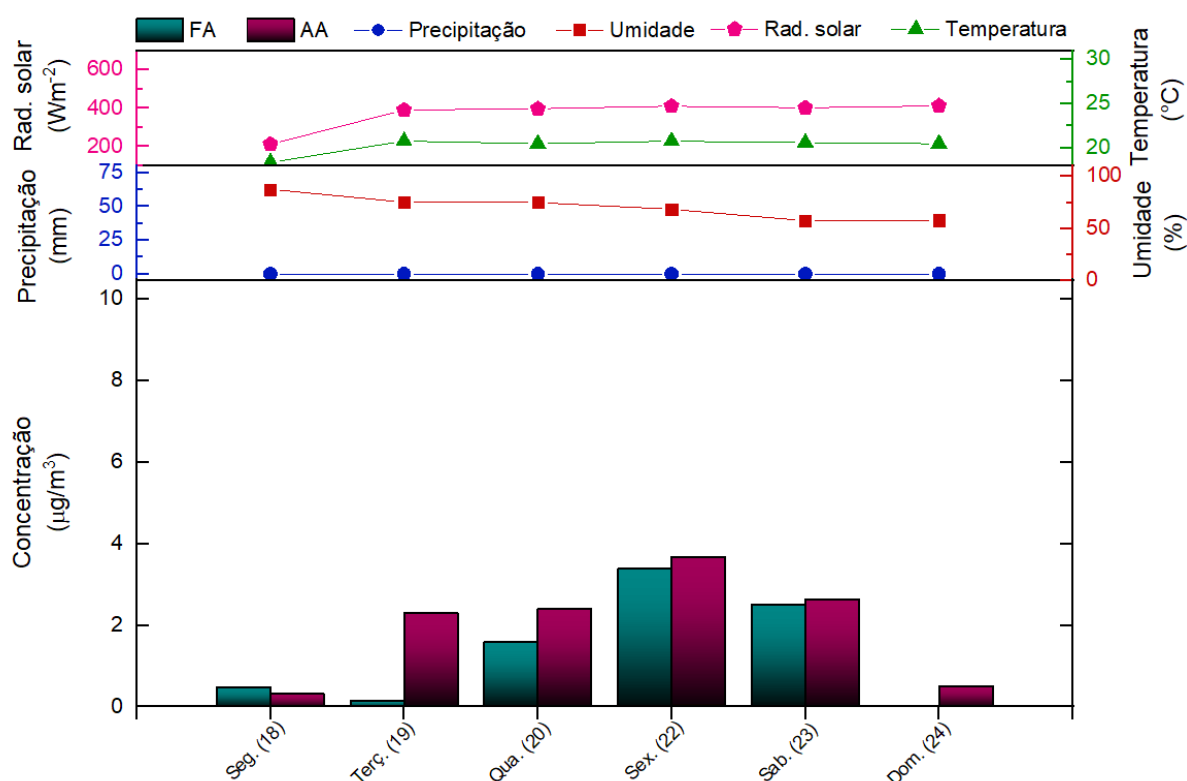
Fonte: A autora (2023).

A origem de formação dos aldeídos pode ser sugerida através da relação da razão de formaldeído/acetaldeído (FA/AA), no qual valores superiores ou igual a 1 sugere a emissão por fontes biogênicas, tendo a formação predominante do formaldeído por meio de reações fotoquímicas (MONTEIRO *et al.*, 2001).

A relação da razão do AA/FA está especialmente ligada a dependência da utilização do combustível etanol no Brasil. Essa razão que pode ser observada a figura 14, sugere uma maior predominância de emissão de aldeídos, principalmente acetaldeído, por veículos leves, no qual valores superiores a 1 ( $AA/FA > 1$ ), são atribuídos a fontes de emissão pela combustão do etanol principalmente, além de outros estudos no qual mostraram que o uso de misturas diesel/biodiesel aumenta consideravelmente a emissão de aldeídos, principalmente acetaldeído no ar (DUGHERI *et al.*, 2019; GROSJEAN *et al.*, 2002; SILVA JÚNIOR, 2018).

Essas observações podem indicar a influência de fatores climáticos, atividades humanas e modos de transporte na concentração e composição dos aldeídos na atmosfera.

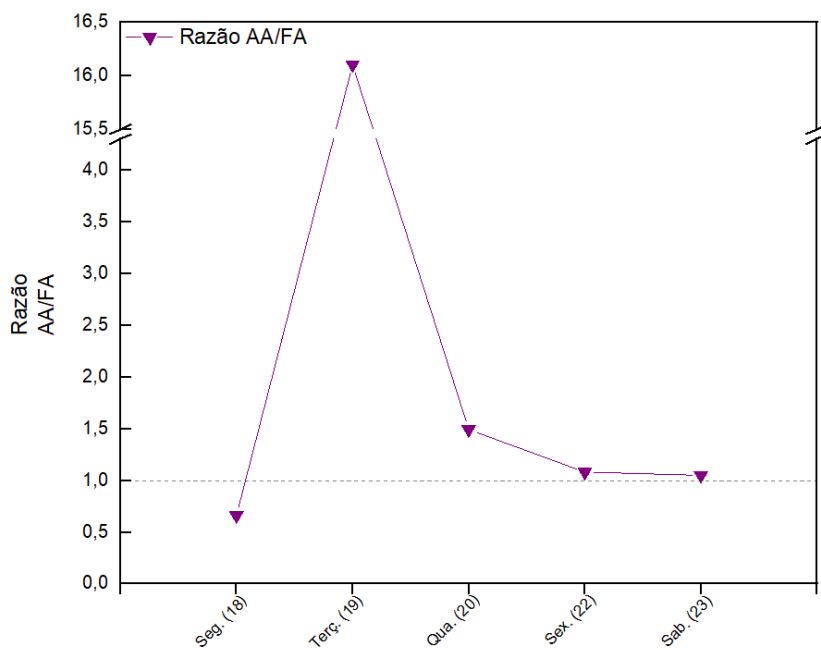
**Figura 15** – Segunda campanha realizada do dia 18 a 24/07 em 2022, comparação na concentração diária de FA e AA e sua variação climática correspondente.



Fonte: A autora (2023).

Na segunda campanha que pode ser observada na figura 15, que ocorreu durante o período de férias no inverno, não houve precipitação e a umidade do ar estava baixa devido às condições climáticas frias e secas típicas dessa estação. Os resultados mostraram a média de concentração de formaldeído de  $1,63 \pm 1,36 \mu\text{g m}^{-3}$ , com uma variação de 0,14 a  $3,39 \mu\text{g m}^{-3}$ . Foi observado que no dia 24/07 a concentração de formaldeído ficou abaixo do LQ. Em relação ao acetaldeído, as concentrações variaram de 0,31 a  $3,67 \mu\text{g m}^{-3}$ , com média de  $1,97 \pm 1,31 \mu\text{g m}^{-3}$ . É importante destacar que apenas no dia 18/07 a concentração de formaldeído foi superior à do acetaldeído, na figura 16 pode ser observada a razão diária da concentração de AA/FA. Esses resultados indicam uma predominância do acetaldeído em relação ao formaldeído durante a segunda campanha de amostragem, com exceção desse único dia.

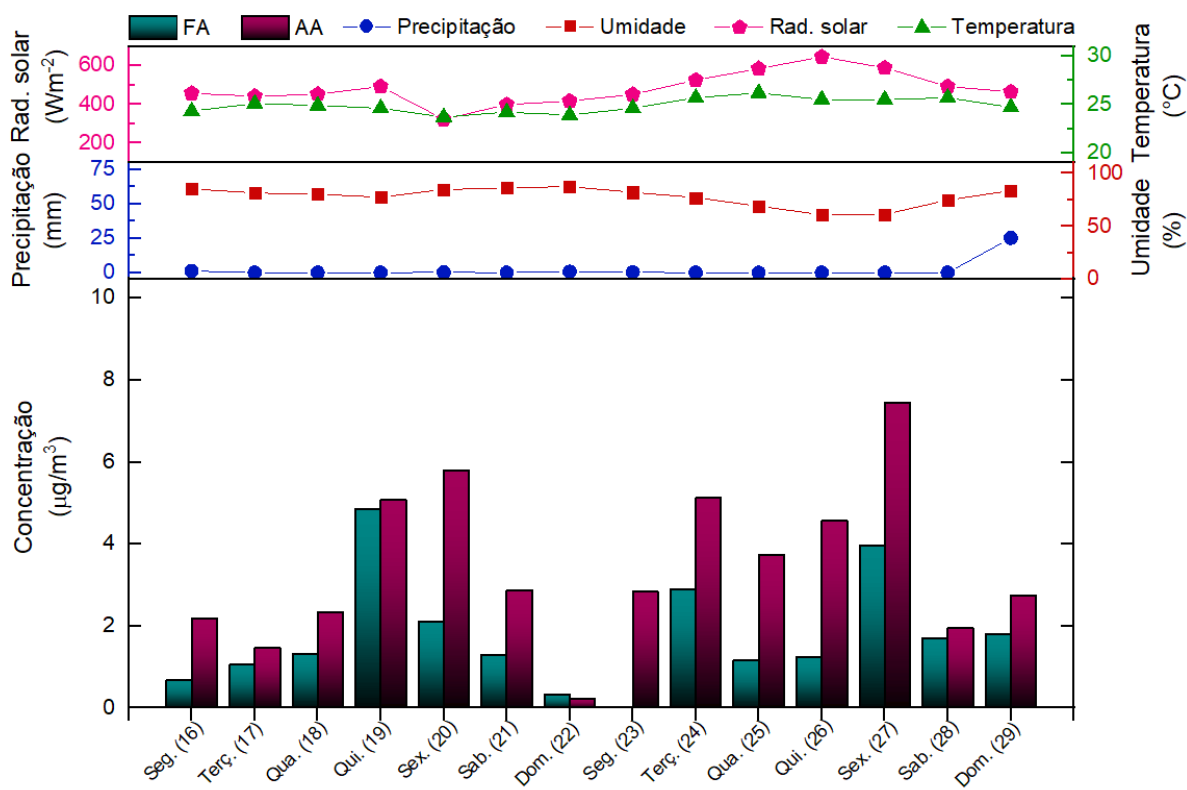
**Figura 16** - Razão do acetaldeído por formaldeído durante a segunda campanha realizada de realizada do dia 18 a 24/07 em 2022.



Fonte: A autora (2023).

Na figura 17, é apresentada a concentração de formaldeído e acetaldeído durante as férias dos alunos de graduação, que ocorreram durante o período de verão. A figura permite verificar as variações nas concentrações desses compostos ao longo desse período específico.

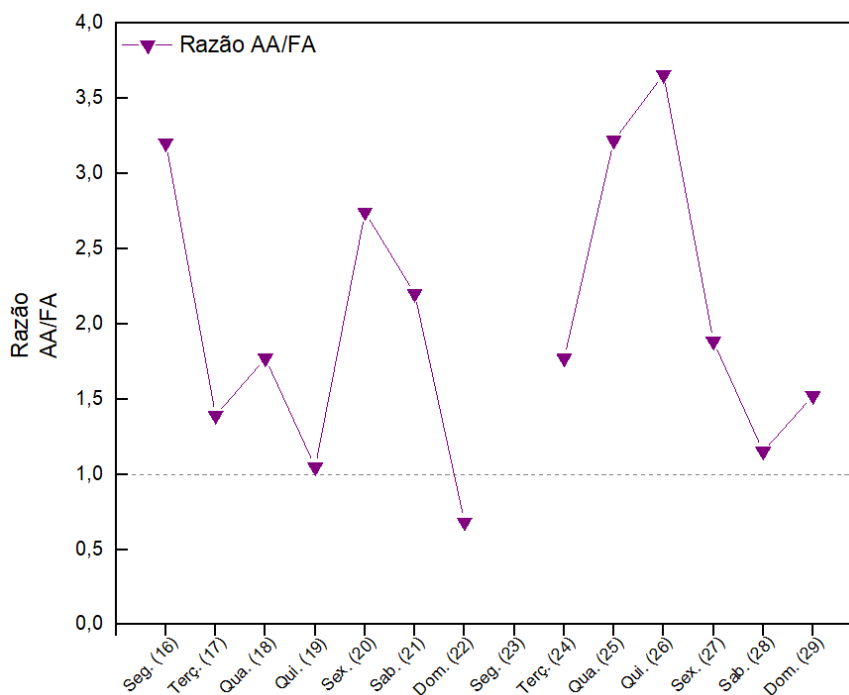
**Figura 17** – Terceira campanha realizada do dia 16 a 29/01 em 2023, comparação na concentração diária de FA e AA e sua variação climática correspondente.



Fonte: A autora (2023).

Na terceira campanha, durante as férias dos alunos de graduação no período de verão, o formaldeído apresentou uma variação de concentração de 0,34 a 4,85  $\mu g m^{-3}$ , com uma média de  $1,88 \pm 1,30 \mu g m^{-3}$ . Em 23/01, o formaldeído esteve abaixo do LQ. Em relação ao acetaldeído, a concentração variou de 0,23 a 7,45  $\mu g m^{-3}$ , com média de  $3,45 \pm 1,94 \mu g m^{-3}$ . A concentração do acetaldeído foi superior à do formaldeído, a razão diária de AA/FA pode ser observada na figura 18, no qual durante a campanha apenas no dia 22 a concentração de formaldeído se mostrou superior em relação ao acetaldeído.

**Figura 18** - Razão do acetaldeído por formaldeído durante a terceira campanha realizada de realizada do dia 16 a 29/01 em 2023.



Fonte: A autora (2023).

Durante as segunda e terceira campanhas realizadas durante as férias, mesmo com a maioria dos alunos de graduação ausentes, ainda havia pessoas frequentando a universidade durante a semana. Isso resultou em menores concentrações diárias de aldeídos durante os finais de semana, devido ao menor fluxo de veículos leves que circulam dentro da UEL durante esse período.

Na tabela 8, é possível comparar os valores de concentração semanais encontrados para o formaldeído e acetaldeído, em relação ao retorno dos alunos de graduação, bem como a razão entre as concentrações de acetaldeído e formaldeído (AA/FA).

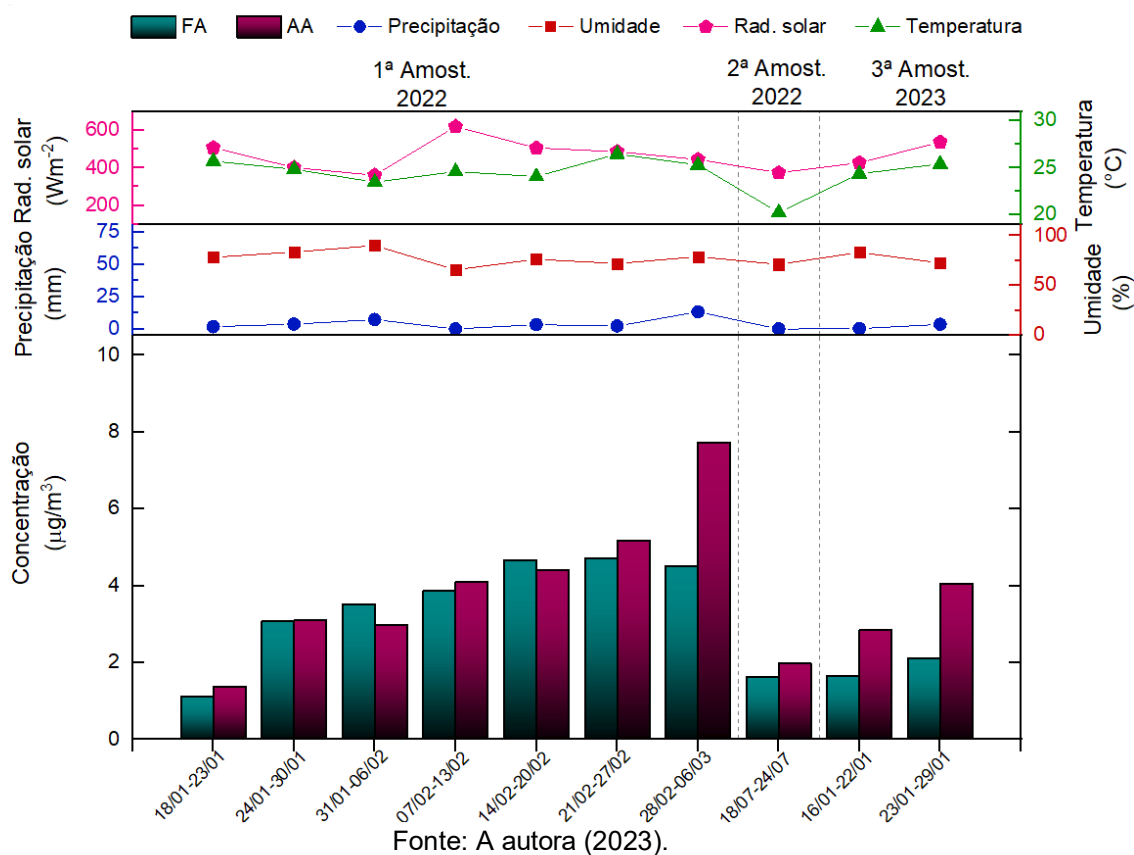
**Tabela 8** – Comparação das concentrações de FA e AA semanais encontradas nas três campanhas em relação a quantidade de alunos de graduação presentes no campus.

Período Semanal	Quantidade de alunos	Formaldeído ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )		Acetaldeído ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )		Razão AA/FA
		Mín. – Máx.	Média	Mín. – Máx.	Média	
18 a 23/01/2022	0	0,10 - 2,40	1,12 $\pm$ 1,08	0,18 – 1,89	1,38 $\pm$ 0,72	1,23
24 a 30/01/2022	1.449	1,97 – 4,70	3,08 $\pm$ 1,01	1,46 – 4,69	3,11 $\pm$ 1,08	1,01
31 a 06/02/2022	2.892	0,98 – 6,24	3,53 $\pm$ 1,86	2,09 – 4,59	2,99 $\pm$ 0,83	0,85
07 a 13/02/2022	3.457	2,84 – 5,76	3,86 $\pm$ 1,19	2,63 – 5,92	4,11 $\pm$ 1,20	1,06
14 a 20/02/2022	7.165	1,90 – 6,19	4,67 $\pm$ 1,65	0,90 – 7,06	4,41 $\pm$ 2,32	0,94
21 a 27/02/2022	7.728	3,49 – 6,21	4,71 $\pm$ 0,84	2,71 – 7,00	5,18 $\pm$ 1,47	1,10
28 a 06/03/2022	13.127	1,86 – 6,47	4,51 $\pm$ 1,97	4,19 – 9,04	7,73 $\pm$ 2,03	1,71
18 a 24/07/2022	Férias Graduação	0,14 – 3,39	1,63 $\pm$ 1,36	0,31 – 3,67	1,97 $\pm$ 1,31	1,21
16 a 22/01/2023	Férias Graduação	0,34 – 4,85	1,67 $\pm$ 1,04	0,23 – 5,80	2,85 $\pm$ 1,42	1,70
23 a 29/01/2023	Férias Graduação	1,16 – 3,96	2,13 $\pm$ 1,09	1,95 – 7,45	4,06 $\pm$ 1,42	1,90

Fonte: A autora (2023).

Na figura 19, é possível observar a comparação das concentrações semanais de formaldeído e acetaldeído durante as três campanhas, bem como a influência das condições climáticas nessas concentrações.

**Figura 19** – Comparação semanal das concentrações de FA e AA durante as três campanhas de amostragem e as condições climáticas correspondentes.



Com o retorno gradual dos alunos da graduação, o que causa uma maior circulação de veículos dentro do campus universitário, é observado um aumento gradativo na concentração dos aldeídos. Em geral, o acetaldeído apresenta concentrações mais elevadas em atmosferas brasileiras. Isso pode ser atribuído ao tipo de emissão veicular mista predominante na área ou região, que inclui etanol, gasolina e diesel B10 (atual no momento do estudo). Além disso, há uma parada de ônibus em frente ao local de amostragem e caminhões que descarregam mantimentos no estacionamento onde os amostradores estavam instalados.

A razão AA/FA com valores maiores que 1 indica a predominância de fontes antrópicas para esses poluentes, conforme mencionado por Pinto (2014). Durante o período de férias, quando há uma redução na quantidade de pessoas que frequentam a UEL e conseqüentemente de veículos, as concentrações de aldeídos diminuem. Foram realizadas duas amostragens durante as férias, uma no inverno e outra no verão, sendo observadas concentrações menores durante o inverno. É bem

estabelecido que durante o verão as concentrações de aldeídos são significativamente maiores do que no inverno, devido à maior oxidação fotoquímica dos hidrocarbonetos, conforme observado em outro trabalho (SANTANA *et al.*, 2019).

## 6 CONCLUSÃO

Os estudos realizados pelo grupo LACA e outros pesquisadores, fornecem informações importantes sobre a concentração de compostos carbonílicos em diferentes ambientes e períodos. Esses resultados obtidos com os estudos sobre os compostos carbonílicos, contribuem para a melhor compreensão da qualidade do ar em ambientes específicos e suas possíveis fontes de poluição. Portanto, a partir desses trabalhos realizados é possível observar a necessidade de medidas de controle e gestão da poluição atmosférica.

As três campanhas de amostragem realizadas visaram estudar as concentrações de formaldeído, acetaldeído e material particulado no ar atmosférico dentro da Universidade Estadual de Londrina (UEL). O objetivo principal foi investigar a qualidade do ar devido a influência do fluxo de veículos nessa região específica, com o aumento da quantidade de pessoas transitando dentro do campus universitário. Para obter uma perspectiva abrangente do aumento do fluxo de veículos, a amostragem foi realizada no estacionamento do restaurante universitário, um local frequentado diariamente pelos alunos durante os horários de refeições. Além disso, esse local está próximo a uma via movimentada dentro da UEL que possui uma parada de ônibus. Ao estudar as concentrações de formaldeído, acetaldeído e material particulado nessas campanhas, foi possível avaliar as variações ao longo do tempo e identificar possíveis impactos relacionados ao aumento do fluxo de veículos. Essas informações são valiosas para compreender a qualidade do ar dentro da universidade e auxiliar na implementação de medidas para melhorar a saúde e o bem-estar dos indivíduos que frequentam o campus.

No retorno pós-pandemia, foi observado um aumento na quantidade de alunos e conseqüentemente de veículos na primeira campanha de amostragem, o que resultou em um aumento nas concentrações semanais de formaldeído, acetaldeído e material particulado. Esse aumento pode ser atribuído ao maior fluxo de veículos e às atividades realizadas no campus da universidade. Dessa forma é possível observar que as restrições impostas pela pandemia resultaram em uma baixa de emissão de poluentes atmosféricos, contribuindo para a melhor qualidade do ar, devido a diminuição de atividades antrópicas realizadas.

Por outro lado, as campanhas realizadas durante o período de férias da graduação apresentaram concentrações mais baixas de formaldeído e acetaldeídos, especialmente na campanha de inverno. Essa redução pode ser explicada pela diminuição da frota veicular no período, como também pela menor radiação solar durante o inverno, o que resulta em menor oxidação fotoquímica dos compostos orgânicos voláteis presentes no ar e, conseqüentemente, em menores concentrações de aldeídos.

É interessante observar que, mesmo durante as campanhas realizadas no período de férias, a menor concentração semanal foi registrada no período anterior ao retorno da pandemia. Isso pode ser devido a uma menor atividade geral no campus durante esse período, resultando em menores emissões de poluentes. Esses resultados indicam a importância da presença e atividades humanas na qualidade do ar, e destacam a necessidade de monitoramento contínuo e medidas de controle para garantir um ambiente saudável dentro da universidade.

A emissão veicular é uma das principais fontes de aldeídos em ambientes externos, especialmente o acetaldeído, devido ao uso generalizado de combustíveis e misturas que contêm etanol. No Brasil, o incentivo ao uso de biocombustíveis, como o etanol, tem como objetivo reduzir a emissão de certos poluentes, como gases de efeito estufa e alguns outros poluentes atmosféricos. No entanto, é importante o estudo e acompanhamento as alterações nas emissões decorrentes da queima desses biocombustíveis, a fim de avaliar seu impacto no ambiente e na qualidade do ar. Embora o uso de biocombustíveis possa ter benefícios ambientais em alguns aspectos, é necessário avaliar também o impacto em relação a outros poluentes não legislados, como os aldeídos.

O estudo sobre as emissões é fundamental para compreender a dinâmica da poluição do ar e tomar medidas adequadas para minimizar seus impactos negativos na qualidade do ar e na saúde pública. Além disso, a pesquisa contínua nessa área contribui para o desenvolvimento de tecnologias mais limpas e sustentáveis, visando a melhoria contínua da qualidade do ar e a redução dos impactos ambientais causados pela queima de combustíveis.

## REFERENCIAS

- ABELMANN, A. et al. Survey of 24-h personal formaldehyde exposures in geographically distributed urban office workers in the USA. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 14, 2020.
- AKAN, A. P.; COCCIA, M. Changes of Air Pollution between Countries Because of Lockdowns to Face COVID-19 Pandemic. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 12, n. 24, 2022.
- AMPARADO, B. L. R.; REIS, M. J.; BORGES, D. G. Determinação do teor de etanol na gasolina dos postos de combustíveis do município de Passos (MG). **Ciência et Praxis**, v. 9, n. 18, p. 25–28, 2016.
- ARIMATHÉIA, J. **Mapeamento mostra quase totalidade de vacinados na comunidade universitária**. 2022. Disponível em: <<https://operobal.uel.br/hospital-universitario/2022/01/18/mapeamento-totalidade-de-vacinados-na-comunidade-universitaria/>>. Acesso em: 18 maio. 2022.
- BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- BAO, R.; ZHANG, A. Does lockdown reduce air pollution? Evidence from 44 cities in northern China. **Science of the Total Environment**, v. 731, n. 139052, 2020.
- BONILHA, V. **AVALIAÇÃO DE FORMALDEÍDO, ACETALDEÍDO E ACROLEÍNA EM AMBIENTES INTERNO E EXTERNO IMPACTADOS POR EMISSÕES DE DIESEL/BIODIESEL (B12)**. Londrina: Universidade Estadual de Londrina, 2021.
- BÓRIO, H. F. et al. Criteria and aldehyde emissions from a diesel Euro V engine using diesel/biodiesel blends in Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 12470–12480, 2019.
- BRASIL. **Anuário Estatístico**. 2019. Disponível em :< <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico>> Acesso em: 19 jul. 2023.
- BRASIL. **NR 15-Atividades e Operações Insalubres Anexo N.º 11 Agentes Químicos cuja Insalubridade é Caracterizada por Limite de Tolerância e Inspeção no Local de Trabalho**. 1990. Disponível em: < <https://www.gov.br/trabalho-e-previdencia/pt-br/aceso-a-informacao/participacao-social/conselhos-e-orgaos-colegiados/ctpp/arquivos/normas-regulamentadoras/nr-15-anexo-11.pdf>>. Acessado em: 19 fev. 2023.
- BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente/Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar**. 2018a. Disponível em: <[https://www.in.gov.br/web/guest/materia/-/asset\\_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895/do1-2018-11-21-resolucao-n-491-de-19-de-novembro-de-2018-51058603](https://www.in.gov.br/web/guest/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895/do1-2018-11-21-resolucao-n-491-de-19-de-novembro-de-2018-51058603)>. Acesso em: 23 jan. 2023a.
- BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução N. 492, de 20 de Dezembro de 2018**. 2018b. Disponível em: <[https://conama.mma.gov.br/?option=com\\_sisconama&task=arquivo.download&id=765](https://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=765)>. Acesso em: 23 nov. 2022b.
- BRIMBLECOMBE, P. **Air Composition and Chemistry**. Cambridge: Cambridge University Press, 1986.

- CAPLAIN, I. et al. Emissions of unregulated pollutants from European gasoline and diesel passenger cars. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 31, 2006.
- CARLIER, P.; HANNACHI, H.; MOUVIER, G. **The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere-A review**. **Atmospheric Environment (1967)**, 1986.
- CHEN, K. et al. Spatiotemporal mapping of atmospheric aldehydes over Beijing in summer during 2019–2021 via their source apportionment study. **Atmospheric Research**, v. 288, p. 106723, 1 jun. 2023.
- CHINAZZI, M. et al. The effect of travel restrictions on the spread of the 2019 novel coronavirus (COVID-19) outbreak. **Science**, v. 368, n. 6489, p. 395–400, 24 abr. 2020.
- COSTA, J. **Estudo sobre aldeído e material particulado em ar interno de fábrica de móveis**. 2016, 72 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.
- DIFFENBAUGH, N. S. et al. The COVID-19 lockdowns: a window into the Earth System. **Nature Reviews Earth and Environment**, v. 1, n. 9, p. 470–481, 2020.
- DUGHERI, S. et al. Monitoring of air-dispersed formaldehyde and carbonyl compounds as vapors and adsorbed on particulate matter by denuder-filter sampling and gas chromatographic analysis. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 16, n. 11, 2019.
- DUVALL, R. M. et al. The water-soluble fraction of carbon, sulfur, and crustal elements in Asian aerosols and Asian soils. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 23, 2008.
- FAZANI, V. H. M. **Concentração de formaldeído e acetaldeído atmosféricos existentes no período de 1995 a 2018 em Londrina**. 2018. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.
- FRANCO, C. F. J. et al. Simultaneous evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds in the atmosphere of Niterói City, RJ, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 106, 2015.
- GROSJEAN, D. et al. Speciated Ambient Carbonyls in Rio de Janeiro, Brasil. **Environmental Science and Technology**, 2002.
- GUARIEIRO, L. L. N. et al. Emission profile of 18 carbonyl compounds, CO, CO<sub>2</sub>, and NO<sub>x</sub> emitted by a diesel engine fuelled with diesel and ternary blends containing diesel, ethanol and biodiesel or vegetable oils. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 17, 2009.
- GUARIEIRO, L. L. N.; GUARIEIRO, A. L. N. Vehicle Emissions: What Will Change with Use of Biofuel? **Biofuels - Economy, Environment and Sustainability**, 2013.
- GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M. C. Poluentes Atmosféricos Provenientes da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, 2011.
- HE, L.; ZHANG, J. Particulate matter (PM) oxidative potential: Measurement methods and links to PM physicochemical characteristics and health effects. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 2023.

HOVORKA, J. et al. **Tracing outdoor/indoor penetration of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>1.0</sub> by <sup>210</sup>Po/<sup>210</sup>Pb**. Indoor and Built Environment. **Anais...**2005.

HUANG, H. et al. On-road emissions of fine particles and associated chemical components from motor vehicles in Wuhan, China. **Environmental Research**, v. 210, 2022.

HUI, K. et al. **A review of the factors affecting the emission of the ozone chemical precursors VOCs and NO<sub>x</sub> from the soil**. **Environment International**, 2023.

IBGE. **IBGE Londrina, Paraná Brasil**. 2021. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados/pr/londrina.html>>. Acesso em: 17 abr. 2023.

JAKOVLJEVIĆ, I. et al. Influence of lockdown caused by the COVID-19 pandemic on air pollution and carcinogenic content of particulate matter observed in Croatia. **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 14, n. 4, 2021.

JHA, D. K. et al. Rejuvenating impact of COVID-19 lockdown on major environmental parameters: an Indian perspective. **Spatial Information Research**, v. 31, p. 301–313, 2022.

KARAVALAKIS, G.; BAKEAS, E.; STOURNAS, S. Influence of oxidized biodiesel blends on regulated and unregulated emissions from a diesel passenger car. **Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 13, 2010.

KULSHRESTHA, U. C. PM<sub>1</sub> is More Important than PM<sub>2.5</sub> for Human Health Protection. **Current World Environment**, v. 13, n. 1, 2018.

LI, N. et al. Characteristics and temporal variations of organic and elemental carbon aerosols in PM<sub>1</sub> in Changchun, Northeast China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 8, 2020.

LIU, X. et al. Measurement report: Evaluation of the TOF-ACSM-CV for PM<sub>1.0</sub> and PM<sub>2.5</sub> measurements during the RITA-2021 field campaign. **EGUsphere**, v. 967, 2023.

LIVORATTI, P. **UEL inicia aulas presenciais para outros 1.443 estudantes de cinco cursos de graduação**. 2022. Disponível em: <<https://operobal.uel.br/ensino/2022/01/31/uel-aulas-presenciais-outros-565-estudantes-cinco-cursos-de-graduacao/>>. Acesso em: 18 maio. 2022.

LOPES, C. M. **Formaldeído e acetaldeído atmosféricos no campus da Universidade Estadual de Londrina**. 2015. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

MALHI, H. M. et al. Assessment of attributable proportion of particulate matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>) to different mortalities in Lahore city, Pakistan. **Global Nest Journal**, v. 25, n. 1, 2022.

MANTOVANI, I. S. et al. M. Qualidade do ar urbano durante restrições de mobilidade na pandemia por COVID-19 e as diretrizes globais de qualidade do ar da OMS 2021. **Concilium**, v. 22, n. 4, 2022.

MANTOVANI, I. S. et al. O impacto de medidas restritivas devido à pandemia por COVID-19 nas concentrações de poluentes atmosféricos em cidade de médio porte. **Conjecturas**, v. 21, n. 6, p. 54–69, 12 nov. 2021.

MANZETTI, S.; ANDERSEN, O. **A review of emission products from bioethanol and its blends with gasoline. Background for new guidelines for emission control.** *Fuel*, 2015.

MARIN-PALMA, D. et al. Physicochemical Characterization and Evaluation of the Cytotoxic Effect of Particulate Matter (PM10). **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 234, n. 3, 2023.

MINISTÉRIO DA INFRAESTRUTURA. **Frota de Veículos**. 2023. Disponível em: <<https://www.gov.br/transportes/pt-br/assuntos/transito/conteudo-Senatran/frota-de-veiculos-2023>> Acesso em: 25 jul. 2023.

MONTEIRO, L. et al. Measurements of atmospheric carboxylic acids and carbonyl compounds in São Paulo city, Brazil. **Environmental Science and Technology**, Washington, v. 35, n. 15, p. 3071-3081, 2001.

NAKANO, C. T. **Variação temporal de compostos carbonílicos em ar urbano em Londrina**. 2017. 44 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2017.

NELSON, P. F.; TIBBETT, A. R.; DAY, S. J. Effects of vehicle type and fuel quality on real world toxic emissions from diesel vehicles. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 21, 2008.

NIU, M.; ZHANG, Y.; REN, Z. Deep Learning-Based PM2.5 Long Time-Series Prediction by Fusing Multisource Data—A Case Study of Beijing. **Atmosphere**, v. 14, n. 2, 2023.

NOGUEIRA, T. et al. Seasonal trends of formaldehyde and acetaldehyde in the megacity of São Paulo. **Atmosphere**, v. 8, n. 8, 2017.

NOMI, S. N. et al. Formaldeído e acetaldeído atmosféricos no Campus da Universidade de Hiroshima, Japão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 31, n. 1, 2010.

OCHS, S. DE M.; FURTADO, L. DE A.; NETTO, A. D. P. Evaluation of the concentrations and distribution of carbonyl compounds in selected areas of a Brazilian bus terminal. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 12, 2015.

PÉREZ, N. et al. Partitioning of major and trace components in PM10-PM2.5-PM1 at an urban site in Southern Europe. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 8, p. 1677–1691, 2008.

PINTO, J. P. **Estudo das emissões de poluentes gasosos não regulamentados e distribuição de material particulado em ambiente impactado por atividade veiculares**. 2014. 107f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

PINTO, J. P. **Formaldeído e acetaldeído na atmosfera urbana e rural da cidade de Londrina - Paraná**. 2002. 56 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2002.

PINTO, J. P. **O uso de cartuchos Sep-Pak para a amostragem de aldeídos atmosféricos e sua determinação por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)**. 1996. Monografia (Especialização em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 1996.

PINTO, J. P.; SOLCI, M. C. Comparison of rural and urban atmospheric aldehydes in Londrina, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 5, 2007.

PONGPIACHAN, S. et al. Applying synchrotron radiation-based attenuated total reflection-Fourier transform infrared to evaluate the effects of shipping emissions on fluctuations of PM10-bound organic functional groups and ionic species. **Atmospheric Pollution Research**, v. 13, n. 9, 2022.

ROCHA, F. O. C. DA et al. Characterization of airborne gaseous BTEX and aldehydes from populated Brazilian cities as representative atmospheres of typical urban areas from the Southern Hemisphere. **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 16, n. 6, 2023.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2004.

SANDNER, F.; DOTT, W.; HOLLENDER, J. Sensitive indoor air monitoring of formaldehyde and other carbonyl compounds using the 2,4-dinitrophenylhydrazine method. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 203, n. 3, 2001.

SANTANA, F. O. et al. Seasonal quimiometric study of formaldehyde and acetaldehyde atmospheric levels and health risk assessment, in urban areas of Salvador-Bahia, Brazil. **Microchemical Journal**, v. 147, 2019.

SILVA, L. L. S. DA et al. Medidas de distanciamento social para o enfrentamento da COVID-19 no Brasil: caracterização e análise epidemiológica por estado. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 36, n. 9, 2020.

SILVA, C. J. **Emissões atmosféricas decorrentes da combustão do diesel: aldeídos e HPAs**. 2009. 92f. Dissertação (Mestrado em Química de Recursos Naturais) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

SILVA, C. J. **Poluentes atmosféricos nas fases gasosa e particulada fina (MP1,0 e MP2,5) provenientes da combustão de misturas biosiesel/ diesel**. 2018. 115f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

SOUZA, M. DE O. et al. O Estado da Arte de Compostos Carbonílicos Voláteis em Ambientes Internos: Impactos à Saúde e Metodologias de Amostragem e Análises. **Química Nova**, 2021.

SPINDLER, G. et al. Long-term size-segregated particle (PM10, PM2.5, PM1) characterization study at Melpitz - Influence of air mass inflow, weather conditions and season. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 70, n. 2, p. 165–195, 2013.

SWENBERG, J. A. et al. Formaldehyde carcinogenicity research: 30 years and counting for mode of action, epidemiology, and cancer risk assessment. **Toxicologic Pathology**, v. 41, n. 2, 2013.

TULEN, C. B. M. et al. Disruption of the Molecular Regulation of Mitochondrial Metabolism in Airway and Lung Epithelial Cells by Cigarette Smoke: Are Aldehydes the Culprit? **Cells**, v. 12, n. 2, 2023.

EPA. **Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air Second Edition Compendium Method TO-11A**. 1999. Disponível em < <https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-11/documents/to-10ar.pdf>>. Acessado em: 07 jan. 2022.

VAUTZ, W. et al. Preliminary analysis of atmospheric scavenging processes in the industrial region of Cubatao, Southeastern Brazil. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 85, n. 4, 1995.

WENGER, D. et al. Aryl hydrocarbon receptor-mediated activity of atmospheric particulate matter from an urban and a rural site in Switzerland. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 22–23, 2009.

WHITBY, K. T. The physical characteristics of sulfur aerosols. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 12, n. 1–3, p. 135–159, 1 jan. 1978.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air quality guideline: global update 2005: particulate matter, ozone, nitrogen dioxide, and sulfur dioxide**. 2005. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/handle/10665/350636>>. Acesso em: 23 maio. 2022.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **9 out of 10 people worldwide breathe polluted air, but more countries are taking action**. 2018. Disponível em: <<https://www.who.int/news/item/02-05-2018-9-out-of-10-people-worldwide-breathe-polluted-air-but-more-countries-are-taking-action>>. Acesso em: 1 out. 2021.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Coronavirus disease 2019 (COVID-19): situation report, 51**. 2020a. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/handle/10665/331475>>. Acesso em: 11 maio. 2022a.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Overview of public health and social measures in the context of COVID-19**. 2020b. Disponível em: <<https://www.who.int/publications/i/item/overview-of-public-health-and-social-measures-in-the-context-of-covid-19>>. Acesso em: 18 dez. 2021b.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM<sub>2,5</sub> and PM<sub>10</sub>), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide**. 2021. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/handle/10665/345329>>. Acesso em: 23 set. 2022.

XING, Y. F. et al. **The impact of PM<sub>2.5</sub> on the human respiratory system**. **Journal of Thoracic Disease**, 2016.

YANG, H. H. et al. Chemical characterization of fine particulate matter in gasoline and diesel vehicle exhaust. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 19, n. 6, 2019.

YAOVAJA, K. **Reduction of Fine Particulate Matter (PM<sub>2.5</sub>) Emission from Light-Duty Diesel Vehicle Idling using Compressed Natural Gas (CNG) in Dual Fuel Mode**. AIP Conference Proceedings. **Anais...**2022.

ZENG, J. et al. Evolution of Indoor Cooking Emissions Captured by Using Secondary Electrospray Ionization High-Resolution Mass Spectrometry. **Environmental Science & Technology Letters**, v. 7, n. 2, 2020.

ZHANG, J.; HE, Q.; LIOY, P. J. Characteristics of Aldehydes: Concentrations, Sources, and Exposures for Indoor and Outdoor Residential Microenvironments. **Environmental Science and Technology**, v. 28, n. 1, 1994.

ZHANG, Q.; WEI, N.; MAO, H. Impact of ethanol-gasoline implementation on vehicle emission based on remote sensing test. **Environmental Research Communications**, v. 4, n. 5, 2022.

## ANEXOS

## ANEXO I - Quadro comparação diretrizes OMS e CONAMA

Poluente	Tempo	Unidade	OMS 2005				OMS 2021	CONAMA N491/2018			
			*P1	*P2	*P3	**PF	**PF	*P1	*P2	*P3	**PF
<b>MP<sub>2,5</sub></b>	Anual 24 horas	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	35	25	15	10	5	20	17	15	10
			75	50	37,5	25	15	60	50	37	25
<b>MP<sub>10</sub></b>	Anual 24 horas		70	50	30	20	15	40	35	30	20
			150	100	70	50	45	120	100	75	50
<b>Ozônio (O<sub>3</sub>)</b>	8 horas Alta temporada		160	120	-	100	100	140	130	120	100
			100	70	-	-	60	-	-	-	-
<b>Dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>)</b>	Anual 24 horas		-	-	-	-	40	40	30	20	-
			125	50	-	20	-	125	50	30	20
<b>Dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>)</b>	Anual 24 horas 1 hora		40	30	20	-	10	60	50	45	40
			120	50	-	-	25	-	-	-	-
			-	-	-	-	-	260	240	220	200
<b>Partículas totais em suspensão</b>	Anual 24 horas		-	-	-	-	-	-	-	-	80
		-	-	-	-	-	-	-	-	240	
<b>Fumaça</b>	Anual 24 horas	-	-	-	-	-	40	35	30	20	
		-	-	-	-	-	120	100	75	50	
<b>Monóxido de carbono (CO)</b>	24 horas 8 horas	$\text{mg}/\text{m}^3$	7	-	-	-	4	-	-	-	-
		ppm	-	-	-	-	-	-	-	-	9

\*P- Período Intermediário (1,2,3)

\*\*PF- Período Final

## ANEXO II – Quadro de limites PROCONVE L7

<b>Categoria</b>	<b>NMOG+NO<sub>x</sub> (mg/km)</b>	<b>MP <sup>(1)</sup> (mg/km)</b>	<b>CO (mg/km)</b>	<b>Aldeídos <sup>(3)</sup> (mg/km)</b>	<b>NH<sub>3</sub> <sup>(3)</sup> (ppm)</b>	<b>Evaporativa <sup>(3)</sup></b>	<b>Durabilidade em km*1000</b>
<b>Leve passageiro</b>	80	6	1000	15	Declarar	0,5 g/teste de 48h e 50mg/L abastecido	160
<b>Leve comercial</b>	140 <sup>(3)</sup>	6 <sup>(3)</sup>					
	320 <sup>(4)</sup>	20 <sup>(4)</sup>					

(1) Aplicável a veículos equipados com ignição por centelha e injeção direta de combustível ou motores do ciclo Diesel.

(2) Aplicável a veículos equipados com motores do ciclo Diesel com sistemas de pós-tratamento que utilizem agente redutor líquido.

(3) Aplicável somente a veículos equipados com motores com ignição por centelha.

(4) Aplicável somente a veículos equipados com motores do ciclo Diesel

## Anexo III – Quadro de comparação da evolução da frota veicular em Londrina

<b>Ano</b>	<b>Frota total de veículos</b>	<b>Evolução da frota (%)</b>
2003	183.952	-
2004	196.205	6,66
2005	210.257	7,16
2006	225.401	7,20
2007	242.512	7,59
2008	-	-
2009	275.078	-
2010	293.595	6,73
2011	313.216	6,68
2012	334.968	6,94
2013	352.697	5,29
2014	371.155	5,23
2015	381.365	2,75
2016	386.798	1,42
2017	391.919	1,32
2018	398.424	1,66
2019	407.295	2,23
2020	412.755	1,34
2021	419.697	1,68
2022	428.919	2,20