



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

VITOR BONILHA

**AVALIAÇÃO DE FORMALDEÍDO, ACETALDEÍDO E
ACROLEÍNA EM AMBIENTES INTERNO E EXTERNO
IMPACTADOS POR EMISSÕES DE DIESEL/BIODIESEL
(B12)**

VITOR BONILHA

**AVALIAÇÃO DE FORMALDEÍDO, ACETALDEÍDO E
ACROLEÍNA EM AMBIENTES INTERNO E EXTERNO
IMPACTADOS POR EMISSÕES DE DIESEL/BIODIESEL
(B12)**

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

Londrina
2021

B715

Bonilha, Vitor .

AVALIAÇÃO DE FORMALDEÍDO, ACETALDEÍDO E ACROLEÍNA EM AMBIENTES INTERNO E EXTERNO IMPACTADOS POR EMISSÕES DE DIESEL/BIODIESEL (B12) / Vitor Bonilha. - Londrina, 2021.
49 f.

Orientador: Maria Cristina Solci.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2021.
Inclui bibliografia.

1. Acroleína - Tese. 2. Emissões gasosas - Tese. 3. Misturas diesel/biodiesel - Tese. 4. Metanol - Tese. I. Solci, Maria Cristina . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

VITOR BONILHA

**AVALIAÇÃO DE FORMALDEÍDO, ACETALDEÍDO E
ACROLEÍNA EM AMBIENTES INTERNO E EXTERNO
IMPACTADOS POR EMISSÕES DE DIESEL/BIODIESEL
(B12)**

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

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Leila D. Martins
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
UTFPR

Profa. Dra. Elen J. Romão Sartori Braz
Universidade Estadual de Londrina
UEL

Londrina, 29 de abril de 2021.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora, Profa. Dra. Maria Cristina Solci, não só pela orientação, neste trabalho, mas também pelas sugestões e conhecimentos repassados durante todo o desenvolvimento desta pesquisa, além da grande amizade formada.

Ao LACA, pela concessão da estrutura e equipamentos que possibilitaram a realização deste estudo.

Agradeço às agências de fomento INCT Energia & Ambiente, CAPES e CNPq. Ao Museu Histórico de Londrina/UEL e à CMTU/Londrina por propiciarem a instalação dos coletores.

Ao Departamento de Química.

Aos meus queridos pais, Francisco e Ana Regina, pela educação que me deram e também aos meus familiares pelo apoio.

A minha esposa e melhor amiga, Lidiane, que sempre esteve comigo, ajudando, dando bronca quando eu desanimava e mostrando a cada instante que eu era capaz.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desta pesquisa e, especialmente, a Deus que, além de me dar força, esperança e sabedoria, sempre colocou pessoas especiais em meu caminho.

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”. (Albert Einstein)

BONILHA, Vitor. **Avaliação de formaldeído, acetaldeído e acroleína em ambientes interno e externo impactados por emissões de diesel/biodiesel (B12)**. 2021. 48 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

RESUMO

A evolução temporal das concentrações de poluentes atmosféricos no terminal de ônibus urbano de transporte público de Londrina tem sido investigada com a realização de amostragens do ar desde 2002 até o presente. Dessa forma, foram determinadas as concentrações de gases e partículas com uso pelos ônibus de diesel sem biodiesel até o diesel com 12% de biodiesel. A literatura aponta aumento de emissão de acroleína na queima do combustível quando a proporção de biodiesel aumenta na mistura diesel/biodiesel. Observou-se que os trabalhos que utilizaram o método oficial para determinação de alguns aldeídos como formaldeído, acetaldeído, acetona, acroleína entre outros, no ar atmosférico, apresentaram dificuldades na separação cromatográfica da acetona e da acroleína. Sendo assim, este trabalho objetivou melhorar a separação cromatográfica de acetona e acroleína visando determinações mais precisas destes aldeídos em amostras gasosas atmosféricas. Obteve-se a separação adequada da acetona e da acroleína com a modificação da fase móvel utilizada no método oficial, que tinha na sua maior proporção acetonitrila, e no presente trabalho utilizou-se metanol na maior proporção. Melhorado o método de separação dos aldeídos, foram realizadas amostragens em dois locais no centro da cidade de Londrina com características de ar interno e ar externo. No interior do Terminal Central de ônibus urbano, os veículos foram abastecidos com mistura de 88% v/v diesel e 12% v/v biodiesel. No pátio do Museu Histórico de Londrina a influência veicular é composta de mistura de veículos leves e pesados. Tanto no terminal como no pátio do Museu, foram determinados formaldeído, acetaldeído e acroleína sendo as concentrações dos aldeídos superiores no ambiente interno do terminal central de Londrina. Os resultados das determinações das três espécies demonstram que o ambiente interno teve maior concentração dos poluentes derivados da mistura do combustível B12 e principalmente a acroleína.

Palavras-chave: acroleína; emissões gasosas; misturas diesel/biodiesel; metanol.

BONILHA, Vitor. **Avaliação de formaldeído, acetaldeído e acroleína em ambientes interno e externo impactados por emissões de diesel/biodiesel (B12)**. 2021. 48 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2021.

ABSTRACT

The temporal evolution of air pollutant concentrations in the public transport urban bus terminal in Londrina has been investigated with air sampling from 2002 to the present. Thus, the concentrations of gases and particles used by buses from diesel without biodiesel to diesel with 12% biodiesel were determined. The literature points to an increase in acrolein emission in fuel combustion when the proportion of biodiesel increases in the diesel/biodiesel mixture. It was observed that the works that used the official method to determine some aldehydes such as formaldehyde, acetaldehyde, acetone, acrolein, among others, in atmospheric air, presented difficulties in the chromatographic separation of acetone and acrolein. Therefore, this work aimed to improve the chromatographic separation of acetone and acrolein aiming at more accurate determinations of these aldehydes in atmospheric gas samples. Adequate separation of acetone and acrolein was obtained by modifying the mobile phase used in the official method, which had a greater proportion of acetonitrile, and in the present work, methanol was used in the greater proportion. After improving the aldehyde separation method, samples were taken in two locations in the center of Londrina, with indoor air and outdoor air characteristics. Inside the Central Urban Bus Terminal, vehicles were fueled with a mixture of 88% v/v diesel and 12% v/v biodiesel. In the courtyard of the Historical Museum of Londrina, the vehicular influence is composed of a mixture of light and heavy vehicles. Both in the terminal and in the Museum's courtyard, formaldehyde, acetaldehyde and acrolein were determined, with the concentrations of aldehydes being higher in the internal environment of the central terminal in Londrina. The results of the determinations of the three species demonstrate that the internal environment had a higher concentration of pollutants derived from the mixture of B12 fuel and mainly acrolein.

Keywords: acrolein; gaseous emissions; diesel/biodiesel mixtures; methanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 -	Estrutura química da acroleína.....	24
Figura 02 –	Localização dos pontos de coleta: Terminal central de ônibus urbano e Museu Histórico de Londrina	26
Figura 03 –	Apresentação do dispositivo de amostragem.....	28
Figura 04 –	Cromatograma característico com apontamentos de medidas para o cálculo de resolução e equação da resolução	30
Figura 05 –	Cálculo das resoluções dos picos cromatográficos. Cromatogramas obtidos na separação de CC-hidrazonas por cromatografia a líquido, utilizando coluna em fase reversa na vazão de 1 mL min ⁻¹ e detecção em 365 nm. Cromatograma à esquerda: fase móvel acetonitrila/água (60/40 v/v). Cromatograma à direita: condições apresentadas na Tabela 1.....	31
Figura 06 –	Curva analítica para determinação de formaldeído-hidrazona por cromatografia a líquido em fase reversa, gradiente com fase móvel ternária	33
Figura 07 –	Curva analítica para determinação de acetaldeído-hidrazona por cromatografia a líquido em fase reversa, gradiente com fase móvel ternária	33
Figura 08 –	Curva analítica para determinação de acetona-hidrazona por cromatografia a líquido em fase reversa, gradiente com fase móvel ternária	34
Figura 09 –	Curva analítica para determinação de acroleína-hidrazona por cromatografia a líquido em fase reversa, gradiente com fase móvel ternária	34
Figura 10 –	Comparação entre as concentrações atmosféricas de formaldeído ($\mu\text{g m}^{-3}$) entre abril e maio de 2019 no interior do terminal de ônibus e no pátio do MHL em Londrina	36
Figura 11 –	Comparação entre as concentrações atmosféricas de acetaldeído ($\mu\text{g m}^{-3}$) entre abril e maio de 2019 no interior do terminal de ônibus e no pátio do MHL em Londrina.	36
Figura 12 –	Comparação entre as concentrações atmosféricas de Acroleína ($\mu\text{g m}^{-3}$) entre abril e maio de 2019 no interior do terminal de ônibus e no	

pátio do MHL em Londrina	37
--------------------------------	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 01	–	Limitares para os efeitos agudos da acroleína em seres humanos	24
Tabela 02	–	Condições de gradiente de eluição e composição ternária da fase móvel para a separação cromatográfica de CC-hidrazonas	29
Tabela 03	–	Valores de concentrações de formaldeído obtidos em ar interno e externo em comparativo com os valores obtidos no terminal e no pátio do Museu Histórico de Londrina	38
Tabela 04	–	Valores de concentrações de acetaldeído apresentados em alguns locais internos e externos em comparativo com Terminal Central e no Museu Histórico de Londrina	39
Tabela 05	–	Valores de concentrações de acroleína apresentados em alguns locais internos e externos em comparativo com Terminal Central e no Museu Histórico de Londrina	40
Tabela 06	–	Razões de diagnóstico entre as concentrações médias de aldeídos medidos no ar atmosférico dos ambientes em estudo	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,4-DNPH	2,4-dinitrofenilhidrazina
ACN	Acetonitrila
AGL	Ácidos graxos livres
B	Biodiesel
B0	Diesel puro
B2	Mistura biodiesel/diesel contendo 2% de biodiesel e 98% de diesel
B3	Mistura biodiesel/diesel contendo 3% de biodiesel e 97% de diesel
B5	Mistura biodiesel/diesel contendo 5% de biodiesel e 95% de diesel
B6	Mistura biodiesel/diesel contendo 6% de biodiesel e 94% de diesel
B7	Mistura biodiesel/diesel contendo 7% de biodiesel e 93% de diesel
B8	Mistura biodiesel/diesel contendo 8% de biodiesel e 92% de diesel
B10	Mistura biodiesel/diesel contendo 10% de biodiesel e 90% de diesel
B12	Mistura biodiesel/diesel contendo 12% de biodiesel e 88% de diesel
B50	Mistura biodiesel/diesel contendo 50% de biodiesel e 50% de diesel
B100	Biodiesel puro
B/D	Biodiesel/diesel
CC	Compostos carbonílicos
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
COV	Compostos orgânicos voláteis
DNA	Ácido desoxirribonucleico
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos EUA
GEE	Gases de Efeito Estufa
HC	Hidrocarbonetos
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MP	Material particulado
MH	Museu Histórico
OMS	Organização Mundial da Saúde
NPA	Nitrato de Peroxiacetila
PISQ	Programa Internacional de Segurança Química

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	15
2.2	COMPOSTOS CARBONÍLICOS.....	16
2.3	INTRODUÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS PARA REDUÇÃO DOS GASES DO EFEITO ESTUFA (GEE).....	21
2.4	ACROLEÍNA	23
3	METODOLOGIA	26
3.1	AMOSTRAGEM.....	26
3.2	PREPARO DOS CARTUCHOS AMOSTRADORES	27
3.3	PREPARO DAS ARMADILHAS DE OZÔNIO	27
3.4	MONTAGEM DO DISPOSITIVO PARA AMOSTRAGEM.....	27
3.5	DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS CARBONÍLICOS (CC).....	28
3.6	SEPARAÇÃO DOS CC-HIDRAZONAS: FORMALDEÍDO, ACETALDEÍDO, ACETONA E ACROLEÍNA	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1	ADEQUAÇÃO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS.....	30
4.2	CURVAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS CARBONÍLICOS... 32	
4.3	DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO.....	35
4.4	DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS CARBONÍLICOS NAS AMOSTRAS ATMOSFÉRICAS	35
4.5	COMPARAÇÃO COM OUTROS SÍTIOS DE AMOSTRAGEM	37
4.6	RAZÕES DE DIAGNÓSTICO	40
5	CONCLUSÕES	42
6	REFERÊNCIAS	43

1 INTRODUÇÃO

Desde a década de 1990, os impactos no ambiente das emissões provenientes da combustão de biodiesel vêm sendo estudados. Estudos indicaram reduções nas emissões de monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), material particulado (MP) e compostos de enxofre, sem redução da taxa de consumo de combustível por desempenho do motor (Altin et al., 2001; Raheman e Phadatare, 2004; Corrêa e Arbila, 2008).

O uso de bicombustíveis no território brasileiro é estimulado e o acompanhamento das alterações nas emissões decorrentes dos processos de combustão é importante e necessário para inferir sobre a alteração da qualidade do ar e o impacto sobre o ambiente. Diante disso, o biodiesel vem sendo uma opção sustentável frente aos combustíveis fósseis em muitos países da Europa, América do Norte, Brasil e Índia (He et al., 2009).

Devido às propriedades do biodiesel e do diesel serem semelhantes, os motores a diesel funcionam sem modificações, possibilitando o uso de qualquer proporção da mistura diesel/biodiesel (Corrêa e Arbila, 2008; He et al., 2009). Contudo, ressalta-se que a combustão do biodiesel emite poluentes como acetaldeído e acroleína em maiores proporções, que não são perceptíveis na emissão da combustão do diesel. Esses poluentes não são legislados, ou seja, uma vez que o diesel não emite aldeídos na sua combustão em grandes quantidades, não há a necessidade de monitoramento dessas espécies.

Entretanto, com a intensificação do consumo do biodiesel, há interesse considerável na inspeção desses poluentes. Nesse sentido, caso alcancem níveis prejudiciais à saúde humana e ambiental, as autoridades devem ser notificadas para que sejam tomadas providências eficientes em relação ao controle e monitoramento dessas espécies.

Alguns compostos carbonílicos como o formaldeído, acetaldeído e a acroleína são tóxicos, mutagênicos e até carcinogênicos para o corpo humano (Corrêa e Arbila, 2008; Shah et al., 2009; Peng et al., 2008). Estes compostos aparecem entre os 21 poluentes tóxicos do ar provenientes de fontes móveis citados pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) (He et al., 2009).

Foi observado que durante a combustão das misturas B2 (98% v/v de diesel e 2% v/v de biodiesel) a B10 (90% v/v de diesel e 10% v/v de biodiesel) houve um aumento considerável da concentração de formaldeído e acetaldeído no ar, no entanto, houve redução quando do uso de B10 a B50. Já a concentração de acroleína teve aumento do B0 (diesel puro) ao B100 (biodiesel puro) (Zhu et al., 2011; Guarieiro et al., 2008; Corrêa e Arbila, 2008; Shah et al., 2009; He et al., 2009). Como o diesel derivado do combustível fóssil não

produzia a acroleína a níveis perceptíveis, então foi possível verificar o surgimento dela ao utilizar o biodiesel. Em geral, há um aumento considerável na emissão da acroleína derivada do biodiesel que contém na sua composição glicerídeos, embora haja algumas divergências dependendo da matéria prima para produção do biodiesel (Peng et al., 2008; Cahill e Okamoto, 2012).

Na determinação dos aldeídos na atmosfera é recomendável o emprego de técnica de derivatização durante a amostragem por serem compostos muito reativos, voláteis e instáveis termicamente. Para isto, utilizam-se cartuchos de sílica C18 dopados com 2,4-dinitrofeilhidrazina (2,4-DNPH) em meio ácido; os compostos carbonílicos são retidos na forma de 2,4-dinitrofenilhidrazonas e, posteriormente extraídos utilizando acetonitrila. Empregam-se técnicas cromatográficas a líquido de alta eficiência (CLAE) na quantificação das carbonilas no ar ambiente (Bauer e Cowan, 2010), que são separadas utilizando uma coluna C18 e quantificadas por detecção espectrofotométrica. Tradicionalmente na corrida isocrática tem-se a fase móvel com 60% de acetonitrila e 40% de água, que proporciona a separação dos aldeídos amostrados na atmosfera e possibilita observar seus respectivos picos cromatográficos, mas nem todos com separação eficiente. Nesse modo, o formaldeído e o acetaldeído apresentam picos bem definidos, porém a acroleína e a acetona apresentam picos cromatográficos sobrepostos ou coeluídos (Corrêa e Arbila, 2008; Shah et al., 2009; Cahill e Okamoto, 2012; US-EPA, 1999).

De acordo com a literatura, uma possibilidade para melhorar a separação dos picos é alteração a fase móvel como fez Masson et al (2012) por exemplo, sugeriu a utilização de metanol/água como fase móvel na separação dos aldeídos presentes em cachaça.

Dessa forma, neste trabalho, foi testado o uso de metanol/água para melhorar a separação dos picos da acetona e acroleína com o objetivo de determinar de forma mais precisa as concentrações dos compostos carbonílicos em amostras de ar, visando acompanhar a variação das concentrações dos aldeídos atmosféricos em função do aumento do biodiesel no diesel. As amostragens foram realizadas no interior do terminal de ônibus urbano e no pátio do Museu Histórico de Londrina, locais adjacentes situados em uma avenida de intenso movimento veicular.

O acompanhamento da qualidade do ar, em relação à compostos carbonílicos no interior do terminal vem sendo realizado desde o ano de 2002, quando ainda o uso era do diesel sem biodiesel pela frota de ônibus de transporte coletivo da cidade (Pinto e Solci, 2007; Guarieiro et al., 2011; Pinto et al., 2014). Atualmente, está em uso pelos veículos pesados a mistura diesel/biodiesel com 12% de biodiesel (B12).

O projeto teve como objetivo geral a determinação de compostos carbonílicos gasosos em ambientes internos e externos durante a combustão de mistura diesel/biodiesel B12 como combustível veicular.

Como objetivos específicos são elencados:

- 1) Otimizar as condições cromatográficas para determinação de aldeídos especificamente a acroleína;
- 2) Realizar campanhas de amostragens em dois locais com características distintas (ar ambiente interno e externo) para compostos carbonílicos gasosos;
- 3) Comparar os resultados obtidos com aqueles oriundos de campanhas prévias;
- 4) Comparar os resultados obtidos em diferentes locais no Brasil e exterior ;
- 5) Obter as razões de diagnóstico a fim de identificar fontes e apontar os resultados como assinatura para a mistura B12.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir, será apresentada uma breve revisão dos temas abordados neste trabalho, como a definição de poluição atmosférica; sobre compostos carbonílicos (CC) na atmosfera; visão geral sobre propostas iniciais de combustível renovável e que reduzissem os gases do efeito estufa (GEE); o poluente acroleína.

2.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A poluição do ar é um fenômeno amplamente documentado pela comunidade científica, principalmente no que diz respeito às diversas fontes de poluição, bem como seus impactos (Gilbert et al., 2019).

Fontes naturais gasosas como o dióxido de enxofre originados de vulcões, ozônio produzido da reação do oxigênio com as descargas elétricas e também da radiação solar, gás carbônico oriundos de incêndios florestais, eram consideradas como não danosas devido à sua origem. No entanto, quando espécies são geradas a partir de fontes antrópicas podem causar desequilíbrio ambiental, ou seja, que tem consequências diretas ou indiretas na saúde humana ou no ecossistema. A poluição do ar tem relação com as formas que o ser humano utiliza os variados tipos de matéria prima para gerar de energia, conseqüentemente, cada uma delas emite diversos poluentes impactando o meio ambiente (Winner, 1994; Bloom et al., 2015).

Em áreas urbanas a poluição tem a característica do seu parque industrial, atividades domésticas, da frota veicular e, além disso, o nível de poluição aumenta em regiões com baixa intensidade de ventos, pois a poluição de determinado local não se desloca (Shi et al., 2018).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução n.º 491/2018 define poluente atmosférico como “qualquer forma de matéria em quantidade, concentração, tempo ou outras características, que tornem ou possam tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade”.

Diversos veículos emitem variados poluentes na atmosfera, dentre eles os mais danosos à saúde humana são os provenientes da combustão incompleta, que é quando o

combustível injetado não encontra ar suficiente para sua queima total (Guarieiro et al., 2011; da Silva et al., 2019; Martins et al., 2012). Os poluentes atmosféricos são classificados como primários e secundários. Os poluentes primários são lançados na atmosfera diretamente como por exemplo, pelo escapamento automotivo como fuligem, óxidos de nitrogênio (NO_x) e enxofre (SO_x), álcoois, aldeídos, hidrocarbonetos (HC), ácidos orgânicos e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (Guarieiro et al., 2011; Júnior, 2007; Martins et al., 2012). Os óxidos de nitrogênio (NO_x) resultantes do processo de queima podem gerar o oxigênio atômico para formar o ozônio. Já os óxidos de enxofre são derivados da combustão de matéria prima que tenham enxofre na sua composição e são produzidos através de processos biogênicos naturais terrestres ou aquáticos (Nomi et al., 2010). Os poluentes primários podem interagir entre si ou sofrer fotólise e formar os poluentes chamados secundários, como ozônio, ácidos, nitratos de peroxiacetila, entre outros. Os poluentes secundários podem ser tão nocivos ao meio ambiente quanto os primários (Guarieiro et al., 2011; Júnior, 2007).

Além dos poluentes gasosos emitidos na queima de combustíveis veiculares também pode-se destacar o material particulado (MP). O material particulado é um poluente atmosférico consistentemente associado a efeitos adversos à saúde humana. A exposição ao MP está relacionada a uma série de desfechos de saúde diferentes, começando por mudanças transitórias modestas no trato respiratório e função pulmonar prejudicada, ataque cardíaco e morte. A inalação do MP permite o transporte desses poluentes para o corpo, iniciando no sistema respiratório e em seguida afetando os organismos humanos causando irritação e, conseqüentemente podendo formar um câncer (Franco et al., 2015).

Existem evidências de que o uso de biocombustíveis como o etanol, aumenta os níveis de acetaldeído na atmosfera (Pinto et al., 2005; Anderson, 2009; Guarieiro et al., 2011).

2.2 COMPOSTOS CARBONÍLICOS

Os compostos carbonílicos são componentes onipresentes na atmosfera, que desempenham um papel importante na química atmosférica e têm efeitos adversos para a saúde humana (Wang et al., 2010). Aldeídos, cetonas e hidrocarbonetos aromáticos são as classes de poluentes comuns do ar interno, que são altamente tóxicos e relativamente abundantes (Jiang et al., 2013; de Carvalho et al., 2013). A poluição do ar interno é um problema sério e pode causar muitos problemas de saúde incluindo sensibilidade química

múltipla, síndrome do edifício doente e doenças alérgicas - podem estar relacionados com produtos químicos perigosos dentro de casa (Yamashita et al., 2012).

Os aldeídos e cetonas têm recebido atenção considerável devido aos seus potenciais efeitos adversos na saúde humana. Irritação da pele, olhos e membranas nasofaríngeas são os principais efeitos tóxicos à saúde humana resultantes da exposição à maioria dos CC. O formaldeído e o acetaldeído são classificados, respectivamente, como composto cancerígeno e provável cancerígeno (Ochs et al., 2015; Ho et al., 2015; Ochs et al., 2011; Nogueira et al., 2015; Guarieiro et al., 2009).

A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (AIPC) classificou o formaldeído como cancerígeno humano (Grupo 1), HPA como possíveis ou prováveis compostos cancerígenos (Grupos 2A ou 2B, respectivamente) e o acetaldeído como provável cancerígeno (Franco et al., 2015; Pang e Lewis., 2011). Também os compostos orgânicos voláteis (COV) são perigosos e foram classificados como possíveis cancerígenos para humanos (Pang e Lewis., 2011).

A emissão veicular em diversos centros urbanos ao redor do mundo e também no Brasil está sendo considerada uma das mais importantes fontes de tóxicos do ar para a atmosfera, tanto na fase de vapor quanto na de partículas. Ambas as fases contêm substâncias cancerígenas, como CC (por exemplo, formaldeído), hidrocarbonetos aromáticos leves (por exemplo, benzeno), HPA e nitro-HPA. Há interesse em estudar as emissões de algumas substâncias não regulamentadas, como os compostos carbonílicos, HPA, nitro-HPA e outros tóxicos que são preocupantes tanto do ponto de vista ambiental como da saúde humana (Guarieiro et al., 2008).

O processo de combustão da madeira libera na atmosfera CC. As emissões de compostos orgânicos da combustão da lenha para lareira geram na sua maioria o acetaldeído seguido de formaldeído (de Carvalho et al., 2013).

Os CC têm origem primária e secundária. Os compostos podem ser emitidos diretamente da combustão incompleta de biomassa, combustível fóssil, não fóssil ou formados indiretamente das oxidações fotoquímicas de COV em fontes naturais e antrópicas. Evidências crescentes sugerem que vapores do óleo de cozinha podem liberar grandes quantidades de CC como o formaldeído, acetaldeído e acroleína. As concentrações dos poluentes emitidas dependem da composição do óleo (canola, oliva, soja, girassol) utilizada para motores a diesel. A fritura em gordura é amplamente utilizada para fins domésticos e comerciais, mas a emissão de poluentes devido a esta atividade é negligenciada em todo o mundo no que diz respeito à saúde humana, embora seja mais relevante em áreas internas.

Outros estudos relataram que os aldeídos são intermediários nas reações de fotooxidação atmosférica, ou seja, gerados da emissão secundária podem ser mais tóxicos do que da emissão primária. O tempo de vida das carbonilas na troposfera é diferente devido às suas várias propriedades físico-químicas e às vias de produção / remoção. Um transporte de longa distância de carbonilas e seus precursores pode levar ao aumento da poluição fotoquímica nas áreas metropolitanas (Ho et al., 2015; Ochs et al., 2015; Guarieiro et al., 2009). Além disso, também gera aumento das concentrações de MP no nível do solo ou de ozônio associado a condições meteorológicas desfavoráveis (Wang et al., 2010).

Nos centros urbanos, os CC são emitidos principalmente por fontes antrópicas, como veículos. O biodiesel, um combustível emergente e renovável, está se tornando uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis. É um combustível oxigenado feito de óleos vegetais e gorduras animais pela conversão das gorduras triglicéridos em ésteres por meio da reação de transesterificação. Em relação às questões ambientais, muitos estudos têm demonstrado que as misturas de biodiesel/diesel podem reduzir as emissões de substâncias regulamentadas (NO_x, CO, CO₂, SO_x, hidrocarbonetos totais e material particulado) (Guarieiro et al., 2008). Em contrapartida, os combustíveis oxigenados resultam em aumento das emissões de acetaldeído primário e formaldeído, e a reação do acetaldeído com o radical OH leva à formação do radical peroxiacetil, que pode reagir com NO₂ para formar nitrato de peroxiacetil (Monteiro et al., 2001). Apesar disso, não existe limite máximo permitido de CC na atmosfera e os órgãos oficiais não possuem programas de monitoramento de CC atmosférico no Brasil. Um fator complicador para avaliar a emissão de CC da queima de combustíveis automotivos no Brasil é a variedade de combustíveis veiculares empregados, como etanol, gasolina, etanol e misturas de gasolina, diesel, biodiesel e gás natural (Ochs et al., 2011).

Embora os motores a diesel sejam uma fonte secundária de emissões de hidrocarbonetos, as emissões totais de CC por distância total percorrida são maiores para os motores a diesel do que para os motores a gasolina. Estudos conduzidos em vários países monitoraram esses compostos nas áreas diretamente afetadas pelas emissões veiculares ao longo das estradas e dentro de túneis. Nas áreas urbanas do Brasil, as emissões dos veículos constituem a principal fonte de certos poluentes atmosféricos. Desde 2003, mudanças significativas ocorreram na frota brasileira, principalmente devido à introdução de veículos flex-fuel, com novos catalisadores e sistemas de exaustão, e a adição obrigatória de biodiesel ao diesel desde 2008. O autor relatou que as concentrações atmosféricas de acetaldeído são muito maiores no Brasil do que em outras áreas do mundo, enquanto as de compostos

aromáticos e ácidos carboxílicos são menores. Como a composição do combustível e a tecnologia do veículo continuam a evoluir, é importante caracterizar as emissões atuais de carbonilas na estrada, fornecendo dados de linha de base para comparação com aqueles obtidos no futuro (Nogueira et al., 2015).

Outra fonte de poluentes orgânicos, no ar de ambientes internos, está em móveis e materiais de construção, dos quais os poluentes orgânicos tóxicos mais comumente emitidos são CC e hidrocarbonetos aromáticos. Portanto, a poluição do ar interno por COVs pode ser esperada em lojas de móveis, onde grandes quantidades e variedades de móveis e materiais de construção/decoração (Jiang et al., 2013; Yamashita et al., 2012). Assim como, os CC da fumaça do tabaco também foram identificados como uma fonte importante para o ar interno (Pang e Lewis., 2011).

Uma série de classes de componentes químicos, incluindo íons inorgânicos (sulfato, nitrato e amônio), sais (NaCl ou $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), poeira mineral, compostos orgânicos e carbono negro ou elementar constituem o MP. Suas contribuições relativas dependem das fontes que contribuem para a formação de MP, mas cada uma responde por cerca de 10 a 30% da carga de massa total. Os HPA e os CC representam duas das principais famílias de poluentes atmosféricos. A composição química do MP atmosférico e da fase gasosa depende de suas fontes, condições ambientais e processos atmosféricos. Portanto, diferenças significativas são esperadas ao comparar a composição de HPA e CC em cidades grandes, médias ou pequenas. Além disso, a composição do MP depende da distribuição e ocorrência do tamanho das partículas (Franco et al., 2015).

A reatividade atmosférica de COV pode influenciar a concentração de ozônio fotoquímico troposférico, tanto em episódios de poluição quanto na troposfera de fundo. Em algumas áreas com climas quentes, como o estudado neste trabalho, COV da vegetação podem desempenhar um papel igual ou maior do que as fontes de origem antrópica em contribuir para a formação de ozônio (Villanueva et al., 2014; Nogueira et al., 2015).

Os ácidos orgânicos e aldeídos são constituintes importantes da troposfera, pois contribuem para uma grande fração da mistura de hidrocarbonetos não-metânicos. Esses compostos podem ser emitidos diretamente para a atmosfera por fontes móveis e estacionárias e podem ser produzidos *in situ* pela foto-oxidação de hidrocarbonetos em fase gasosa. Como fontes de radicais livres na atmosfera e precursores na formação de aerossóis orgânicos, são os principais contribuintes para o smog fotoquímico urbano. Carbonilas e ácidos carboxílicos de baixa massa molar desempenham papéis importantes nos processos fotoquímicos que ocorrem na atmosfera. Os aldeídos na atmosfera sofre fotólise e, conseqüentemente, são

fontes significativas de radicais OH na atmosfera. Além disso, a foto oxidação de hidrocarbonetos, seja por radicais OH ou por adição de ozônio a hidrocarbonetos insaturados de origem antrópica ou biogênica, também leva à formação de carbonilas. As carbonilas podem reagir com radicais livres, formando produtos fotoquímicos, como CO, CO₂ e ácidos carboxílicos (produzidos tanto na fase gasosa quanto em gotículas de água). Assim como as carbonilas, os ácidos carboxílicos também podem ser gerados pela ozonólise de hidrocarbonetos antrópicos ou insaturados naturais. Uma observação válida são as reações atmosféricas do isopropeno (hidrocarboneto natural) na geração do ozônio troposférico. Os processos de remoção dominantes para carbonilas são reações químicas e fotólise, enquanto para ácidos carboxílicos é o processo de deposição por via úmida e seca. Devido à sua baixa reatividade, os ácidos carboxílicos gasosos são lentamente removidos da atmosfera por reações químicas. É bem conhecido que a combustão de combustíveis e biomassa é uma fonte importante de ácidos orgânicos, por exemplo, escapamentos de veículos, chaminés de fumaça e a queima de materiais orgânicos (como folhas, feno e madeira) liberam esses compostos, em particular, ácido acético. Entre os carbonilos atmosféricos, o formaldeído e o acetaldeído são os mais abundantes no ar urbano. Além da produção fotoquímica, podem ser emitidos de diversas fontes móveis e estacionárias. Na maioria das medições realizadas em áreas urbanas, os níveis de formaldeído são geralmente mais elevados do que os níveis de acetaldeído. As diferenças na utilização de combustível, o uso de conversores catalíticos e assim por diante para cada área urbana são provavelmente responsáveis por esta grande variação. Particularmente, os valores de HCHO/CH₃CHO encontrados nas cidades brasileiras são relativamente baixos devido ao uso de combustíveis contendo etanol (Monteiro et al., 2001; de Carvalho et al., 2013; Ochs et al., 2015; Guarieiro et al., 2008; Ochs et al., 2011; Wiedinmyer et al., 2001).

Compostos carbonílicos são compostos orgânicos formados principalmente em vários processos oxidativos (oxidação fotoquímica, peroxidação lipídica ou oxidação química). Por este motivo, eles são detectados em inúmeras matrizes, como atmosfera (ar e material particulado) e emissões de plantas industriais e de tratamento (Prieto-Blanco et al., 2011).

Existem dados da determinação de aldeídos e cetonas de baixo peso molecular (principalmente formaldeído, acetaldeído e acetona) em diferentes partes do mundo, inclusive no Brasil. Em áreas metropolitanas, o formaldeído é quase sempre o aldeído predominante emitido por automóveis, produzindo relações acetaldeído/formaldeído (A/F) comumente <1. Muitos estudos no Brasil mostraram que a relação A/F era 1, o que foi

atribuído ao uso de etanol hidratado e gasolina contendo até 25% de etanol como combustíveis (Ochs et al., 2011).

2.3 INTRODUÇÃO DOS COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS PARA REDUÇÃO DOS GASES DO EFEITO ESTUFA (GEE)

Os combustíveis fósseis são fontes não renováveis e estão se esgotando, além disso, esses combustíveis quando utilizados em geradores de energia ou veículos automotivos causam acúmulos de gases do efeito estufa, o principal gás causador do efeito estufa é o CO₂, prejudicando o meio ambiente (Tabatabaei et al., 2011; Oliveira e Coelho, 2017). Especialistas da saúde concluíram que os poluentes emitidos pelos motores a diesel afetam negativamente a saúde humana e causam chuvas ácidas, ozônio ao nível do solo e reduzem a visibilidade. Estudos demonstraram que a exposição aos gases de exaustão de diesel causa danos aos pulmões e problemas respiratórios, e há evidências concretas de que as emissões de diesel podem causar câncer em humanos (Reşitoğlu e Altinişik., 2015). Frente a isso foi fundamental encontrar alternativas de fontes de energia para atender a demanda de consumo mundial do petróleo e ao mesmo tempo uma energia limpa que não causasse tantos danos a saúde humana.

Os biocombustíveis líquidos foram pesquisados para que de forma eficiente fossem capazes de suprir a necessidade de atender a demanda do consumo do diesel e da gasolina. Os biocombustíveis líquidos têm a oferecer muitos benefícios referentes à segurança energética, economia e o meio ambiente reduzindo as emissões de gás carbônico (Katinas et al, 2018; Czyrnek-Delêtre et al., 2016). Uma das vantagens do biodiesel é que independente da sua origem sendo ela de óleos vegetais ou gorduras animais a mistura do biodiesel com o diesel pode ser utilizado por motores a diesel sem modificação alguma (Patel e Sankhavara, 2017).

Os motores a diesel são muito mais usados que os motores a gasolina por causa de seus baixos custos operacionais, maior eficiência energética, alta durabilidade e confiabilidade. É considerada a maior fonte de energia do transporte comercial, sendo empregados em caminhões, ônibus, trens e navios, bem como em veículos industriais *off-road*, como máquinas de escavação e equipamentos de mineração (Reşitoğlu e Altinişik., 2015).

No Brasil em meados dos anos 1975 houve a implantação do projeto Pro-álcool com o uso do etanol derivado da cana-de-açúcar. Em 1980 também houve a

implantação do projeto Pró-Óleo, um programa do governo de biodiesel que podia ser produzido através de diversas matérias-primas, contudo esse projeto não conseguiu formar alianças em agências estatais e indústrias não estatais de oleaginosas. Isso também se deve ao fato de que a produção de óleo vegetal era menos estimulada naquela época e sua indústria de processamento não sofria com as oscilações do mercado mundial como a indústria açucareira. Conseqüentemente, o governo não conseguiu criar um consórcio político poderoso, ou seja, não teve capacidade financeira para a introdução do biodiesel em grande escala e a queda nos preços do petróleo paralisou o programa (Stattman et al., 2013; Oliveira e Coelho., 2017). Esses projetos não tinham a intenção nítida de redução das emissões do GEE e sim apenas a independência das importações por questão monetária, mas mesmo sem ter a intenção, logo após a implantação desses projetos notou-se a redução dos GEE em grandes quantidades e a um custo relativamente baixo (Stattman et al., 2013). Em seguida houve mais um incentivo à produção de biodiesel, que independentemente da fonte de sua matéria-prima, visava reduzir cada vez mais a poluição que o óleo diesel produzia, priorizando o uso de energias renováveis, conforme consta no Plano Nacional de Energia 2030, elaborado em 2007 pela Empresa de Pesquisa Energética para o Departamento de Minas e Energia (Oliveira e Coelho., 2017).

As matérias-primas disponíveis atualmente para produção do biodiesel baseiam-se na economia e qualidade do produto, nelas incluem óleos vegetais derivados de colheitas de sementes oleaginosas, por exemplo, a soja ou girassol, também óleo de cozinha usado e a gordura animal como banha de porco e sebo bovino (Oliveira e Coelho., 2017; Tabatabaei et al., 2011).

Existem dois tipos principais de biocombustíveis: os de primeira e de segunda geração. Os biocombustíveis de primeira geração são produzidos a partir de culturas agrícolas, como milho e a cana-de-açúcar, que podem ser usados pela indústria de alimentos, o que pode levar a problemas sociais como aumento dos preços e a segurança dos alimentos (Hombach et al., 2016). Também são de primeira geração óleos vegetais e gorduras animais (Tabatabaei et al., 2011).

Os biocombustíveis de segunda geração são feitos de biomassa como os resíduos florestais e agrícolas, conseqüentemente eles geram menos emissões de gases de efeito estufa (GEE) do que os biocombustíveis de primeira geração. Dessa forma, a mistura de biocombustíveis de segunda geração em combustíveis tradicionais (diesel) poderia ajudar a reduzir as emissões de GEE relacionadas ao transporte, como também reduzir a competição entre a produção dos alimentos e dos combustíveis (Hombach et al., 2016).

A forma mais comum de se produzir o biodiesel é por transesterificação, que ocorre uma reação entre o óleo vegetal e o álcool (metanol ou etanol) na presença de um catalisador (homogêneo ou heterogêneo). Catalisadores homogêneos de caráter básico como o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e metilato de sódio e catalisadores ácidos como o ácido sulfúrico, são necessários para aumentar a taxa da reação de transesterificação. O tipo de catalizador homogêneo, a ser utilizado, dependerá do teor de ácidos graxos livres (AGL) do óleo cru. Catalisadores heterogêneos como óxidos de metal ou carbonatos, carbono amorfo sulfonado e biocatalisadores (especificamente lipases) também são comumente usados (Tabatabaei et al., 2011).

Alguns estudos apontam que os biocombustíveis, no geral, podem reduzir em até 80% as emissões de CO₂, se comparados aos combustíveis minerais (Katinas et al., 2018). Já outros estudos mais específicos dizem que há uma redução de 69,3% de emissão de CO₂, quando se compara à queima do diesel fóssil com a queima do biodiesel (Oliveira e Coelho., 2017). O uso do biodiesel, um combustível sustentável, é considerado um método eficaz para reduzir as emissões pela combustão de motores a diesel de GEE e MP, podendo ser a principal tecnologia de combustível alternativo para este propósito (Geng et al., 2017).

Há emissões não regulamentadas como: aldeídos, combustão incompleta de álcoois e emissões de benzeno. Essas espécies são oriundas de produtos intermediários de compostos oxigenados e hidrocarbonetos, utilizados nos combustíveis alternativos, como álcoois, biodiesel e o gás natural. Em especial o formaldeído e o acetaldeído são os aldeídos mais abundantes que são liberados pelo escapamento do motor. Nos estudos anteriores, inicialmente as emissões dos aldeídos aumentaram e em seguida diminuíram com o aumento da carga do motor. Quando o motor a diesel opera nas condições de potência baixa ou média, as emissões dos aldeídos das misturas dos combustíveis biodiesel/diesel são maiores do que as produzidas pelo óleo diesel puro. A explicação natural é que o biodiesel contém alguns produtos químicos de cadeia curta, que formam os aldeídos de cadeia curta (Geng et al., 2017).

2.4 ACROLEÍNA

A acroleína é um composto carbonílico α,β -insaturado e também conhecido como 2-propenal ou acrilaldeído (Bauer et al., 2010; Cahill e Okamoto., 2012; Masson et al., 2012). A estrutura química da acroleína é mostrada na Figura 1.

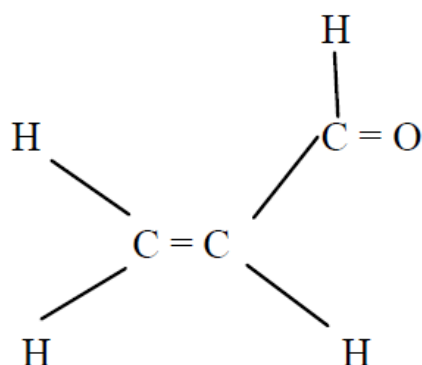


Figura 1: Estrutura química da acroleína (Bauer et al., 2010).

A acroleína é muito reativa devido à conjugação de um grupo carbonila com um grupo vinila em sua estrutura, com dois centros reativos, um na ligação dupla carbono-carbono e outro na ligação dupla carbono-oxigênio (Bauer et al., 2010; Jaganjac et al., 2010).

Os limites para os efeitos agudos da acroleína em humanos, de acordo com o Programa Internacional de Segurança Química (PISQ), estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1. Limiares para os efeitos agudos da acroleína em seres humanos^a

Concentração (mg m ⁻³)	Tempo (min)	Efeito
0,07	-	Percepção de odor
0,1-0,2	5	Irritação ocular
0,30	10	Irritação nasal
0,70	40	Diminuição da taxa respiratória
1,00	5	Lacrimejamento
2,00	0,3	Irritação extrema das membranas mucosas

^a Adaptado do Guia de Saúde e Segurança do PISQ nº 67 (Bauer et al., 2010).

Em temperatura ambiente, a acroleína é um líquido altamente inflamável, transparente e incolor com um odor acre intenso. É muito polar e altamente solúvel em água e em muitos solventes orgânicos polares, incluindo etanol (Bauer et al., 2010).

A acroleína é um poluente ambiental onipresente, ela está presente em alimentos, água potável, vapores de óleo de cozinha superaquecido e é a principal fração de aldeídos insaturados na fumaça do tabaco em fase gasosa. Também é gerado como um produto da combustão incompleta durante incêndios florestais e domésticos, combustão de plásticos e emissões de escapamento de automóveis (Jaganjac et al., 2010).

O 2-propenal é listado como poluente atmosférico perigoso pela Agência de

Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 2012a). O acrilaldeído têm alta reatividade favorecendo a formação do ozônio, podendo resultar no aumento do ozônio atmosférico (um poluente do ar regulado por órgãos ambientais) o que causaria problemas para áreas que estão próximas do limite máximo permitido (Chai et al., 2013).

A acroleína é altamente tóxica por todas as vias de administração, também apresenta características mutagênicas e até carcinogênica para humanos (Corrêa e Arbilla., 2008; Chai et al., 2013). A toxicidade da acroleína é consequência da sua natureza eletrofílica, o que permite que ela reaja com os nucleófilos celulares e devido sua reatividade pode se ligar ao DNA e levar à formação de adutos (Jaganjac et al., 2010; Bauer et al., 2010). A acroleína pode causar doenças pulmonares, desenvolver câncer de pulmão, doenças cardiovasculares (Jaganjac et al., 2010; Masson et al., 2012), adenomas benignos de cólon, bem como o reaparecimento do câncer de próstata. Ambos os tipos de neoplasias, estão fortemente associados à carcinogênese ambiental e a acroleína é o fator carcinogênico com maior probabilidade de atuar como um poluente ambiental (Jaganjac et al., 2010).

Os óleos de cozinha aquecidos compartilham a maioria dos mesmos ácidos graxos do biodiesel, que emitem grandes quantidades de acroleína (Cahill e Okamoto., 2012). Esse composto oxigenado também desempenha um papel crítico na química troposférica, como importante precursor de oxidante fotoquímico como ozônio e nitrato de peroxiacetila (NPA), e de radicais livres como HO_x (Corrêa e Arbilla., 2008).

Na indústria, a acroleína é usada como herbicida, matéria-prima para polímeros de acrilato e na produção de ácido acrílico. Além disso, é produzida no organismo como um produto metabólico da droga anticâncer ciclofosfamida, durante o catabolismo intermediário normal de vários aminoácidos e poliaminas, ou como um subproduto tóxico de lipídeo, peroxidação resultante do estresse oxidativo (Jaganjac et al., 2010; Liu et al., 2016).

A emissão da acroleína foi elevada principalmente através da oxidação dos resíduos do glicerol e outros resíduos gerados pelos ácidos graxos presentes no biodiesel (Guarheiro et al., 2008; Konaka et al., 2013; Ma et al., 2020; Knapczyk et al., 2011; Shiramizu e Toste., 2011).

Estudos mais recentes incidiram sobre o teor de compostos não regulamentados dos gases emitidos pelos automotores que utilizam o biodiesel, revelando que este difere da utilização do diesel, particularmente ao nível dos aldeídos (formaldeído, acetaldeído e acroleína). O crescente interesse na determinação destes poluentes é devido aos riscos para a saúde humana. Ademais, são menos estudados do que os classificatórios de emissões de gases de escape (Ribeiro et al., 2016).

3 METODOLOGIA

3.1 AMOSTRAGEM

Foram realizadas amostragens em paralelo em ambientes interno e externo. Os amostradores internos foram instalados no piso inferior do terminal central de ônibus urbano de Londrina, local semi-fechado com circulação restrita aos ônibus movidos a diesel/biodiesel, onde a velocidade média é de 20 km h^{-1} (CMTU, 2020). Os amostradores externos foram instalados no pátio do Museu Histórico de Londrina. Os dois pontos de coleta estão distantes em aproximadamente 114 m e estão localizados em avenida de alto tráfego veicular misto (Figura 2). As amostragens foram realizadas de 30 de abril a 08 de maio e de 19 a 26 de maio de 2019 com duração de 12 horas, no período que compreendeu das 10 às 22 h.



Figura 2 – Localização dos pontos de coleta: terminal central de ônibus urbano e Museu Histórico de Londrina (Fonte: Google Earth, 23.30°S, 51.17°W, 2020).

3.2 PREPARO DOS CARTUCHOS AMOSTRADORES

O reagente 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) foi recristalizado. Foram pesados 2,0 g de 2,4-DNPH, aqueceu-se em álcool *n*-butílico e adicionou-se 0,5 g de carvão ativo. Em seguida, filtrou-se a solução resultante ainda quente, retendo-se, assim, o carvão ativo. Deixou-se esfriar o filtrado até que ocorresse a recristalização. Novamente, filtrou-se da solução para a separação do 2,4-DNPH. Armazenou-se em dessecador até a secagem. Foram utilizados cartuchos Sep-Pak C₁₈ (WATERS CORPORATION) impregnados com 500 µl de solução 0,2% de 2,4-DNPH em solução 1% de H₃PO₄ (REAGEM, P.A) em acetonitrila. O excesso de solvente foi retirado passando-se ar limpo e seco através dos cartuchos. Os cartuchos foram revestidos com papel laminado, guardados em frascos âmbar, vedados com fita veda rosca e armazenados sob refrigeração, 10% do total dos cartuchos preparados foram selecionados para teste do branco de laboratório e de campo (Guarieiro et al.,2011; Nomi et al., 2010; Pinto e Solci, 2007; Pinto et al., 2014).

3.3 PREPARO DAS ARMADILHAS DE OZÔNIO

Armadilhas de ozônio são empregadas nas amostragens de compostos carbonílicos de forma que o ozônio (oxidante) não interfira na reação de derivatização com o 2,4-DNPH. As armadilhas de ozônio foram preparadas utilizando filtros impregnados com solução de iodeto de potássio. A solução foi preparada dissolvendo-se 0,1 g de iodeto de potássio em 700 µl de água destilada. Em seguida, filtros de celulose de 37 mm foram imersos nessa solução e levados a estufa a 80 °C, até completa secagem. Depois de secos foram colocados em porta-filtros tipo face aberta, vedados com fita veda rosca e armazenados sob refrigeração até o dia de amostragem (Guarieiro et al.,2011; Nomi et al., 2010; Pinto e Solci, 2007; Pinto et al., 2014).

3.4 MONTAGEM DO DISPOSITIVO PARA AMOSTRAGEM

O arranjo de amostragem consistiu em dois conjuntos em paralelo de dois cartuchos amostradores em série, precedidos das armadilhas de ozônio. A vazão de 60 L h⁻¹ foi controlada por orifício crítico e medida com rotâmetro de esfera ROTA L 2,5/100-13269. O sistema foi conectado à bomba de diafragma (KNF-NEUBERGER) como apresentado na Figura 3. Os cartuchos amostrados foram guardados em frascos âmbar, vedados com fita veda

rosca e armazenados sob refrigeração até análise (Pinto e Solci, 2007; Pinto et al., 2014).

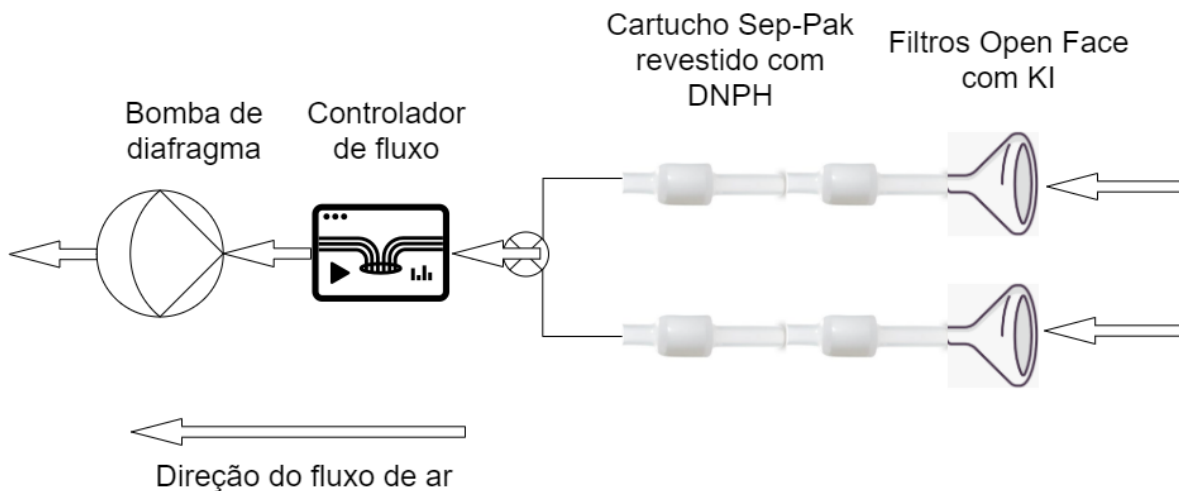


Figura 3 – Apresentação do dispositivo de amostragem (Elaborada no <https://app.diagrams.net/>).

3.5 DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS CARBONÍLICOS (CC)

Os CC amostrados foram extraídos em 5 ml de acetonitrila (SIGMA-ALDRICH, P.A). Os extratos foram armazenados em frascos de reação envolvidos com papel laminado e armazenados sob refrigeração a 4 °C (Pinto e Solci, 2007; Pinto et al., 2014). Para a determinação cromatográfica das hidrazonas formadas, utilizou-se o cromatógrafo a líquido DIONEX com eluição por gradiente. Foi utilizada coluna cromatográfica C18 4,6 x 250 mm, 5 µm (AGILENT) e detecção espectrofotométrica com detector de arranjo de fotodiodos no comprimento de onda de 365 nm. (Pinto e Solci, 2007; Pinto et al., 2014). A fase móvel empregada teve variação na composição para obtenção de melhor resolução cromatográfica, conforme item 3.6, a seguir.

Para a obtenção das curvas analíticas, utilizou-se padrões individuais carbonílicos-hidrazonas em acetonitrila (SIGMA-ALDRICH) de 100 µg ml⁻¹, acetaldeído 1000 µg ml⁻¹, acetona 1000 µg ml⁻¹ e acroleína 1000 µg ml⁻¹ com as diluições apropriadas.

3.6 SEPARAÇÃO DOS CC-HIDRAZONAS: FORMALDEÍDO, ACETALDEÍDO, ACETONA E ACROLEÍNA

Nas condições usualmente empregadas para separação de CC-hidrazonas emprega-se a mistura acetonitrila e água em proporções 60/40 v/v conforme protocolo EPA

TO-11A. Nestas condições, a resolução dos picos cromatográficos da acetona e acroleína não são adequadas para identificação e quantificação dos CC em amostras atmosféricas. Conforme Masson e colaboradores (2012), a adição de metanol, como terceiro constituinte da fase móvel, empregando gradiente de eluição, foi possível melhorar a resolução cromatográfica entre acetona e acroleína. Nesta perspectiva, foram variadas as porcentagens de água, acetonitrila e metanol e o tempo de eluição em gradiente na vazão de $1,0 \text{ ml min}^{-1}$, conforme Tabela 2.

Tabela 2. Condições de gradiente de eluição e composição ternária da fase móvel para a separação cromatográfica de CC-hidrazonas.

Gradiente tempo (min)	%		
	Acetonitrila	Água	Metanol
0 a 5	5	25	70
5 a 12	5	10	85
12 a 14	5	25	70

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ADEQUAÇÃO DAS CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

Observou-se que não houve boa separação dos picos cromatográficos da acetona e da acroleína utilizando as condições cromatográficas normalmente empregadas para a separação dos CC-hidrazonas em amostras atmosféricas. Com a alteração da composição da fase móvel utilizando inicialmente as condições cromatográficas descritas por Masson colaboradores (2012), foi possível desenvolver a resolução adequada para identificação e quantificação de acetona e acroleína.

Para o cálculo da resolução entre os picos de interesse foi empregada a equação 1 onde são relacionados os parâmetros cromatográficos tempo de retenção e largura dos picos a meia altura. Na Figura 4, t_{R1} e t_{R2} representam os tempos gastos desde a injeção do analito no sistema cromatográfico até a saída do ponto máximo do pico referente ao mesmo e $W_{(50)1}$ $W_{(50)2}$ são as larguras dos picos cromatográficos a meia altura.

$$\text{Equação 1: } R_s = 1,18 \left(\frac{t_{R2} - t_{R1}}{W_{(50)2} + W_{(50)1}} \right)$$

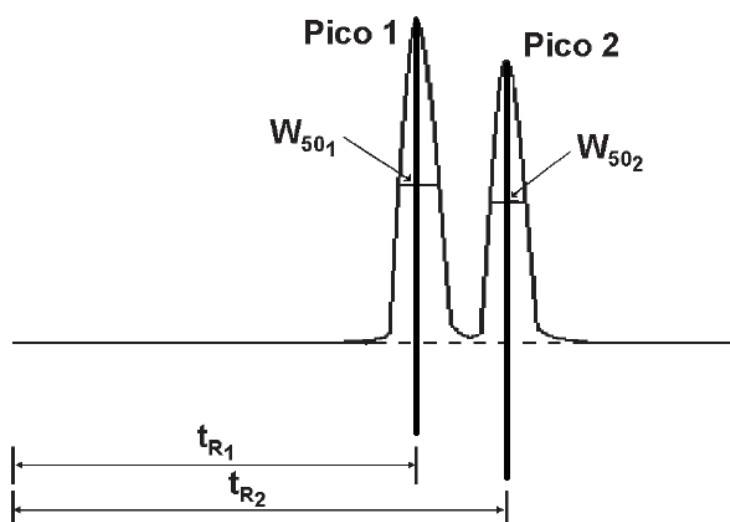


Figura 4. Cromatograma característico com apontamentos de medidas para o cálculo de resolução e equação da resolução (Paschoal et al, 2008).

Quando a resolução (R_s) é igual à unidade, os dois picos são razoavelmente separados, com somente 2% de superposição se as quantidades dos dois componentes forem iguais. Maiores valores de resolução indicam melhor separação: $R_s = 1,25$ é suficiente para fins quantitativos, e $R_s > 1,5$ indica separação completa (Paschoal et al, 2008).

A Figura 5 apresenta dois cromatogramas referentes às condições cromatográficas usualmente utilizadas e a proposta neste trabalho. As resoluções foram calculadas para os picos cromatográficos da acetona e acroleína hidrazonas.

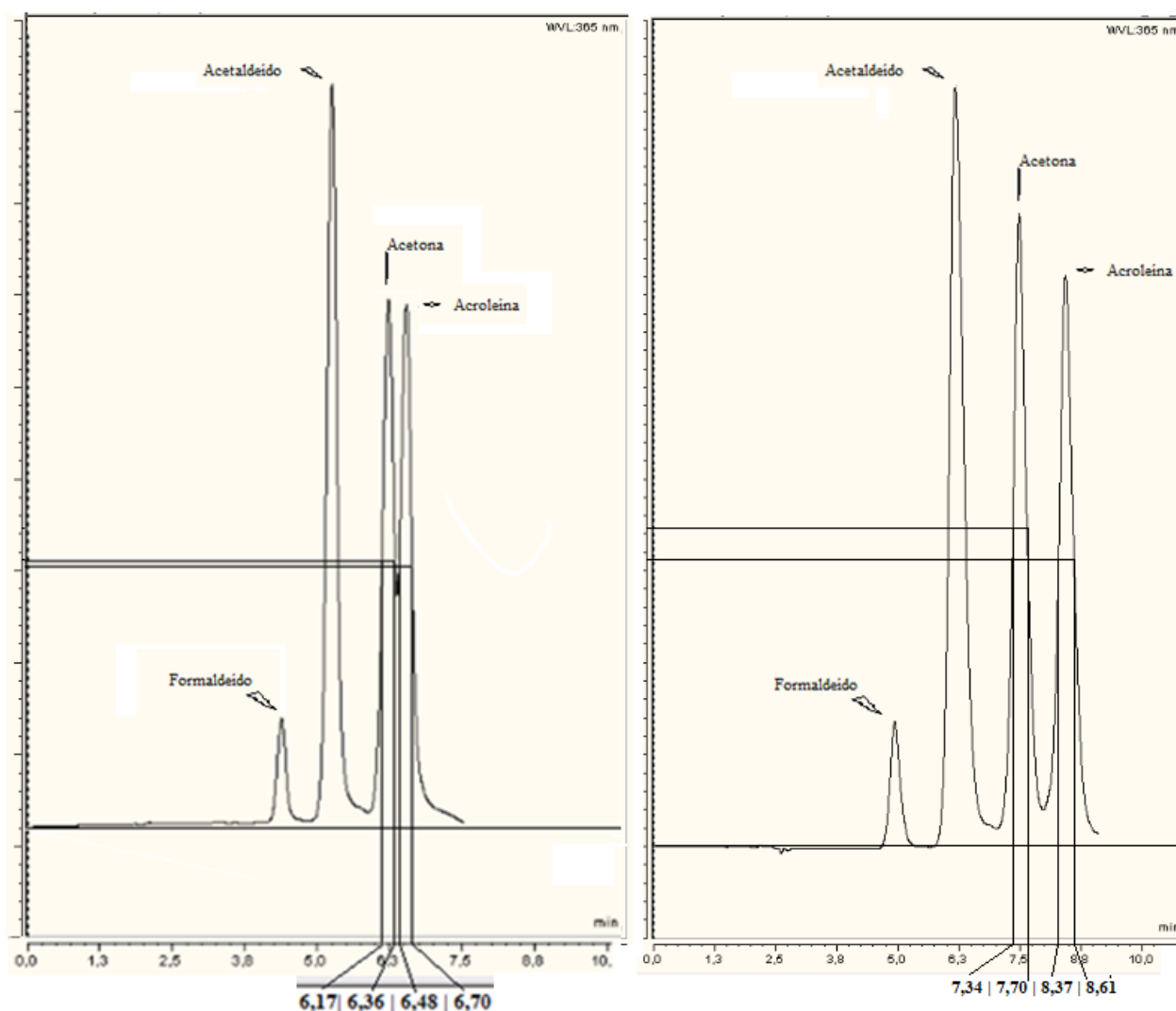


Figura 5. Cálculo das resoluções dos picos cromatográficos. Cromatogramas obtidos na separação de CC-hidrazonas por cromatografia a líquido, utilizando coluna em fase reversa na vazão de 1 mL min^{-1} e detecção em 365 nm . Cromatograma à esquerda: fase móvel acetonitrila/água (60/40 v/v). Cromatograma à direita: condições apresentadas na Tabela 1.

Na condição usual (ACN/H₂O 60/40 v/v) foram obtidos os valores dos

tempos de retenção para a acetona-hidrazona (t_{R1}) de 6,3 min e para a acroleína-hidrazona (t_{R2}) de 6,6 min; as larguras de base à meia altura foram $W_{(50)1} = 0,19$ min; $W_{(50)2} = 0,22$ min obtendo assim o valor de resolução de 0,94.

Na condição empregada neste trabalho (ACN/H₂O/metanol, gradiente) foram obtidos os valores dos tempos de retenção para a acetona-hidrazona (t_{R1}) de 7,5 min e para a acroleína-hidrazona (t_{R2}) de 8,5 min; as larguras de base à meia altura foram $W_{(50)1} = 0,4$ min; $W_{(50)2} = 0,2$ min obtendo o valor de resolução de 1,9. Desta forma, a separação cromatográfica foi satisfatória, apresentando boa resolução na separação das espécies investigadas. Considerando os quatro CC de interesse, nestas condições cromatográficas foram obtidos os tempos de retenção para o formaldeído de 4,0 min, acetaldeído 6,3 min, acetona 7,5 min e acroleína aos 8,5 min.

4.2 CURVAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS CARBONÍLICOS

Após avaliação de algumas amostras para ajustar o intervalo das curvas analíticas foram construídas curvas no intervalo de 0,6 a 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ das 2,4-dinitrofenilhidrazonas. As curvas foram obtidas de valores de injeção de triplicatas para verificação da exatidão e precisão do método.

A curva analítica para o formaldeído-hidrazona apresentada na Figura 6 demonstrou R^2 de 0,998 com precisão máxima no ponto de 0,9 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de 0,10% e precisão mínima no ponto 0,6 $\mu\text{g mL}^{-1}$ com 3,1%, resultando de precisão média de 1,5%. Foi verificada a exatidão do método através do erro relativo, tendo maior exatidão no ponto de 0,9 $\mu\text{g mL}^{-1}$ com 0,10% e menor exatidão no ponto de 0,6 $\mu\text{g mL}^{-1}$ com 2,2%, apresentando erro relativo médio de 1,1%.

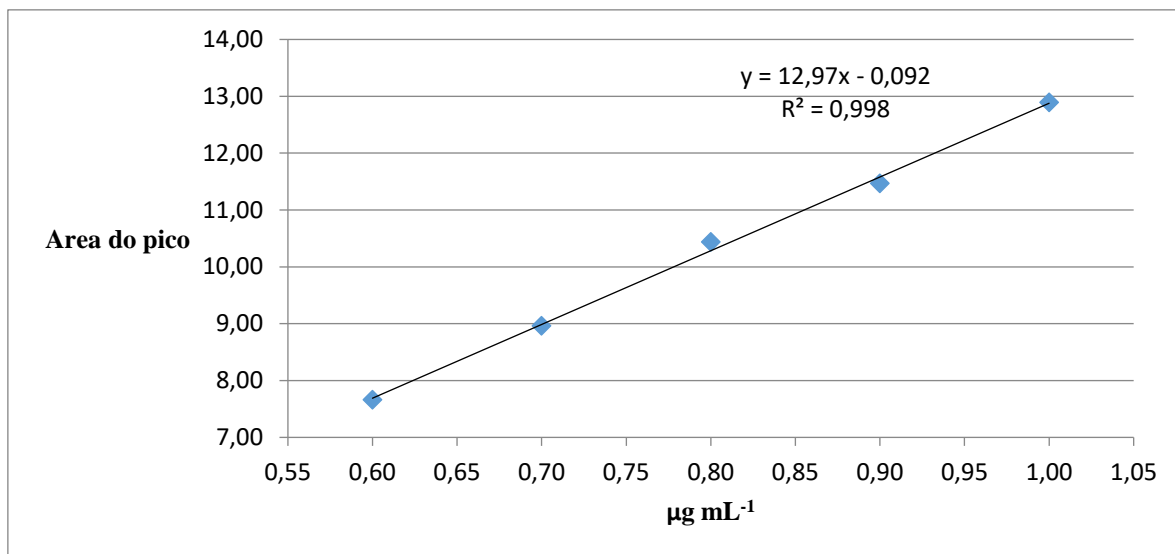


Figura 6. Curva analítica para determinação de formaldeído-hidrazona por cromatografia a líquido em fase reversa, gradiente com fase móvel ternária.

A curva analítica para o acetaldeído apresentada na Figura 7 teve R^2 de 0,994 com precisão máxima no ponto de $0,8 \mu\text{g mL}^{-1}$ de 0,16% e precisão mínima no ponto $0,6 \mu\text{g mL}^{-1}$ com 4,1%, ocasionando em uma precisão média de 1,4%. Verificou-se a exatidão do método através do erro relativo, tendo maior exatidão no ponto de $0,8 \mu\text{g mL}^{-1}$ com 0,14% e menor exatidão no ponto de $0,6 \mu\text{g mL}^{-1}$ com 3,7%, demonstrando um erro relativo médio de 1,28%.

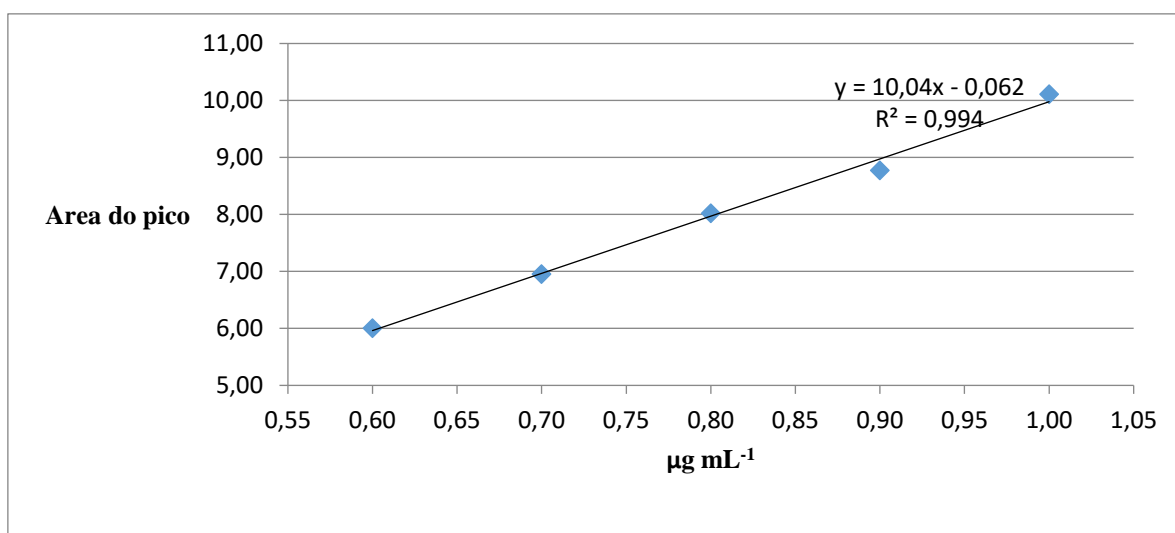


Figura 7. Curva analítica para determinação de acetaldeído-hidrazona por cromatografia a líquido em fase reversa, gradiente com fase móvel ternária.

A curva analítica para a acetona-hidrazona apresentada na Figura 8 demonstrou R^2 de 0,994 com precisão máxima no ponto de $0,7 \mu\text{g mL}^{-1}$ de 0,22% e precisão

mínima no ponto $0,8 \mu\text{g mL}^{-1}$ com 1,46%, resultando em uma precisão média de 0,58%. Também foi verificada a exatidão do método através do erro relativo, tendo maior exatidão também no ponto de $0,7 \mu\text{g mL}^{-1}$ com 0,2% e menor exatidão no ponto de $0,8 \mu\text{g mL}^{-1}$ com 1,3%, apresentando um erro relativo médio de 0,5%.

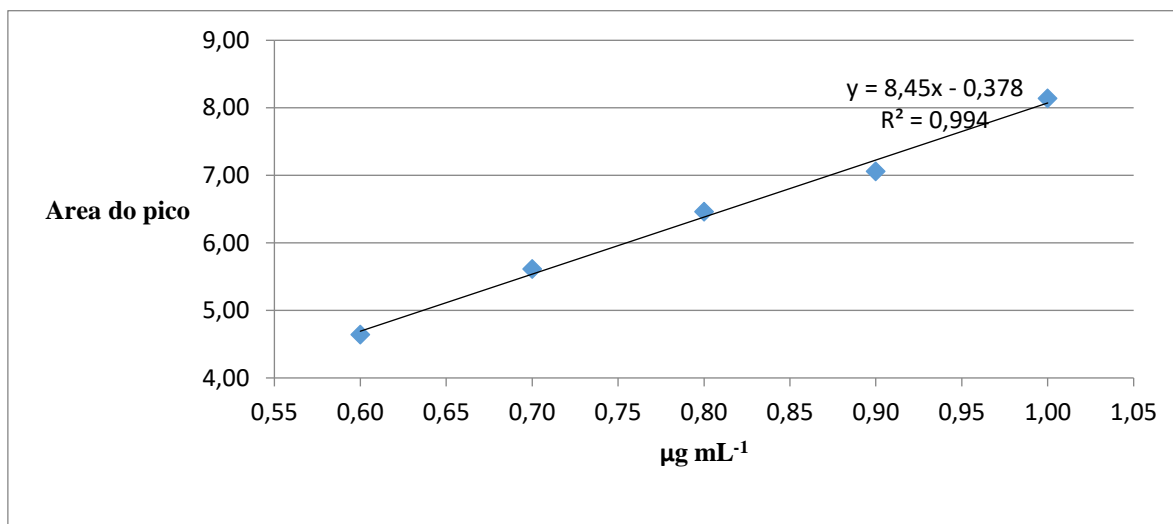


Figura 8. Curva analítica para determinação de acetona-hidrazona por cromatografia a líquido em fase reversa, gradiente com fase móvel ternária.

A curva analítica para a acroleína-hidrazona apresentada na Figura 9 teve R^2 de 0,996 com precisão máxima no ponto de $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ de 0,4% e precisão mínima no ponto $0,8 \mu\text{g mL}^{-1}$ com 3,2%, resultando em uma precisão média de 1,8%. Também foi verificada a exatidão do método através do erro relativo, tendo maior exatidão também no ponto de $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ com 0,4% e menor exatidão no ponto de $0,8 \mu\text{g mL}^{-1}$ com 2,7%, apresentando um erro relativo médio de 1,6%.

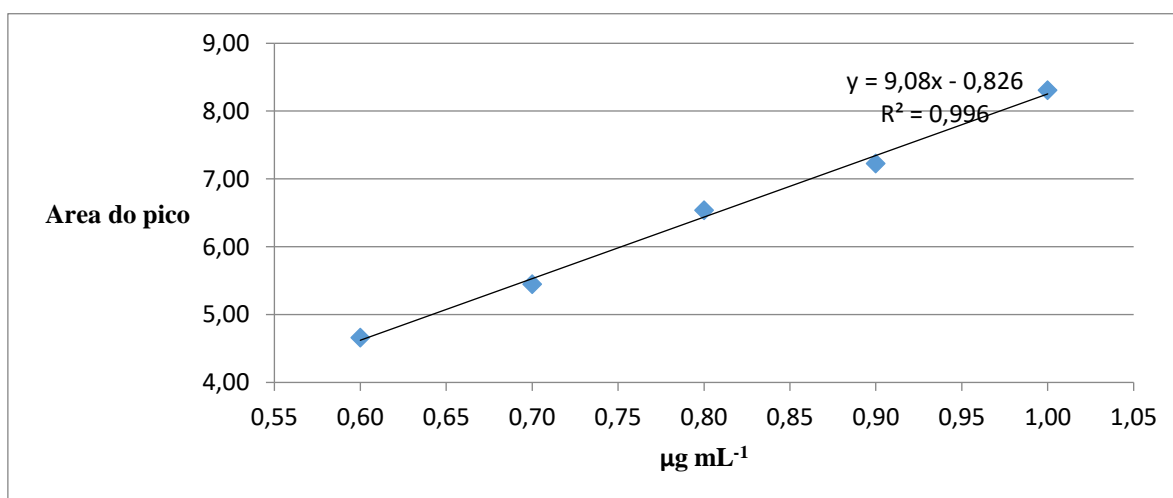


Figura 9. Curva analítica para determinação de acroleína-hidrazona por cromatografia a líquido em fase reversa, gradiente com fase móvel ternária.

4.3 DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

Foram obtidas 17 amostras no interior do terminal, 17 amostras no pátio do Museu e 17 amostras de branco de campo. O limite de detecção (LD) de formaldeído, acetaldeído e acroleína hidrazona foram estimados pela equação $LD = LQ / 3,3$ (INMETRO, 2021), obtendo os valores de $LD_{Form.} = 0,14 \mu\text{g mL}^{-1}$, $LD_{Acetal.} = 0,15 \mu\text{g mL}^{-1}$, $LD_{Aceto.} = 0,01 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $LD_{Acrol.} = 0,15 \mu\text{g mL}^{-1}$. Os limites de quantificação (LQ) de formaldeído, acetaldeído e acroleína hidrazonas foram estimados partir da equação $LQ = \bar{x} + 10 s$, onde \bar{x} é a média dos valores dos brancos e s o desvio padrão dos valores dos brancos (INMETRO, 2021). Foram obtidos os valores de $LQ_{Form.} = 0,45 \mu\text{g mL}^{-1}$; $LQ_{Acet.} = 0,49 \mu\text{g mL}^{-1}$; $LQ_{Aceto.} = 0,05 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $LQ_{Acrol.} = 0,50 \mu\text{g mL}^{-1}$.

4.4 DETERMINAÇÃO DOS COMPOSTOS CARBONILICOS NAS AMOSTRAS ATMOSFÉRICAS

As Figuras 10, 11 e 12 apresentam o perfil de concentração dos CC-hidrazonas representados como formaldeído, acetaldeído e acroleína comparando-se os locais de amostragem no período de abril a maio de 2019. Já as concentrações de acetona não foram apresentadas, pois não houve níveis perceptíveis dessa espécie nos ambientes externos e internos.

A concentração de formaldeído variou de 4,4 a 9,2 $\mu\text{g m}^{-3}$ com média de $6,3 \pm 0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ no ar interno do terminal e no ar externo variou de 2,3 a 7,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ com média de $4,9 \pm 0,1 \mu\text{g m}^{-3}$. Comparando as concentrações nos dois locais, houve a variação de 2 a 65% de formaldeído no terminal em relação ao Museu. No interior do terminal, local semifechado há predominância de emissões provenientes da combustão de mistura diesel/biodiesel B12, em uso nos ônibus urbanos do transporte coletivo em Londrina.

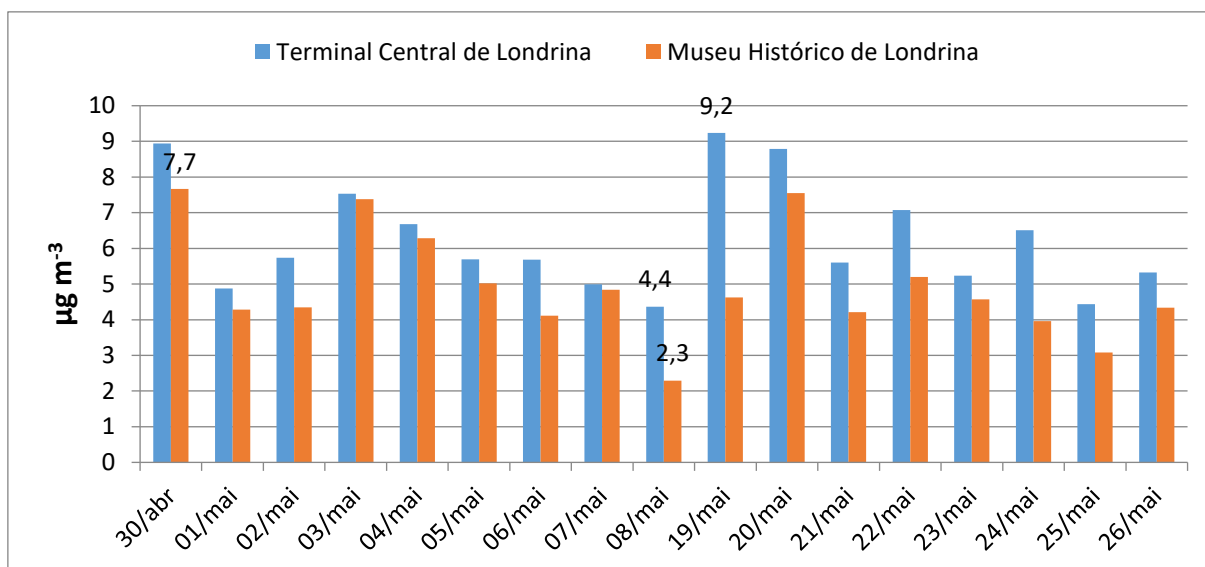


Figura 10. Concentrações atmosféricas de formaldeído ($\mu\text{g m}^{-3}$) no interior do terminal central de Londrina e no pátio do Museu Histórico o período de abril a maio de 2019 em Londrina.

A concentração de acetaldeído variou de 4,5 a 12,6 $\mu\text{g m}^{-3}$ com média de $8,6 \pm 0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ no ar interno do terminal e no ar externo variou de 3,4 a 9,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ com média de $6,4 \pm 0,1 \mu\text{g m}^{-3}$. As concentrações de acetaldeído no interior do terminal variaram de 4 a 80% em relação ao museu, mostrando que no terminal foram verificados maiores níveis de acetaldeído em todos os dias amostrados.

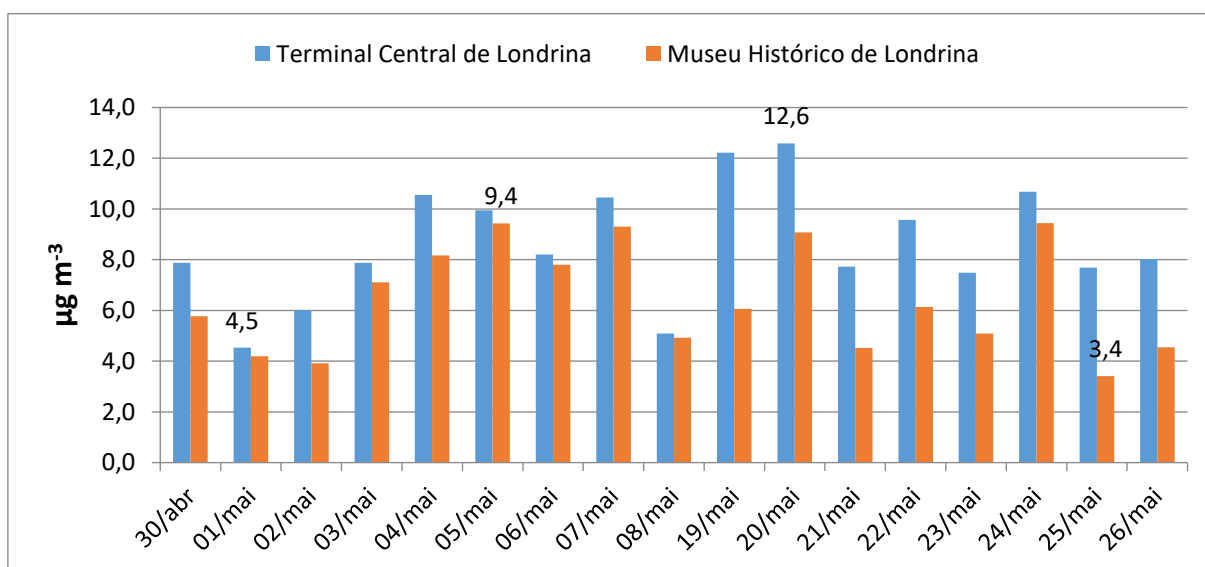


Figura 11. Concentrações atmosféricas de acetaldeído ($\mu\text{g m}^{-3}$) no interior do terminal central de Londrina e no pátio do Museu Histórico o período de abril a maio de 2019 em Londrina.

A concentração de acroleína variou de 5,9 a 18,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ com média de $11,7 \pm 0,2 \mu\text{g m}^{-3}$ no ar interno do terminal e no ar externo variou de 4,5 a 11,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ com média

de $7,9 \pm 0,1 \mu\text{g m}^{-3}$. As concentrações de acroleína no interior do terminal variaram de 9 a 96% em relação ao museu, mostrando que no terminal as concentrações de acroleína foram mais elevadas em todos os dias amostrados.

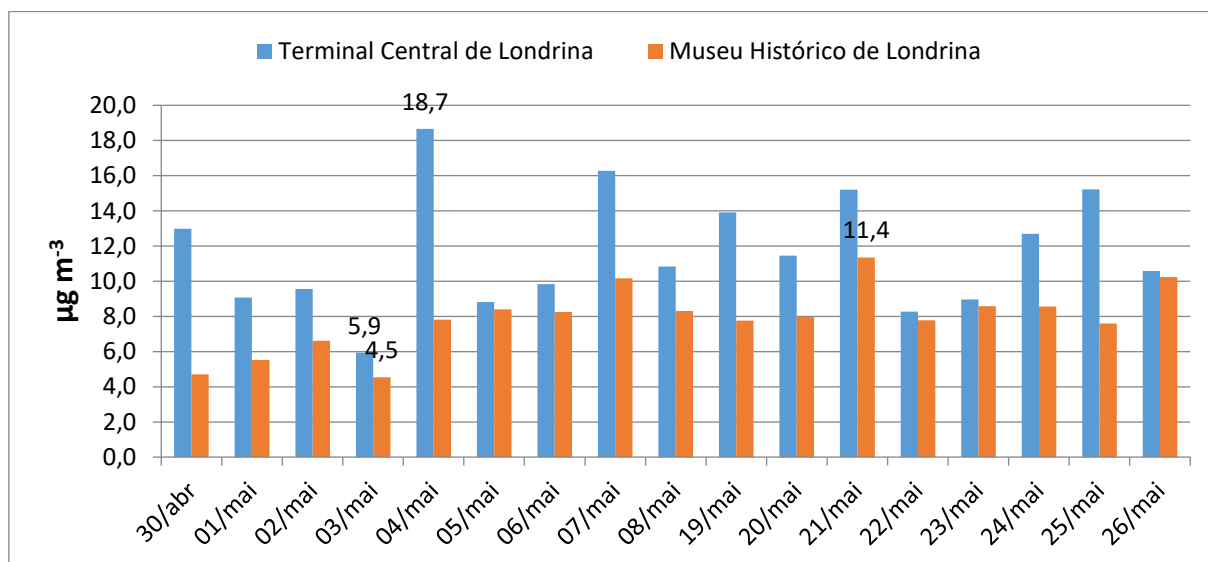


Figura 12. Concentrações atmosféricas de Acroleína ($\mu\text{g m}^{-3}$) no interior do terminal central de Londrina e no pátio do Museu Histórico o período de abril a maio de 2019 em Londrina.

Pode-se dizer que nas três espécies encontradas, houve uma relação próxima indicando fonte similar em ambos os ambientes, interno e externo, por serem áreas próximas, os mesmos ônibus que emitiram os poluentes no ar interno, ao saírem do Terminal Central de Londrina também emitiram no ambiente externo. Contudo, os valores no ar externo foram inferiores e houve algumas disparidades devido ao ambiente externo diluir esses poluentes de uma forma mais homogênea com o ambiente e também no ambiente externo ter outras fontes poluidoras, no caso, outros automóveis utilizando outros combustíveis.

Os resultados apresentaram valores menores que a contaminação máxima permitida pela Organização Mundial da Saúde, que tem como diretriz para níveis de acroleína em média de 30 minutos de exposição ao ambiente, a concentração de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ (OMS, 2000).

4.5 COMPARAÇÃO COM OUTROS SÍTIOS DE AMOSTRAGEM

Na Tabela 3 são apresentadas concentrações médias de formaldeído atmosférico em diferentes locais de ambientes internos e externos. A concentração média de formaldeído em 2007 no ar interno do terminal central em Londrina diminuiu em média $4,76 \mu\text{g m}^{-3}$ em relação ao ano de 2014 e voltou a aumentar em média $3,16 \mu\text{g m}^{-3}$ no ano de 2019.

São apresentados distintos locais com medidas em ambiente interno para comparativo. O nível médio de formaldeído encontrado no pátio do Museu Histórico de Londrina em 2019 foi similar ao do centro de Londrina em 2007, e maior que em área rural de Londrina no mesmo ano. Os valores de formaldeído no terminal central tiveram um valor médio de $1,4 \mu\text{g m}^{-3}$ a mais que o Museu Histórico. A tabela ainda apresenta os locais onde foram determinados aldeídos em ar externo, para comparativo.

Tabela 3. Valores de concentrações de formaldeído obtidos em ar interno e externo em comparativo com os valores obtidos no terminal central de Londrina e no pátio do Museu Histórico de Londrina.

Formaldeído (interno)	Média ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Referência
Terminal Central de Londrina	7,9	Pinto and Solci, 2007
Residência (GLP) - Hong Kong	151,0	Hunag et al., 2011
Estacionamento em Londrina	9,46	Pinto et al., 2014
Terminal Central de Londrina	3,14	Pinto et al., 2014
Construções Institucionais Yokohama	22,0	Tanaka et al., 2016
Escritório em Edifícios na Europa	10,8	Mandin et al., 2017
Terminal Central de Londrina	6,3	Este trabalho
Formaldeído (externo)		
Centro de Londrina	5,1	Pinto and Solci, 2007
Area rural em Londrina	1,0	Pinto and Solci, 2007
Campus da Universidade de Hiroshima - Japão	0,8	Nomi et al., 2010
Campus da Universidade de Hiroshima - Japão	2,8	Nomi et al., 2010
Campus do 1º Hospital da Universidade de Pequim	29,3	Altemose et al., 2015
Museu Histórico de Londrina	4,9	Este trabalho

Na Tabela 4 são apresentadas concentrações médias de acetaldeído atmosférico em diferentes locais em ambientes internos e externos. A concentração de acetaldeído no ar interno do terminal aumentou em média $10,2 \mu\text{g m}^{-3}$ do ano de 2007 para 2014. Em 2014 teve resultados similares em dois ambientes internos tanto no terminal como no estacionamento (Pinto et al., 2014) e no terminal em 2019 diminui em média $2,9 \mu\text{g m}^{-3}$. Também este resultado obtido em 2019, apresentou valores maiores que a residência que utiliza gás GLP em Hong Kong (Hunag et al., 2011), escritórios em edifícios na Europa (Mandin et al., 2017), construções institucionais em Yokohama (Tanaka et al., 2016) e cabines de voo (Rosenberger et al., 2016). O valor médio da área rural de Londrina em 2007 foi bem abaixo do valor médio do centro e o resultado de 2019 referente ao ar externo, no pátio do Museu Histórico é similar ao centro de Londrina em 2007. Os valores de acetaldeído no terminal central tiveram um valor médio de $2,2 \mu\text{g m}^{-3}$ a mais que o Museu Histórico. Este

valor médio do Museu é o segundo maior valor apresentado, abaixo apenas para os resultados médios das Olimpíadas de Pequim em 2015 (Altemose et al., 2015).

Tabela 4. Valores de concentrações de acetaldeído apresentados em alguns locais internos e externos em comparativo com Terminal Central e no Museu Histórico de Londrina.

Acetaldeído (interno)	Média ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Referência
Terminal Central de Londrina	1,3	Pinto and Solci, 2007
Residencia B (GLP) - Hong Kong	4,5	Hunag et al., 2011
Estacionamento em Londrina	10,7	Pinto et al., 2014
Terminal Central de Londrina	11,5	Pinto et al., 2014
Cabine de Voo A380	5,1	Rosenberger et al., 2016
Cabine de Voo A321	4,1	Rosenberger et al., 2016
Construções Institucionais Yokohama	6,7	Tanaka et al., 2016
Escritório em Edifícios na Europa	5,3	Mandin et al., 2017
Terminal Central de Londrina	8,6	Este trabalho
Acetaldeído (externo)		
Centro de Londrina	5,7	Pinto and Solci, 2007
Area rural em Londrina	0,4	Pinto and Solci, 2007
Campus da Universidade de Hiroshima - Japão	1	Nomi et al., 2010
Campus do 1º Hospital da Universidade de Pequim	27,1	Altemose et al., 2015
Construções Institucionais Yokohama	3,1	Tanaka et al., 2016
Casas residenciais Yokohama	3,0	Tanaka et al., 2016
Museu Histórico de Londrina	6,4	Este trabalho

Ao analisar a Tabela 5, podemos observar que a acroleína encontrada no terminal central é 2,35 vezes maior que a encontrada no ar externo, no pátio do Museu Histórico de Londrina. Mesmo sendo um valor elevado em comparação ao Museu Histórico, ainda é pequena quando comparamos as residências que utilizam o gás da cidade em Hong Kong na China (Hunag et al., 2011), que apresenta cerca de cinco vezes mais que o terminal central em Londrina. Comparando a concentração média de acroleína no terminal de 2019 com a medida realizada no interior de um estacionamento em Londrina, o valor é 3 vezes maior.

Tabela 5. Valores de concentrações de acroleína apresentados em alguns locais internos e externos em comparativo com Terminal Central e no Museu Histórico de Londrina.

Acroleína (interno)	Média ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Referência
Residencia A (Towngas) - Hong Kong	24,2	Hunag et al., 2011
Estacionamento em Londrina	1,5	Pinto et al., 2014
Cabine de Voo A380	0,2	Rosenberger et al., 2016
Construções Institucionais Yokohama	0,9	Tanaka et al., 2016
Casas residenciais Yokohama	0,5	Tanaka et al., 2016
Escritório em Edifícios na Europa	1,7	Mandin et al., 2017
Terminal Central de Londrina	4,7	Este trabalho
Acroleína (externo)		
Campus do 1º Hospital da Universidade de Pequim	2,3	Altemose et al., 2015
Casas residenciais - Yokohama	0,3	Tanaka et al., 2016
Construções Institucionais - Yokohama	0,4	Tanaka et al., 2016
Museu Histórico de Londrina	2,0	Este trabalho

Esses resultados, das três espécies, demonstram que o ambiente interno, com pouca ventilação, acarreta uma concentração maior dos poluentes derivados da mistura do combustível B12 e principalmente a acroleína, pois apresentou a maior diferença nos valores em dias específicos.

4.6 RAZÕES DE DIAGNÓSTICO

A relação AA/FA é usada para sugerir a origem do acetaldeído e formaldeído formados. Se a razão for superior a 1,0 há ocorrência de emissão direta dos aldeídos, se for inferior a 1,0, predominância é de formação via reações fotoquímicas (Pinto e Solci, 2007; Ochs et al., 2011).

A Tabela 6 apresenta os valores de razões de diagnóstico entre os aldeídos calculados com as concentrações médias internas. Pode ser observado que a razão AA/FA no terminal central de Londrina foi 1,4 sugerindo fontes antrópicas diretas de emissão, resultado coerente com o ambiente de medida que tem influência direta da queima de B12 pelos motores dos ônibus (Pinto e Solci, 2007; Guarieiro et al., 2008; Nomi et al., 2010; Ochs et al., 2011; de Carvalho et al., 2013; Ochs et al., 2015). A combustão do biodiesel propicia o aumento de acetaldeído, poluindo o ambiente.

Tabela 6. Razões de diagnóstico entre as concentrações médias de aldeídos medidos no ar atmosférico dos ambientes em estudo.

Locais de amostragem (interno)	AA/FA	ACRO/FA	ACRO/AA	Referências
Terminal Central (2002) – B0 (0% v/v - biodiesel)	0,16	-	-	Pinto and Solci, 2007
Terminal Central (2008) – B3 (3% v/v - biodiesel)	1,95	-	-	Guarieiro et al., 2011
Terminal Central (2014) – B3 (3% v/v - biodiesel)	3,65	-	-	Pinto et al., 2014
Terminal Central (2019) – B12 (12% v/v - biodiesel)	1,4	2,0	1,4	Este trabalho
Locais de amostragem (externo)				
Museu Histórico (2019) – B12 (12% v/v - biodiesel)	1,4	1,8	1,4	Este trabalho

Podemos observar pela razão de diagnóstico AA/FA no Terminal Central em 2002, quando não havia adição do biodiesel no diesel, os valores foram inferiores a 1,0 mostrando a predominância do formaldeído durante a combustão do diesel puro nos motores em uso. Ao longo do tempo, foi-se evoluindo para o biodiesel B3 em 2008 e observa-se o aumento de 12 vezes nessa relação. Em 2014, ainda no terminal central, essa relação aumenta mais ainda em 1,87 vezes e então em 2019 quando muda-se para o biodiesel B12 a relação decresce em 2,6 vezes. Nos trabalhos anteriores de estudo de ar atmosférico no terminal central não havia indícios de acroleína nas amostras, já no trabalho realizado em 2019 a acroleína foi encontrada em valores detectáveis, apesar das quantias estarem dentro dos limites determinados pela OMS (OMS, 2000). Outra observação é que no ambiente externo, Museu Histórico, também se encontrou a acroleína em níveis proporcionalmente similares (AA/FA, ACRO/FA, ACRO/AA) ao ambiente interno, terminal central. Cálculos de razão de diagnóstico entre acroleína e outros aldeídos ainda não foram relatados na literatura. ACRO/FA e ACRO/AA com valores em torno de 1,0 podem indicar a fonte antrópica, isto é, a combustão de diesel/biodiesel (Guarieiro et al., 2008; Konaka et al., 2013; Liu et al., 2016; Ribeiro et al., 2016; Ma et al., 2020).

5 CONCLUSÕES

Com o objetivo de determinar compostos carbonílicos, especificamente aldeídos no ar atmosférico, foram melhoradas as condições cromatográficas para separação de formaldeído, acetaldeído e acroleína. Com base na metodologia da EPA TO-11A para determinação de CC na atmosfera, a separação de compostos carbonílicos, especialmente na separação da acetona e acroleína foi obtida com variação da composição da fase móvel empregada na técnica cromatográfica a líquido.

Os resultados obtidos das amostragens realizadas no Terminal Central e no Museu Histórico de Londrina apontam que a mistura diesel/biodiesel B12 utilizada nos veículos para transporte coletivo tem forte influência na formação da acroleína, comparada com estudos anteriores, com menores proporções de diesel/biodiesel B3, que não apresentaram níveis consideráveis de acroleína.

Apesar dos níveis de formaldeído, acetaldeído e acroleína atenderem aos limites máximos recomendados pela OMS, há indícios que a acroleína pode aumentar com o aumento das proporções de biodiesel no diesel. Os níveis de formaldeído e acetaldeído na atmosfera devem ainda ser acompanhados em função do acréscimo do biodiesel de forma a elucidar qual a contribuição real do uso do biodiesel na alteração da qualidade das emissões durante os processos de combustão veicular.

Sendo assim, a medida de aldeídos, especialmente de acroleína com a otimização da técnica de determinação cromatográfica permite que novos estudos sejam realizados e apresentados aos legisladores e ao poder público para implementação de medidas efetivamente não poluidoras e que tragam a melhoria da qualidade do ar.

REFERÊNCIAS

- Altemose B., Gong J., Zhu T., Hu M., Zhang L., Cheng H., Zhang L., Tong j., Kipen H.M., Strickland P.O., Meng Q., Robson M.G., Zhang J., 2015. Aldehydes in relation to air pollution sources: A case study around the Beijing Olympics. *Atmospheric Environment* 109, 61-69.
- Altin R., Çetinkaya S., Yücesu.H.S., 2001. The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines. *Energy Conversion and Management* 42, 529 – 538.
- Anderson L.G., 2009. Ethanol fuel use in Brazil: air quality impacts. *Energy & Environmental Science* 2, 1015 – 1037.
- Bauer R., Cowan D.A., Crouch A., 2010. Acrolein in wine: Importance of 3-hydroxypropionaldehyde and derivatives in production and detection. *Journal of Agricultural And Food Chemistry* 58 (6), 3243–3250.
- Bloom A.A., Worden J., Jiang Z., Worden H., Kurosu T., Frankenberg C., Schimel D., 2015. Remote-sensing constraints on South America fire traits by Bayesian fusion of atmospheric and surface data. *Geophysical Research Letters* 42, 1268-1274.
- BRASIL. Resolução CONAMA n.o 491, de 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. *Diário Oficial da União*, n. 223, Brasília, DF, p. 155-156, 21 de novembro de 2018. Seção 1.
- Cahill T.M., Okamoto R.A., 2012. Emissions of Acrolein and Other Aldehydes from Biodiesel-Fueled Heavy-Duty Vehicles. *Environmental Science & Technology* 46, 8382– 8388.
- Chai M., Lu M., Liang F., Tzillah A., Dendramis N., Watson L., 2013. The use of biodiesel blends on a non-road generator and its impacts on ozone formation potentials based on carbonyl emissions. *Environmental Pollution* 178, 159 – 165.
- Corrêa S.M., Arbila G., 2008. Carbonyl emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmospheric Environment* 42, 769-775.
- Czyrnek-Delêtre M.M., Chiodi A., Murphy J.D., Ó Gallachóir B.P., 2016. Impact of including land-use change emissions from biofuels on meeting GHG emissions reduction targets: the example of Ireland. *Clean Technologies Environmental Policy* 18, 1745 – 1758.
- de Carvalho A.B., Kato M., Rezende M.M., Pereira P.A., de Andrade J.B., 2013. Exposure to carbonyl compounds in charcoal production plants in Bahia, Brazil. *Environmental Science and Pollution Research* 20, 1565 – 1573.
- de Oliveira F.C., Coelho S.T., 2017. History, evolution, and environmental impact of biodiesel in Brazil: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 75, 168 – 179.

da Silva Junior C.R., Lemos B.R.L., Pinto J.P., Amador I.R., Solci M.C., 2019. Black Carbon Associated to PM_{1.0} and PM_{2.5}: Mass Variation due to Combustion of Biodiesel/Diesel Blends (B5, B6, B7 and B8). *Journal of the Brazilian Chemical Society* 30(4), 786-792.

da Silva Jr, C. R.; Piracelli, V. P.; Sabino, F. C.; Amador, I. R.; Pinto, J. P.; Solci, M. C., 2019. Fenantreno no Ar Ambiente em Função da Adição do Biodiesel ao Diesel em Motores Ciclo Diesel. *Revista Virtual Química* 11 (1), 297-309.

Franco C.F.J., Ochs S.M., Grotz L.O., Furtado L.A., Netto A.D.P., 2015. Simultaneous evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds in the atmosphere of Niterói City, RJ, Brazil. *Atmospheric Environment* 106, 24 – 33.

Geng P., Cao E., Tan Q., Wei L., 2017. Effects of alternative fuels on the combustion characteristics and emission products from diesel engines: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 71, 523 – 534.

Gilbert J.P., Leduc R., Barrete N., 2019. La qualité de l'air au Québec: Évolution spatio-temporelle de l'ozone troposphérique (O₃: 1974 - 2015) et des particules fines (PM_{2.5}: 1997 - 2015). *Pollution atmosphérique* 239.

Google Earth. Disponível em: <https://earth.google.com/web/search/londrina/@-23.30827508,-51.16014499,581.26282606a,344.57817117d,35y,1.179627h,0t,0r/data=CnMaSRJDCiUweDk0ZWI0MzVhNTdhZjU4NmQ6MHgyM2FjMTFhNWM2MTRmOTcxGU8wrZfwTTfAIRT9RuC0lUnAKghsb25kcmluYRgBIAEiJgokCQk40Cu8qTVAEQc40Cu8qTXAGZJ2B4y9XTBAIRNfy8XR3FXA>. Acesso em: 05 de nov 2020.

Guarheiro L.L.N., de Souza A.F., Torres E.A., de Andrade J.B., 2009. Emission profile of 18 carbonyl compounds, CO, CO₂, and NO_x emitted by a diesel engine fuelled with diesel and ternary blends containing diesel, ethanol and biodiesel or vegetable oils. *Atmospheric Environment* 43, 2754 – 2761.

Guarheiro L.L.N., Pereira P.A.P., Torres E.A., Rocha G.O., de Andrade J.B., 2008. Carbonyl compounds emitted by a diesel engine fuelled with diesel and biodiesel–diesel blends: sampling optimization and emissions profile. *Atmospheric Environment* 42, 8211-8218.

Guarheiro L.L.N., Vasconcelos P.C., Solci M.C., 2011. Poluentes Atmosféricos Provenientes da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão. *Revista Virtual de Química* 3(5), 434-445.

He C., Ge Y., Tan J., You K., Han X., Wang J., You Q., Shan A.N, 2009. Comparison of carbonyl compounds emissions from diesel engine fueled with biodiesel and diesel. *Atmospheric Environment* 43, 3657-3661.

Hombach L.E., Cambero C., Sowlati T., Walther G., 2016. Optimal design of supply chains for second generation biofuels incorporating European biofuel regulations. *Journal of Cleaner Production* 133, 565 – 575.

Ho K.F., Ho S.S.H., Huang R.-J., Dai W.T., Cao J.J., Tian L., Deng W.J., 2015. Spatiotemporal distribution of carbonyl compounds in China. *Environmental Pollution* 197, 316 – 324.

Hunag Y., Ho S.S.H., Ho K.F., Lee S.C., Yu J.Z., Louie P.K.K., 2011. Characteristics and health impacts of VOCs and carbonyls associated with residential cooking activities in Hong Kong. *Journal of Hazardous Materials* 186, 344-351.

INMETRO. Disponível em:
http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_05.pdf.
Acesso em: 12 de fev 2021.

Jaganjac M., Prah I.O., Cipak A., Cindric M., Mrakovcic L., Tatzber F., Llincic P., Rukavina V., Spehar B., Vukovic J.P., Telen S., Uchida K., Lulic Z., Zarkovic N., 2012. Effects of Bioreactive Acrolein from Automotive Exhaust Gases on Human Cells In Vitro. *Environmental Toxicology* 27, 644 – 652.

Jiang C., Li S., Zhang P., Wang J., 2013. Pollution level and seasonal variations of carbonyl compounds, aromatic hydrocarbons and TVOC in a furniture mall in Beijing, China. *Building and Environment* 69, 227 – 232.

Júnior, T.M., 2007. *Ciência ambiental*. 1. ed. São Paulo: Thomson Learning, 397-412.

Katinas V., Gaigalis V., Savickas J., Marčiukaitis M., 2018. Analysis of sustainable liquid fuel production and usage in Lithuania in compliance with the National Energy Strategy and EU policy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82, 271 – 280.

Konaka A., Tago T., Yoshikawa T., Shitara H., Nakasaka Y., Masuda T., 2013. Conversion of Biodiesel-Derived Crude Glycerol into Useful Chemicals over a Zirconia–Iron Oxide Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52, 15509 – 15515.

Knapczyk M., Motak M., Suprun W., Papp H., Grzybek T., 2011. Catalytic aspects of biodiesel fuel byproduct valorization. *Catalysis Today* 176, 331 – 335.

Liu R., Lyu S., Wang T., 2016. Sustainable production of acrolein from biodiesel-derived crude glycerol over H₃PW₁₂O₄₀ supported on Cs-modified SBA-15. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 37, 354 – 360.

Mandin C., Trantallidi M., Cattaneo A., Canha N., Mihucz V.G., Szigeti T., Mabilia R., Perreca E., Spinnazzè A., Fossati S., Kluizenaar Y. D., Cornelissen E., Sakellaris I., Saraga D., Hanninen O., Fernandes E.D.O., Ventura G., Wolkoff P., Carrer P., Bartzis J., 2017. Assessment of indoor air quality in office buildings across Europe - The OFFICAIR study. *Science of the Total Environment* 579, 169-178.

Martins L.D., da Silva Junior C.R., Solci M.C., Pinto J.P., Souza D.Z., Vasconcellos P., Guarieiro A.L.N., Guarieiro L.L.N., Sousa E.T., de Andrade J.B., 2012. Particle emission from heavy-duty engine fuelled with blended diesel and biodiesel. *Environmental Monitoring and Assessment* 184, 2663-2676.

Masson J., Cardoso M.G., Zacaroni L.M., Anjos J.P., Sackz A.A., Machado A.M.R., Nelson D.L., 2012. Determination of acrolein, ethanol, volatile acidity, and copper in different samples of sugarcane spirits. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 32 (3), 568-572.

Ma T., Ding J., Liu X., Chen G., Zheng J., 2020. Gas-phase dehydration of glycerol to acrolein over different metal phosphate catalysts. *Korean Journal of Chemical Engineering* 37(6), 955 – 960.

Monteiro L., Vasconcellos P.C., Souza S.R., Pires M.A.F., Sanchez-CCoyllo O.R., Andrade M.F., Carvalho L.R.F., 2001. Measurements of Atmospheric Carboxylic Acids and Carbonyl Compounds in São Paulo City, Brazil. *Environmental Science & Technology* 35, 3071 – 3081.

Nogueira T., de Souza K.F., Fornaro A., Andrade M.F., de Carvalho L.R.F., 2015. On-road emissions of carbonyls from vehicles powered by biofuel blends in traffic tunnels in the Metropolitan Area of Sao Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment* 108, 88 – 97.

Nomi S.N., Sakugawa H., Takeda K., Solci M.C., 2010. Formaldeído e acetaldeído atmosféricos no campus da Universidade de Hiroshima, Japão. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas* 31(1), 23-29.

Ochs S.M., Albuquerque F.C., Massa M.C.G.P., Netto A.D.P., 2011. Evaluation of C1-C13 carbonyl compounds by RRLC-UV in the atmosphere of Niterói City, Brazil. *Atmospheric Environment* 45, 5183 – 5190.

Ochs S.M., Furtado L.A., Netto A.D., 2015. Evaluation of the concentrations and distribution of carbonyl compounds in selected areas of a Brazilian bus terminal. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 9413 – 9423.

Pang X., Lewis A.C., 2011. Carbonyl compounds in gas and particle phases of mainstream cigarette smoke. *Science of the Total Environment* 409, 5000 – 5009.

Paschoal J.A.R., Rath S., Airoidi F.P.S., Reyes F.G.R., 2008. Validação de métodos cromatográficos para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos. *Química Nova* 31 (5), 1190 – 1198.

Patel R.L., Sankhavara C.D., 2017. Biodiesel production from Karanja oil and its use in diesel engine: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 71, 464 – 474.

Peng C.Y., Yang H.H., Lan C.H., Chien S.M., 2008. Effects of the biodiesel blend fuel on aldehyde emissions from diesel engine exhaust. *Atmospheric Environment* 42, 906-915.

Pinto A.C., Guarieiro L.L.N., Rezende M.J.C., Ribeiro N.M., Torres E.A., Lopes W.A., Pereira P.A.P., Andrade J.B., 2005. Biodiesel: An Overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 16 (6B), 1313 – 1330.

Pinto J.P., Martins L.D., Junior C.R.S., Sabino F.C., Amador I.R., Solci M.C., 2014. Carbonyl concentrations from sites affected by emission from diferente fuels and vehicles. *Atmospheric Pollution Research* 5, 404-410.

Pinto J.P., Solci M.C., 2007. Comparison of Rural and Urban Atmospheric Aldehydes in Londrina, Brazil. *Journal Brazil Chemistry Society* 18(5), 928-936.

Prieto-Blanco M.C., López-Mahía P., Campíns-Falcó P., 2011. On-line analysis of carbonyl compounds with derivatization in aqueous extracts of atmospheric particulate PM₁₀ by in-tube solid-phase microextraction coupled to capillary liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 1218, 4834 – 4839.

Raheman H., Phadatare A.G., 2004. Diesel engine emissions and performance from blends of karanja methyl ester and diesel. *Biomass and Bioenergy* 27, 393 – 397.

Reşitoğlu I.A., Altinişik K., 2015. The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems. *Clean Technologies Environmental Policy* 17, 15 – 27.

Ribeiro I., Monteiro A., Lopes M., 2016. Potential effects of using biodiesel in road-traffic on air quality over the Porto urban area, Portugal. *Atmospheric Environment* 125, 78 – 91.

Rosenberger W., Beckmann B., Wrbitzky R., 2016. Airborne aldehydes in cabin-air of commercial aircraft: measurement by HPLC with UV absorbance detection of 2,4-dinitrophenylhydrazones. *Journal of Chromatography* 1019, 117-127.

Shah A.N., Yun-shan, G., Jian-wei T., 2009. Carbonyls emission comparison of a turbocharged diesel engine fuelled with diesel, biodiesel, and biodieselediesel blend. *Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering* 3 (2), 111-118.

Shi H., Critto A., Torresan S., Gao Q., 2018. The Temporal and Spatial Distribution Characteristics of Air Pollution Index and Meteorological Elements in Beijing, Tianjin, and Shijiazhuang, China. *Integrated Environmental Assessment and Management* 14(6), 710-721.

Shiramizu M., Toste D., 2011. On the Diels–Alder Approach to Solely Biomass-Derived Polyethylene Terephthalate (PET): Conversion of 2,5-Dimethylfuran and Acrolein into p-Xylene. *Chemistry – A European Journal* 17, 12452 – 12457.

Stattman S., Hospes O., Mol A.P.J., 2013. Governing biofuels in Brazil: A comparison of ethanol and biodiesel policies. *Energy Policy* 61, 22 – 30.

Tabatabaei M., Tohidfar M., Jouzani G.S., Safarnejad M., Pazouki M., 2011. Biodiesel production from genetically engineered microalgae: Future of bioenergy in Iran. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 1918 – 1927.

Tanaka R., Uchiyama S., Inaba Y., Kunugita N., 2016. Indoor air quality of Institutional buildings and residential houses in Yokohama. *Journal of environmental chemistry* 26 (1), 9-19.

US Environmental Protection Agency, 1999. *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air*, second ed., TO-11A, EPA/625/R-96/010b. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

US Environmental Protection Agency, 2012a. The Original List of Hazardous Air Pollutants. Disponível em: <http://www.epa.gov/ttn/atw/188polls.html> (Acessado em: 05/04/2021).

Villanueva F., Tapia A., Notario A., Albaladejo J., Martinez E., 2014. Ambient levels and temporal trends of VOCs, including carbonyl compounds, and ozone at Cabañeros National Park border, Spain. *Atmospheric Environment* 85, 256 – 265.

Yamashita S., Kume K., Horiike T., Honma N., Fusaya M., Amagai T., 2012. Emission Sources and their Contribution to Indoor Air Pollution by Carbonyl Compounds in a School and a Residential Building in Shizuoka, Japan. *Indoor and Built Environment* 21(3), 392 – 402.

Zhu Y., Fanning E., Yu R.C., Zhang Q., Froines J.R., 2011. Aircraft emissions and local air quality impacts from takeoff activities at a large International Airport. *Atmospheric Environment* 45, 6526-6533.

Wang H.K., Hunag C.H., Chen K.S., Peng Y.P., Lai C.H., 2010. Measurement and source characteristics of carbonyl compounds in the atmosphere in Kaohsiung city, Taiwan. *Journal of Hazardous Materials* 179, 1115 – 1121.

Wiedinmyer C., Friedfeld S., Baugh W., Greenberg J., Guenther A., Fraser M., Allen D., 2001. Measurement and analysis of atmospheric concentrations of isoprene and its reaction products in central Texas. *Atmospheric Environment* 35, 1001 – 1013.

Winner W.E., 1994. Mechanistic analysis of plant responses to air pollution. *Ecological Applications* 4(4), 651-661.

World Health Organization (WHO), *Guidelines for Air Quality*, WHO, Geneva, Switzerland, 2000.