

UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

THAIS FERNANDA ALVES

**EMPREGO DA CROMATOLOGRAFIA A LÍQUIDO COM DETECÇÃO
POR FLUORESCÊNCIA PARA DETERMINAÇÃO DE AMINAS NO
MATERIAL PARTICULADO FINO ATMOSFÉRICO**

Londrina
2023

THAIS FERNANDA ALVES

**EMPREGO DA CROMATOGRAFIA A LÍQUIDO COM DETECÇÃO
POR FLUORESCÊNCIA PARA DETERMINAÇÃO DE AMINAS NO
MATERIAL PARTICULADO FINO ATMOSFÉRICO**

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

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Solci

Londrina
2023

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

Alves, Thais Fernanda .

Emprego da cromatografia a líquido com detecção por fluorescência para determinação de aminas no material particulado fino atmosférico / Thais Fernanda Alves. - Londrina, 2023.
70 f.

Orientador: Maria Cristina Solci.

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

1. aminas - Tese. 2. aerossóis - Tese. 3. emissões veiculares - Tese. 4. CLAE - Tese. I. Solci, Maria Cristina . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

THAIS FERNANDA ALVES

**EMPREGO DA CROMATOGRAFIA A LÍQUIDO COM DETECÇÃO
POR FLUORESCÊNCIA PARA DETERMINAÇÃO DE AMINAS NO
MATERIAL PARTICULADO FINO ATMOSFÉRICO**

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

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Vânia Palmeira Campos
Universidade Federal da Bahia – UFBA

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

Londrina, 27 de fevereiro de 2023.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela minha vida e por me mostrar o caminho certo.

Agradeço minha orientadora Maria Cristina Solci, pela oportunidade, por todo o valioso ensinamento e orientação ao longo do trabalho.

A Priscila Brugin pela amizade, e por toda a atenção que dedicou para me ajudar e aconselhar.

Aos meus pais Ana e José Alves pelo carinho e incentivo durante toda minha vida e principalmente durante a trajetória desse trabalho.

Aos meus padrinhos Lazara e Antônio Brovini, ao meu tio José Gomes e a Jura Souza por estarem presentes na minha vida e da minha família nesse momento, no qual não teria sido possível concluir esse trabalho sem a ajuda que dedicaram.

Às minhas amigas Leticia Manzato e Heloisa Ribeiro pela convivência durante a realização deste trabalho e a disposição em me ajudar sempre que foi necessário.

A Matheus Carvalho por estar sempre ao meu lado, e pelo incentivo demonstrado ao longo desse período.

A Universidade Estadual de Londrina e ao departamento de Química.

Aos colegas do LACA pela disposição em ajudar sempre que precisei.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e INCT de Energia & Ambiente pelo financiamento para realização do trabalho.

**“Nada na vida deve ser temido,
somente compreendido. Agora é hora
de compreender mais para temer
menos”**

(Marie Curie)

ALVES, Thais. **Emprego da cromatografia a líquido com detecção por fluorescência para determinação de aminas no material particulado fino atmosférico.2023.** 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, 2023.

RESUMO

As aminas são substâncias que podem ser emitidas nos processos industriais e principalmente de combustão de biomassa e combustíveis na forma gasosa ou de material particulado (MP). Na atmosfera, podem participar de reações secundárias com ácidos para formação de sais na fase particulada além de sofrer influência das condições climáticas, causando impacto no meio ambiente e na saúde humana. As aminas primárias metilamina (MA), etilamina (EA), propilamina (PA) e butilamina (BA) foram estudadas em amostras de MP_{2,5}, coletadas por um amostrador de alto volume (Hi-vol), nas margens da rodovia PR-445 na cidade de Londrina durante o período de maio de 2017 a julho de 2018. A otimização da técnica cromatográfica e da derivatização com oftaldialdeído (OPA) e 2-mercaptoetanol permitiu a detecção e quantificação das aminas em níveis de ng m⁻³ empregando a cromatografia a líquido com detecção de fluorescência. A ordem de predominância das aminas primárias foi PA>MA>BA>EA com os intervalos de concentração variando de 2,4 a 89 ng m⁻³ para PA, 1,2 a 46 ng m⁻³ para MA, 3,0 a 18 ng m⁻³ para BA e 1,8 a 29 ng m⁻³ para EA, com médias de 8,4 ± 6,9, 6,5 ± 5,7, 11 ± 12 e 8,0 ± 5,0 para MA, EA, PA e BA. Os meses frios e secos das estações do inverno e do outono foram responsáveis pelas concentrações mais elevadas para as aminas, ao passo que as menores concentrações ocorreram no verão, correspondente ao período úmido e quente. O estudo das variações diárias da concentração de aminas atrelado as condições climáticas e correlações indicam que as aminas são provenientes em parte de fontes de emissão primárias (queima de biomassa, emissão industrial e principalmente o tráfego de veículos) e secundárias. Atribuídas à reação gás-partícula, na qual as aminas gasosas são transformadas em partículas devido às condições climáticas como alta umidade relativa e baixa temperatura.

Palavras-chaves: aminas, CLAE, aerossóis, emissões veiculares, queima de biomassa.

ALVES, Thais. **Use of liquid chromatography with fluorescence detection for the determination of amines in atmospheric fine particulate matter**. 2023. 70f. Dissertation (master's in chemistry) – State University of Londrina, 2023.

ABSTRACT

Amines are substances that can be emitted in industrial processes and mostly in the combustion of biomass and fuels in gaseous or particulate matter (PM) form. In the atmosphere, they can participate in secondary reactions with acids to form salts in the particulate phase, in addition to being influenced by climatic conditions, provoking an impact on the environment and human health. The primary amines methylamine (MA), ethylamine (EA), propylamine (PA) and butylamine (BA) were studied in PM_{2.5} samples, collected by a high-volume sampler (Hi-vol), on the banks of the PR- 445 in the Londrina city during the period from May 2017 to July 2018. The optimization of the chromatographic technique and derivatization with ophthalaldehyde (OPA) and 2-mercaptoethanol allowed the detection and quantification of amines at levels of ng m⁻³ using the liquid chromatography with fluorescence detection. The order of predominance of primary amines was PA>MA>BA>EA with concentration ranges ranging from 2,4 to 89 ng m⁻³ for PA, 1,2 to 46 ng m⁻³ for MA, 3,0 to 18 ng m⁻³ for BA and 1,8 to 29 ng m⁻³ for EA, with means of 8,4 ± 6,9, 6,5 ± 5,7, 11 ± 12 and 8,0 ± 5,0 for MA, EA, PA and BA. The cold and dry months of the winter and autumn seasons were responsible for the highest concentrations for amines, while the lowest concentrations occurred in summer, corresponding to the humid and hot period. The study of daily variations in the concentration of amines linked to climatic conditions and correlations indicate that the amines come partly from primary emission sources (biomass burning, industrial emissions and mainly vehicle traffic) and secondary. Attributed to the gas-particle reaction, in which gaseous amines are transformed into particles due to climatic conditions such as high relative humidity and low temperature.

Keywords: amines, HPLC, aerosols, vehicle emissions, biomass burning.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Comparação dos tamanhos de material particulado fino com 2,5 μ m (MP _{2,5}) e material particulado grosso com 10 μ m (MP ₁₀).....	15
Figura 2 -	Alcance e deposição de material particulado (MP) no corpo humano.....	16
Figura 3 -	Estrutura de aminas primárias abundantes na atmosfera	19
Figura 4 -	Mecanismo de reação da derivatização com Oftaldialdeído (OPA) e 2-mercaptoetanol (MER).	22
Figura 5 -	Reação e produtos de derivatização com Oftaldialdeído (OPA) e 2-mercaptoetanol (MER) para metilamina (MA), etilamina (EA), propilamina (PA) e butilamina (BA)	23
Figura 6 -	Localização e população da cidade de Londrina, no estado do Paraná, senso IBGE 2010	26
Figura 7 -	Local de Amostragem SAUEL- Londrina, Paraná-BR	27
Figura 8 -	Amostrador de alto volume (Hi-vol) para material particulado fino (MP _{2,5}).	28
Figura 9 -	Fluxograma de processo de validação e de extração de aminas dos filtros de material particulado fino (MP _{2,5}).....	30
Figura 10 -	Fluxograma de planejamento experimental variando as concentrações de Oftaldialdeído (OPA) e 2-Mercaptoetanol (MER)	33
Figura 11 -	Gráfico de superfície de resposta do rendimento de sinal analítico para metilamina conforme variação na concentração dos reagentes Oftaldialdeído (OPA) e 2-mercaptoetanol (MER).....	38
Figura 12 -	Gráfico de superfície de resposta do rendimento de sinal analítico para etilamina conforme variação na concentração dos reagentes Oftaldialdeído (OPA) e 2-mercaptoetanol (MER).....	38
Figura 13 -	Gráfico de superfície de resposta do rendimento de sinal analítico para propilamina conforme variação na concentração dos reagentes Oftaldialdeído (OPA) e 2-mercaptoetanol (MER).....	39
Figura 14 -	Gráfico de superfície de resposta do rendimento de sinal analítico para butilamina conforme variação na concentração dos reagentes Oftaldialdeído (OPA) e 2-mercaptoetanol (MER).....	39

Figura 15 -	Gráficos de Pareto dos efeitos individuais e de interação para metilamina (MA), etilamina (EA), propilamina (PA) e butilamina (BA)	40
Figura 16 -	Cromatograma do branco e da separação de aminas primárias em uma solução padrão de metilamina (MA), etilamina (EA), propilamina (PA), butilamina (BA) derivatizadas por Oftaldialdeido (OPA) e 2-mercaptoetanol (MER).....	41
Figura 17 -	Cromatograma da separação de aminas primárias derivatizadas por Oftaldialdeido (OPA) e 2-mercaptoetanol (MER) em amostra de material particulado fino (MP _{2,5})	42
Figura 18 -	Curva analítica para metilamina (MA), etilamina (EA), propilamina (PA) e butilamina (BA) obtida por CLAE/DF.....	43
Figura 19 -	Média das condições meteorológicas (precipitação, radiação solar, temperatura, velocidade de vento, umidade e pressão atmosférica) para cada mês, durante o período de amostragem	45
Figura 20 -	Concentração diária de metilamina (MA), etilamina (EA), propilamina (PA) e butilamina (BA) no MP _{2,5} no período de maio de 2017 a julho de 2018 no ar ambiente em Londrina, Paraná	46
Figura 21 -	Gráfico de Box plot com valores mensais médios, mediana, percentis de 25 e 75%	48
Figura 22 -	Variação da concentração diária de metilamina (MA), etilamina (EA), propilamina (PA) e butilamina (BA) totais, precipitação, umidade e temperatura média.....	49
Figura 23 -	Concentração de metilamina (MA), etilamina (EA), propilamina (PA) e butilamina (BA) do presente estudo em comparação com outras cidades no mundo	50
Figura 24 -	Fração do somatório de aminas no material particulado fino (MP _{2,5}) e condições climáticas.	55
Figura 25 -	Concentração de material particulado fino (MP _{2,5}) e limites recomendados pela OMS	56
Figura 26 -	Correlação de metilamina (MA), etilamina (EA), propilamina (PA) e butilamina (BA), material particulado fino (MP _{2,5}), <i>black carbon</i> (BC) e condições climáticas	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Planejamento experimental variando concentrações das soluções derivatizantes	32
Tabela 2 -	Gradiente de eluição, no qual “solução A” corresponde a uma solução 40% metanol e 60% 0,05 mol L ⁻¹ de acetato de sódio:THF (96:4) e “solução B” corresponde a metanol	34
Tabela 3 -	Rendimento e média dos sinais analíticos para metilamina em função da concentração de reagentes derivatizantes realizados em triplicata	35
Tabela 4 -	Rendimento e média dos sinais analíticos para etilamina em função da concentração de reagentes derivatizantes realizados em triplicata.	36
Tabela 5 -	Rendimento e média dos sinais analíticos para propilamina em função da concentração de reagentes derivatizantes realizados em triplicata	36
Tabela 6 -	Rendimento e média dos sinais analíticos para butilamina em função da concentração de reagentes derivatizantes realizados em triplicata	37
Tabela 7 -	Parâmetros analíticos de validação do método	43
Tabela 8 -	Dias de amostragem e respectivas estações do ano.	44
Tabela 9 -	Intervalos de concentração, médias e desvios padrão das aminas: metilamina (MA), etilamina (EA), propilamina (PA), butilamina (BA) e do material particulado fino (MP _{2,5}).....	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas	INCT E&A	Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Energia e Ambiente
B2-15	Mistura biodiesel/diesel (2 a 15% de biodiesel)	IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
BA	Butilamina	KOR	Corea do Sul
BC	<i>Black Carbon</i>	LACA	Laboratório de Análises Cromatográficas e Ambientais
CI	Cromatografia de íons	LC	Cromatografia de líquidos
CG	Cromatografia de gases	LD	Limite de detecção
CLAE	Cromatografia de líquidos de alta eficiência	LQ	Limite de quantificação
CN	China	MA	Metilamina
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética	MER	2-Mercaptoetanol
CO	Monóxido de Carbono	MP	Material Particulado
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente	MS	Detector de espectrometria de massas
CO ₂	Dióxido de Carbono	NO ₂	Dióxido de nitrogênio
COV	Compostos Orgânicos Voláteis	NO ₃ ⁻	Nitrato
CO _x	Óxidos de carbono	NO _x	Óxidos de nitrogênio
DF	Detecção por fluorescência	O ₃	Ozônio
EA	Etilamina	OH ⁻	Hidroxila
EDGAR	<i>Emissions Database for Global Atmospheric Research</i>	OMS	Organização Mundial da Saúde
EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>	OPA	Oftaldialdeído
EUA	Estados Unidos	PA	Propilamina
GARP	Grupo de Analistas de Resíduos de Pesticidas	PF	Padrão Final
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico	PI	Padrão Intermediário
HC	Hidrocarbonetos	PR	Paraná
HCl	Ácido Clorídrico	R ₂	Coefficiente de determinação
Hi-vol	Amostrador de alto volume	RSD	Desvio padrão relativo
HNO ₃	Ácido Nítrico	SAUEL	Sistema de Arquivo da UEL
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	SIMEPAR	Sistema de Tecnologia e Monitoramento Ambiental do Paraná
HPLC	<i>High Pressure Liquid Chromatography</i>	SO ₂	Dióxido de enxofre
IAPAR	Instituto Agrônômico do Paraná	SOA	Aerossol Orgânico secundário
INCT	Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia	SO _x	Óxidos de enxofre
		TR	Turquia
		UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
		UV-VIS	Espectro ultravioleta-visível
		VPA	Vigilância Popular Ambiental
		WHO	<i>World Health Organization</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	MATERIAL PARTICULADO.....	14
1.2	QUEIMA DE COMBUSTÍVEIS.....	16
1.3	AMINAS NA ATMOSFERA.....	18
1.4	DETERMINAÇÃO DE AMINAS	21
1.5	LEGISLAÇÃO	23
2	OBJETIVOS	25
2.1	OBJETIVO GERAL	25
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3	METODOLOGIA	25
3.1	ÁREA DE ESTUDO.....	25
3.2	AMOSTRAGEM DE MATERIAL PARTICULADO FINO	27
3.3	PREPARO DOS FILTROS	28
3.3.1	Extração dos Filtros	29
3.4	DETERMINAÇÃO DE AMINAS	29
3.5	OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DERIVATIZAÇÃO	30
3.5.1	Solução Padrão	31
3.5.2	Solução Tampão.....	31
3.5.3	Solução de OPA	31
3.5.4	Soluções Derivatizantes	31
3.6	QUANTIFICAÇÃO DE AMINAS EM AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO FINO ..	33
3.6.1	Condições Cromatográficas.....	34
4	RESULTADOS	35
4.1	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	35
4.2	PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO	40
4.3	CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS.....	44
4.4	CONCENTRAÇÃO DE AMINAS NO MATERIAL PARTICULADO FINO	46
4.5	CORRELAÇÃO DE AMINAS E AS CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS.....	48
4.6	DETERMINAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO FINO.....	54
4.7	CORRELAÇÕES DE PEARSON.....	57
5	CONCLUSÃO	60
	REFERENCIAS	61
	ANEXOS	67
	ANEXO I – Tabela de diretrizes da OMS e CONAMA	67
	ANEXO II - Tabela de comparação de estudos	68

1 INTRODUÇÃO

Todo o equilíbrio que compõe a atmosfera depende de fenômenos químicos físicos e biológicos, porém, quando poluentes são inseridos, há alterações no equilíbrio, com potencial de serem danosas à saúde humana e meio ambiente. O equilíbrio natural da atmosfera é formado por compostos muito reativos, como o oxigênio, e compostos menos reativos atuando como reagentes ou catalisadores. A luz solar é um fator importante, uma vez que atua como fonte de energia para que as reações ocorram. Os ventos arrastam compostos por longos percursos, e as chuvas os depositam em regiões mais baixas da atmosfera ou no solo. Na cinética das reações, os compostos se transformam rapidamente ou lentamente, além do tempo de residência, fator essencial para determinar a atuação de um composto (FERREIRA; RIBEIRO; BARTHUS, 2013).

Com o avanço da tecnologia e industrialização, a atmosfera tornou-se impactada com muitas espécies de poluentes alterando seu equilíbrio natural. Os poluentes são procedentes de fontes naturais ou de origem antrópica, decorrentes de atividades nos diversos setores como industrial, veicular, produção de energia, agropecuário, entre outros. Embora esses poluentes sejam carregados a longas distâncias pelos ventos e correntes do ar, podem acumular-se em regiões urbanas, no qual há emissão em maior quantidade, acarretando a diminuição da qualidade de vida da população (BRITO et al., 2018; GUARIEIRO et al., 2011).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) estima que a poluição atmosférica leva a cerca de 7 milhões de mortes prematuras no mundo por ano (WHO, 2018). Os efeitos da poluição atmosférica sobre a saúde humana dependem da composição, concentração e tempo de exposição. A exposição a longo prazo pode levar a doenças crônicas, câncer de pulmão, doenças respiratórias, dentre outros. Embora os efeitos a saúde causadas pela poluição atinja toda a população, os grupos mais sensíveis como crianças e idosos são mais vulneráveis a hospitalização (KUTLAR JOSS et al., 2017). Segundo a OMS (2021a), devido as doenças que a poluição do ar causa, a mesma se torna tão preocupante para a saúde em nível global, quanto o tabagismo e alimentação não saudável.

Os poluentes presentes na atmosfera são milhares, compostos inorgânicos e orgânicos, os quais são encontrados em diversas fases, como gasosa, líquida e sólida. Podem ser encontrados em altas concentrações, ou até mesmo em quantidades traços, possuem características diversas e são passíveis de muitas transformações. Dessa forma, torna-se um desafio a determinação desses poluentes, assim como, todo o estudo acerca de seu comportamento e dos danos que podem causar, tanto do ponto de vista sanitário quanto ambiental.

1.1 MATERIAL PARTICULADO

Entre os diversos poluentes emitidos para a atmosfera, um importante alvo de estudos são os poluentes em fase de partículas sólidas, nominadas material particulado (MP), devido apresentar impactos ao meio ambiente e principalmente a saúde humana. O material particulado (MP) é classificado em relação ao seu tamanho, dividido em fração fina e grossa. O material particulado fino inclui as partículas de diâmetro aerodinâmico igual ou menor a 2,5 micrômetros (\leq MP_{2,5}) e a fração grossa que correspondente a partículas diâmetro aerodinâmico igual ou inferior a 10 micrômetros (\leq MP₁₀). O MP_{2,5} podem atingir regiões inferiores da fração torácica ao ser inalado, causando efeitos na saúde humana, conforme o grau de exposição e toxicidade (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011). A Figura 1 ilustra o tamanho do MP_{2,5} e MP₁₀ comparado a objetos de tamanho conhecido, como os fios de cabelo humano ou grãos de areia.

As principais fontes antrópicas de MP são a exaustão dos veículos, processos industriais, queima de biomassa, agricultura, construções, dentre outros. O Banco de Dados de Emissões para Pesquisa Atmosférica Global (EDGAR) reúne informações em toneladas sobre a quantidade de MP_{2,5}, MP₁₀ e outros poluentes, emitidas por fontes antrópicas para cada país. No Brasil, a emissão de MP_{2,5} e MP₁₀ em 2015 mais do que dobrou em relação a 1970, sendo os setores de agricultura, transporte, queima e tratamento de resíduos e energia que aumentaram as emissões, apenas o setor de construção diminuiu ao longo do tempo. Em contrapartida ao Brasil, parte dos países mais desenvolvidos apresentam baixa significativa nas emissões de MP, no entanto, o saldo total a nível mundial continua aumentando, devido a alguns países emitirem em proporções superiores aos demais (EDGAR, 2022).

Figura 1 – Comparação dos tamanhos de material particulado fino com 2,5 μm (MP_{2,5}) e material particulado grosso com 10 μm (MP₁₀).



Fonte: Adaptado de (EPA, 2022).

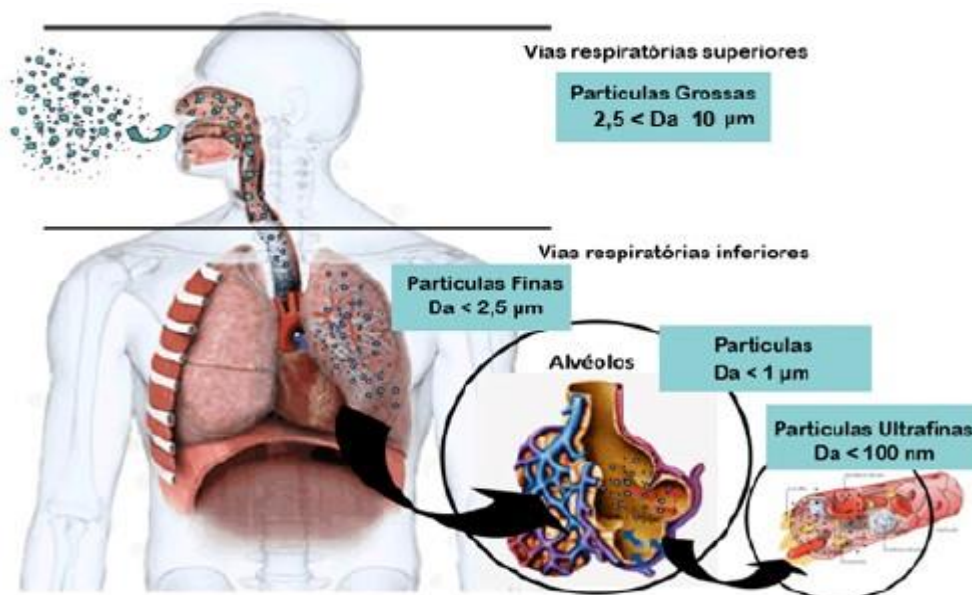
Além do MP ser emitido por fontes primárias, também pode ser formado a partir de reações químicas na atmosfera, como as reações de conversão gás-partículas a partir de gases como óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxidos de enxofre (SO_2) e compostos orgânicos voláteis (COV) essas reações podem envolver uma série de etapas como a nucleação, pirólise, agregação, crescimento, coagulação e oxidação (PINTO et al., 2014; BRITO; ARAÚJO; SILVA, 2018).

O tamanho das partículas está diretamente relacionado ao tempo de permanência e transporte na atmosfera. Uma vez que partículas maiores tendem a depositarem pela gravidade, no fenômeno de deposição seca, permanecendo pouco tempo na atmosfera. Partículas podem ter seu tempo de permanência diminuído pelo processo de coagulação, em que é favorecido em partículas menores devido a sua maior cinética, conseqüentemente, aumentando o choque e levando a coagulação. A deposição úmida por sua vez, é responsável por retirar partículas por meio de gotículas de chuva, que ao caírem, acabam por capturar e retirar as partículas da atmosfera (BRITO; ARAÚJO; MARINHO, 2018).

O tamanho das partículas está relacionado com a saúde humana, uma vez que podem ser depositadas em regiões diferentes do sistema respiratório; o MP₁₀ é considerado a fração inalável, no qual fica retido nas vias superiores e o MP_{2,5} ou menores podem atingir regiões inferiores, como a fração torácica além da laringe,

causando danos nas trocas gasosas (ver Figura 2). Estudos associaram a longa exposição às partículas ao aumento da mortalidade por doenças respiratórias, cardiopulmonares, cardiovasculares e câncer, além de estar também correlacionado ao aumento de casos de asma crônica, mortes prematuras e internações hospitalares em idosos e crianças (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011; EPA, 2022).

Figura 2 – Alcance e deposição de material particulado (MP) no corpo humano.



Fonte: Adaptado de GUARIEIRO L. L. N.; GUARIEIRO A. L. N. (2013).

1.2 QUEIMA DE COMBUSTÍVEIS

Uma grande fonte de MP nos ambientes urbanos é a exaustão de veículos, no qual, a queima incompleta do combustível (quando o combustível não encontra ar suficiente para a queima) além de emitir MP fino e ultrafino, também libera poluentes gasosos. Os veículos ainda são responsáveis pela emissão de partículas grossas, que podem provir de processos de ressuspensão de solos e desgaste mecânico. Os poluentes mais comuns da exaustão dos veículos, além do MP, são NO_x , óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de carbono (CO_x), hidrocarbonetos (HC), aldeídos, álcoois e ácidos orgânicos (BRITO et al., 2018; GUARIEIRO et al., 2011).

Algumas melhorias para diminuir a emissão de poluentes pelos veículos já são utilizadas em larga escala, como a obrigatoriedade do uso de catalisadores, que converte poluentes nocivos em outras substâncias menos prejudiciais, antes de serem

lançadas na atmosfera. Há também o banimento de chumbo na gasolina, no Brasil em 1985, utilizado como aditivo, mas por possuir alta toxicidade é associado a danos de saúde a população. Apesar dos avanços, ainda há uma preocupação mundial acerca dos poluentes que ainda estão contaminando a atmosfera (GUARIEIRO L. L. N.; GUARIEIRO A. L.N. 2013).

Os combustíveis fósseis como a gasolina e o óleo diesel (hidrocarbonetos de 6 a 18 átomos de carbono) oriundos do petróleo, são combustíveis finitos, que apresentam riscos de contaminação de solos e oceanos por derramamento. A combustão desses combustíveis libera altas quantidades de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), NO_x, SO₂, e HC (FERREIRA; RIBEIRO; BARTHUS, 2013). Dessa forma, vem sendo estimulada a utilização de biocombustíveis como o biodiesel (alquil éster derivado de transesterificação de matéria graxa e vegetal) e o etanol (álcool etílico, no Brasil, derivado da cana-de-açúcar) sendo esses, uma alternativa com uma série de benefícios sociais, econômicos, estratégicos, e principalmente ambientais, devido a diminuição da emissão de poluentes (ANDRADE et al., 2017; DA SILVA et al., 2019).

O incentivo ao uso de etanol no Brasil iniciou em 1975. O Brasil, diferente de outros países, utiliza uma mistura chamada “gasohol” na qual possui uma larga proporção de etanol na gasolina (20-25%). O etanol também é utilizado puro no Brasil, por veículos “flex” na quais possuem motores capazes de utilizar gasolina ou etanol. O etanol, é capaz de realizar uma queima mais completa no motor do veículo devido aos átomos de oxigênio que proporcionam melhor queima do combustível, logo, apresentando menor emissão de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA), CO, NO_x e MP no combustível puro e na mistura “gasohol”. Embora o etanol seja menos poluidor em geral, com o aumento do uso de etanol foi possível observar o aumento de 3 a 61,7% nas emissões de compostos carbonílicos (ANDRADE et al., 2017; ANDRADE et al., 2015; PINTO et al., 2014).

Quanto ao óleo diesel, o Brasil começou a adicionar biodiesel ao óleo diesel em 2008, instituindo a obrigatoriedade da mistura B2 contendo 2% de biodiesel e 98% de óleo diesel (DA SILVA et al., 2019). Entre 2008 e 2021 as adições de biodiesel alcançaram a mistura B13, e deve chegar a B15 em 2023, segundo a Resolução 16, de outubro de 2018 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE)

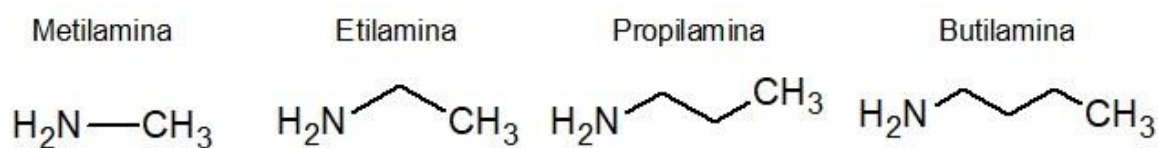
(MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2021). Muito utilizado em ônibus e caminhões, o óleo diesel é usado devido a sua alta potência e eficiência, além de economia de combustível, porém emite cinco vezes mais NO_x que os veículos a gasolina. O aumento do uso do biodiesel em relação ao óleo diesel puro diminui as emissões de enxofre e HPA, e embora mantenha os níveis de CO e CO₂, aumenta o teor de aldeídos e NO_x (OLIVEIRA et al., 2017; PINHEIRO et al., 2019).

O Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT) de Energia e Ambiente (INCT E&A) é um instituto voltado ao desenvolvimento da ciência em todo o território nacional, que tem como objetivo estudar a composição de misturas de combustíveis fósseis e biocombustíveis, assim como seu processo de combustão em motores. Dessa forma, estudando o impacto dos gases e material particulado emitidos por eles na atmosfera (INCT E&A, 2023; VIEIRA et al., 2016). Um dos projetos de incentivo a ciência do INCT E&A promoveu a amostragem de MP_{2,5} no ar urbano das cidades de Salvador, São Paulo, Rio de Janeiro, Belo Horizonte e Londrina utilizando um amostrador de alto volume (Hi-vol). Além de medir a massa diária de MP_{2,5} presente no ar urbano das cidades, o projeto tem como objetivo, analisar sua composição, quantificando poluentes agressivos à saúde humana e ao ambiente, no quais são eles: BC, HPA, carbono elementar, carbono orgânico, aminas, íons, agrotóxicos, entre outros. A análise dos componentes está sendo realizada por diversos grupos de pesquisas envolvidos. Desse modo, o projeto tem como foco fornecer uma série de informações a respeito da qualidade do ar no Brasil, de forma a servir de referência para tomadas de medidas em áreas como energia, saúde e meio ambiente.

1.3 AMINAS NA ATMOSFERA

As aminas alifáticas são bases orgânicas e podem ser encontradas na atmosfera em maior abundância aquelas que possuem de 1 a 6 átomos de carbono, como a metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, dimetilamina, trimetilamina, dietilamina e trietilamina (GE et al., 2011a). As estruturas das aminas primárias podem ser observadas na Figura 3.

Figura 3 – Estrutura de aminas primárias abundantes na atmosfera.



Fonte: A autora

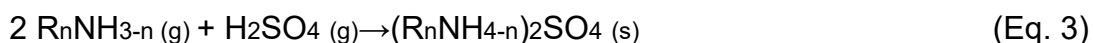
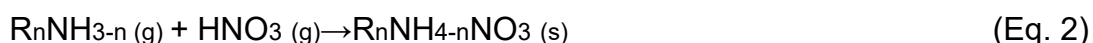
As aminas atmosféricas possuem diversas fontes de emissão, sendo fontes naturais como oceanos, vegetações e incêndios florestais ou podem ser emitidas por fontes antrópicas, como a criação de suínos, bovinos e pescado, indústrias, queima de biomassa, tratamento de esgoto, fumaça de cigarro, cozimento de comidas, bactérias e exaustão veicular. Aminas de baixo e alto peso molecular são utilizadas como aditivos na fabricação de combustíveis, portanto, ao ocorrer a queima, acabam por emitir aminas na forma gasosa e particulada. As emissões de aminas veiculares são uma preocupação ambiental, uma vez que com a emissão simultânea de NO_x pela queima de combustível, podem formar nitrosaminas, as quais são agentes cancerígenos (GE et al., 2011a; WESTERHOLM et al., 1993).

A emissão de aminas primárias em material particulado, por fonte veicular tem sido estudado em locais abertos (BAEK et al., 2022; CHENG et al., 2020; HUANG et al., 2022; YANG et al., 2004), locais semifechados com emissão direta da queima de diesel/biodiesel (BRUGIN; SOLCI, 2016) e no escapamento de veículos movidos a gasolina, óleo diesel e gás natural (YANG et al., 2022). Dessa forma, apresentando evidências de que a concentração da fonte veicular é suficiente para aumentar a nucleação atmosférica, responsável por transformar aminas gasosas em partículas.

As aminas são capazes de realizar reações gasosas na atmosfera com oxidantes como hidroxila (OH^\cdot), nitrato (NO_3^\cdot) e ozônio (O_3), para formar aerossol orgânico secundário (SOA). As aminas de baixa massa molecular possuem baixa pressão de vapor após a dissolução no aerossol aquoso, levando a maior contribuição da fonte de bases na atmosfera. Dessa forma, mesmo na presença de amônia as aminas são bases significativas (GE; WEXLER; CLEGG, 2011; QIU; ZHANG, 2013).

Aminas podem auxiliar na formação e crescimento de novas partículas na atmosfera. A alta basicidade das aminas faz com que realizem reações ácido-base,

logo, possuem a capacidade de neutralizar ácidos atmosféricos, como ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO₃) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) por meio de reações ácido-base, resultando na partição gás-partícula para formar sais (ver Eq. 1-3) (QIU; ZHANG, 2013). A reação ácido-base responsável por produzir amina no MP ocorre preferencialmente no inverno e tem influência conforme a umidade relativa, devido às baixas temperaturas nas quais favorecem a conversão de gás para partículas (CHOI et al., 2020; GE et al., 2011a; HUANG et al., 2012).



Hildebrandt et al. (2011) determinaram aminas (dimetilamina, trietilamina e outras) no mediterrâneo, as quais não apresentaram correlações com as fontes de emissões, porém apresentaram altas concentrações em dias de baixa radiação solar e alta umidade relativa, mostrando a maior ou menor ocorrência das aminas em função da atividade fotoquímica e umidade relativa da atmosfera. Em dias com baixa umidade relativa, poucas nuvens e alta atividade fotoquímica, as aminas não foram determinadas, devido à baixa concentração. Picos de concentração são encontrados em dias com alta nebulosidade e no período noturno, uma vez que no período noturno não há oxidação fotoquímica. Além disso, a presença de nuvens pode diminuir os processos foto oxidativos, consequentemente podendo aumentar a concentração de aminas.

As relações entre o surgimento de nuvens e a partição gás-partículas de aminas (trietilamina) são relatadas por Rehbein et al., (2011) com estudos de laboratório e de campo em locais urbanos e com emissões agrícolas de aminas gasosas. No inverno, a alta umidade relativa e névoas superiores em menor altitude na atmosfera favoreceram o surgimento de nuvens, e, portanto, favoreceu a partição de aminas da fase gasosa para fase particulada, resultando em maiores concentrações. No inverno, em dias claros, sem nuvens baixa concentração de aminas foram encontradas.

As aminas alifáticas como metilamina, dimetilamina e etilamina possuem um cheiro desagradável e são reativas e tóxicas. A exposição pode ocorrer por ingestão,

absorção da pele ou inalação e levar a efeitos de saúde como irritação nos olhos, nariz, pele e garganta, além de narcose e danos sérios ao fígado, rins e pulmão (GE et al., 2011a; LEE; WEXLER, 2013).

As novas fontes de energia são importantes para suprir a demanda mundial, porém são necessárias tecnologias capazes de acompanhar todo o seu ciclo, incluindo a emissão de poluentes associados aos mesmos. As informações acerca das espécies e concentrações de aminas na atmosfera são escassas. Os relatos de estudos na literatura são em maior parte dos últimos vinte anos, demonstrando ser uma preocupação atual. A falta de relatos sobre a presença de aminas na atmosfera torna complexa a aferição de suas fontes de emissão e dos danos que possam causar na saúde humana e no ambiente. Sendo assim, este trabalho tem grande importância para o entendimento da dinâmica das aminas na atmosfera, sendo nas formas gasosa ou particulada, na dependência de variáveis atmosféricas e na influência da sazonalidade. Ainda não há relatos de medidas de aminas em ambiente aberto, na atmosfera brasileira.

1.4 DETERMINAÇÃO DE AMINAS

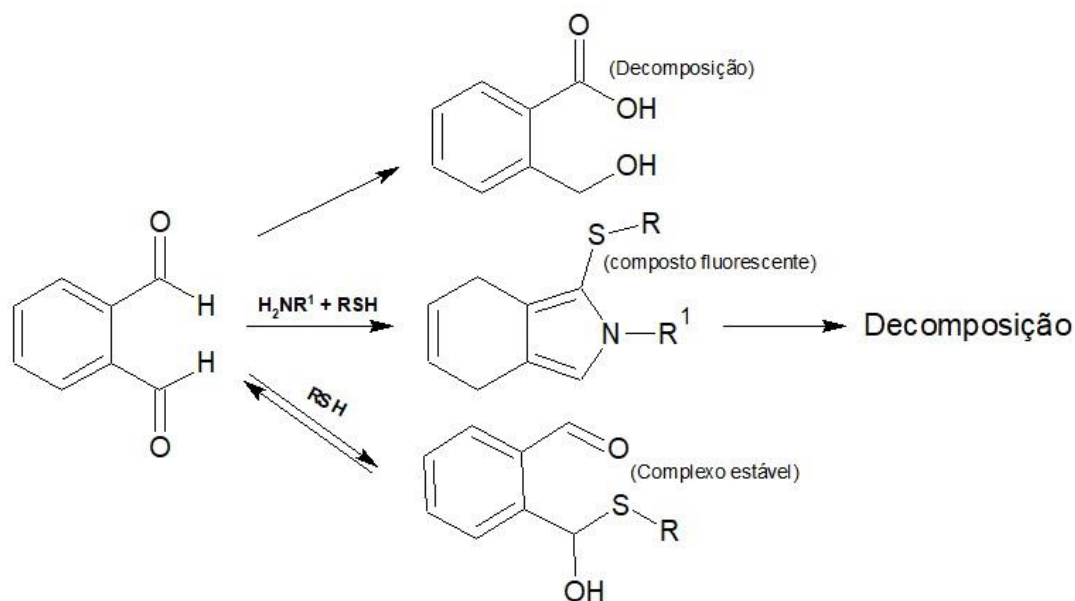
A determinação de aminas pode ser realizada por meio de técnicas de separação e detecção, como a cromatografia de gases (CG) com detectores específicos como analisador de massa, de ionização na chama, detecção seletiva de nitrogênio e a cromatografia líquida de alto desempenho (CLAE) com detectores eletroquímicos, por fluorescência, espectrométricos no UV-Vis e analisadores de massas (GE et al., 2011a).

Para a análise por CLAE, e posterior detecção por fluorescência é necessário realizar a derivatização das aminas, na qual pode ocorrer antes da amostra passar pela coluna ou depois. A derivatização das aminas melhora o desempenho e sensibilidade, uma vez que não apresentam característica estrutural que possa ser detectada diretamente, principalmente para análise de traços (BRUGIN; SOLCI, 2016).

A derivatização de aminas alifáticas, para posterior análise por CLAE com detectores espectrofluorimétricos e UV-VIS pode ser realizada com o reagente oftaldialdeído (OPA) na presença de 2-mercaptoetanol (MER). Porém, é uma reação

complexa e pode ocorrer por três rotas diferentes que podem ser observadas na Figura 4: a hidrólise de OPA, a estabilização e formação de um complexo de OPA-MER e a reação de OPA com MER e aminas, produzindo compostos fluorescentes, que espontaneamente, se decompõem. (DORRESTEIJN et al., 1996; HANCZKÓ; MOLNÁR-PERL, 2003).

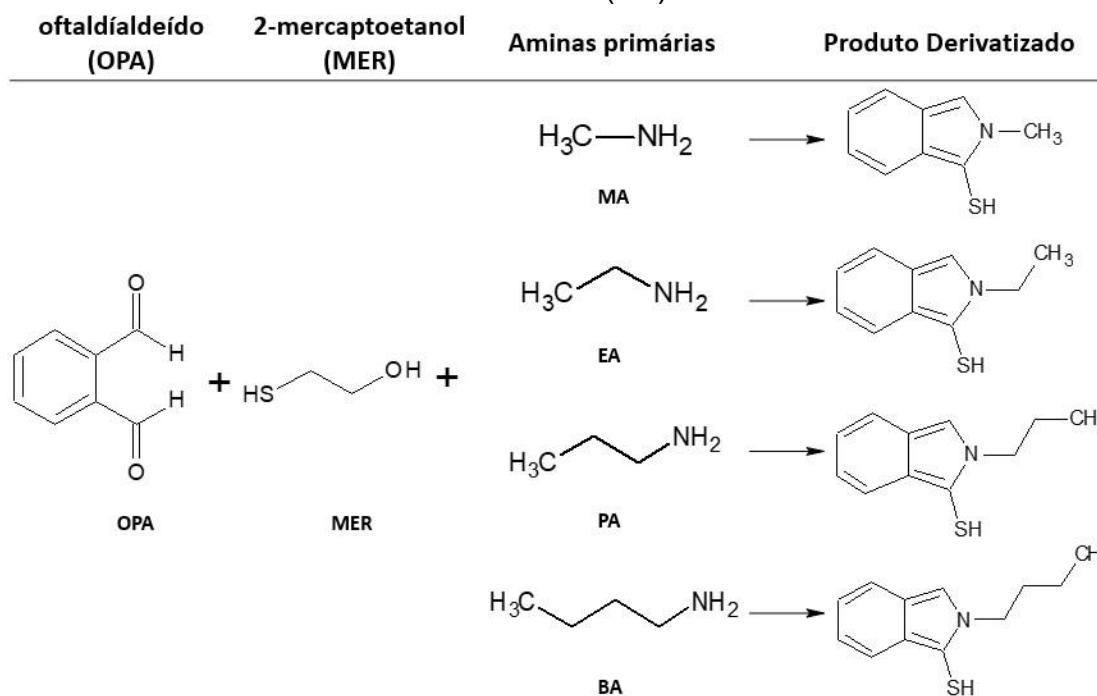
Figura 4 – Mecanismo de reação da derivatização com Oftaldialdeído (OPA) e 2-mercaptoetanol (MER).



Fonte: Adaptado de DORRESTEIJN et al. (1996).

Para a derivatização com OPA e MER, há 3 fatores essenciais para que a reação ocorra com melhor desempenho: o pH da reação, uma vez que para cada rota da reação há um pH ideal, portanto, é necessário atingir o pH que favorece a produção de derivados fluorescentes; a concentração de MER, na qual, uma vez em equilíbrio, adicionar MER pode resultar na redução de OPA e menor formação do derivado fluorescente; e o tempo de reação, importante para concluir a reação de OPA e aminas (ver Figura 4) (DORRESTEIJN et al., 1996). Na Figura 5 é possível observar o produto formado pelas aminas primárias após a derivatização com OPA e MER.

Figura 5 – Reação e produtos de derivatização com Oftaldialdeído (OPA) e 2-mercaptoetanol (MER) para metilamina (MA), etilamina (EA), propilamina (PA) e butilamina (BA).



Fonte: A autora

1.5 LEGISLAÇÃO

Devido aos danos ao ambiente e à saúde humana, é realizado o monitoramento de uma série de poluentes, a fim de mensurar a qualidade do ar em grande parte do mundo. A OMS (2005) é uma diretriz que recomenda padrões para poluentes atmosféricos, com bases científicas, para servirem de referência para criação de legislações no mundo todo. A diretriz contém metas provisórias para serem atingidas conforme o tempo, até a adoção de um padrão final, o qual, é o limite de concentração de poluentes para não causar danos à saúde humana a longo prazo. Os poluentes que receberam recomendações diárias e anuais de concentração pela OMS são: CO, SO₂, NO₂, O₃, MP_{2,5} e MP₁₀.

Kutlar Joss et al. (2017) estudaram a adoção global da recomendação de 2005 da OMS para padrões de qualidade do ar. Em 170 países dos 194 analisados, foram encontradas informações sobre a adoção das recomendações da OMS, porém, foi definido que 53 países não adotavam recomendações para qualquer poluente. Devido

a regulamentação em parte do mundo, a qualidade do ar melhorou gradualmente, principalmente em países de alta renda. Entretanto, em muitas localizações, as concentrações ainda são superiores aos níveis da recomendação (WHO, 2021a).

Desde 2005, houve avanços na ciência em estudos sobre a medição da concentração de poluentes e suas implicações na saúde humana em diversas partes do mundo. Novos estudos evidenciam que a poluição afeta a saúde humana em concentrações mais baixas do que as recomendadas em 2005. Portanto, em 2021, a OMS estabeleceu novas recomendações, inferiores às aquelas estabelecidas em 2005 para a maioria dos poluentes.

No Brasil, os limites recomendados pela OMS de 2005 só foram regulamentados em 2018, pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) com a Resolução CONAMA nº 491 de 19 de novembro de 2018. A resolução estabelece padrões intermediários (PI - 1, PI - 2, PI - 3) para serem adotados conforme o tempo e um padrão final (PF) (CONAMA 491, 2018). No Estado do Paraná, o Instituto Água e Terra (IAT) monitora a qualidade do ar conforme o estabelecido pela resolução CONAMA 491/2018, com estações de monitoramento em 9 cidades: Curitiba, Araucária, Colombo, Londrina, Maringá, Ponta Grossa, Cascavel, Paranaguá e Foz do Iguaçu (INSTITUTO ÁGUA E TERRA, 2023).

No anexo I podem ser comparados os limites para os poluentes recomendados pela OMS (2005), OMS (2021a) e CONAMA nº491 (2018).

A OMS reconhece que outros poluentes acarretam riscos para a saúde humana, como é o caso de partículas ultrafinas, partículas de poeira e areia, *Black Carbon (BC)* (WHO, 2021a) e HPA (WHO, 2021b). Estes Poluentes ainda não possuem padrões como os demais, por falta de informações acerca da concentração que não cause danos à saúde. Neste contexto, a OMS faz recomendações e reforça a necessidade de realizar monitoramento e pesquisas sobre esses e demais poluentes que são emitidos e ainda não possuem padrões, contribuindo dessa forma, com informações cruciais para decisões em melhoria da qualidade do ar e da regulamentação da poluição atmosférica.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este estudo teve como objetivo geral a determinação sazonal de aminas no material particulado fino atmosférico na cidade de Londrina – PR, empregando cromatografia a líquido com detecção por fluorescência.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar as técnicas de derivatização, separação e quantificação de aminas com CLAE/DF.
- Determinar a concentração de aminas no MP fino amostrado em Londrina.
- Avaliar o perfil de concentração das aminas no MP fino em diferentes épocas do ano (2017 e 2018).
- Avaliar a contribuição de diferentes fontes de emissão de aminas no ar atmosférico no período amostrado.
- Avaliar a relação entre MP fino e aminas.

3 METODOLOGIA

3.1 ÁREA DE ESTUDO

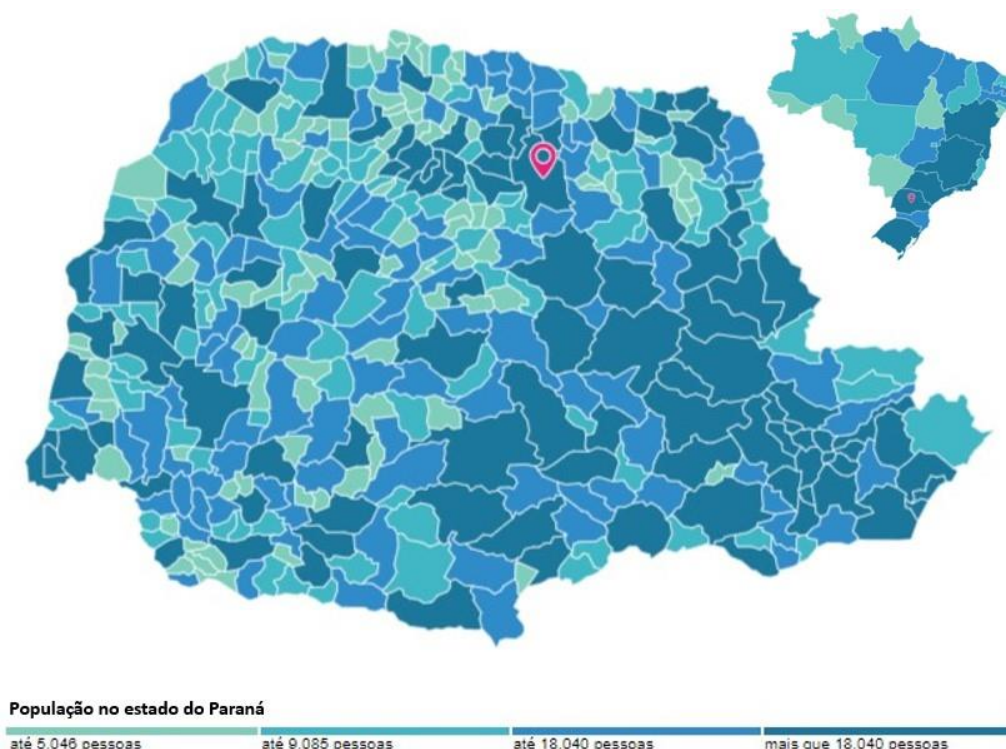
As amostragens foram realizadas na cidade de Londrina, na região norte do estado do Paraná, sul do Brasil, situada entre 23°08'47" e 23°55'46" latitude sul e 50°52'23" e 51°19'11" a latitude oeste (Figura 6). Segundo o último censo do IBGE 2010, Londrina possui a população de 506.701 habitantes na área de 1.652,569 km², sendo em torno de 1% da área total do estado do Paraná. Londrina é considerada uma cidade de médio porte e a segunda maior cidade do estado, possuindo densidade

demográfica de 306,52 hab km⁻². Para o ano de 2021 foi estimada a população da cidade de 580.870 habitantes (IBGE, 2022).

A cidade de Londrina tinha 426.497 veículos registrados até setembro de 2022, sendo 4,3% abastecidos a álcool, 7,2% a diesel, 43,3% a gasolina, 41,1% a gasolina ou álcool (veículos “flex”) e 4,1% a outros combustíveis. A cidade apresenta uma tendência ao longo dos anos de diminuição de veículos a gasolina e aumento de veículos “flex” (MINISTÉRIO DA INFRAESTRUTURA, 2022).

O clima da cidade de Londrina é o subtropical úmido (Cfa) segundo a classificação Köppen. Dessa forma, possui verões quentes com tendência de chuvas e geadas no inverno com pouca frequência; apresenta dois períodos, sendo um seco e frio, com temperaturas podendo estar abaixo de 18°C nos meses mais frios (março a agosto) e o outro úmido e quente, com meses mais quentes mantendo temperaturas superiores a 22°C (setembro a fevereiro) (IAPAR., 2019).

Figura 6 – Localização e população da cidade de Londrina, no estado do Paraná, censo IBGE 2010.



Fonte: Adaptado de IBGE (2022).

As amostragens ocorreram nas dependências do Sistema de Arquivo da UEL (SAUEL) (23°20'10"S 51°11'06.1"W) localizado na rodovia Celso Garcia Cid, PR-445 km 378 (Figura 7). O amostrador foi instalado no pátio do edifício, às margens da

rodovia Celso Garcia Cid, com fonte de MP provenientes principalmente de tráfego de veículos leves e pesados movidos a diferentes combustíveis e suas misturas, principalmente o álcool, gasolina e diesel. Sendo um local urbano e aberto, o MP coletado pode ter outras fontes, como o setor industrial e queima de biomassa urbana e rural.

Figura 7 – Local de Amostragem SAUEL- Londrina, Paraná-BR.



Fonte: Google Earth (2022).

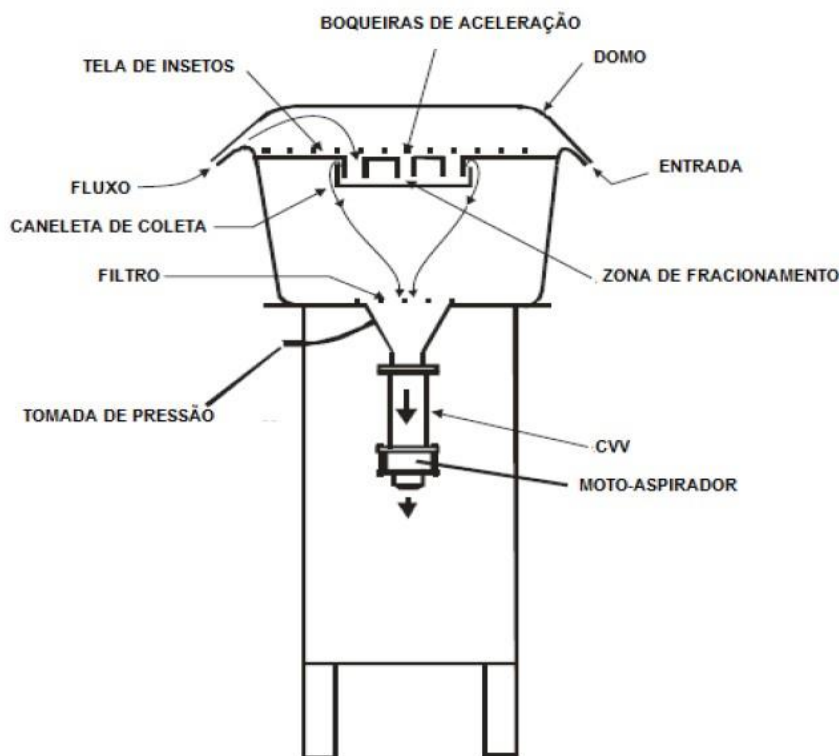
3.2 AMOSTRAGEM DE MATERIAL PARTICULADO FINO

As amostragens de MP_{2,5} foram realizadas utilizando o amostrador Hi-vol (Figura 8) disponibilizado pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). O Hi-vol é um amostrador registrado pela Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT, NBR9547/1997 para coletar o material particulado atmosférico. O amostrador Hi-vol possui um motor na qual aspira uma quantidade de ar com vazão específica, permitindo o depósito do MP sobre um filtro de vidro ou quartzo por determinado período. A geometria do equipamento permite a coleta de partículas com diâmetro de 10 ou 2,5 μm (ENERGÉTICA, 2017).

A amostragem de MP_{2,5} ocorreu no período de maio de 2017 a julho de 2018, com uma pausa nos meses de agosto e setembro de 2017 devido a problemas no

equipamento. A vazão operada pelo equipamento foi de $67,8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Para amostragem do $\text{MP}_{2,5}$ foram utilizados filtros de fibra de quartzo (Whatman-QMA, 203 x 254mm) para coleta por 24 horas a cada três dias.

Figura 8 – Amostrador de alto volume (Hi-vol) para material particulado fino ($\text{MP}_{2,5}$).



Fonte: Energética (2017).

3.3 PREPARO DOS FILTROS

Para a eliminação de possíveis contaminantes orgânicos os filtros de quartzo foram submetidos a temperatura de 450°C por três horas (Shah et al.2012) em mufla (Vulcan™ A-550). Os filtros foram inicialmente acondicionados em ambiente controlado com umidade relativa de $30 \pm 2\%$ e temperatura de $24 \pm 3^\circ\text{C}$, permanecendo em dessecador por 24 horas para retirada da umidade. Após a pesagem em balança analítica (Mettler Toledo, Modelo) os filtros foram embalados em papel alumínio e armazenados até o uso em dessecador. Após a amostragem, os filtros foram submetidos novamente a dessecador para remoção da umidade, afim de ser pesado novamente. Posteriormente, foram armazenados em papel alumínio e em

sacos plásticos vedados em temperatura de -20 °C até o momento da análise. Para calcular a concentração do MP_{2,5} foi utilizada a diferença de massa.

Os brancos de campo, totalizando 10% do total de amostras foram obtidos transportando os filtros, vedados com papel alumínio, após a primeira pesagem ao campo de amostragem, e posteriormente, retornando ao acondicionamento e pesagem.

3.3.1. Extração dos Filtros

Para a extração dos filtros, foi separado 5 x 1,5 cm do filtro de quartzo, sendo recortado em pedaços menores utilizando uma tesoura, para aumento da área de contato na extração. Em um tubo de ensaio contendo a amostra foram adicionados 2,0 mL de água ultrapura e levado ao banho ultrassônico por 30 minutos (BRUGIN; SOLCI, 2016). Posteriormente, com o auxílio de uma seringa de vidro, o extrato foi filtrado utilizando um filtro Millipore PVDF, com 25 mm de diâmetro e porosidade de 0,22 µm para retenção do material particulado. A amostra extraída foi submetida ao processo de derivatização para posterior determinação.

3.4 DETERMINAÇÃO DE AMINAS

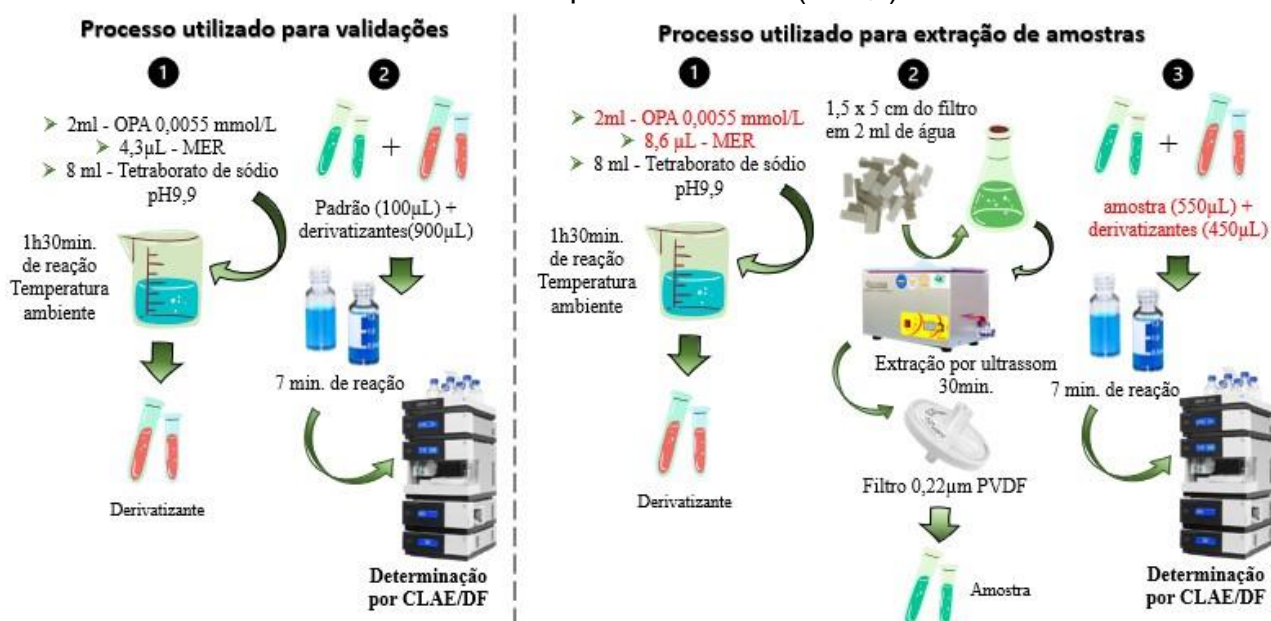
Foi utilizada água ultrapura para o preparo das soluções. Os padrões utilizados foram metilamina (40%), etilamina (66-72%), propilamina (99%) e butilamina (99,5%) da Sigma-Aldrich. Para derivatização foi utilizado oftaldialdeído ($\geq 97\%$ grau HPLC, Sigma-Aldrich), 2-mercaptoetanol puro (Inlab) e tetraborato de sódio hidratado 99,5 (Merck). A fase móvel foi composta por acetato de sódio trihidratado (99,0% Vertec), tetrahidroxifurano (99,0% Synth) em metanol grau HPLC (J. T. Baker). Outros reagentes utilizados foram hidróxido de sódio (97,0% F. Maia), ácido acético (AnalytiCals, 99,8%) e ácido clorídrico (37%, Reatec). Todas as vidrarias foram descontaminadas em ácido clorídrico 10% por 24 horas antes do uso.

Para a análise por CLAE com detecção de fluorescência foi necessário realizar a derivatização das aminas, antes da separação cromatográfica.

Transformando as aminas em compostos fluorescentes capazes de serem detectados. Na Figura 9 é possível observar um fluxograma do processo de análise, derivatização e extração das amostras e testes de validação.

Todos os testes de validação foram realizados utilizando os passos do primeiro quadro da Figura 9 com padrões no lugar da “amostra”. Para melhorar a sensibilidade do método na extração, a injeção de amostra extraída e derivatizante foi realizada utilizando a proporção de 550 μL de amostra e 450 μL de derivatizante (mudanças em vermelho na Figura 9). Portanto, a concentração de OPA e MER foram ajustadas a fim de se manter a mesma concentração dos testes de validação em 450 μL de solução derivatizante. Para o cálculo da concentração de aminas em ng m^{-3} foi levado em consideração a alteração de 100 μL para 450 μL , portanto, as amostras foram analisadas tal como os testes de validação.

Figura 9 - Fluxograma de processo de validação e de extração de aminas dos filtros de material particulado fino (MP_{2,5}).



Fonte: Elaborado pela autora; elementos de mídia CANVAS (2022).

3.5 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE DERIVATIZAÇÃO

A derivatização de aminas primárias com OPA e MER é uma reação que apresenta diferentes intensidades do sinal analítico em relação da concentração de MER, tempo de reação e pH (HANCZKÓ; MOLNÁR-PERL, 2003). Dessa forma, para

otimizar o método de determinação de aminas para aplicação em amostras atmosféricas foi realizado um planejamento experimental 2^2 para verificar qual concentração dos reagentes resulta no maior sinal analítico, a fim de obter maior sensibilidade considerando as baixas concentrações das aminas nas amostras atmosféricas.

3.5.1 Soluções Padrão

A solução padrão de aminas foi preparada diluindo metilamina, etilamina, propilamina e butilamina em água, na ordem de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e posteriormente a solução foi diluída conforme necessário.

3.5.2 Solução Tampão

A solução tampão utilizada foi de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de tetraborato de sódio pH 9,9 (armazenada em temperatura ambiente por 4 dias).

3.5.3 Solução de OPA

As soluções de OPA foram preparadas em metanol pelo menos um dia antes de serem utilizadas e mantidas sobre refrigeração ($\sim 4 \text{ }^\circ\text{C}$) e no escuro até o momento do uso.

3.5.4 Soluções Derivatizantes

Para estudar os efeitos de diferentes concentrações de OPA e MER na reação foi realizado o planejamento experimental variando as concentrações de OPA (1 a 10 mmol L^{-1}) e de MER ($0,005$ a $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$) conforme Tabela 1. As concentrações foram estabelecidas com base em um ponto central (ensaio 1), de concentração $6,7 \text{ mmol L}^{-1}$ para OPA e $0,018 \text{ mmol L}^{-1}$ para MER relatados no trabalho de Hanczkó e Molnár-

Perl (2003). Desse modo, variando as concentrações, podem ser avaliadas 4 situações; ensaio 2 com OPA e MER em maiores concentrações (fator +1;+1); ensaio 3 com concentração superior de OPA e inferior de MER (fator +1;-1); ensaio 4 com concentração inferior de OPA, porém superior de MER (fator -1;+1); e por fim, ensaio 5 com ambas as concentrações de OPA e MER inferiores (fator -1;-1).

Todos os ensaios foram aplicados em triplicatas para metilamina, etilamina, propilamina e butilamina na concentração de 1 mmol L⁻¹. Os resultados dos fatores superiores e inferiores foram obtidos em rendimento, com relação ao ponto central.

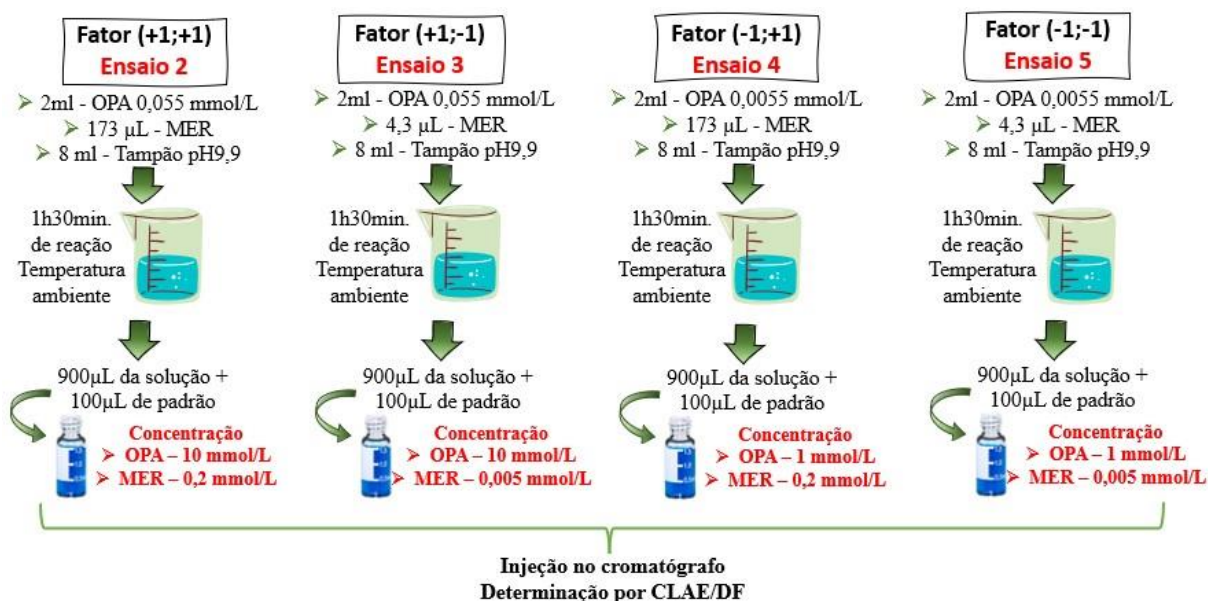
Tabela 1 – Planejamento experimental variando concentrações das soluções derivatizantes.

Solução Derivatizante	Fator	OPA (mmol L⁻¹)	MER (mmol L⁻¹)
1	Hanczkó;Molnár-Perl (2003)	6,7	0,018
2	Fator (+1;+1)	10	0,2
3	Fator (+1;-1)	10	0,005
4	Fator (-1;+1)	1	0,2
5	Fator (-1;-1)	1	0,005

Fonte: A autora.

Na figura 10 é possível observar um fluxograma para compreensão da preparação dos ensaios do planejamento experimental. Diferentes concentrações de OPA e quantidade de MER foram utilizadas para preparação da solução derivatizante, a fim de se obter diferentes concentrações no momento de injeção. As soluções derivatizantes foram obtidas na seguinte ordem: 2 mL da solução de OPA “x” mmol L⁻¹, “y” µL de MER puro e completou-se para 8 mL com solução tampão. As soluções reagiram por 90 minutos a temperatura ambiente e sem agitação, para posterior uso. Para injeção no cromatógrafo foi utilizado 100 µL da solução padrão de aminas em concentração 1 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ e completou-se com solução derivatizante para 1000 µL. A solução foi injetada com 7 minutos para que a reação não degradasse.

Figura 10 – Fluxograma de planejamento experimental variando as concentrações de Oftaldialdeído (OPA) e 2-Mercaptoetanol (MER).



Fonte: Elaborado pela autora; elementos de mídia CANVAS (2022).

3.6 QUANTIFICAÇÃO DE AMINAS EM AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO FINO

A concentração de aminas foi determinada por meio de curva analítica com 7 pontos nas concentrações de 0,05, 0,4, 0,75, 1,1, 1,45, 1,8, 2,15 $\mu\text{mol L}^{-1}$, realizados em triplicata. Os parâmetros de validação utilizados foram a curva analítica, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), linearidade (R^2), precisão (RSD %, desvio padrão relativo) e exatidão por meio do teste de recuperação em 3 níveis diferentes de concentração. Todos os cálculos e gráficos foram realizados pelo software Origin Pro 2022.

Os valores de LD foram estabelecidos por meio do método visual, no qual se consiste em baixar a concentração do padrão de aminas, até atingir o menor sinal analítico em que pode ser diferenciado entre sinal (pico cromatográfico) e branco pela visualização. Os LQ foram calculados como 3,3 vezes o valor dos LD.

3.6.1 Condições Cromatográficas

O cromatógrafo a líquido utilizado foi o Dionex Ultimate 3000 com detectores de fluorescência para a quantificação e arranjo de fotodiodos para confirmação dos analitos. Os comprimentos de emissão e excitação foram de 337 e 454 nm, respectivamente. Uma pré coluna MetaGuard MetaSil ODS (46 mm) coluna analítica Metasil ODS (4.6 x 250 mm), 5 µm foram utilizadas com temperatura de 25°C. Foram injetados 20 µL de padrão e amostra por meio de amostrador automático. A fase móvel foi adaptada de Kalkan, Üren e Yücel (2007) para determinação das aminas primárias. As separações foram realizadas na vazão de 1,2 mL min⁻¹, em um gradiente de eluição conforme a Tabela 2, em que a solução A é composta 40% por metanol e 60% de 0,05mol L⁻¹ acetato de sódio:THF (96:4) e a solução B por metanol (YILDIRIM et al., 2007).

Tabela 2 – Gradiente de eluição, no qual “solução A” corresponde a uma solução 40% metanol e 60% 0,05mol L⁻¹ de acetato de sódio:THF (96:4) e “solução B” corresponde a metanol.

Tempo (min)	Solução A (%)	Solução B (%)
0	75	25
6	67	33
6,5	55	45
14	40	60
16	0	100
17	75	25
20	75	25

Fonte: A autora

4 RESULTADOS

4.1 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O rendimento do sinal analítico para metilamina (MA) variou de 32% a 201%; para as demais aminas o rendimento do sinal analítico foi menos pronunciado. Etilamina (EA), propilamina (PA) e butilamina (BA) obtiveram uma variação de 66 a 134%, 71 a 130% e 67 a 134%, respectivamente. Os desvios padrão (RSD) dos ensaios se mantiveram abaixo de 3,5, 3,0 2,6 e 3,2% para MA, EA, PA e BA. Nas Tabelas 3, 4, 5 e 6 é possível observar as médias e desvios padrão dos rendimentos para todos os ensaios, no qual os fatores +1 e -1 correspondem respectivamente a 10 e 1 mmol L⁻¹ para OPA e 0,2 e 0,005 mmol L⁻¹ para MER.

Tabela 3 – Rendimento e média dos sinais analíticos para metilamina em função da concentração de reagentes derivatizantes realizados em triplicata.

Experimento	OPA	MER	Rendimento (%)	Média ± SD (%)
1	+1	+1	32,0	
2	+1	+1	32,4	32,3 ± 0,3
3	+1	+1	32,6	
4	+1	-1	147	
5	+1	-1	145	145 ± 2,0
6	+1	-1	144	
7	-1	-1	201	
8	-1	-1	195	199± 3,5
9	-1	-1	201	
10	-1	+1	157	
11	-1	+1	154	155± 1,5
12	-1	+1	153	

Fonte: A autora

Tabela 4 – Rendimento e média dos sinais analíticos para etilamina em função da concentração de reagentes derivatizantes realizados em triplicata.

Experimento	OPA	MER	Rendimento (%)	Média ± SD (%)
1	+1	+1	66,0	
2	+1	+1	66,8	66,4 ± 0,4
3	+1	+1	66,4	
4	+1	-1	98,2	
5	+1	-1	95,8	96,0 ± 2,2
6	+1	-1	93,8	
7	-1	-1	134	
8	-1	-1	130	131± 3,0
9	-1	-1	129	
10	-1	+1	107	
11	-1	+1	103	105± 2,2
12	-1	+1	104	

Fonte: A autora

Tabela 5 – Rendimento e média dos sinais analíticos para propilamina em função da concentração de reagentes derivatizantes realizados em triplicata.

Experimento	OPA	MERC	Rendimento (%)	Média ± SD (%)
1	+1	+1	72,0	
2	+1	+1	73,6	72,3 ± 1,2
3	+1	+1	71,2	
4	+1	-1	102	
5	+1	-1	99,7	99,6 ± 2,2
6	+1	-1	97,3	
7	-1	-1	130	
8	-1	-1	129	128 ± 2,6
9	-1	-1	125	
10	-1	+1	108	
11	-1	+1	107	107± 1,5
12	-1	+1	106	

Fonte: A autora

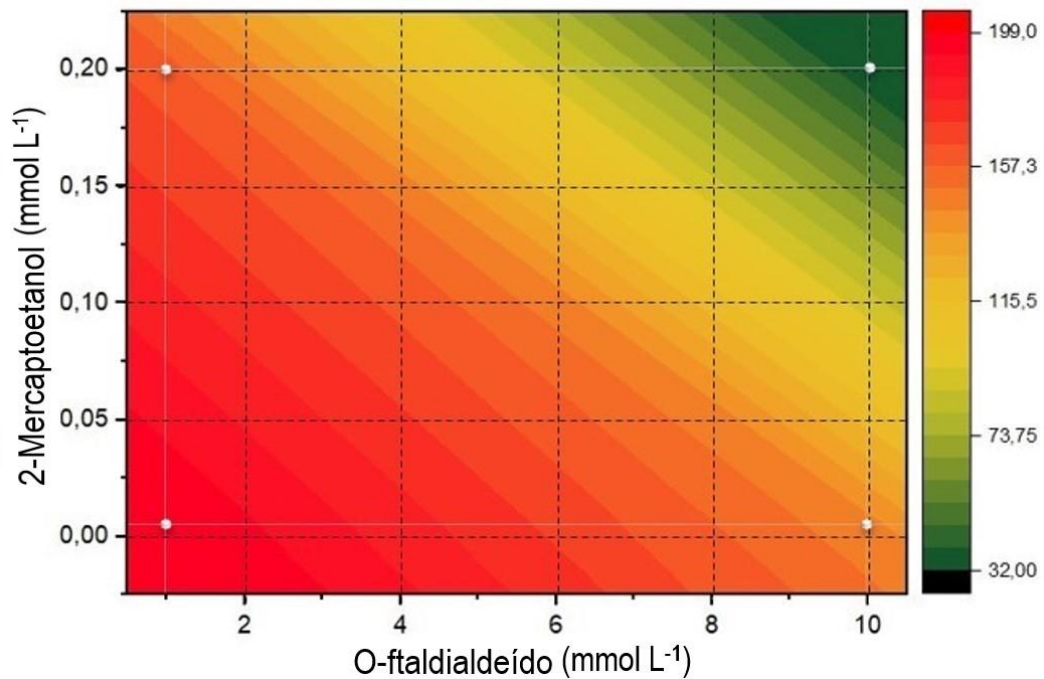
Tabela 6 – Rendimento e média dos sinais analíticos para butilamina em função da concentração de reagentes derivatizantes realizados em triplicata.

Experimento	OPA	MERC	Rendimento (%)	Média ± SD (%)
1	+1	+1	67,4	
2	+1	+1	70,8	69,1 ± 1,7
3	+1	+1	69,3	
4	+1	-1	102	
5	+1	-1	102	102± 0,8
6	+1	-1	101	
7	-1	-1	134	
8	-1	-1	131	131± 3,2
9	-1	-1	127	
10	-1	+1	112	
11	-1	+1	111	112± 0,5
12	-1	+1	111	

Fonte: A autora

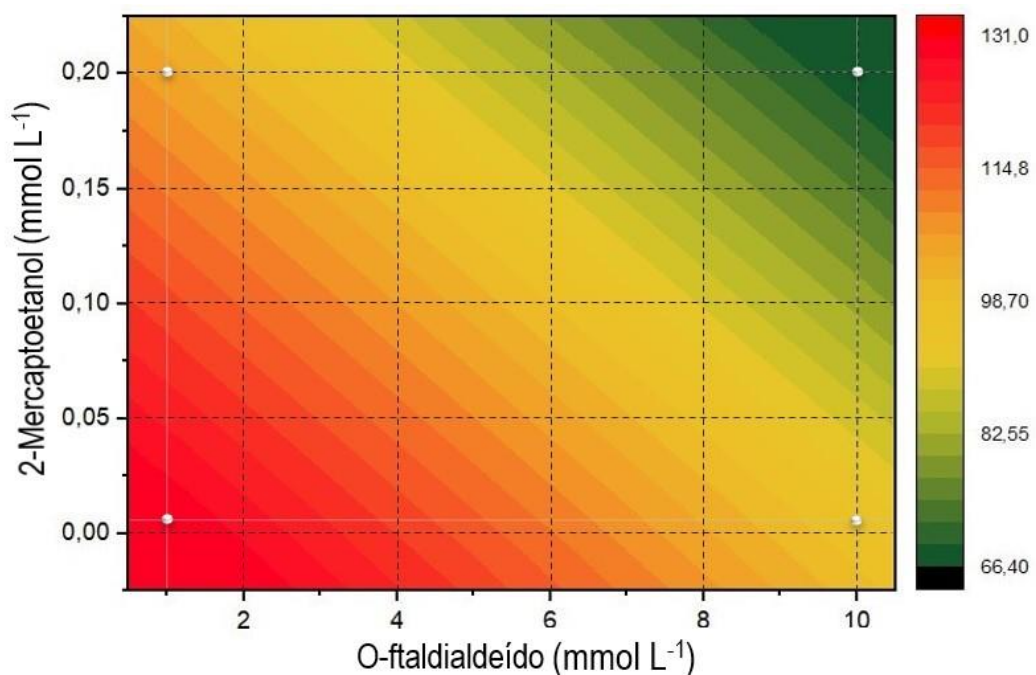
Os gráficos de superfície de resposta (Figuras 11, 12, 13 e 14) ajudam a visualizar o resultado das Tabelas 3, 4, 5 e 6. É possível observar que para todos os analitos o experimento que obteve o maior sinal analítico foi utilizando os reagentes OPA e MER na menor concentração (-1; -1). Para metilamina os resultados foram mais intensos e o sinal analítico dobrou de intensidade se comparado ao ponto central. Porém ao utilizar as maiores concentrações de reagentes (+1; +1) o rendimento chega a ser menor que o ponto central. Já os pontos que divergem os fatores para OPA e MER (+1; -1 e -1; +1) os resultados obtidos foram próximos. Todas as demais aminas obtiveram comportamento parecido, estabelecendo que a melhor concentração para derivatização das aminas primárias é de 1 mmol L⁻¹ de OPA e 0,005 mmol L⁻¹ de MER (-1; -1), condição em que foram encontradas médias de 199%, 131%, 128% e 131% para MA, EA, PA e BA respectivamente.

Figura 11 – Gráfico de superfície de resposta do rendimento de sinal analítico para metilamina conforme variação na concentração dos reagentes Oftaldialdeído (OPA) e 2-mercaptoetanol (MER).



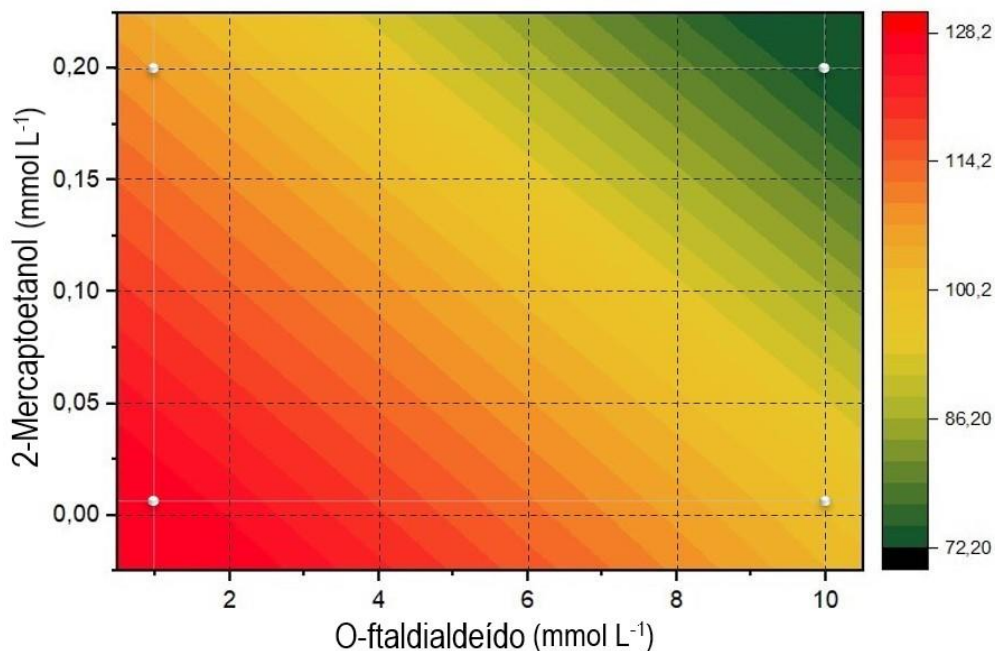
Fonte: A autora

Figura 12 – Gráfico de superfície de resposta do rendimento de sinal analítico para etilamina conforme variação na concentração dos reagentes Oftaldialdeído (OPA) e 2-mercaptoetanol (MER).



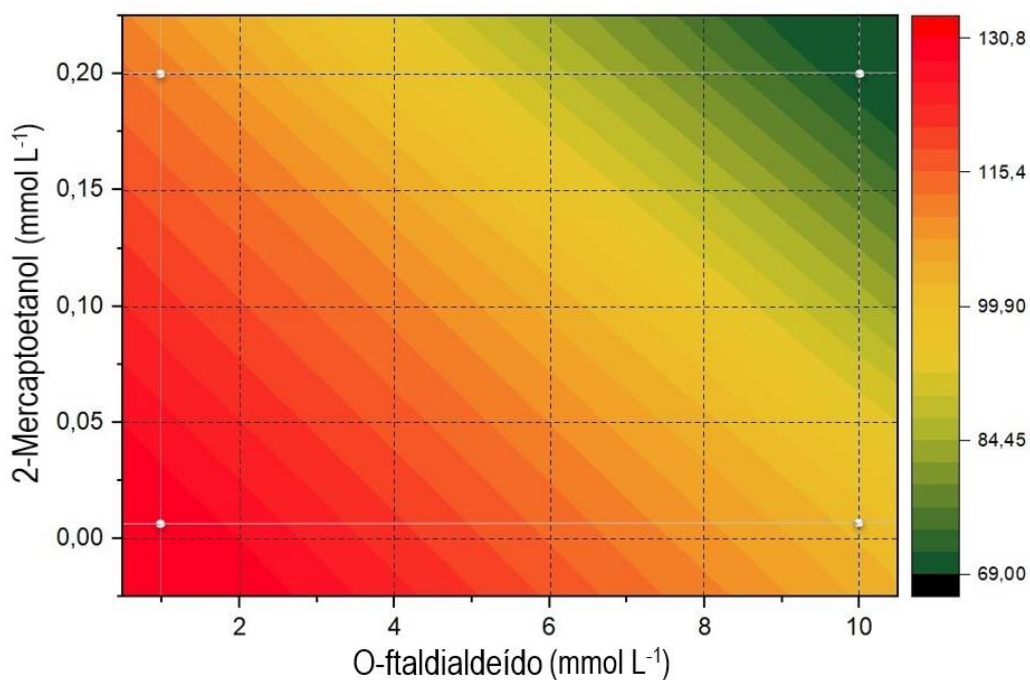
Fonte: A autora

Figura 13 – Gráfico de superfície de resposta do rendimento de sinal analítico para propilamina conforme variação na concentração dos reagentes Oftaldialdeído (OPA) e 2-mercaptoetanol (MER).



Fonte: A autora

Figura 14 – Gráfico de superfície de resposta do rendimento de sinal analítico para butilamina conforme variação na concentração dos reagentes Oftaldialdeído (OPA) e 2-mercaptoetanol (MER).

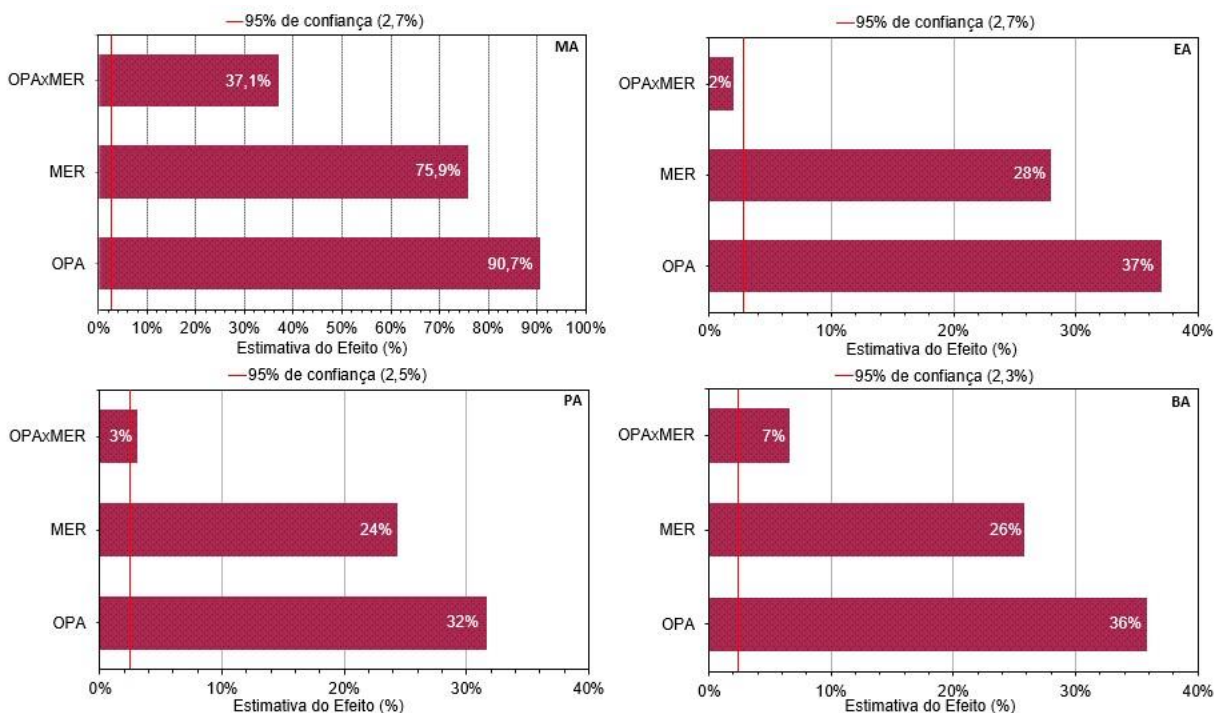


Fonte: A autora

Os gráficos de Pareto (Figura 15) apresentam efeitos individuais para cada fator, e efeitos de interação entre os fatores OPA x MER, em que ao atingirem o valor de 95% de confiança, demonstram terem sofrido efeito das alterações realizadas. Valores positivos evidenciam o aumento de rendimento ao se utilizar menores concentrações de reagentes.

Os efeitos individuais (OPA e MER) obtiveram valores superiores ao limite de confiança de 95% para todos os analitos. O fator de interação OPA x MER indica que ao cruzar os valores de OPA e MER há indícios da influência das modificações, porém apenas metilamina e butilamina alcançaram 95%. Etilamina não atingiu a linha de 95% de confiança e propilamina embora tenha atingido, está muito próxima ao limite; logo, é considerado a interação incerta.

Figura 15 – Gráficos de Pareto dos efeitos individuais e de interação para metilamina (MA), etilamina (EA), propilamina (PA) e butilamina (BA).



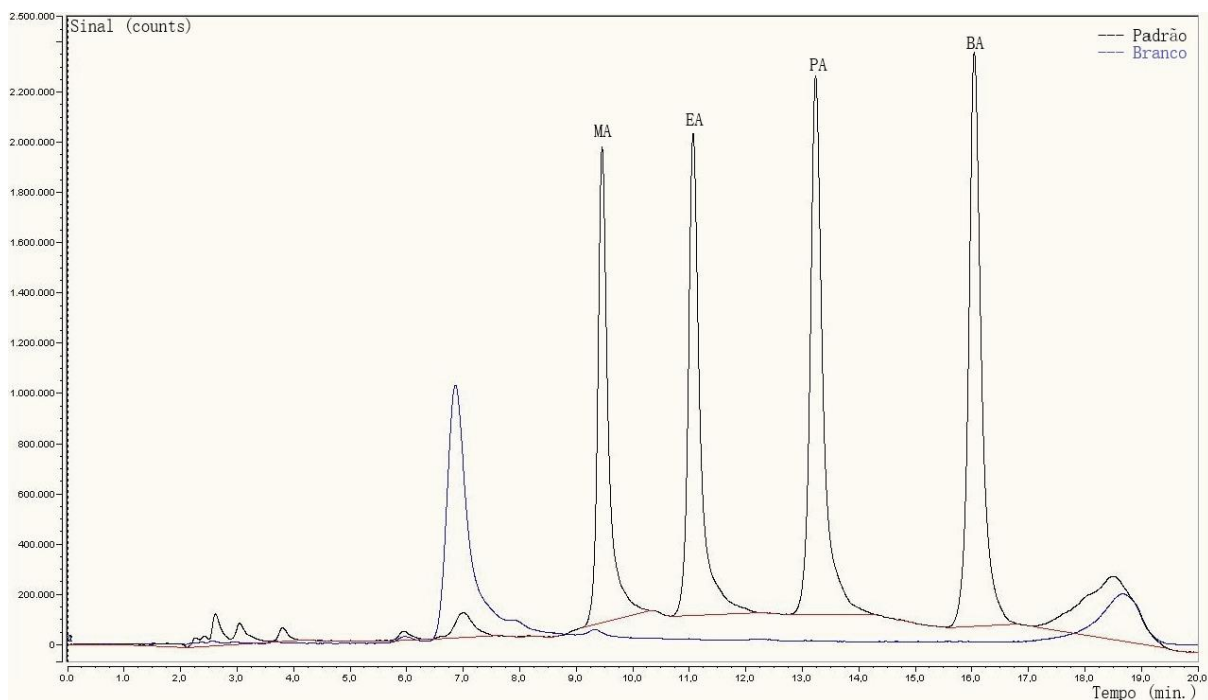
Fonte: A autora

4.2 PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO

Para identificação dos picos cromatográficos foi obtido inicialmente um cromatograma do branco, no qual continha apenas água e derivatizantes. Neste

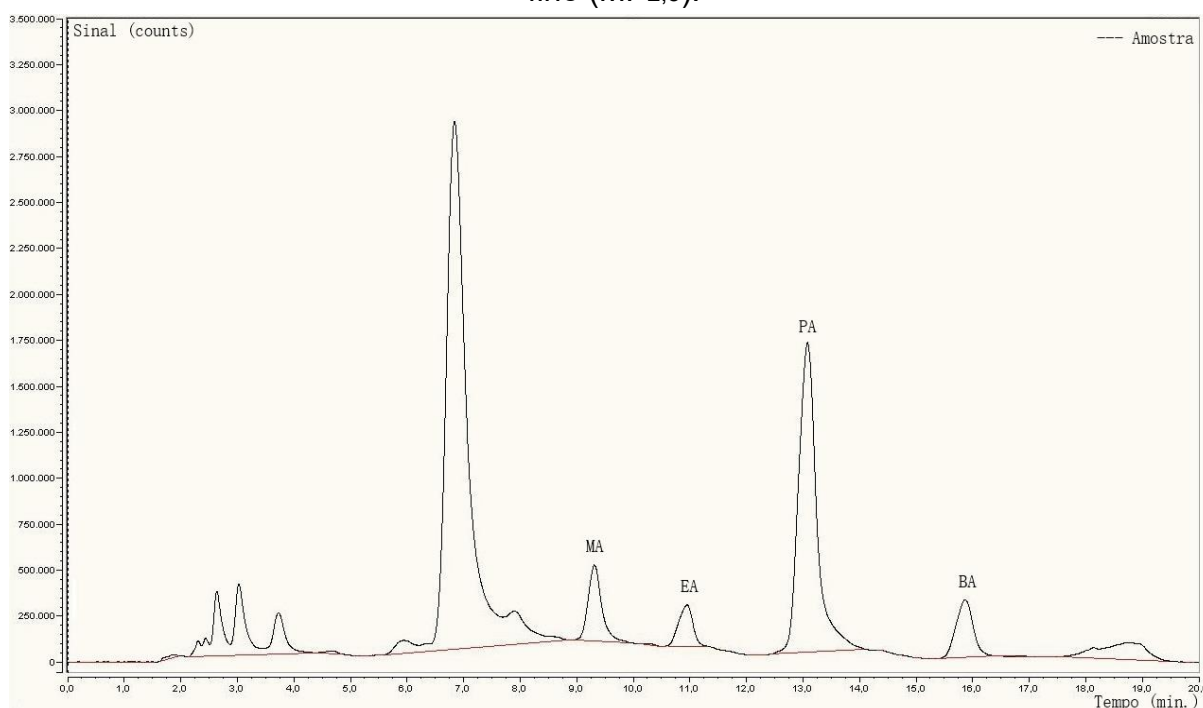
cromatograma é possível observar a presença de picos iniciais antes de 8 minutos e um pico a 16,5 minutos, os quais são correspondentes aos derivatizantes. Na Figura 16 pode ser observado um cromatograma do branco em comparação com um cromatograma de uma solução padrão com a concentração de $2,15 \mu\text{mol L}^{-1}$ para cada amina. Os picos presentes de 9 a 16 minutos de tempo de retenção são correspondentes a MA, EA, PA e BA, respectivamente. A Figura 17 apresenta o cromatograma correspondente à uma amostra de MP_{2,5} demonstrando as aminas presentes na atmosfera.

Figura 16 – Cromatograma do branco e da separação de aminas primárias em uma solução padrão de metilamina (MA), etilamina (EA), propilamina (PA), butilamina (BA) derivatizadas por Oftaldialdeído (OPA) e 2-mercaptoetanol (MER).



Fonte: A autora

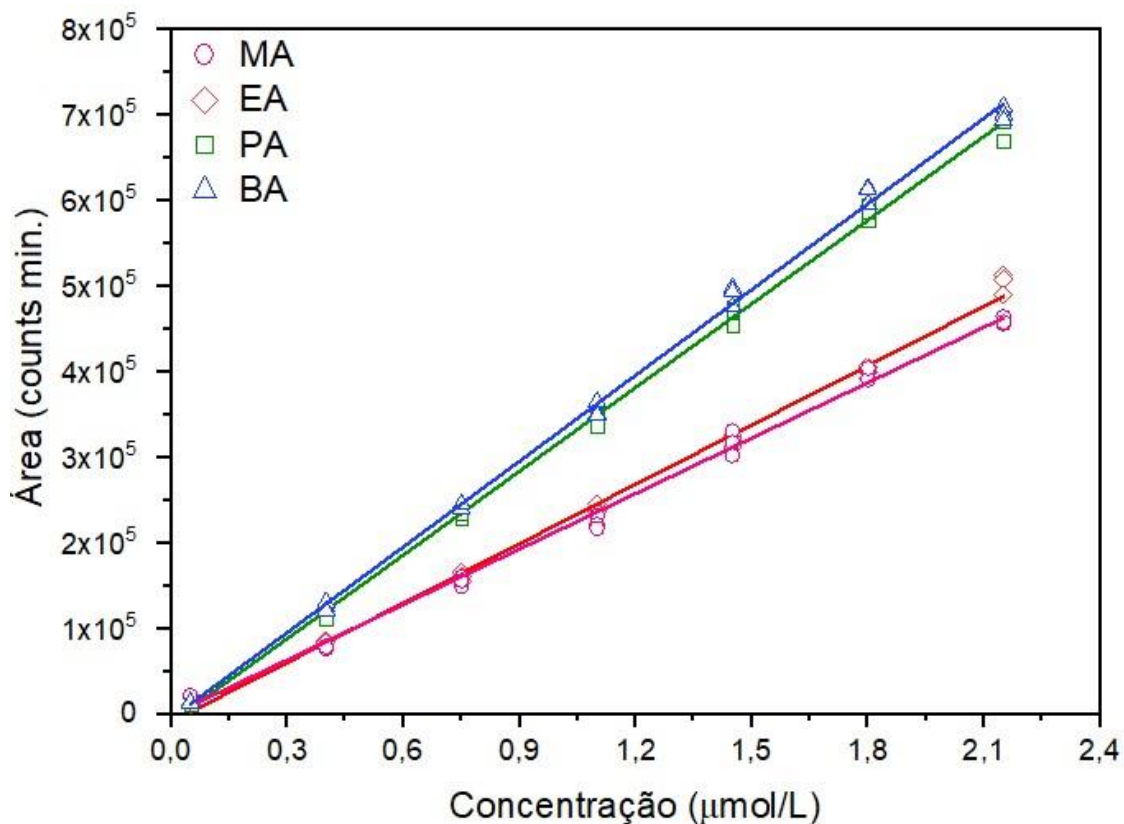
Figura 17 – Cromatograma da separação de aminas primárias derivatizadas por Oftaldialdeido (OPA) e 2-mercaptoetanol (MER) em amostra de material particulado fino (MP_{2,5}).



Fonte: A autora

Para confirmação dos picos cromatográficos foi realizado o teste de fortificação, que consistiu em adicionar um acréscimo de cada amina no padrão com as 4 aminas. O padrão continha as 4 aminas em concentração de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, sendo adicionado $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de cada amina separada em uma proporção de 50:50. Com o teste de fortificação foi possível comprovar os tempos de retenção: 9,4 min para MA, 11 min para EA, 13 min para PA e 16 min para BA. As curvas analíticas obtidas na faixa de trabalho de $0,05$ a $2,15 \mu\text{mol L}^{-1}$ para MA, EA, PA e BA podem ser observadas na Figura 18.

Figura 18 – Curva analítica para metilamina (MA), etilamina (EA), propilamina (PA) e butilamina (BA) obtida por CLAE/DF.



Fonte: A autora

A Tabela 7 contém os coeficientes angulares, lineares, a linearidade (R^2) e os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para as 4 aminas primárias. Os desvios em torno da média dos pontos foram de 5% ou inferior, o que demonstra boa precisão. O método apresentou também boa exatidão, uma vez que o teste de recuperação variou de 82 a 117%, o que está condizente com os intervalos aceitáveis de resíduos de pesticidas de 70 a 120% (GARP, 1999).

Tabela 7 – Parâmetros analíticos de validação do método.

	Coefficiente linear (counts min.)	Coefficiente angular (counts min. $\mu\text{mol L}^{-1}$)	R^2	LD (ng m^{-3})	LQ (ng m^{-3})
metilamina (MA)	-868,128	215851,763	0,995	0,121	0,398
etilamina (EA)	-8413,105	231122,854	0,996	0,175	0,578
propilamina (PA)	-9026,287	325897,899	0,998	0,230	0,758
butilamina (BA)	-4240,302	333730,178	0,998	0,284	0,938

Fonte: A autora

4.3 CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS

A Tabela 8 apresenta as datas de início e fim das estações do ano associadas aos períodos de amostragem. As condições meteorológicas representadas pelos parâmetros precipitação, temperatura, umidade relativa, radiação solar, velocidade dos ventos e pressão atmosférica referentes ao período de maio de 2017 a julho de 2018 foram obtidas pelo Sistema de Tecnologia e Monitoramento Ambiental do Paraná (SIMEPAR) e podem ser observadas na Figura 17.

Tabela 8 – Dias de amostragem e respectivas estações do ano.

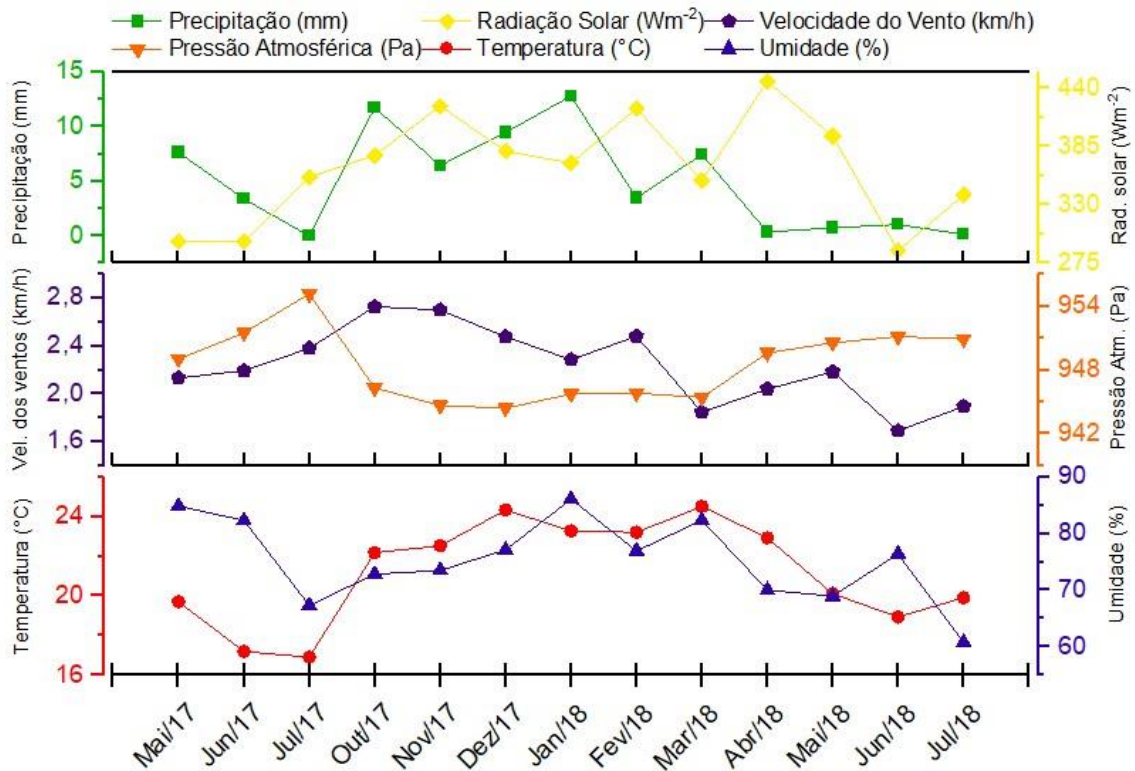
Ano	Estações	Início	Fim	Amostragem
2017	Outono	20/março	20/junho	17 de maio a 19 de junho
2017	Inverno	21/junho	21/setembro	22 de junho a 31 de julho
2017	Primavera	22/setembro	20/dezembro	11 de outubro a 19 de dezembro
2017/2018	Verão	21/dezembro	19/março	01 de janeiro a 19 de março
2018	Outono	20/março	20/junho	22 de março a 20 de junho
2018	Inverno	21/junho	21/setembro	23 de junho a 23 de julho

Fonte: Arquivos LACA.

O período seco e frio da cidade de Londrina ocorre durante o outono e inverno. As amostragens do outono e inverno em 2017 ocorreram nos meses de maio, junho e julho de 2017 e em 2018 nos meses de abril a julho. Pela Figura 19 as temperaturas médias durante o outono e inverno de 2017 variaram entre 17 a 20°C, a precipitação variou de 0 a 7,6 mm e a umidade relativa de 67 a 85%.

Em 2018 o outono e inverno apresentaram temperatura mais alta que em 2017, variando entre 20 e 23 °C, observando-se uma queda de 2,8°C do mês de abril para maio (ver Figura 19). A precipitação variou de 0,1 a 1,04 mm durante o outono e inverno de 2018 e a umidade de 61 a 76%, ambos valores inferiores se comparados ao ano de 2017. O mês de amostragem com menor média de temperatura foi julho de 2017 (17°C), o qual também apresentou a menor precipitação (0 mm), embora a menor umidade tenha ocorrido em julho de 2018.

Figura 19– Média das condições meteorológicas (precipitação, radiação solar, temperatura, velocidade de vento, umidade e pressão atmosférica) para cada mês, durante o período de amostragem.



Fonte: SIMEPAR.

Em Londrina, o verão e primavera correspondem ao período úmido e quente. A amostragem da primavera ocorreu de outubro a dezembro de 2017 e a do verão de janeiro a março de 2018. A temperatura durante o período variou de 22 a 24°C com precipitação e umidade de 6,4 a 13 mm e 73 a 86%, respectivamente. O mês mais quente durante a amostragem foi março de 2018 (24°C); umidade e precipitação mais altas ocorreram em janeiro de 2018 (86% e 13 mm).

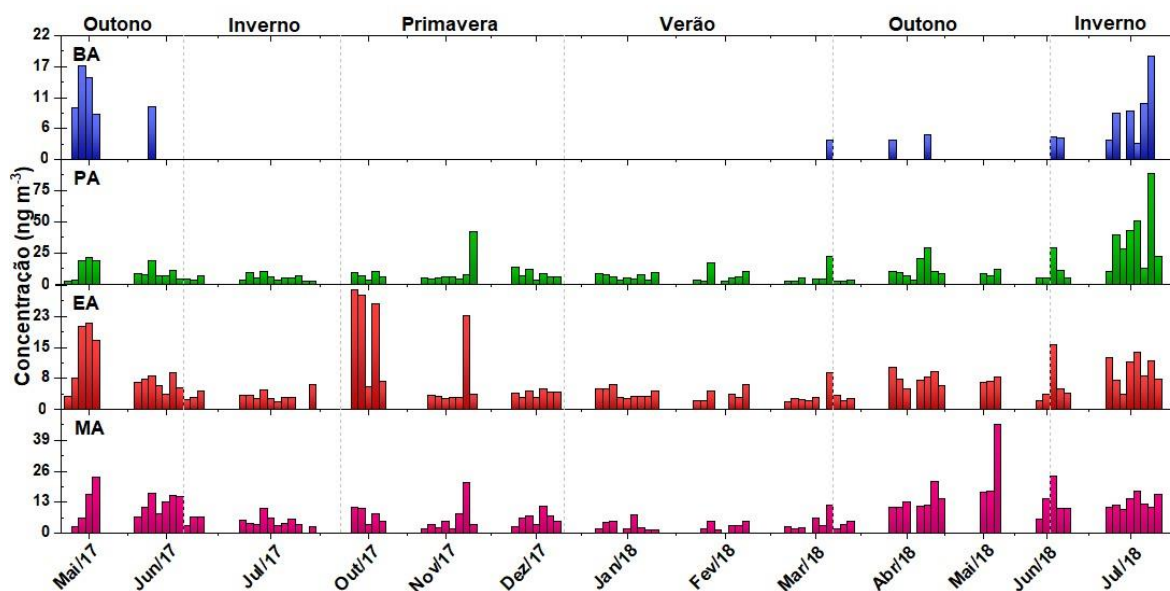
Na Figura 19 é possível ainda observar que a radiação solar foi mais intensa durante os meses do período quente e úmido, porém a maior média de radiação foi registrada no mês de abril, na transição de verão para outono de 2018 com 446 W m⁻². A pressão atmosférica variou de 944 (dezembro de 2017) a 955 Pa (julho de 2017) demonstrando ser mais intensa no período seco e frio. A velocidade dos ventos, porém, foi maior durante a primavera e verão (outubro a março), atingindo 2,7 Km h⁻¹ em outubro de 2017 e a menor em junho de 2018, registrando 1,7 Km h⁻¹.

4.4 CONCENTRAÇÃO DE AMINAS NO MATERIAL PARTICULADO FINO

Na Figura 20 é possível observar as variações diárias de aminas primárias durante o período amostrado. A Tabela 9 contém os intervalos de concentração, médias e desvio padrão para metilamina, etilamina, propilamina, butilamina e MP_{2,5}. A ordem de predominância das aminas primárias foi PA>MA>BA>EA com os intervalos de concentração variando de 2,4 a 89 ng m⁻³ para PA, 1,2 a 46 ng m⁻³ para MA, 3,0 a 18 ng m⁻³ para BA e 1,8 a 29 ng m⁻³ para EA.

Em geral, as médias variaram de 6,5 a 11 ng m⁻³ e a concentração somatória diária de aminas variou de 1,2 a 130 ng m⁻³ com média de 26 ± 22 ng m⁻³ representando 0,31 ± 0,94% da massa de MP_{2,5}. Em Guangzhou na China (HUANG et al, 2022), o somatório de quatro aminas: MA, dietilamina, trietilamina e dimetilamina representou 0,76 ± 0,33% da massa de MP_{2,5}, no entanto, 80% do valor representava apenas MA.

Figura 20 – Concentração diária de metilamina (MA), etilamina (EA), propilamina (PA) e butilamina (BA) no MP_{2,5} no período de maio de 2017 a julho de 2018 no ar ambiente em Londrina, Paraná.



Fonte: A autora

Na Figura 21 é apresentado o gráfico das concentrações das aminas com variações mensais, médias, medianas e os quartis de 25 e 75%, além de valores discrepantes. As maiores medianas para MA, EA, PA e BA foram 18 ng m⁻³ (maio de

2018), 26 ng m⁻³ (outubro de 2017), 34 ng m⁻³ (julho de 2018) e 12 ng m⁻³ (maio de 2017), respectivamente.

Tabela 9 – Intervalos de concentração, médias e desvios padrão das aminas: metilamina (MA), etilamina (EA), propilamina (PA), butilamina (BA) e do material particulado fino (MP_{2,5}).

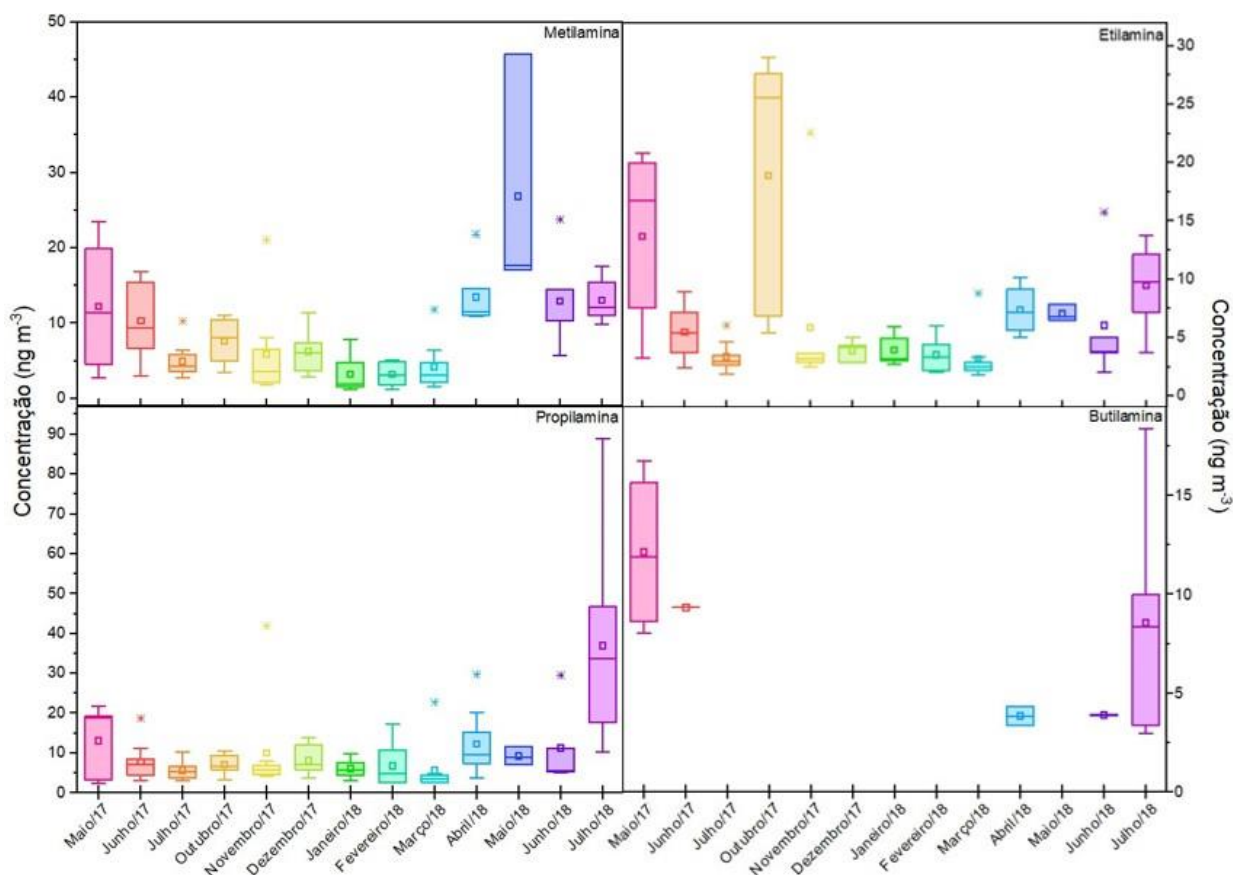
Estação		MA ng m ⁻³	EA ng m ⁻³	PA ng m ⁻³	BA ng m ⁻³	MP _{2,5} µg m ⁻³
Total	Variação	1,2-46	1,8-29	2,4-89	3,0-18	0,58-328
	Média e SD	8,4±6,9	6,5±5,7	11±12	8,0±5,0	35±51
Outono 2017	Variação	2,7-23	3,3-21	2,4-22	8,0-17	3,7-25
	Média e SD	12±6,0	9,5±6,2	11±7,0	12±3,8	13±7,0
Inverno 2017	Variação	2,8-10	1,9-6,1	3,0-10	-	3,2-71
	Média e SD	5,1±2,1	3,3±1,2	5,4±2,3	-	27±26
Primavera 2017	Variação	1,8-21	2,5-29	3,2-42	-	4,7-328
	Média e SD	6,4±4,6	8,6±9,5	8,7±8,3	-	61±88
Verão 2017/2018	Variação	1,2-12	1,8-8,8	2,5-23	3,5-3,5	9,3-140
	Média e SD	3,6±2,7	3,7±1,7	6,5±5,0	3,5±-	40±33
Outono 2018	Variação	2,0-46	2,0-16	2,7-30	3,4-4,3	6,0-221
	Média e SD	14±10	6,4±3,5	10±8,4	3,9±0,48	35±56
Inverno 2018	Variação	9,9-17	3,7-18	5,4-89	3,0-18	0,58-18
	Média e SD	12±2,7	8,5±5,4	31±25	7,9±5,4	9,4±6,1

Fonte: A autora

As concentrações de MA, EA, PA e BA mais elevadas foram em meses frios e secos das estações do outono e inverno nos dois anos de amostragem. O outono de 2017 foi responsável pelas maiores médias do período total de amostragem de EA (9,5 ± 6,2 ng m⁻³) e BA (12 ± 3,8 ng m⁻³). Em 2018, as maiores médias para EA e BA ocorreram no inverno (8,5 ± 5,4 ng m⁻³ para EA e 7,9 ± 5,4 ng m⁻³ para BA). MA e PA obtiveram sua maior média do ano de 2017 no outono (12 ± 6,0 ng m⁻³ para MA e 11 ± 7,0 ng m⁻³ para PA). Entretanto para MA a maior média do período foi no outono de 2018 (14 ± 10 ng m⁻³) e de PA no inverno de 2018 (31 ± 25 ng m⁻³).

Em 2018 as menores médias para MA, EA e PA ocorreram no verão com, 3,6±2,7, 3,7±1,7, 6,5±5,0 ng m⁻³ respectivamente. Porém em 2017 para EA e PA as menores médias ocorreram no inverno (3,3 ± 1,2 ng m⁻³ e 5,4 ± 2,3 ng m⁻³), para MA ocorreu na primavera e BA não apresentou concentrações acima do LQ para as estações do inverno e primavera. Ao analisar o período de amostragem, as menores médias de MA e BA foram no verão de 2018, EA e PA foram no inverno de 2017.

Figura 21 – Gráfico de *Box plot* com valores mensais médios, mediana, percentis de 25 e 75%.



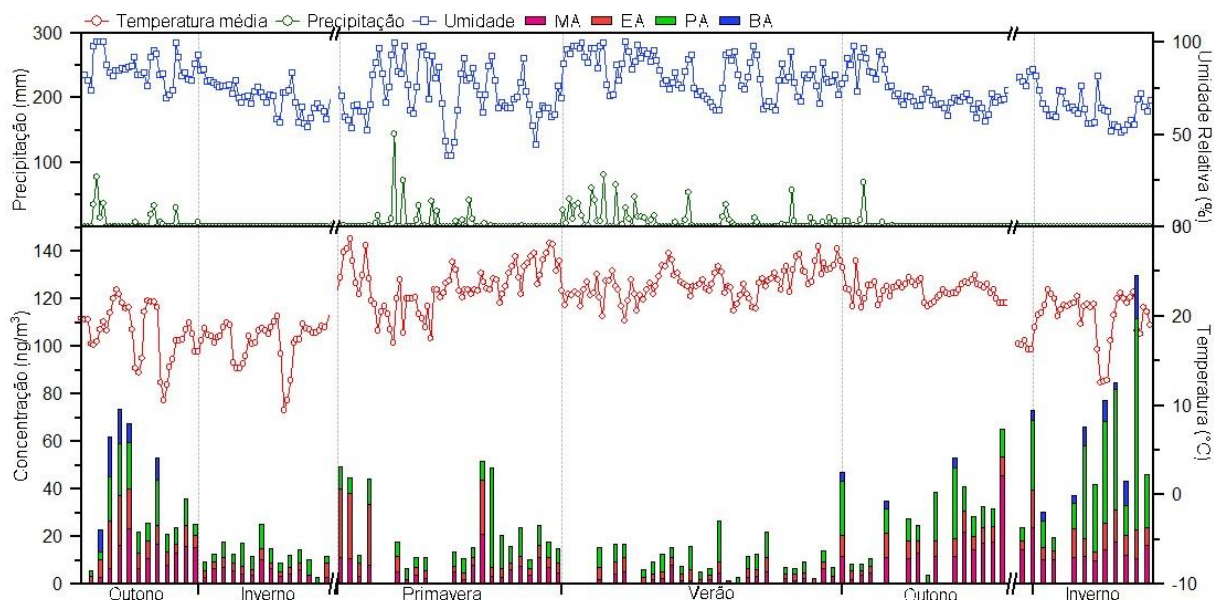
Fonte: A autora

4.5 CORRELAÇÃO DE AMINAS E AS CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS

A relação da concentração de aminas e MP fino com os dados de precipitação, umidade relativa e temperatura pode ser observada na Figura 22. No presente estudo o verão foi a estação que apresentou maior frequência de chuvas, sendo também a estação que apresentou concentrações baixas para MA, EA, PA e BA. As baixas concentrações apresentadas no verão podem estar relacionadas com a deposição úmida devido às altas precipitações e umidade relativa, uma vez que a deposição retira poluentes da atmosfera, na fase gasosa e particulada (CALDERÓN et al., 2007).

Embora os meses do outono e inverno sejam característicos de tempo seco e frio, no outono de 2017 a média de umidade com 19 dias de chuvas foram superiores ao da primavera e verão com 42 e 51 dias de chuvas, respectivamente. Combinado a alta umidade relativa dos meses de outono (83%) e baixas temperaturas (18°C) as aminas apresentaram as maiores concentrações.

Figura 22 – Variação da concentração diária de metilamina (MA), etilamina (EA), propilamina (PA) e butilamina (BA) totais, precipitação, umidade e temperatura média.



Fonte: A autora

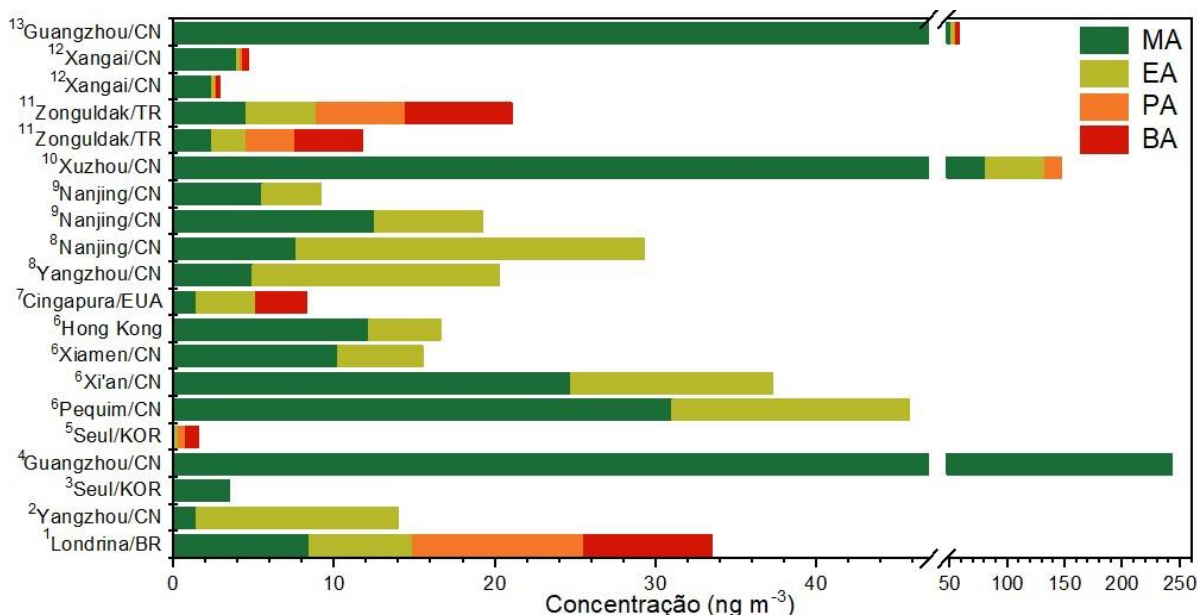
O comportamento observado é semelhante a estudos realizados em Xangai, que apresenta a fração de aminas presentes em partículas superior no inverno em relação ao verão. Isso foi relacionado com a tendência das aminas em realizarem reações secundárias como a partição gás-partícula e reação ácido-base em baixas temperaturas e altas umidades (HUANG et al., 2012).

É possível observar que o inverno de 2018 apresenta concentrações superiores que o inverno de 2017 para todas as aminas, embora ambos possuam baixas temperaturas, umidade relativa e precipitação. No inverno de 2018 a umidade relativa e precipitação foram ainda inferiores às relatadas no inverno de 2017, porém devido a alta diferença na concentração das aminas, é possível inferir que o inverno de 2018 possui também influência das fontes de emissão primárias, além das secundárias.

O anexo II resume as concentrações de aminas no MP obtidos em outros estudos, com estações do ano e fontes de emissões variadas, porém analisados pelo mesmo método analítico (cromatografia). A Figura 23 apresenta dados do anexo II, realizando a comparação dos dados deste trabalho com aqueles encontrados no

mesmo tipo de área (urbana) em outras partes do mundo. Na Figura 23 foram selecionados apenas as médias de todo o período de amostragem, sem variação de estações, exceto para YANG et al., 2005, AKYÜZ, 2008 e HUANG et al.,2016 que apresentaram os dados separados.

Figura 23 – Concentração de metilamina (MA), etilamina (EA), propilamina (PA) e butilamina (BA) do presente estudo em comparação com outras cidades no mundo.



Fontes: ¹presente estudo; ²CHENG et al., 2020; ³BAEK et al., 2022, ⁴HUANG et al., 2022, ⁵CHOI et al., 2020, ⁶HO et al, 2016, ⁷MAJEDI et al, 2017, ⁸SHEN et al., 2017, ⁹YANG et al., 2005, ¹⁰YANG et al., 2023; ¹¹AKYÜZ, 2008, ¹²HUANG et al.,2016, ¹³LIU et al.,2017.

Em local urbano de Yangzhou, na China (CHENG et al. 2020), MA e EA apresentaram maiores concentrações na primavera diferentes das encontradas pelo presente estudo em Londrina. As maiores concentrações na primavera foram associadas a possíveis fatores como à massa de MP_{2,5}; uso de fertilizantes, normalmente maior na primavera e à influência da partição gás-partícula. É importante ressaltar que as temperaturas observadas na primavera de Yangzhou foram as menores observadas durante as estações estudadas (primavera, verão e outono). Portanto, as maiores concentrações ocorreram nos períodos frios, semelhante ao presente estudo em Londrina, embora em Yangzhou o período mais frio tenha ocorrido na primavera, e em Londrina no outono e inverno.

O pico de variação substancial (Figura 21) para MA observado no mês de maio de 2018 é semelhante a resultados de estudo realizado com a mesma amostra para determinação de BC, em que, a concentração de BC apresentou um pico de

concentração no mês de maio. A alta na concentração de BC foi atribuída possivelmente ao aumento de queimadas provocadas ou acidentais que ocorrem no mês de maio, quando o clima se torna mais seco devido a diminuição de chuvas (SANTOS et al., 2020).

As aminas, além de serem atribuídas a partição gás-partícula em temperaturas baixas, também podem ser emitidas pela emissão direta de veículos e queima de biomassa a céu aberto, como queimadas a florestas e gramados, assim como o BC (SANTOS et al., 2020, GE et al., 2011a). Em estudo realizado em Seul – Coreia do Sul, em local urbano, foi determinado que aminas alifáticas, como MA são emitidas por fontes primárias e secundárias, no qual a fonte primária é a combustão de biomassa (BAEK et al., 2022). Neste mesmo estudo, MA foi quantificado em níveis superiores no inverno do que no verão, semelhante a dados de Londrina. Ao comparar com o inverno de 2018 em Londrina, as concentrações em Seul, no inverno, foram 2,7 vezes menores. Porém, no verão foram semelhantes (3,7 e 3,6 ng m⁻³ para Seul e Londrina, respectivamente).

Em Londrina, Brugin e Solci (2016) quantificaram aminas em fase gasosa e em MP_{2,5} no interior do terminal de ônibus urbano, local semifechado, no qual ocorria forte influência da combustão de mistura diesel/biodiesel (B5), utilizada nos ônibus. As maiores concentrações de aminas no MP_{2,5} ocorreram em dezembro, no verão (12 e 11 ng m⁻³ para MA, EA e BA) e são 4 vezes maiores às relatadas no verão no presente estudo para MA, EA e 1,7 vezes maior para BA. No trabalho, a concentração de aminas em fase gasosa foi atribuída à fonte primária de emissão direta de queima de biodiesel/diesel. As aminas em MP_{2,5} foram atribuídas a fonte primária, assim como a fase gasosa e também à emissão secundária pela partição gás partícula.

A maior ocorrência de valores de concentração de aminas nessa comparação ocorreu em Guangzhou na China (HUANG et al., 2022), com 243 ± 179 ng m⁻³ para MA, o que representa 80% dentre outras aminas estudadas. O estudo, embora tenha sido realizado em local urbano impactado pela queima de combustíveis dos veículos, apenas 29% da concentração foi atribuída a essa fonte e 71% às reações ácido-base. As menores concentrações encontradas em locais urbanos foram na ordem de dezenas de pg m⁻³, como, Huang et al., (2016) que determinou 0,09 ng m⁻³ para PA e

Choi et al., (2020) que quantificou $0,09 \pm 0,54$ e $0,06 \pm 0,33$ ng m⁻³ para EA e PA, respectivamente.

Em Xuzhou na China, (YANG et al., 2023) foi um dos trabalhos que apresentou as concentrações mais elevadas para MA, EA e PA. As maiores concentrações de MA e EA foram determinadas no inverno de 2016, totalizando, para MA, 22 e 9 vezes maior que para os invernos de 2017 e 2018 de Londrina, e para EA 34 e 13 vezes maior. As menores concentrações ocorreram no verão para MA e outono para EA. Entretanto, concentrações de PA apresentou influência sazonal contrária, com maiores concentrações no verão e menores no inverno, sendo que, em Londrina, os resultados foram semelhantes no inverno de 2017, mas no inverno de 2018 foi 6 vezes maior. A inversão de sazonalidade de PA em Xuzhou foi atribuída à fontes de emissão e transformações atmosféricas que podem ser potencializadas devido a altas temperaturas, umidade relativa e capacidade oxidante.

Em Seul na Coreia (CHOI et al., 2020), PA e BA foram determinadas em maiores concentrações no inverno, assim como em Londrina, porém, foram os resultados mais baixos encontrados na literatura para MP_{2,5}. Logo, o inverno de Londrina apresentou PA em 7 e 41 vezes maior para o inverno de 2017 e 2018 e BA 7 vezes maior. Apenas EA apresentou sazonalidade inversa com maiores concentrações no verão e menores no inverno.

Em Zonguldak na Turquia em 2006 (AKYÜZ, 2008), em amostragem próximas a indústria de carvão, as concentrações de MA, EA, PA e BA foram superiores no inverno se comparado ao verão, porém são concentrações baixas se comparadas as de Londrina. O inverno de 2018 de Londrina para MA e PA foram 3 e 6 vezes superiores, mas para EA e BA foram semelhantes. Em Xangai na China (HUANG et al., 2016) as médias de MA, EA, PA e BA determinadas foram extremamente baixas se comparados aos demais estudos, porém foram todas superiores no verão. Embora as concentrações de aminas no verão de Londrina tenham sido baixas, ao comparar EA e PA ($3,7$ e $6,5$ ng m⁻³ em Londrina) com valores em Xangai, Londrina apresentou concentrações 14 e 59 vezes maiores; MA foi semelhante.

O presente estudo apresentou dados condizentes com os demais na ordem de dezenas de ng m⁻³; porém, não há relatos de outros trabalhos com PA como a amina que apresentou média superior às demais em MP_{2,5}. Em Londrina, PA foi

superior a MA e EA em 55% e 74% dos dias e MA foi superior a EA em 62% dos dias. Nos trabalhos em que foram feitas quantificações de MA e EA, sete deles incluindo o presente estudo, as concentrações de MA foram superiores a de EA (AKYÜZ, 2008; HO et al., 2016; HUANG et al., 2016; LIU et al., 2017; YANG et al., 2023; YANG et al., 2005), e em apenas quatro, EA obteve concentrações superiores à de MA (BRUGIN; SOLCI, 2016; CHENG et al., 2020; MAJEDI; LEE, 2017; SHEN et al., 2017).

A maior frequência de trabalhos com MA em maior quantidade pode estar ligada a influência de temperatura e umidade relativa. Segundo (YANG et al., 2023; GE et al., 2011b) em umidades relativas mais altas, concentrações de MA são mais fáceis de ocorrer do que EA, devido a MA ser mais fácil de dissolver em aerossóis com maior teor de água. Porém, EA é mais provável de participar de reações ácido-base por possuir maior alcalinidade e são mais fáceis de ocorrer em condições de temperatura e umidade relativa mais baixas.

As menores concentrações de MA são determinadas em locais com forte impacto marinho, como é o caso de estudos realizados na Ilha de São Vicente, no Oceano Atlântico no Observatório Atmosférico de Cabo Verde. As concentrações de MA são relatadas na ordem de pg m^{-3} , e são encontradas junto com outras espécies de aminas metiladas, como dimetilamina e dietilamina (PINXTEREN et al., 2015; MÜLLER et al., 2009; PINXTEREN et al., 2019).

PA foi determinada nas imediações urbanas (CHOI et al., 2020), próximo a criação de animais (LIU et al., 2017), construções e indústrias (HUANG et al., 2016) subúrbio agrícola (YANG et al., 2023) e indústrias de carvão (AKYÜZ, 2008). Em Seul, Coreia do Sul, (CHOI et al., 2020) PA foi superior a EA no inverno e primavera, estando presente na maioria dos dias, porém no verão e outono, as concentrações foram inferiores a EA. Em Zonguldak (AKYÜZ, 2008), PA foi superior no inverno, e superior a MA e EA em ambas as estações estudadas (verão e inverno) assim como o presente estudo. Porém, em Zonguldak (AKYÜZ, 2008) e em Seul (CHOI et al., 2020) BA ainda apresentou maiores concentrações que PA em todas as estações. Para HUANG et al., (2016), LIU et al., (2017) e YANG et al., (2023) a concentração de PA foi inferior às demais aminas. Em Zonguldak (AKYÜZ, 2007) propilamina é determinada na fase gasosa em local externo e água em área urbana e em ambientes internos com presença de fumantes. Na comparação entre ambiente não-fumante e fumante, MA e

EA apresentam pouca diferença, porém a diferença é bastante acentuada para PA e BA. No ambiente externo e em água de chuva PA foi determinada em maiores concentrações a MA, EA e BA no inverno e no verão.

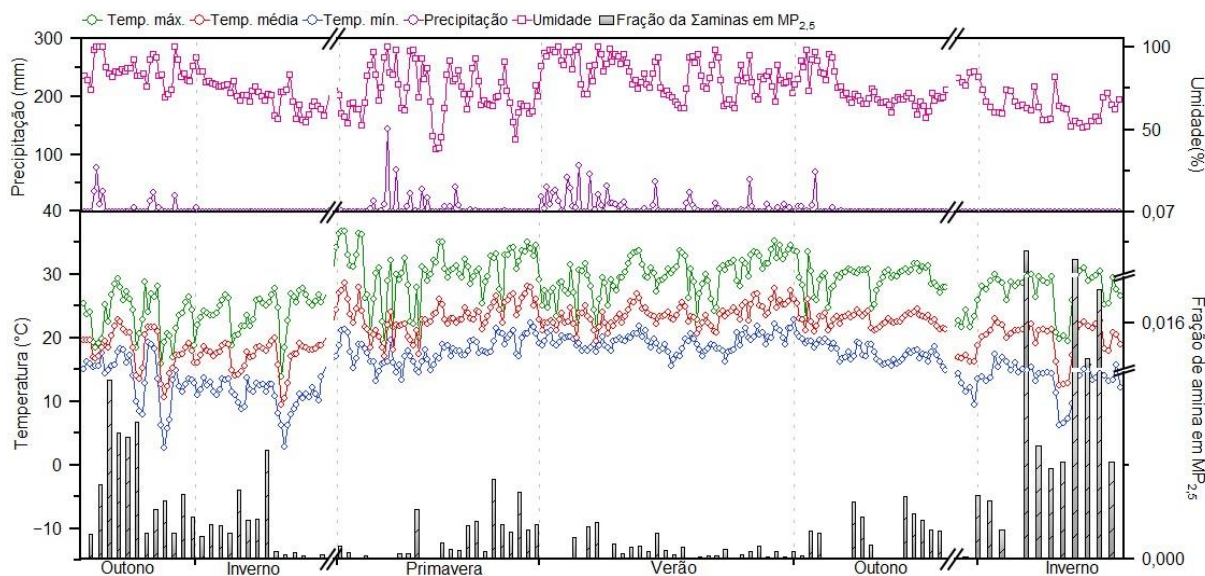
A literatura relata que devido ao alto ponto de ebulição e constante de Henry, a concentração de PA na atmosfera pode estar relacionada a temperatura e umidade relativa, uma vez que em baixas temperaturas são pouco voláteis e de fácil dissolução em partículas aquosas (YANG et al., 2023; GE et al., 2011b; LENG et al., 2015). No entanto, há ausência de relatos de determinação de PA em relação a demais aminas, como MA e/ou EA, tornando o um desafio o estudo acerca das fontes de emissão e comportamento desta espécie na atmosfera.

4.6 DETERMINAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO FINO

A concentração de $MP_{2,5}$ variou de 0,58 a 328 $ng\ m^{-3}$ com média de $35 \pm 51\ ng\ m^{-3}$ no período de maio de 2017 a julho de 2018 (Tabela 9), apresentando sazonalidade inversa às aminas. Em 2017 a maior média de $MP_{2,5}$ foi na primavera ($61 \pm 88\ ng\ m^{-3}$) e a menor no outono ($13 \pm 7\ ng\ m^{-3}$); em 2018 a maior média ocorreu no verão ($40 \pm 33\ ng\ m^{-3}$) e a menor do mesmo ano no inverno ($9,4 \pm 6,1\ ng\ m^{-3}$), sendo essa, ainda menor do que a observada no inverno de 2017. A somatória do total de aminas por dia variou de 1,2 a 130 $ng\ m^{-3}$ com média de $26 \pm 22\ ng\ m^{-3}$ representando $0,31 \pm 0,94\%$ da massa de $MP_{2,5}$.

Na Figura 24 observa-se a fração amina x MP. Examinando-se os dois períodos de outono/2017 e inverno/2018, quando as frações de aminas no MP foram mais altas, observa-se que as temperaturas atingiram mínimos extremamente baixos; porém a umidade era alta em 2017 e baixa em 2018. A concentração de $MP_{2,5}$ (Figura 22) atingiu picos na primavera de 2017 e no outono de 2018; a primeira quando a temperatura atinge máximos superior ao de outras estações e a segunda quando a temperatura começa a decair para o inverno. É possível observar nos dias em que a concentração de $MP_{2,5}$ e a temperatura possui um pico em outubro na primavera, há um aumento na concentração de EA (Figura 22 e 25). Indicando possivelmente uma fonte em comum entre EA e $MP_{2,5}$ durante esse período específico.

Figura 24 – Fração do somatório de aminas no material particulado fino (MP_{2,5}) e condições climáticas.



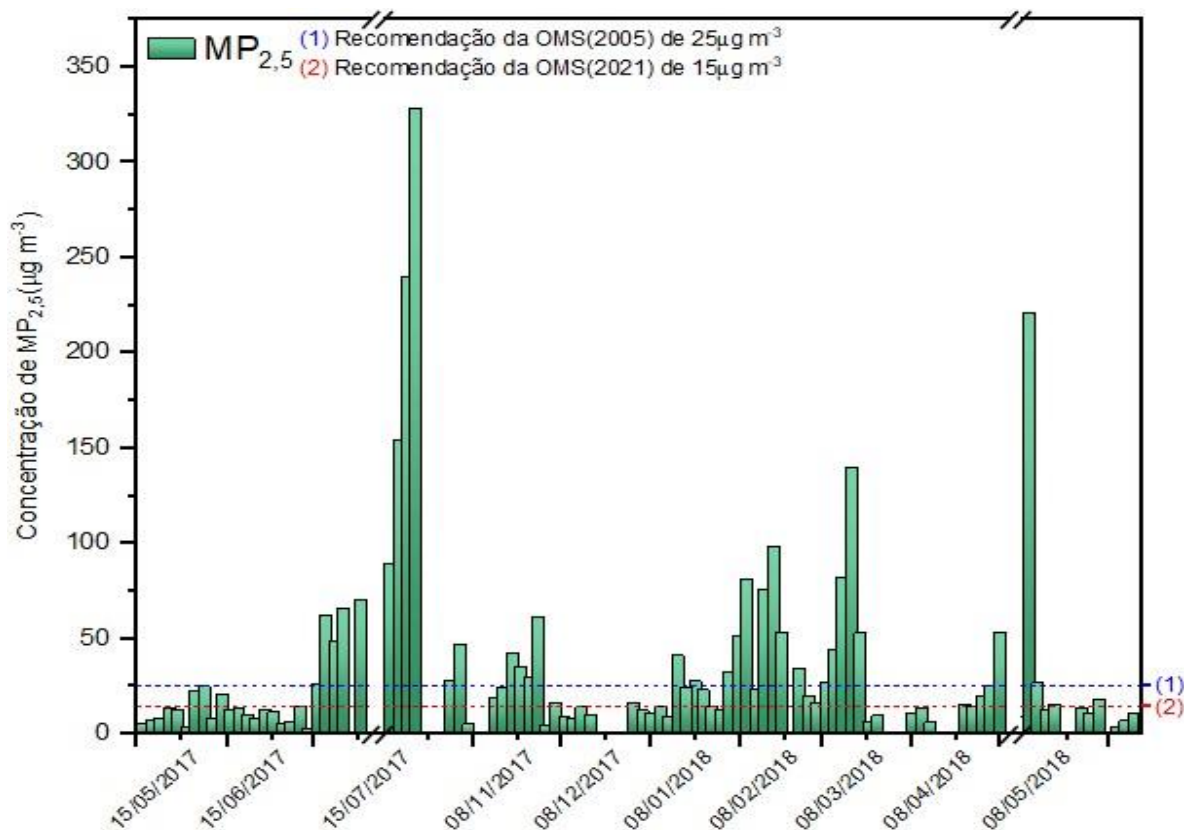
Fonte: A autora

A sazonalidade de MP_{2,5} contrária à de aminas, pode estar associada a emissão de MP_{2,5} características do ambiente de amostragem, onde há emissão de fontes residenciais, estacionamento de shopping e principalmente do amplo tráfego de veículos que ocorre na rodovia e avenidas próximas, enquanto as aminas no material particulado são relacionadas principalmente a conversão de gás para partícula.

Para o ano de 2017, a média de MP_{2,5} foi de $38 \pm 62 \mu\text{g m}^{-3}$ e para 2018, $32 \pm 39 \mu\text{g m}^{-3}$. Em 2018, quando a amostragem foi realizada, a recomendação da OMS sobre o limite de concentração de MP_{2,5} era uma média de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ de anualmente e $25 \mu\text{g m}^{-3}$ a cada 24 horas; sendo assim, a concentração do local de amostragem teria ultrapassado 34 vezes (36%) o padrão recomendável (ver Figura 25) (WHO, 2005).

Entretanto, em 2021 a OMS (WHO, 2021a) estabeleceu novas diretrizes de qualidade do ar, no qual determina $15 \mu\text{g m}^{-3}$ o limite aceitável em 24 horas; sendo assim, 49 de 93 amostras totais (53%) ultrapassaram o novo limite recomendável pela OMS. Portanto, o local de amostragem demonstra ser fortemente impactado pelas fontes de emissão do intenso tráfego de veículos da rodovia e avenidas próximas.

Figura 25 – Concentração de material particulado fino (MP_{2,5}) e limites recomendados pela OMS.



Fonte: A autora

Piracelli et al., (2020) determinou MP_{2,5} durante obras de pavimentação asfáltica nas margens da mesma rodovia (PR-445) em Londrina, porém em outro perímetro, o que ocorreu de 20 a 29 de setembro de 2013, com um amostrador de baixo volume a 3 metros do chão. A concentração de MP_{2,5} foi em média de 13 µg m⁻³, com variação de 5,6 a 21 µg m⁻³.

Em outras cidades brasileiras, durante o mesmo período de amostragem do presente estudo (2017-2018) as concentrações de MP_{2,5} também ultrapassaram o recomendável pela OMS. Franzin et al., (2020) determinou a concentração de MP_{2,5} em São José do Rio Preto-São Paulo, local urbano e próximo a rodovias, no período de 13 de março a 9 de junho de 2017, variando de 38 a 2,2 µg m⁻³ com média de 10,9 ± 6,8 µg m⁻³, cerca de 3,5 vezes menor do que a concentração do ano de 2017 em Londrina. Porém, é importante ressaltar que houve precipitação acumulada de 338 mm durante o período de amostragem, o que possivelmente abaixou consideravelmente a média de MP_{2,5} em São José do Rio Preto.

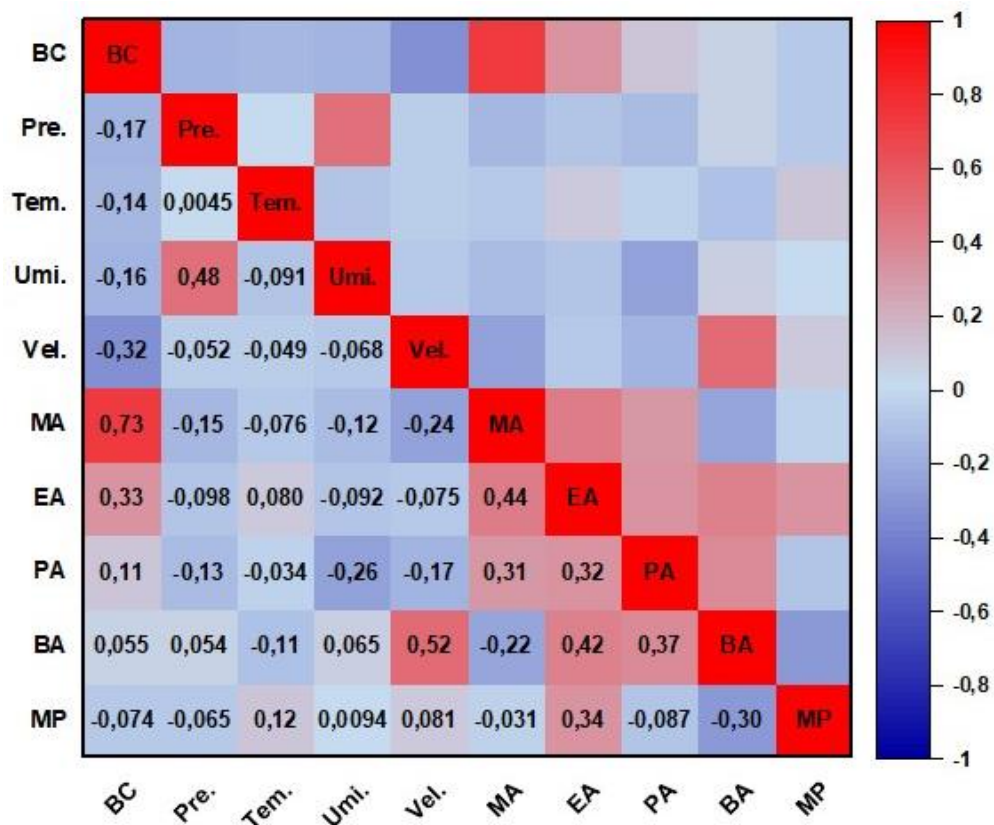
A Vigilância Popular Ambiental (VPA) promoveu uma campanha de monitoramento da concentração de MP_{2,5} em Piquiá de Baixo, em Manaus e Santa Cruz, no Rio de Janeiro, ambas regiões afetadas por emissões do setor siderúrgico. A concentração de MP_{2,5} para Piquiá em maio de 2017 foi de 22,3 µg m⁻³, para Santa Cruz em maio, junho e julho de 2017 a concentração atingiu médias de 30, 31 e 34 µg m⁻³ respectivamente (DE CARVALHO et al., 2021). As médias do MP_{2,5} no presente estudo foram 9,4 ± 3,7, 14 ± 7,0 e 32 ± 27 µg m⁻³ para maio, junho e julho de 2017, demonstrando que apenas o mês de julho, no inverno, apresentou concentrações semelhantes às de Santa Cruz.

Ho et al., (2016) determinaram a concentração em duas cidades do norte da China, Pequim e Xi'an, e no sul em Xiamen e Hong Kong durante o período de inverno (26 de janeiro a 2 de fevereiro de 2013). As concentrações de MP_{2,5} nas cidades citadas foram de 258 ± 100, 233 ± 52, 46 ± 9 e 48 ± 13 µg m⁻³, respectivamente. As concentrações de Pequim e Xi'an foram na ordem de 7 vezes superiores a concentração de MP_{2,5} em Londrina no período total. Xiamen e Hong Kong e Xiamen embora ainda tenham apresentado concentrações superiores, foram próximas as relatadas no presente estudo. Ao comparar com os invernos de 2018 em Londrina, a estação que apresentou menor média de concentrações de MP_{2,5}, as concentrações Chinesas foram na ordem de 27 (Pequim), 9 (Xi'an) e 5 (Xiamen e Hong Kong) vezes superiores.

4.7 CORRELAÇÕES DE PEARSON

A correlação de Pearson é um método de tratamento de dados que fornece informações adicionais sobre a fonte de emissão dos poluentes atmosféricos. A correlação de Pearson atribui um valor entre 1 e -1 para duas variáveis de dados, em que 1 indica correlação positiva total e -1 correlação negativa total. As correlações positivas indicam que os poluentes possuem fontes de emissão em comum; logo, correlações negativas indicam que as fontes não são as mesmas. O nível de correlação varia entre forte ($r \geq 0,7$), moderada ($r \geq 0,4$) e fraca ($r \geq 0,2$) (KOTU; DESHPANDE, 2019). As correlações de Pearson para as aminas primárias, condições meteorológicas e *Black Carbon* (BC) podem ser observadas na Figura 26.

Figura 26 – Correlação de metilamina (MA), etilamina (EA), propilamina (PA) e butilamina (BA), material particulado fino (MP_{2,5}), *black carbon* (BC) e condições climáticas.



Fonte: A autora

Não houve correlações fortes entre aminas, porém, correlações moderadas e positivas foram determinadas entre EA e MA ($r=0,44$) e EA e BA ($r=0,42$). Correlações fracas e positivas foram encontradas para PA e as demais aminas ($r=0,31$, $0,32$ e $0,37$ para MA, EA e BA) indicando serem emitidas da mesma fonte; apenas BA apresenta correlação fraca negativa com MA ($r=-0,22$). MP_{2,5} apresentou apenas correlações fracas com EA e BA, sendo com EA positiva ($r=0,34$) e com BA negativa ($r=-0,30$).

Frequentemente, MA e EA apresentam correlações positivas em outros estudos. Em Yangzhou na China, foi relatado correlação moderada de EA e MA, porém, neste estudo as duas aminas também foram moderadamente correlacionadas com MP_{2,5} (CHENG et al., 2020). Em Londrina, EA obteve correlação fraca com MP_{2,5} e butilamina obteve correlação fraca e negativa.

Brugin e Solci, (2016) em um estudo realizado no terminal de ônibus de Londrina, também observaram correlação moderada positiva entre MA e EA na fração

de MP_{2,5}, sendo dessa forma, atribuída à conversão gás-partícula. Em Xuzhou, na China, PA apresentou correlação negativa e forte (ou moderadas) com a maioria dos compostos analisados, dentre eles, EA (YANG et al., 2023).

As condições meteorológicas (precipitação, temperatura e umidade relativa) não apresentaram correlações significativas com as aminas, exceto PA em correlação fraca e negativa com umidade relativa. A velocidade dos ventos indicou correlação fraca e negativa com MA, possivelmente devido ao fato de altas velocidades dispersarem os poluentes no ar, sendo que, resultados semelhantes foram relatados por Huang et al., 2022.

O BC determinado nas mesmas amostras do presente trabalho (SANTOS et al., 2020) foi a única correlação forte ($r = 0,73$), EA apresentou correlação fraca e positiva com BC. A queima de biomassa é uma fonte em comum entre BC e aminas. Portanto, como o local de amostragem é fortemente impactado pela queima de biomassa e tráfego de veículos (queima de combustíveis) pode-se inferir que as aminas são emitidas em parte pela queima de biomassa E assim como relatado por outros estudos (BRUGIN; SOLCI, 2016; HUANG et al., 2022) as aminas também participam de reações secundárias para partição gás-partícula devido a maiores concentrações em baixas temperaturas e altas umidades relativas.

5 CONCLUSÃO

A otimização da derivatização de aminas com Oftaldialdeído (OPA) e 2-mercaptoetanol (MER) por meio de um planejamento experimental, permitiu determinar que o melhor ensaio para derivatizar esses compostos foram com as menores concentrações de OPA e MER; 1 mmol L^{-1} e $0,005 \text{ mmol L}^{-1}$ respectivamente. Resultando em sinais analíticos significativamente superiores, além de fornecer uma série de informações estatísticas e diminuir o número de experimentos. A otimização da técnica cromatográfica permitiu a detecção de aminas primárias por fluorescência na ordem de ng m^{-3} ($\text{LD} = 0,0284 - 0,121 \text{ ng m}^{-3}$) com uma ótima separação em 20 minutos de corrida, utilizando solventes como acetato de sódio, THF e metanol. Aminas primárias (MA, EA, PA, BA) e $\text{MP}_{2,5}$ foram determinados na atmosfera de Londrina, em um ambiente impactado pela frota veicular leve e pesada utilizando diversos tipos de combustíveis. Durante o período estudado de maio de 2017 a julho de 2018 a concentração de $\text{MP}_{2,5}$ variou de 0,6 a $328 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ com média de $35 \pm 51 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$. As aminas obtiveram dominância na seguinte ordem: $\text{PA} > \text{MA} > \text{BA} > \text{EA}$ com médias variando de 6,5 a 11 ng m^{-3} . As concentrações mais elevadas ocorreram em meses frios e secos, nas estações do outono e inverno, enquanto as menores concentrações ocorreram no verão. Outros estudos internacionais apresentaram concentrações na ordem de ng m^{-3} , porém é inédito que PA predomine em relação a outras aminas. As aminas determinadas apresentam correlações positivas, fracas e/ou moderadas entre si, com exceção de BA x MA que apresentaram correlação negativa. $\text{MP}_{2,5}$, além de não apresentar correlações significativas com aminas (exceto uma correlação fraca com EA), apresentou sazonalidade inversa as mesmas, sendo o fato atribuído as fontes de emissão de MP do local de amostragem. O estudo das variações diárias das aminas atrelado às condições climáticas e correlações de Pearson indica que as aminas são provenientes de fontes de emissão primárias e secundárias. As fontes primárias: queima de biomassa, emissão industrial e principalmente o tráfego de veículos, cujas emissões o local de amostragem aberto pode estar exposto. A fonte secundária atribui-se à partição gás-partícula, em que as aminas gasosas são transformadas em partículas preferencialmente em dependência das condições climáticas como alta umidade relativa e baixa temperatura.

REFERÊNCIAS

- AKYÜZ, M. Simultaneous determination of aliphatic and aromatic amines in ambient air and airborne particulate matters by gas chromatography-mass spectrometry. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 16, p. 3809–3819, 1 maio 2008.
- AKYÜZ, M. Simultaneous determination of aliphatic and aromatic amines in indoor and outdoor air samples by gas chromatography–mass spectrometry. **Talanta**, v.71, n. 1, p.486-492, 2007
- ANDRADE, M. DE F. et al. Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives. **Atmospheric Environment**, v. 159, p. 66–82, 2017.
- ANDRADE, M. F. et al. Air quality forecasting system for Southeastern Brazil. **Frontiers in Environmental Science**, v. 3, p.1-14, 23 fev. 2015.
- BAEK, K. M. et al. Seasonal characteristics of atmospheric water-soluble organic nitrogen in PM_{2.5} in Seoul, Korea: Source and atmospheric processes of free amino acids and aliphatic amines. **Science of The Total Environment**, v. 811, p.152335, 10 mar. 2022.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 491, de 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. **Diário oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília, 19 set. 2018. Disponível em: <https://www.in.gov.br/web/guest/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895/do1-2018-11-21-resolucao-n-491-de-19-de-novembro-de-2018-51058603>. Acesso em: 31 jan. 2023
- BRITO, P. H. F. DE; ARAÚJO, R. D. S.; MARINHO, G. Composição química do material particulado atmosférico: uma revisão de literatura. **HOLOS**, v. 4, p. 62–74, 1 nov. 2018.
- BRUGIN, P.; SOLCI, M. C. Quantification of primary amines in the gas and particulate phases in ambient air impacted by combustion of diesel/biodiesel (B5). **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 3, 2016.
- CALDERÓN, S. M.; POOR, N. D.; CAMPBELL, S. W. Estimation of the particle and gas scavenging contributions to wet deposition of organic nitrogen. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 20, p. 4281–4290, 1 jun. 2007.
- CANVAS – sketchify. **Elementos de mídia “Chemistry”**. Disponível em: <https://www.canva.com/pt_br/>. Acesso em: 12 nov. 2022.
- CHENG, G. et al. Characteristics and potential source areas of aliphatic amines in PM_{2.5} in Yangzhou, China. **Atmospheric Pollution Research**, v. 11, n. 2, p. 296–302, 1 fev. 2020a.
- CHOI, N. R. et al. Determination of atmospheric amines at Seoul, South Korea via gas chromatography/tandem mass spectrometry. **Chemosphere**, v. 258, p. 127367, 1 nov. 2020.

- DA SILVA, C. R. et al. Fenantreno no ar ambiente em função da adição do biodiesel ao diesel em motores ciclo diesel. **Revista Virtual de Química**, v. 11, n. 1, p. 297–309, 2019.
- DE CARVALHO, L. V. B.; ROCHA, F.; FINAMORE, R. Vigilância popular ambiental e siderurgia: as experiências de Piquiá de Baixo (MA) e Santa Cruz (RJ), Brasil. **Ciência e Saúde Coletiva**, v. 26, p. 3635–3645, 2021.
- DORRESTEIJN', R. C. et al. Determination of amino acids using o-phthalaldehyde-2-mercaptoethanol derivatization Effect of reaction conditions. **Journal of Chromatography A**, v. 724, p. 159–167, 23 ago. 1996.
- ENERGÉTICA. AGV MP2,5 amostrador de grande volume (AGV) para partículas de até 2,5 µm (MP10): **manual de operação**. Rio de Janeiro: Energética, 2017.
- EDGAR - EUROPEAN COMMISSION. **Emissions Database for Global Atmospheric Research**. Disponível em: <https://commission.europa.eu/index_en>. Acesso em: 4 fev. 2023.
- EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **What is PM, and how does it get into the air?** Disponível em: <<https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#effects>>. Acesso em: 4 nov. 2022.
- FERREIRA, R. Q.; RIBEIRO, J.; BARTHUS, R. C. **Química ambiental**. Vitória: Universidade Federal do Espírito Santo, 2013.
- FRANZIN, B. T. et al. Characterization of atmospheric aerosol (PM10 and PM2.5) from a medium sized city in São Paulo state, Brazil. **Journal of environmental sciences (China)**, v. 89, p. 238–251, 1 mar. 2020.
- GE, X.; WEXLER, A. S.; CLEGG, S. L. Atmospheric amines – Part I. A review. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 3, p. 524–546, 1 jan. 2011a.
- GE, X.; WEXLER, A. S.; CLEGG, S. L. Atmospheric amines – Part II. Thermodynamic properties and gas/particle partitioning. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 3, p. 561–577, 1 jan. 2011b.
- GOOGLE. Google Earth - SAUEL Sistema de Arquivos da UEL. Disponível em: <<https://www.google.com.br/intl/pt-BR/earth/>>. Acesso em: 18 nov. 2022.
- GRUPO DE ANALISTAS DE RESÍDUOS DE PESTICIDAS (GARP). **Manual de Resíduos de Pesticidas em Alimentos (apostila)**. 1999.
- GUARIEIRO, L. L. N.; GUARIEIRO, A. L. N. Vehicle Emissions: What will change with use of biofuel. Em: ZHEN FANG (Ed.). **Biofuel: Economy, Environment and sustainability**. Rijeka: IntechOpen, 2013. v. 9.
- GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M. C. Air pollutants from the burning of fossil fuels and biofuels: A brief review. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 434–445, 2011.
- HANCZKÓ, R.; MOLNÁR-PERL, I. Derivatization, Stability and Chromatographic Behavior of o-Phthaldialdehyde Amino Acid and Amine Derivatives: o-

Phthaldialdehyde/ 2-Mercaptoethanol Reagent. **Chromatographia**, v. 57, p. 103–113, 2003.

HILDEBRANDT, L. et al. Sources and atmospheric processing of organic aerosol in the Mediterranean: Insights from aerosol mass spectrometer factor analysis. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, n. 23, p. 12499–12515, 2011.

HO, K. F. et al. Chemical composition and bioreactivity of PM_{2.5} during 2013 haze events in China. **Atmospheric Environment**, v. 126, p. 162–170, 1 fev. 2016.

HUANG, S. et al. Chemical composition and sources of amines in PM_{2.5} in an urban site of PRD, China. **Environmental Research**, v. 212, 1 set. 2022.

HUANG, X. et al. Quantitative analysis of aliphatic amines in urban aerosols based on online derivatization and high performance liquid chromatography. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 18, n. 7, p. 796–801, 13 jul. 2016.

HUANG, Y. et al. Single particle analysis of amines in ambient aerosol in Shanghai. **Environmental Chemistry**, v. 9, n. 3, p. 202–210, 26 mar. 2012.

IBGE. **IBGE Londrina, Paraná Brasil**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/pr/londrina/panorama>>. Acesso em: 29 out. 2022.

INSTITUTO ÁGUA E TERRA - IAT. **Monitoramento da Qualidade do Ar**. Disponível em: <<https://www.iat.pr.gov.br/Pagina/Monitoramento-da-Qualidade-do-Ar>>. Acesso em: 31 jan. 2023.

INSTITUTO NACIONAL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA. **INCT: A concepção dos Institutos Nacionais de Ciência e Tecnologia**. 2023. Disponível em: <<http://inct.cnpq.br/sobre/>>. Acesso em: 2 fev. 2023a.

INSTITUTO NACIONAL DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ENERGIA E AMBIENTE. **INCT de Energia e Ambiente: Missão, objetivos e metas**. 2023. Disponível em: <<https://inct.cienam.ufba.br/>>. Acesso em: 2 fev. 2023b.

KOTU, V.; DESHPANDE, B. **Data Science : Concepts and Practice**. Morgan Kaufmann Publishers, 2019.

KUTLAR JOSS, M. et al. Time to harmonize national ambient air quality standards. **International Journal of Public Health**, v. 62, n. 4, p. 453–462, 1 maio 2017.

LEE, D. Y.; WEXLER, A. S. Atmospheric amines - Part III: Photochemistry and toxicity. **Atmospheric Environment**, jun. 2013.

LENG, C. et al. Temperature-Dependent Henry's Law Constants of Atmospheric Amines. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 33, p. 8884–8891, 2015.

LIU, F. et al. Concentration, size distribution and dry deposition of amines in atmospheric particles of urban Guangzhou, China. **Atmospheric Environment**, v. 171, p. 279–288, 12 out. 2017.

MAJEDI, S. M.; LEE, H. K. Combined dispersive solid-phase extraction-dispersive liquid-liquid microextraction-derivatization for gas chromatography-mass spectrometric determination of aliphatic amines on atmospheric fine particles. **Journal of Chromatography A**, v. 1486, p. 86-95, 24 fev. 2017.

MINISTÉRIO DA INFRAESTRUTURA. **Frota de Veículos**. Disponível em: <<https://www.gov.br/infraestrutura/pt-br/assuntos/transito/conteudo-Senatran/frota-de-veiculos-2021>>. Acesso em: 31 out. 2022.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Mistura de biodiesel ao diesel passa a ser de 13% a partir de hoje (1/3)**. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/canais_atendimento/imprensa/noticias-comunicados/mistura-de-biodiesel-ao-diesel-passa-a-ser-de-13-a-partir-de-hoje-1-3>. Acesso em: 19 jul. 2021.

MÜLLER, C. et al. Seasonal variation of aliphatic amines in marine sub-micrometer particles at the Cape Verde islands. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, p. 9587-9597, 21 dec. 2009.

NITSCHKE, P. R. et al. **Instituto Agrônomo do Paraná - IAPAR - Atlas Climático do Estado do Paraná**. Disponível em: <<https://www.idrparana.pr.gov.br/Pagina/Atlas-Climatico>>. Acesso em: 4 nov. 2022.

OLIVEIRA, R. C. G. et al. A simulation study about the impact of biodiesel use on the atmosphere of Rio de Janeiro city. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 34, n. 3, p. 727-738, 1 jul. 2017.

PINHEIRO, T. F. et al. Environmental impact of combustion of ethanolic biodiesel/diesel blends from several feedstocks on the gas emission levels in the atmosphere. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 22, p. 22846-22855, 1 ago. 2019.

PINTO, J. P. et al. Caracterização de MP2,5 e MP10 em Ar Ambiente de Estacionamento Fechado de Estabelecimento Comercial em Londrina-Paraná. **Orbital: The electronic Journal of Chemistry**, v. 6, n. 2, p.75-81, 15 jul. 2014.

PINXTEREN, M. et al. Aliphatic amines at the Cape Verde Atmospheric Observatory: Abundance, origins and sea-air fluxes. **Atmospheric Environment**, v. 203, p. 183-195, 1 abr. 2019.

PINXTEREN, M. et al. Chemical characterization of sub-micrometer aerosol particles in the tropical Atlantic Ocean: marine and biomass burning influences. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 72, p.105-125, 21 maio 2015.

PIRACELLI, V. P. et al. Air pollutants emissions in real conditions of asphalt paving: Particulate matter (PM), black carbon (BC) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS). **Química Nova**, v. 43, n. 4, p. 404-412, 1 abr. 2020.

QIU, C.; ZHANG, R. Multiphase chemistry of atmospheric amines. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 15, n. 16, p. 5738-5752, 28 abr. 2013.

REHBEIN, P. J. G. et al. Cloud and fog processing enhanced gas-to-particle partitioning of trimethylamine. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 10, p. 4346–4352, 15 maio 2011.

SANTOS, D. R. F. et al. Sazonalidade do material particulado fino e black carbon no ar ambiente de Londrina/Paraná. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 10, p. 84069–84086, 2 nov. 2020.

SHEN, W. et al. C1-C2 alkyl aminiums in urban aerosols: Insights from ambient and fuel combustion emission measurements in the Yangtze River Delta region of China. **Environmental Pollution**, v. 230, p. 12–21, 1 nov. 2017.

VIEIRA, R. P. et al. Redes de Colaboração Científica do INCT de Energia e Ambiente. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 4, p. 1234–1248, 30 jul. 2016.

WESTERHOLM, R. et al. Estimation of aliphatic amine emissions in automobile exhausts. **Chemosphere**, v. 27, n. 8, p. 1381–1384, 1993.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **9 out of 10 people worldwide breathe polluted air, but more countries are taking action**. 2018. Disponível em: <<https://www.who.int/news/item/02-05-2018-9-out-of-10-people-worldwide-breathe-polluted-air-but-more-countries-are-taking-action>>. Acesso em: 30 set. 2022.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air quality guideline: global update 2005: particulate matter, ozone, nitrogen dioxide, and sulfur dioxide**. 2005. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/handle/10665/107823>>. Acesso em: 4 nov. 2022.

WORLD HEALTH ORGANISATION. **Human health effects of polycyclic aromatic hydrocarbons as ambient air pollutants: report of the working group on polycyclic aromatic hydrocarbons of the joint task force on the health aspects of air Pollution**. 2021b. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/handle/10665/350636>>. Acesso em: 1 fev. 2023.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide**. 2021a. Disponível em: <<https://apps.who.int/iris/handle/10665/345329>>. Acesso em: 4 nov. 2022.

YANG, D. et al. Emissions of Ammonia and Other Nitrogen-Containing Volatile Organic Compounds from Motor Vehicles under Low-Speed Driving Conditions. **Environmental Science and Technology**, v. 56, n. 9, p. 5440–5447, 3 maio 2022.

YANG, H. et al. Chemical Characterization of Water-Soluble Organic Aerosols at Jeju Island Collected During ACE-Asia. **Environmental Chemistry**, v. 1, n. 1, p. 13–17, 1 jul. 2004.

YANG, H. et al. The chemical composition of inorganic and carbonaceous materials in PM_{2.5} in Nanjing, China. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 20, p. 3735–3749, 1 jun. 2005.

YANG, X. Y. et al. Seasonal variations of low molecular alkyl amines in PM2.5 in a North China Plain industrial city: Importance of secondary formation and combustion emissions. **Science of the Total Environment**, v. 857, 20 jan. 2023.

YILDIRIM, K. H.; ÜREN, A.; YÜCEL, U. Evaluation of Biogenic Amines in Organic and Non-Organic Wines by HPLC OPA Derivatization. **Food Technology and Biotechnology**, v. 45, n. 1, p. 62–68, 15 mar. 2007.

ANEXOS

ANEXO I – Tabela de diretrizes da OMS e CONAMA.

Poluente	Referência de tempo	Unidade	OMS (2005)				OMS (2021)	CONAMA 491/2018			
			Metas Provisórias			PF	PF	Padrões Intermediários			PF
			1	2	3			PI - 1	PI - 2	PI - 3	
MP _{2,5}	Anual	μg/m ³	35	25	15	10	5	20	17	15	10
	24 horas		75	50	37,5	25	15	60	50	37	25
MP ₁₀	Anual		70	50	30	20	15	40	35	30	20
	24 horas		150	100	75	50	45	120	100	75	50
Ozônio (O ₃)	8 horas		160	120	-	100	100	140	130	120	100
	Alta temporada*		100	70	-	-	60	-	-	-	-
Dióxido de enxofre (SO ₂)	Anual		-	-	-	-	-	40	30	20	-
	24 horas		125	50	-	20	40	125	50	30	20
Dióxido de nitrogênio (NO ₂)	Anual		40	30	20	-	10	60	50	45	40
	24 horas		120	50	-	-	25	-	-	-	-
	1 hora		-	-	-	-	-	260	240	220	200
Partículas totais em suspensão	Anual		-	-	-	-	-	-	-	-	80
	24 horas	-	-	-	-	-	-	-	-	240	
Fumaça	Anual	-	-	-	-	-	40	35	30	20	
	24 horas	-	-	-	-	-	120	100	75	50	
Monóxido de Carbono (CO)	24 horas	7	-	-	-	4	-	-	-	-	
	8 horas	-	-	-	-	-	-	-	-	9	

* Refere-se a seis meses consecutivos com maior média de O₃

ANEXO II – Tabela de comparação de estudos

Informações dos estudos				Concentração média±sd (ng m ⁻³)			
Autor	Local e características	Método	data e/ou estação	MA	EA	PA	BA
Presente estudo	Londrina, Paraná - Brasil margem de rodovia e avenidas movimentadas	HPLC/MP _{2,5} amostragem de alto volume	17/05/2017-19/06/2017 Outono	12±6,0	9,5±7,0	11±7,0	12±3,8
			22/06/2017-28/07/2017 Inverno	5,1±2,1	3,3±1,2	5,4±2,3	-
			31/07/2017-19/12/2017 Primavera	6,4±4,6	8,6±9,5	8,7±8,3	-
			03/01/2018-19/03/2018 Verão	3,6±2,7	3,7±1,7	6,5±5,0	3,5
			22/03/2018-20/06/2018 Outono	14±10	6,4±3,5	10±8,4	3,9±0,5
			23/06/2018-27/07/2018 Inverno	12±2,7	8,5±5,4	31±25	7,9±5,4
			Média período total	8,4±6,9	6,5±5,7	11±12	8,0±5,0
BRUGIN et al., 2016	Londrina, Paraná - Brasil terminal de ônibus semifechado	HPLC/MP _{2,5} amostragem de baixo volume	17-23/12/2013 Verão	12±6,9	15±12	-	11±9,3
			22-29/01/2014 Verão	1,1±0,2	12±1,3	-	7,5±4,0
YANG et al., 2023	Xuzhou- China telhado em subúrbio industrial, agrícola e residencial	IC/MP _{2,5} amostragem de alto volume	12/2015-15/03/2016 Inverno	110,9±85,2	112,0±83,6	4,8±6,4	-
			16/03/2016-05/2016 Primavera	109,0±62,1	41,0±23,7	16,6±7,3	-
			06/2016,1-08/2016 Verão	49,7±31,1	14,7±14,5	22,8±10,4	-
			09/2016-15/11/2016 Outono	53,0±26,0	14,3±10,2	15,5±8,8	-
			Média período total	80,8±66,7	52±66,9	14,8±11,4	-
CHENG et al., 2020	Yangzhou - China área Urbana próximo a rodovia e lagos	HPLC/MP _{2,5} amostragem de alto volume	06/04/2016-31/05/2016 Primavera	1,65±1,88	20,035±13,787	-	-
			1/06/2016-31/08/2016 Verão	1,410±1,303	14,246±7,426	-	-
			05/09/2016-02/11/2016 Outono	1,236±0,739	3,021±1,811	-	-
			Média período total	1,418±1,341	12,576±10,446	-	-
BAEK et al., 2022	Seul - Coreia do Sul próximo a rodovia movimentada, áreas residenciais e comerciais	LC-MS/MP _{2,5} amostragem de alto volume	março-maio Primavera	2,92±2,31	-	-	-
			junho-agosto Verão	3,68±2,90	-	-	-
			setembro-novembro Outono	3,42±2,44	-	-	-
			dezembro-fevereiro Inverno	4,53±2,92	-	-	-
			Média período total (2018-2019)	3,50±2,63	-	-	-

HUANG et al., 2022	Guangzhou - China telhado de prédio próximo de emissões residenciais e tráfego de veículos	IC/MP _{2,5} amostragem de alto volume	16/10/2018-20/11/2018 Outono	243±179	-	-	-	
CHOI et al., 2020	Seul - Coreia do Sul Área metropolitana	CG-MS/ MP _{2,5} amostrador de alto volume	15/01/2018-09/02/2018, 01/12/2018-08/12/2018 Inverno	-	0,09±0,54	0,76±0,87	1,13±1,16	
			11/03/2018-08/04/2018 Primavera	-	0,32±1,23	0,63±1,00	0,71±1,05	
			20/08/2018-16/09/2018 Verão	-	0,37±1,10	0,19±0,54	0,63±1,01	
			05/11/2018-30/11/2018 Outono	-	0,34±0,97	0,06±0,33	0,82±1,05	
			Média período total	-	0,27±0,97	0,43±0,79	0,83±1,08	
AKYÜZ, 2008	Zonguldak, Turquia próximo a indústrias de carvão	CG-MS/MP _{2,5} amostrador dicotômico Partisol	maio-setembro Verão (2006-2007)	2,33±1,30	2,19±1,13	2,98±2,19	4,24±3,59	
			outubro-abril Inverno	4,48±1,75	4,37±2,27	5,56±2,20	6,65±2,37	
HO et al, 2016	Regiões Urbanas em:			31±10,8	14,8±6,5			
		Pequim - China						
		Xi'na - China	HPLC/MP _{2,5} amostrador de alto volume -eventos de Neblina	26/01/2013-02/02/2013	24,7±9,7	12,6±5,6	-	-
		Xiamen - China			10,2±2,0	5,3±1,4	-	-
	Hong Kong			12,1±2,4	4,5±1,1	-	-	
MAJEDI et al, 2017	Cingapura – EUA Área Urbana	GC-MS/MP _{2,5} amostrador ciclone	janeiro de 2013 a maio de 2014	1,42±9,3	3,66±8,6	-	3,20±6,5	
HUANG et al.,2016	Xangai - China próximo de residências, tráfego, construções e indústrias	HPLC/MP _{2,5} Impactador de fluxo médio	8/01/2013-24/01/2013 Estação seca Inverno	2,35	0,24	0,09	0,19	
			18/07/2013-17/08/2013 Estação úmida Verão	3,89	0,26	0,11	0,39	
SHEN et al., 2017	Yangzhou – China Área urbana	HPLC/MP _{2,5} amostrador de alto volume	13/11/2015-06/04/2015	4,9±1,9	15,4±8,1			
	Nanjing – China Área urbana		12/04/2016-11/05/2016	7,6	21,7	-	-	
			Média período e local total	5,7±3,2	20,3±16,6	-	-	
YANG et al., 2005	Nanjing - China - centro da cidade, próximo de residências, tráfego e comércio	HPLC/MP _{2,5} amostrador de alto volume	1/02/2001-06/02/2001 Inverno	12,5	6,7	-	-	
	Nanjing – China - área suburbana na montanha Zijin, próximo a residências e um lago		21/09/2001-28/09/2001 Outono	5,5	3,7	-	-	
			7/02/2001-13/02/2001 Inverno	19	8,7	-	-	
LIU et al.,2017	Guangzhou - China área urbana próximo a criação de animais	CG-MS/MP _{3,0} impactador cascata de alto volume	25/09/2014-03/10/2014	50,4±13,7	3,95±0,53	0,59±0,05	3,04±0,57	
PINXTEREN et al., 2019	Ilha de São Vicente, Observatório atmosférico de Cabo Verde – Oceano Atlantico	IC/MP _{1,0} amostrador de alto volume	08/11/2011-28/11/2011 10/11/2013-24/11/2023 Média período total	0,2	-	-	-	

MÜLLER et al., 2009	Ilha de São Vicente, Observatório atmosférico de Cabo Verde – Oceano Atlântico		HPLC-UV-ESI-ITMS MPΣ 0,14, 0,42, 1,2, 3,5 e 10 Impactador cascata	Maio de 2007	0,02	-	-	-
				Junho de 2007	0,06	-	-	-
				Dezembro de 2007	0,18	-	-	-
PINXTEREN et al., 2015	Cruzeiro viajando da Ilha de São Vicente à Gabão, na África, pelo Oceano Atlântico.	Influência marinha Influência marinha e de queima de biomassa	IC/MP1,0 amostrador de alto volume	22/06/2011 a 21/07/2011	2,67	-	-	-
					1,89	-	-	-
	Percurso dividido em 3 partes com influência de fontes	Influência da queima de biomassa			3,01	-	-	-