



Determinação de compostos carbonílicos na área interna do terminal de integração do D.I.A – Aracaju/SE

Danilo Silva de Macedo¹, Ewerton Santos¹, Otoniel de Souza Medrado Neto¹, Adalberto Menezes Filho²

¹Graduando em Química Licenciatura – IFS. Bolsista PROPEX. e-mail: quimico7_angel@hotmail.com

²Doutor em Química pelo Instituto de Química – UFBA, Professor do IFS. e-mail: adalbertomfilho@yahoo.com.br

Resumo: Foi realizado um estudo para determinação dos compostos carbonílicos formaldeído, acetaldeído e propanona na área interna do terminal de integração de ônibus localizado no Distrito Industrial de Aracaju – SE, baseada na captura dos compostos com o adsorvente impregnado com solução de 2,4-dinitrofenilhidrazina para fixação e obtenção de suas respectivas hidrazonas. Diferentes materiais foram avaliados como adsorventes para amostragem dos compostos, tais como fibra de coco, fibra de vidro, espuma de poliuretano, impinger e cartuchos com C₁₈. Os melhores resultados foram obtidos com os cartuchos de C₁₈. Na quantificação dos compostos, as curvas obtidas apresentaram boa linearidade com coeficientes de determinação (r^2) variando entre 0,9902 e 0,9975 no intervalo de concentração de 0,1 a 5,0 mg L⁻¹. As análises das amostras coletadas na área de estudo demonstraram a presença de formaldeído, acetaldeído e propanona com concentrações que variaram entre $0,25 \pm 0,02$ e $2,80 \pm 0,20$ mg L⁻¹. As concentrações encontradas para o formaldeído foram maiores que o valor estabelecido pela legislação, evidenciando um ambiente de potencial contaminação para os seus usuários.

Palavras-chave: compostos carbonílicos, derivatização, 2,4-dinitrofenilhidrazina, CLAE/UV-Vis

1. INTRODUÇÃO

Diariamente várias pessoas utilizam o sistema de transporte coletivo para a realização de suas tarefas e normalmente permanece por algum tempo em um terminal de integração, a exemplo do terminal do Distrito Industrial de Aracaju (D.I.A) por onde circulam várias linhas de ônibus. Neste período de espera a pessoa fica exposta a um ambiente com grande concentração de gases presentes nas emissões veiculares. Os principais produtos presentes nestas emissões são fuligem, monóxido de carbono, água, óxidos nitrosos, óxidos sulfurosos, compostos carbonílicos e resíduos de hidrocarbonetos [JACONDINO, 2005].

Os compostos carbonílicos (CC), basicamente aldeídos e cetonas, constituem uma extensa variedade de substâncias, das quais diversas podem ser emitidas diretamente para atmosfera por um grande número de fontes e desempenham um papel de grande relevância na química atmosférica por resultarem da primeira fotooxidação dos hidrocarbonetos resultantes da queima incompleta de combustíveis, por configurar-se a maior fonte de radicais livres e como precursores de aerossol orgânico em área urbana [DE ANDRADE *et al*, 2002], sendo as emissões veiculares a principal fonte antropogênica [ANUNCIACÃO, 2008]. Os compostos carbonílicos podem ser encontrados na atmosfera, distribuídos na fase gasosa e no aerossol, em fase líquida ou associado ao material particulado [CARVALHO, 2005]. Sendo assim, os compostos carbonílicos assumem lugar de destaque na química da atmosfera, uma vez que afetam a composição química de áreas poluídas.

Dentre os compostos carbonílicos atmosféricos, os mais abundantes são o formaldeído (HCHO) e o acetaldeído (CH₃CHO), embora exista uma fração significativa sob forma de propanal (CH₃CH₂CHO), propanona (CH₃COCH₃), propenal ou acroleína (CH₂CHCHO), entre outros. Altas concentrações atmosféricas de formaldeído e acetaldeído apresentam uma relação direta com a composição da frota veicular da área urbana [SODRÉ *et al*, 2008].

Os compostos carbonílicos presentes na atmosfera podem ser absorvidos pelo organismo humano por meio de ingestão, inalação de seus vapores e absorção cutânea. Dentre os efeitos decorrentes da exposição do homem a estes compostos, estão a irritação dos olhos, da pele e das vias respiratórias superiores, dores de cabeça e irritabilidade [ANUNCIACÃO, 2008]. Alguns compostos carbonílicos são depressores do sistema nervoso central e outros são potencialmente carcinogênicos e



mutagênicos aos seres humanos [SOUZA, 2006]. Concentrações elevadas de acetaldeído no ar podem causar parada respiratória e morte. O propenal (acroleína) pode promover doenças respiratórias como asma, broncopneumonia, edema pulmonar e até mesmo necrose epitelial da região brônquica e o formaldeído provoca inflamação dos pulmões [ANUNCIACÃO, 2008]. Diante dos efeitos adversos, decorrentes da exposição do homem aos compostos carbonílicos em diferentes ambientes, a determinação de formaldeído e outros aldeídos e cetonas no ar é de grande importância em diversas áreas de controle de poluição, a exemplo de ambientes domésticos ou industriais, ambientes de trabalho e áreas com grande aglomeração de pessoas expostas a este tipo de contaminação.

Para as determinações de compostos carbonílicos no ar é necessário que se faça o isolamento desses compostos, para que seja possível realizar a determinação dos mesmos. Para tanto, diferentes técnicas têm sido desenvolvidas para amostragem de compostos carbonílicos. Entretanto, o método padrão recomendado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA) para coletar formaldeído e outros compostos carbonílicos em fase gasosa, emprega colunas de sílica gel impregnadas com 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH), seguido de eluição das respectivas hidrazonas com acetonitrila e posterior quantificação utilizando cromatografia a líquido de alta eficiência com detector ultravioleta (CLAE-UV/Vis) no comprimento de onda de 360 nm [GUARIEIRO, 2008].

Em se tratando de métodos cromatográficos, a maioria dos trabalhos aplicados à determinação de compostos carbonílicos faz uso de reagentes derivatizantes, a exemplo da 2,4-dinitrofenilhidrazina, que são aplicados a amostras líquidas, gasosas ou particuladas em busca da fixação desses compostos na etapa de amostragem, de maneira rápida e seletiva [CAVALCANTE *et al*, 2006]. Os produtos gerados são mais sensíveis aos sistemas de detecção comumente empregados em cromatografia, além de serem mais estáveis e desfrutarem de baixa volatilidade, quando comparados aos aldeídos e cetonas na forma pura.

A quantificação dos compostos carbonílicos por métodos cromatográficos é uma das técnicas analíticas mais utilizadas por empregar uma poderosa técnica de separação que, associada a um sistema de detecção, permite a quantificação de componentes químicos em misturas complexas. Sendo que a cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE) é uma das técnicas analíticas mais utilizadas devido à sua adaptabilidade para determinações quantitativas com boa sensibilidade para espécies não voláteis e termicamente instáveis, a exemplo das hidrazonas obtidas após a derivatização dos compostos carbonílicos com a 2,4-dinitrofenilhidrazina que são pouco voláteis.

Diante do exposto, este trabalho foi desenvolvido com o objetivo de determinar por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por ultravioleta/visível as concentrações dos compostos carbonílicos formaldeído, acetaldeído e propanona no ambiente interno do terminal de integração do Distrito Industrial de Aracaju em diferentes dias da semana e horários de funcionamento, como um estudo preliminar da contaminação atmosférica desta área.

2. MATERIAL E MÉTODOS

No desenvolvimento do trabalho foram utilizados padrões de formaldeído, acetaldeído e propanona adquiridos da Merck (Darmstadt, Germany), 2,4-dinitrofenilhidrazina da AccuStandard (New Haven, USA), acetonitrila grau HPLC da J. T. Baker (Estado do México, México), diclorometano e ácido fosfórico p.a da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil).

As análises das hidrazonas dos compostos carbonílicos foram realizadas, utilizando um cromatógrafo a líquidos modelo LC-ProStar da Varian (Palo Alto, CA, USA) com sistema binário de bombas e detector UV-Vis. A separação dos compostos foi realizada usando uma coluna C₁₈ 5 µm (150 mm x 2.1 mm) da Shimadzu (Kyoto, Japão) no modo isocrático com água e acetonitrila (25:75 v/v) e fluxo constante de 0,7 mL min⁻¹, com tempo de corrida de 12 min e detector UV-Vis operando em 360 nm.

A solução (100,0 ml) do reagente derivatizante foi preparada dissolvendo 0,3 g de 2,4-dinitrofenilhidrazina em uma mistura de 60,0 mL de acetonitrila, 39,0 mL de água e 1,0 mL de ácido fosfórico, seguida de uma purificação por extração líquido-líquido com 4,0 mL de diclorometano. A etapa de purificação foi repetida por mais duas vezes. A solução obtida foi armazenada sob refrigeração (4 °C) até o momento de sua utilização. As soluções padrão individuais de formaldeído,



acetaldeído e propanona (1000 mg L^{-1}) foram preparadas em acetonitrila e utilizadas para preparar a solução de trabalho (10 mg L^{-1}) por diluição com acetonitrila. Esta solução foi utilizada na otimização das condições de amostragem e na construção da curva de calibração para a quantificação das hidrazonas dos compostos carbonílicos presentes nas amostras reais.

As amostragens foram realizadas com cartuchos contendo C_{18} como suporte de sorção, adquiridos da Waters (Massachusetts, USA). Os cartuchos foram previamente condicionados com 5,0 mL de acetonitrila e em seguida impregnados com 5,0 mL da solução de 2,4-dinitrofenilhidrazina para captura e derivatização dos compostos carbonílicos. Os cartuchos foram acondicionados sob refrigeração ($4 \text{ }^\circ\text{C}$) até o momento de sua utilização. As amostragens de campo foram realizadas por um período de 1 hora, mantendo um fluxo de ar constante de $6,0 \text{ L min}^{-1}$. Após cada amostragem, foram realizadas as eluições das hidrazonas dos compostos carbonílicos, passando-se pelo cartucho 5,0 mL de acetonitrila. O eluato foi recolhido em um balão volumétrico de 10,0 mL e avolumado com acetonitrila. As soluções das hidrazonas foram armazenadas sob refrigeração a 4°C , até o momento da análise por cromatografia líquida com detecção por UV/Vis.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Otimização das condições de amostragem e extração dos compostos carbonílicos

A otimização das condições de amostragem e extração dos compostos carbonílicos no ar atmosférico foi realizada por simulação em laboratório, utilizando uma câmara fechada construída de polietileno com capacidade de 250 L. A câmara foi preenchida com ar, sendo em seguida contaminada com 1,0 mL da solução de trabalho contendo formaldeído, acetaldeído e propanona (10 mg L^{-1}), resultando numa concentração final de cada composto na câmara de $40,0 \text{ ng L}^{-1}$ de ar. O sistema permaneceu em repouso por 30 min para atingir o equilíbrio, sendo em seguida esvaziado com auxílio de uma bomba de vácuo mantendo um fluxo de ar constante de $6,0 \text{ L min}^{-1}$. Na saída da câmara, foi instalada uma armadilha (trap) contendo um suporte sólido impregnado com solução de 2,4-dinitrofenilhidrazina para captura e derivatização dos compostos carbonílicos. Nesta etapa foram avaliados diferentes materiais para verificar a capacidade de reter os compostos carbonílicos, fazendo parte do elenco a fibra de coco, espuma de poliuretano (D-33), fibra de vidro, um *impinger* (borbulhador contendo solução de 2,4-dinitrofenilhidrazina) e cartuchos de C_{18} (cadeia lipofílica com 18 átomos de carbono). Exceto os cartuchos de C_{18} , todos os materiais receberam um tratamento prévio com solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido clorídrico e hidróxido de sódio e um tratamento térmico a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h para eliminação de impurezas. A comparação entre os resultados obtidos é mostrada na Figura 1. O C_{18} foi o suporte adsorvente mais eficiente na captura dos compostos carbonílicos. Este resultado já era esperado pela capacidade que o C_{18} possui em reter compostos de baixa polaridade. Porém, outros materiais foram testados como alternativas de redução de custos nas análises. A espuma de poliuretano também apresentou boa capacidade de retenção dos compostos carbonílicos estudados, entretanto o extrato obtido estava carregado de prováveis contaminantes originados na eluição com acetonitrila, por este motivo este material não foi selecionado para a etapa de quantificação. A fibra de vidro não apresentou eficiência na retenção das hidrazona. Este fato é explicado pela sua estrutura que é basicamente constituída por sílica (SiO_2) e apresenta alta polaridade, resultando numa menor capacidade de retenção das hidrazonas dos compostos carbonílicos que apresentam baixa polaridade. Os resultados obtidos com o *impinger* não foram satisfatórios, tendo em vista que o volume de 2,4-dinitrofenilhidrazina presente no seu interior estava em excesso para garantir a total conversão dos compostos carbonílicos nas suas respectivas hidrazonas. Este resultado se deve ao elevado fluxo de ar de $6,0 \text{ L min}^{-1}$, que provavelmente deve ter arrastado parte do material provocando perdas. Nas nossas condições experimentais este foi o fluxo necessário para a amostragem de um volume de ar representativo no período de uma hora de coleta.

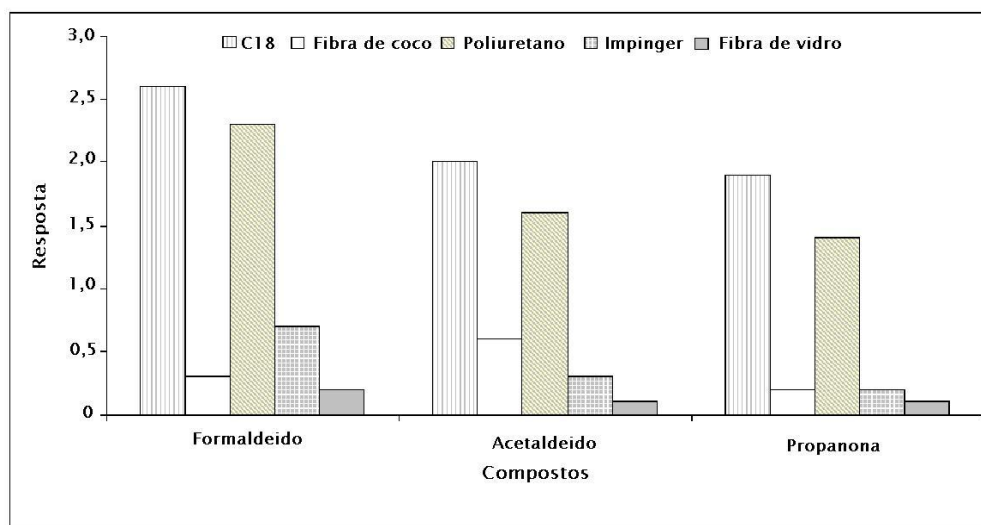


Figura 1 – Avaliação de diferentes materiais para captura dos compostos carbonílicos.

3.2. Obtenção das curvas analíticas para análises das hidrazonas dos compostos carbonílicos por CLAE/UV-Vis

As curvas analíticas para a quantificação das hidrazonas dos compostos carbonílicos foram obtidas pelo método da padronização externa com sete pontos, correspondendo às concentrações de 0,1; 0,2; 0,5; 0,75; 1,0; 2,5 e 5,0 mg L⁻¹. As injeções foram realizadas em ordem crescente de concentração evitando o efeito de memória no injetor e na coluna cromatográfica. Cada ponto foi obtido com injeções em triplicata. A Tabela 1 mostra as equações das retas obtidas por regressão linear, os coeficientes de determinação (r^2) e a faixa linear de trabalho de cada composto. Formaldeído e acetaldeído apresentaram faixa de trabalho de 0,1 a 5,0 mg L⁻¹ e a propanona de 0,5 a 5,0 mg L⁻¹, apresentando problemas na linearidade nos menores níveis de concentração. Todos os compostos apresentaram boa resposta analítica na faixa de concentração estudada, apresentando coeficientes de determinação entre 0,9902 e 0,9975.

Tabela 1 – Equações obtidas por regressão linear, coeficientes de determinação (r^2) e faixa linear de trabalho das hidrazonas dos compostos carbonílicos estudados.

Compostos	Equação	Coefficiente de determinação (r^2)	Faixa de trabalho (mg L ⁻¹)
Formaldeído	0,7655 x + 0,0396	0,9975	0,1 – 5,0
Acetaldeído	1,2758 x + 0,2397	0,9902	0,1 – 5,0
Propanona	0,8285 x + 0,4445	0,9929	0,5 – 5,0

3.3. Análises das amostras coletadas no terminal de integração do D.I.A

As amostras foram coletadas na área interna do terminal de integração do Distrito Industrial de Aracaju (D.I.A), no período entre 11 e 16 de dezembro de 2011 com coletas nos turnos da manhã das 7:30 as 8:30 h e no turno da noite das 18:00 as 19:00 h. Estes horários foram escolhidos por serem os de maiores fluxos de pessoas e de veículos no terminal. Cada coleta foi realizada em replicata com cartuchos de C₁₈ impregnados com solução de 2,4-dinitrofenilhidrazina. Após a coleta os cartuchos foram envolvidos com papel alumínio e levados ao laboratório para realizar a etapa de eluição das hidrazonas, conforme descrito no item 2. As amostras foram analisadas em triplicata. A Tabela 2 mostra os resultados obtidos com os respectivos desvios-padrão das análises e os valores de referência



estabelecidos pelo Instituto Nacional para a Segurança e Saúde Ocupacional dos Estados Unidos da América (NIOSH).

Tabela 2 – Resultados obtidos nas amostras coletadas na área interna do terminal de integração do D.I.A em Aracaju/SE e valores de referência estabelecidos pela NIOSH.

Compostos	Amostras coletadas no período da manhã		Amostras coletadas no período da noite		NIOSH* (mg m ⁻³ de ar)
	Concentração (mg L ⁻¹)	Concentração (mg m ⁻³ de ar)	Concentração (mg L ⁻¹)	Concentração (mg m ⁻³ de ar)	
Formaldeído	0,25 ± 0,02	0,69 ± 0,05	0,69 ± 0,05	1,91 ± 0,14	0,02
Acetaldeído	1,03 ± 0,02	2,86 ± 0,05	2,80 ± 0,20	7,77 ± 0,55	32,4
Propanona	0,45 ± 0,07	1,25 ± 0,19	1,05 ± 0,08	2,91 ± 0,23	590

*NIOSH – *National Institute for Occupational Safety and Health* [ANUNCIACÃO, 2008].

A concentração dos compostos em mg m⁻³ de ar foi calculada pela relação:

$$C \text{ (mg m}^{-3}\text{)} = [C \text{ (mg L}^{-1}\text{)} \times 1000] / 360$$

A análise dos resultados nos mostra que a concentração de formaldeído no ambiente interno de terminal de integração do Distrito Industrial de Aracaju (D.I.A) é preocupante, tendo em vista que as concentrações obtidas para este composto são superiores ao valor limite estabelecido pela NIOSH, que define os valores máximos para o ambiente não ser considerado insalubre. Para o acetaldeído e a propanona, as concentrações obtidas em todas as amostras foram inferiores aos valores de referência.

Os valores obtidos para as concentrações de formaldeído estão de acordo com os valores descritos na literatura para estudos realizados com amostra atmosféricas [ANUNCIACÃO, 2008.; DE ANDRADE *et al*, 2002].

As concentrações obtidas nas amostras coletadas no período noturno foram superiores aos valores obtidos nas amostras da manhã. Este fato pode estar relacionado com a presença de vendedores de acarajé próximo dos pontos de coleta, tendo em vista que na fritura do acarajé, compostos carbonílicos são lançados na atmosfera, devido à decomposição que o óleo de soja sofre a altas temperaturas. Estes resultados também podem estar relacionados com o maior fluxo de veículos no terminal neste horário.

6. CONCLUSÕES

O desenvolvimento deste projeto foi o primeiro trabalho realizado com o objetivo de efetuar um estudo dos níveis de concentração dos compostos formaldeído, acetaldeído e propanona na área interna do terminal de integração do D.I.A na cidade de Aracaju.

Na otimização das condições de amostragem e extração dos compostos carbonílicos o adsorvente C₁₈ foi o mais eficiente, porém o poliuretano apresentou resultados satisfatórios e mostrou a necessidade de um melhor tratamento do material para eliminação de interferentes.

As hidrazonas dos compostos carbonílicos apresentaram boa resposta analítica com sensibilidade e faixa linear de trabalho entre 0,1 e 5,0 mg L⁻¹. Nas amostras reais foram detectados e quantificados os três compostos com variação na concentração de 0,25 ± 0,02 a 0,69 ± 0,05 mg L⁻¹ para o formaldeído, 1,03 ± 0,02 a 2,80 ± 0,20 mg L⁻¹ para o acetaldeído e 0,45 ± 0,07 a 1,05 ± 0,08 mg L⁻¹ para a propanona, estando as concentrações de formaldeído maiores que o valor estabelecido pela NIOSH, evidenciando um ambiente de potencial contaminação em relação ao formaldeído.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. Sandro Navickiene (Laboratório de Análise de Compostos Orgânicos Poluentes – LCP) da Universidade Federal de Sergipe pelo suporte



técnico e a Pró-Reitoria de Pesquisa e Extensão do IFS pelo suporte financeiro para a execução deste trabalho.

REFERÊNCIAS

ANUNCIÇÃO, D. S. **Perfil e concentração de compostos carbonílicos em fase gasosa emitidos durante a produção de carvão vegetal em uma carvoaria da Bahia.** 2008. 120p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2008.

CARVALHO, A. B. de. **Compostos carbonílicos no ar em ambientes de trabalho de carvoarias na Bahia.** 2005, 128p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2005.

CAVALCANTE, R. M.; CAMPELO, C. S.; BARBOSA, M. J.; SILVEIRA, E. R.; CARVALHO, T. V.; NASCIMENTO, R. F. Determination of carbonyl compounds in air and cancer risk assessment in the academic institute in Fortaleza, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 40, 5701-5711, 2006.

DE ANDRADE, M. V. A. S.; PINHEIRO, H. L. C.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. Compostos carbonílicos atmosféricos: Fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. **Química Nova**, v. 25, nº 6B, 1117-1131, 2002.

GUARIEIRO, L. L. N.; PEREIRA, P. A. P.; TORRES, E. A.; DA ROCHA, G. O.; DE ANDRADE, J. B. Carbonyl compounds emitted by a diesel engine fuelled with diesel and biodiesel-diesel blends: Sampling optimization and emissions profile. **Atmospheric Environment**, v. 42, 8211-8218, 2008.

JACONDINO, G. B. **Quantificação das emissões veiculares através do uso de simuladores de tráfego.** 2005. 134p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

SODRÉ, E. D.; CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G.; MARQUES, M. Principais carbonilas no ar de locais públicos no Rio de Janeiro. **Química Nova**, v. 31, nº 2, 249-253, 2008.

SOUZA, E. T. **Desenvolvimento de analisador semi-contínuo para determinação de formaldeído no ar.** 2006. 125p. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2006.