

FORMALDEÍDO E ACETALDEÍDO EMITIDOS DE UMA REGIÃO COM ATIVIDADE SUCROALCOOLEIRA DA CIDADE DE TARUMÃ/SP

Raphael de Souza e Carlos Roberto da Silva Junior

Resumo: com o a crise do petróleo e aumento na preocupação da qualidade do ar atmosférico, ocorreu uma atenção maior voltada à produção de biocombustíveis. Entretanto, estas novas fontes de energia, começaram a emitir diferentes tipos de compostos químicos, como os aldeídos e as cetonas, chamados de compostos carbonílicos, que apresentam fundamental papel na atmosfera, pois são fontes de radicais livres, aerossóis orgânicos e precursores de ácidos carboxílicos e espécies oxidantes. O que não se tem atentado é que sua alta concentração na atmosfera traz preocupações a saúde humana. Os compostos carbonílicos, em especial Formaldeído e Acetaldeído, quando em constante exposição, apresentam irritabilidade em olhos, vias aéreas superiores, dores de cabeça e desconfortos. Além disso, podem prejudicar fauna e flora e contribuir com a formação do smog fotoquímico em grandes centros urbano. Como a atmosfera é caracterizada como um fundamental meio de propagação de compostos de origem orgânica e inorgânica, este trabalho tem por objetivo investigar a emissão de compostos carbonílicos, Formaldeído e Acetaldeído, atrelados ao processo de produção do etanol, visto que já são conhecidas suas emissões na queima do combustível. As coletas foram realizadas na área rural da cidade de Tarumã durante o período de 07 a 11 de julho de 2014. Para analisar os compostos amostrados, utilizou-se da Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), realizadas no Laboratório de Análise dos Componentes do Ar (LACA). A média encontrada para os componentes de interesse foram de 4,14 ppb_v para o formaldeído e 2,75 ppb_v para o acetaldeído.

Palavras-chave: Formaldeído; acetaldeído; produção do etanol.

Abstract: with the oil crisis and rising concern in the ambient air quality, greater attention was focused on the production of biofuels. In the atmosphere, the carbonyl compounds present crucial role since they are sources of free radicals, organic aerosols and precursors of carboxylic acids and oxidizing species. What we do not have attack and its high concentration in the atmosphere behind human health concerns. The carbonyl compounds, in particular formaldehyde and acetaldehyde, while in constant exposure, exhibit irritability eyes, upper airways, headache and discomfort. Also, can harm wildlife and contribute to the formation of photochemical smog in large urban centers. As the atmosphere is characterized as a fundamental means of spreading compounds of organic and inorganic origin, this study aims to investigate the emission of carbonyl compounds, formaldehyde and acetaldehyde, tied to the ethanol production process, since their emissions are already known when the fuel.

Keywords: Formaldehyde; acetaldehyde; ethanol production.

Introdução

O petróleo é um combustível fóssil não renovável que possui seu uso disseminado em todo o planeta, entretanto, suas fontes são finitas e seu valor de mercado apresenta grandes variações. Em função disso, ressurgiu na década de setenta, o interesse pela produção de biocombustíveis, tendo como ponto de partida as guerras e crises políticas ocorridas no Oriente Médio que elevaram muito os preços dos barris de petróleo.

Nesse mesmo período já havia também a preocupação com a qualidade do ar e os efeitos negativos causados pelas emissões de veículos movidos a combustíveis fósseis, ganhando o etanol uma importância como meio de mitigação da poluição, sendo no seu uso direto ou na sua adição na gasolina observado redução das emissões de monóxido de carbono (LEITE; LEAL, 2007, p. 15-16).

Os biocombustíveis são combustíveis produzidos a partir da biomassa, são classificados como renováveis e que podem substituir total ou parcialmente os combustíveis derivados do petróleo, inicialmente, ganhando muito destaque a produção do etanol a partir da cana-de-açúcar, que é uma atividade já consolidada nos tempos atuais. Eles podem ser classificados como fonte alternativa tecnológica para o esgotamento de energias ao redor do planeta. Apresenta muitas vantagens, tais como a redução da dependência do petróleo, menor poluição causada pelas emissões veiculares, diminuição de gases causadores do efeito estufa, entre outras.

Dentre as inúmeras atividades antrópica ou naturais, a queima de combustíveis, principalmente os fósseis, se destaca pela emissão de compostos carbonílicos no ar, mesmo que em níveis de traços, afetando assim a concentração dos mesmos na atmosfera (ANDRADE et al., 2002).

Os compostos carbonílicos possuem papel fundamental na química atmosférica, atuando como fontes de radicais livres, aerossóis orgânicos e também precursores de ácidos carboxílicos e espécies oxidantes. Os mais abundantes, formaldeído e acetaldeído, são emitidos ou encontrados na atmosfera principalmente por processos de combustão, reações de fotooxidação e ozonólise de hidrocarbonetos ou processos fotoquímicos de decomposição de hidrocarbonetos e outras espécies orgânicas presentes no ar (NOMI et al., 2010).

A exposição aos aldeídos acarreta preocupações à saúde humana, uma vez que esses apresentam capacidade de irritar olhos, vias aéreas superiores, causarem dores de cabeça ou sensações de desconforto e irritabilidade. Outro fator atrelado a sua exposição é a degradação da flora e fauna, além de sua contribuição com a formação do smog fotoquímico (ABRANTES; ASSUNÇÃO; HIRAI, 2004).

Segundo a Resolução CONAMA nº. 03 de 28 de julho de 1990 podemos estabelecer como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora, prejudicial à segurança ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade. Como nossa atmosfera estabelece o fundamental meio de condução e propagação de compostos de origem orgânica e inorgânica, é de extrema importância que sejam feitas avaliações periódicas da qualidade do ar, seja em ambientes abertos ou fechados, a fim de identificar e classificar compostos para estabelecer medidas

de controle de emissões, podendo assim garantir o bem estar da população e o equilíbrio do meio ambiente (SILVA JR, 2009, p. 02).

O método utilizado para identificação dos compostos carbonílicos, especificamente formaldeído e acetaldeído, é baseado em uma pré-concentração e derivatização destes dos compostos de interesse em cartuchos contendo adsorventes sólidos (sílica funcionalizada - C₁₈), impregnada com o reagente 2,4-Dinitrofenilhidrazina em meio ácido. Os compostos de interesse reagem com o reagente originando as carbonil-hidrazonas que são extraídas e separadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e detecção, por espectroscopia de absorção UV-Visível (PINTO; SOLCI, 2007). Este método já está descrito e bem estabelecido no meio científico, sendo considerado método padrão utilizado pelo EPA para determinação de formaldeído (OLIVA, 2006).

Este trabalho tem por objetivo investigar as emissões atmosféricas de formaldeído e acetaldeído atrelados ao processo de produção do etanol, visto que já são conhecidas suas emissões através da queima do combustível.

Experimental

A cidade de Tarumã fica localizada no interior de São Paulo, mais precisamente próximo à Cidade de Assis. Fundada em 20 de Outubro de 1927, conta com aproximadamente 13 mil habitantes. Devido à fertilidade de sua terra, o desenvolvimento da cidade esteve sempre atrelado à atividade agrícola, passando pelo café e posteriormente pelo cultivo da cana de açúcar, o que levou a instalações de indústrias do setor sucroalcooleiro na região. (JUNIOR, 2014).

Deste modo, as amostragens foram realizadas na área rural da cidade, em locais abertos, ventilados, com efetivo cultivo da cana de açúcar, pouca circulação de caminhões e intensas atividades de usinas sucroalcooleiras. O período de amostragem foi de 07 a 11 de Julho de 2014, variando os horários de coleta entre matutino e vespertino e contou com a participação do Laboratório de Análise dos Componentes do Ar (LACA), estabelecido na Universidade Estadual de Londrina (UEL), o qual forneceu o material de apoio para realização deste trabalho.

Para realização das amostragens, primeiramente foram preparados cartuchos amostradores. Para seu preparo, foram selecionados 60 cartuchos C₁₈ Sep-Pak[®], da Waters, sendo cada um limpo com 5,0 mL de acetonitrila. A cada 5 cartuchos limpos, separou 1 para verificação da limpeza. Posteriormente purificou-se aproximadamente 1 grama de 2,4-Dinitrofenilhidrazina (Nuclear, P.A.), pesando-se 1 grama do reagente, solubilizando-o em 50 mL de álcool *n-butílico* (Nuclear, P.A), juntamente com 50 gramas de carvão ativado, mantendo a solução com agitação constante e temperatura entre 50 a 60°C.

Após solubilização completa do 2,4-Dinitrofenilhidrazina, filtrou-se a solução ainda quente para retenção do carvão ativado e, após resfriar, filtrou-se novamente para retenção do recristalizado.

Para impregnação dos cartuchos utilizou-se 500µL de solução 0,2% de 2,4-dinitrofenilhidrazina em solução 1% de H₃PO₄ (ácido fosfórico, Nuclear, P.A.) em acetonitrila (J.T. Baker, grau cromatográfico). Após impregnação, o excesso de solução foi retirado passando pelos cartuchos ar limpo e seco por conjunto de frascos lavadores em série contendo iodeto de potássio como antioxidante e sílica-gel como secante.

Posteriormente os cartuchos foram acondicionados em temperatura de 4°C em frascos de vidro hermeticamente fechados, vedados com fita Teflon[®], sendo seis destes, escolhidos aleatoriamente e reservados para serem utilizados como teste em branco. A figura 1 apresenta o processo de impregnação e acondicionamento dos cartuchos utilizados nas amostragens.



Figura 1: Processo de impregnação e acondicionamento dos cartuchos Sep-Pak[®] C₁₈ com 2,4-dinitrofenilhidrazina.

Com o auxílio de um suporte universal com 1,7 metros e garras metálicas, foram dispostos dois conjuntos de amostradores, contendo cada um deles, dois cartuchos impregnados com 2,4-Dinitrofenilhidrazina em série e operando com uma bomba de diafragma com vazão de 60 litros por hora. As amostragens dos compostos de interesse foram realizadas em um período de 2 horas e entre os dias 07 (segunda-feira) e 11 (sexta-feira) de Julho de 2014. A figura 2 ilustra a disposição dos equipamentos e conjuntos amostradores no local que foram realizadas as amostragens.

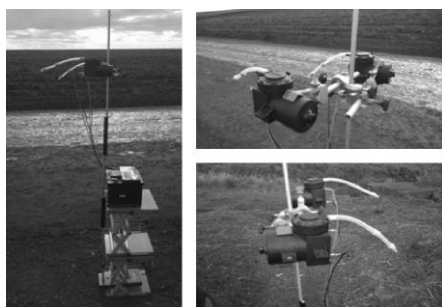


Figura 2: Disposição dos conjuntos amostradores no local onde foram realizadas as coletas dos compostos carbonílicos na área rural da cidade de Tarumã / SP.

As amostragens foram realizadas sempre em um mesmo ponto localizado na zona rural da cidade de Tarumã, caracterizando-se como um ambiente aberto, bem ventilado, com pouca circulação de veículos automotores e com efetivo cultivo de cana de açúcar.

Para extração dos compostos de interesse, foram percolados 5 mL de acetonitrila (J.T. Baker, grau cromatográfico), sendo os extratos armazenados em frascos vedados com fita Teflon® e mantidos em refrigeração a 4°C até o momento da análise.

Para analisar os compostos amostrados, utilizou-se da técnica de Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), realizadas no Laboratório de Análise dos Componentes do Ar (LACA). A tabela 1 descreve as condições cromatográficas utilizadas para análise dos compostos de interesse.

Local	LACA/UDEL
Método	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
Equipamento	SHIMADZU LC10AD
Coluna	ODS-C ₁₈ , Metasil (5µm, 4,6x250 mm)
Deteção	Espectrofotométrica com arranjo de fotodiodos - DAD
Comprimento de onda (λ) / nm	365, 260, 400
Fase Móvel	Isocrática. 60:40 Acetonitrila/Água
Vazão / mL min ⁻¹	1,00
Injeção / µL	20 / manual
Temperatura do Forno / °C	40
Tempo de Análise / min.	20

Tabela 1: Condições cromatográficas utilizadas na determinação de formaldeído e acetaldeído, realizadas no Laboratório de análise com componentes do Ar (LACA), em Londrina/PR.

Essa metodologia é bem conhecida e estabelecida e é utilizada como padrão para determinação de formaldeído e acetaldeído no LACA / UEL (SILVA JR, 2009; PINTO, 2002).

Para quantificação das amostras utilizou-se o método de calibração externa, para isso foram construídas curvas analíticas dos compostos desejados a partir de um padrão certificado. O padrão utilizado foi o MIX Aldehyde/Ketone - DNPH, que contém 15 compostos carbonílicos derivatizados com o 2,4-dinitrofenilhidrazina, sendo estes, listados em ordem alfabética: acetaldeído-DNPH, acetona-DNPH, acroleína-DNPH, benzaldeído-DNPH, butiraldeído-DNPH, crotonaldeído-DNPH, formaldeído-DNPH, hexaldeído-DNPH, isovaleraldeído-DNPH, m-tolualdeído-DNPH, o-tolualdeído-DNPH, p-tolualdeído-DNPH, propionaldeído-DNPH, valeraldeído-DNPH e 2,5-dimetilbenzaldeído-DNPH.

Para o presente trabalho, foram utilizados apenas os picos correspondentes aos compostos formaldeído e acetaldeído, que eluem primeiro no processo

cromatográfico, pois o método isocrático utilizado não é adequado para separação de todos os compostos presentes no padrão e amostras.

A partir da concentração do padrão (15 µg/mL), foram feitas séries de diluições para construção das curvas analíticas, sendo estas com concentrações de: 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 e 0,30 µg/mL.

A partir dessa curva, quantificaram-se as amostras coletadas em campo.

Resultados e Discussões

A temperatura no local e no período da amostragem variou entre 15°C e 24°C com média de 20,2°C. A umidade relativa do ar variou entre 57% e 88% com média de 70,6%.

As análises cromatográficas foram realizadas utilizando três comprimentos de ondas diferentes, onde o comprimento de 365 nm mostrou-se ser o mais eficaz por apresentar maior absorção dos compostos desejáveis para os compostos formaldeído e acetaldeído. Os picos condizentes aos compostos de interesse foram identificados através de seus tempos de retenção.

A partir dos resultados obtidos nas análises e da curva de calibração foi possível quantificar os compostos desejáveis. A figura 3 ilustra as curvas analíticas construídas para quantificação dos compostos estudados neste trabalho.

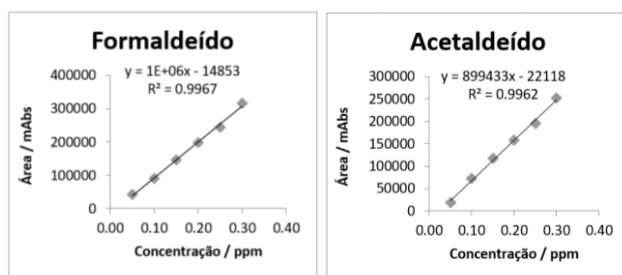


Figura 3: Curvas analíticas de formaldeído e acetaldeído utilizadas para quantificação dos compostos de interesse construídas a partir da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

A tabela 2 mostra os resultados de todas as amostras realizadas durante o período de amostragem.

	07 Julho	08 Julho	09 Julho	10 Julho	11 Julho
Formaldeído (ppb _v / dia)	5,33	3,21	3,32	5,09	3,75
Acetaldeído (ppb _v / dia)	3,31	2,84	3,55	1,13	2,92

Tabela 2: Resultados obtidos na análise cromatográfica dos extratos amostrados.

Para determinação das concentrações finais de compostos carbonílicos, formaldeído e acetaldeído, segundo Silva Junior (2009), deve-se somar os cartuchos em série e obter a média das concentrações totais obtidas nos conjuntos em paralelo. Como o segundo cartucho em série não apresentou

concentração dos compostos desejáveis, os mesmos não foram somados, sendo somente calculada a média das concentrações dos conjuntos em paralelo.

A figura 4 apresenta o gráfico de concentrações dos compostos de interesse por dia de amostragem, para fins de comparação dos resultados obtidos durante todo o período de amostragem.

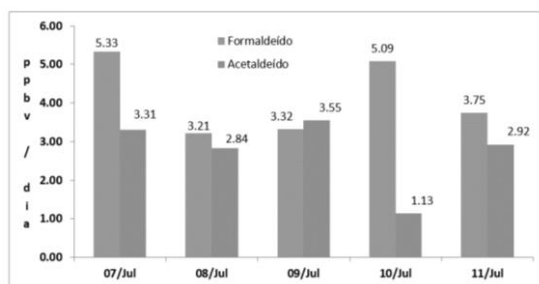


Figura 4: Comparação de concentração de formaldeído e acetaldeído por dia de amostragem.

No primeiro dia de amostragem (07/julho), que ocorreu no período vespertino, contou com boas condições meteorológicas, com baixas ocorrências de passagem de veículos carregadores de cana de açúcar e realização de fertirrigação a base de vinhaça.

Na madrugada do segundo dia de amostragem (08/julho) houve incidência de chuva fraca e não prolongada, ocorrendo à amostragem no período vespertino e apresentando baixa atividade industrial e passagem de veículos carregadores de cana de açúcar próximo ao local.

No terceiro dia de amostragem (09/julho) houve incidência de pequenas garoas horas antes do período de amostragem, que foi realizada no período matutino, e contou com atividades industriais e passagem de veículo carregadores moderadas próximo ao local.

O quarto dia de amostragem (10/julho) contou com boas condições meteorológicas, ocorrendo no período matutino, com baixíssima atividade industrial próximo ao local. No meio do processo de amostragem ocorreu fertirrigação a base de vinhaça e depósito de torta de filtro no campo. Apresentou moderada passagem de veículos carregadores próximo ao local.

O último dia de coleta (11/07) ocorreu no período vespertino, apresentando clima favorável, porém com baixa atividade industrial e moderada passagem de veículos carregadores próximo ao local.

A tabela 3 apresenta a média e comparação dos compostos analisados durante todo o período de amostragem.

Composto Carbonílico	Mínimo / ppb _v	Máximo / ppb _v	Média / ppb _v	Desvio Padrão
Formaldeído	3,21	5,33	4,14	0,9
Acetaldeído	1,13	3,55	2,75	0,85

Tabela 3: Comparação das médias de Formaldeído e Acetaldeído amostrados.

Com base na figura 4 e na tabela 3 podemos observar que durante todo o período de amostragem o componente formaldeído foi detectado, quase todas as vezes, em níveis de concentração maiores que o composto acetaldeído, sendo que em alguns dias chegou a registrar valores de concentrações consideravelmente maiores em relação ao acetaldeído. A média apresentada para fins de comparação estabelece uma concentração de formaldeído 1,5 vezes maior que a de acetaldeído.

Segundo Silva Junior (2009), que investigou a emissão atmosférica decorrente da queima do diesel/biodiesel realizada no terminal urbano da cidade de Londrina - PR, a média dos resultados, expressos em ppb_v para os compostos formaldeído e acetaldeído foram de 2,53 e 6,90, respectivamente. A tabela 4 apresente a comparação dos resultados obtidos entre o presente trabalho e o apresentado por Silva Junior (2009).

Composto Carbonílico	Mínimo / ppb _v	Máximo / ppb _v	Média / ppb _v	Desvio Padrão
Formaldeído / Tarumã	3,21	5,33	4,14	0,9
Formaldeído / Londrina	1,90	3,17	2,53	0,44
Acetaldeído / Tarumã	1,13	3,55	2,75	0,85
Acetaldeído / Londrina	4,97	11,04	6,90	1,56

Tabela 4: Comparação dos resultados para os compostos formaldeído e acetaldeído entre o presente trabalho e o apresentado por Silva Júnior (2009).

Com base na comparação apresentada pela Tabela 4, levanta-se uma preocupação quanto à concentração de formaldeído encontrado no presente trabalho. Essa preocupação deve-se ao motivo de que em ambientes fechados, assim como o realizado na pesquisa de Silva Junior (2009), os níveis de formaldeídos são substancialmente mais elevados do que em ambientes externos ou abertos (ALVES; ACIOLE, 2012). O presente trabalho foi realizado em local aberto e com boa circulação de ar, o que deveria ter apresentado menor índice de formaldeído.

Se tratando de emissões diferentes, um pela combustão de diesel e outro pela produção de etanol, levanta-se a problemática da produção do etanol poder ter, em partes, devido a grande parcela da emissão de formaldeídos para a atmosfera quando comparado com a própria queima de combustíveis fósseis.

Dentre inúmeros fatores limitantes podemos destacar no Brasil a falta de legislação específica para o estabelecimento de limites aceitáveis de emissões desses compostos orgânicos em atividades, tal qual, a produção de etanol, uma vez que a exposição constante a esses compostos possam acarretar em problemas de saúde humana como problemas neurofisiológicos, irritações de olhos, mucosas, vias respiratórias, ou até mesmo inflamações e a própria

morte. Sendo assim, os dados obtidos no presente trabalho servem apenas para comparações.

Conclusões

Através do presente trabalho pode-se comprovar a presença de aldeídos na atmosfera próximo de usinas produtoras de etanol, não sendo possível estabelecer limites, pois os resultados obtidos não possuem valores legais no Brasil, servindo apenas para meios de comparação, sendo necessário um estudo maior quanto à emissão desses compostos em atividades sucroalcooleiras.

No Brasil uma das principais fontes usuais de aldeídos é a queima de combustíveis fósseis por veículos automotores. Devido à preocupação ambiental, esse combustível vem sendo substituído pelo etanol, incentivando seu uso cada vez mais. O que deve se atentar é que a produção de etanol possa estar ligada a uma grande geração de aldeídos tanto quanto a queima dos combustíveis fósseis.

Tais resultados obtidos requerem atenção e estudo para estabelecimento de emissões permissíveis em ambientes com atividades sucroalcooleiras.

A detecção de níveis de compostos carbonílicos superiores aos nocivos à saúde humana, requer a investigação e implementação de medidas capazes de minimizar esses níveis a limites aceitáveis, seja removendo ou substituindo materiais ou produtos participantes do processo como um todo.

Agradecimentos

Apresento meus sinceros agradecimentos a Prof.^a Dr.^a Maria Cristina Solci por disponibilizar os materiais necessários para realização deste trabalho.

Agradeço o meu professor orientador, M.^c Carlos Roberto Silva Junior, pela orientação, por todo auxílio, disponibilidade de tempo, compreensão e amizade durante todo esse período.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Referências

ABRANTES, Rui; ASSUNÇÃO, João V.; HIRAI, Yoshio. Caracterização das emissões de aldeídos de veículos do ciclo diesel. *Saúde Pública*, v. 39, n. 3, 2005, p. 479 - 485.

ALVES, Célia; ACIOLE, Sulamy Dayse Gomes. Formaldeído em escolas: uma revisão. *Química Nova*, v. 35, n. 10, 2012; p. 2025 - 2039.

ANDRADE, Marta Valéria Almeida Santana; PINHEIRO, Heloisa Lúcia Castellar; PEREIRA, Pedro Afonso de Paula; ANDRADE, Jailson Bittencourt. Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. *Química Nova*, v. 25, n. 6B, 2002, p. 1117 - 1131.

BRASIL. Resolução Conama nº 003, de 28 de junho de 1990. Classifica e amplia o número de poluentes atmosféricos passíveis de monitoramento e controle no País. *Diário Oficial*. Brasília, DF, p. 15.937 - 15.939, 22 de agosto de 1990. Seção 1.

- JUNIOR, Nelson. **Tarumã: Uma cidade saudável para se viver**. Tarumã. Disponível em: <<http://www.taruma.sp.gov.br/cidade>>. Acesso em 30 de out. 2014.
- LEITE, Rogério Cezar de Cerqueira; LEAL, Manoel Regis L. V.. O biocombustível no Brasil. **Novos Estudos - CEBRAP**; v. 78, 2007, p. 15 - 21.
- NOMI, Sonia Naomi; SAKUGAWA, Hiroshi; TAKEDA, Kazuhiko; SOLCI, Maria Cristina. Formaldeído e acetaldeído atmosféricos no campus da Universidade de Hiroshima, Japão. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 31, n. 1, jan/jun, 2010, p. 23 - 29.
- OLIVA, S. T.. **Estudos atmosféricos de formaldeídos, acetaldeídos e metanol na floresta amazônica**. 2006. 196p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.
- PINTO, J. P.. **Formaldeído e acetaldeído na atmosfera urbana e rural da cidade de Londrina - Paraná**. 2002. Dissertação (Mestrado em Química de Recursos Naturais) - Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina.
- PINTO, J.P.; SOLCI M.C.. Comparison of rural and urban atmospheric aldehydes in Londrina, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**; v.10, n. 5, 2007.
- SILVA JUNIOR, Carlos Roberto. **Emissões atmosféricas decorrentes do diesel: aldeídos e HPAs - Paraná**. 2009. 92p. Dissertação (Mestrado em Química de Recursos Naturais) - Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina.