



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

PRISCILA BRUGIN

**QUANTIFICAÇÃO DE AMINAS PRIMÁRIAS NAS FASES
GASOSA E PARTICULADA EM AR AMBIENTE IMPACTADO
PELA COMBUSTÃO DE MISTURA DIESEL/BIODIESEL (B5)**

Londrina
2014

PRISCILA BRUGIN

**QUANTIFICAÇÃO DE AMINAS PRIMÁRIAS NAS FASES
GASOSA E PARTICULADA EM AR AMBIENTE IMPACTADO
PELA COMBUSTÃO DE MISTURA DIESEL/BIODIESEL (B5)**

Dissertação apresentada ao Programa de
Mestrado em Química da Universidade
Estadual de Londrina

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Solci

Londrina
2014

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

B891q Brugin, Priscila.
Quantificação de amins primárias nas fases gasosa e particulada em ar ambiente impactado pela combustão de mistura diesel/biodiesel (B5) / Priscila Brugin. – Londrina, 2014.
53 f. : il.

Orientador: Maria Cristina Solci.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.
Inclui bibliografia.

1. Química analítica – Teses. 2. Amins – Teses. 3. Combustão – Pesquisa – Teses. 4. Solução (Química) – Teses. 5. Química atmosférica – Teses. 6. Ar – Qualidade – Teses. I. Solci, Maria Cristina. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 543

PRISCILA BRUGIN

**QUANTIFICAÇÃO DE AMINAS PRIMÁRIAS NAS FASES GASOSA E
PARTICULADA EM AR AMBIENTE IMPACTADO PELA COMBUSTÃO
DE MISTURA DIESEL/BIODIESEL (B5)**

Dissertação apresentada ao Programa de
Mestrado em Química da Universidade
Estadual de Londrina.

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Leila Droprinchinski Martins
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR

Prof. Dr. Cesar Ricardo Tarley
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 26 de Janeiro de 2014

Dedico este trabalho ao meus pais
Nanci e Paulo Brugin, por todo amor e
apoio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, Cristina, não só pela constante orientação neste trabalho, mas em todos os outros e por toda a amizade e conselhos durante todos estes anos.

A minha família que sempre me apoio, meus pais por toda a ajuda e incentivo, sem eles não teria chegado até aqui.

Aos meus amigos: Rodrigo, Steffi, Thais, Michelle, Beatriz, Débora, Camila, Jéseka, Mariele, Marcio, Tiago, Alisson.

Aos colegas do LACA, que estão sempre ajudando e ensinando uns aos outros, especialmente o Jurandir.

Aos professores do Departamento de Química, que além de todo o conhecimento e dedicação com os alunos nos incentiva sempre.

A Capes e INCT pelo financiamento.

BRUGIN, Priscila. **Quantificação de amins primárias nas fases gasosa e particulada em ar ambiente impactado pela combustão de mistura diesel/biodiesel (B5)**. 2014. 53 f. Dissertação apresentada ao programa de mestrado em química da Universidade Estadual de Londrina, 2014.

RESUMO

As amins são substâncias básicas presentes na atmosfera que reagem com espécies ácidas formando material particulado secundário. São geradas durante os processos de combustão e podem causar impacto na saúde humana e nos ecossistemas. A utilização do biodiesel como biocombustível adicionado ao diesel vem crescendo e há a necessidade de esclarecimento sobre o impacto do seu uso no ambiente. Foram estudadas quatro amins alifáticas primárias (metil, etil, propil e butilamina) no terminal central de ônibus urbano em Londrina, onde os veículos circulam utilizando a mistura B5. Foram realizadas amostragens nos períodos de 17 a 23 de dezembro de 2013 e 22 a 29 de janeiro de 2014. As amins em fase gasosa e particulada (MP_{1,0} e MP_{2,5}) foram coletadas utilizando *denuders* e ciclones, respectivamente. As amins primárias foram determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detector de arranjo de fotodiodos após a reação de derivatização com isotiocianato de fenila em meio básico. A faixa de trabalho do método analítico foi de 0,2 a 2,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ com limite de quantificação 0,538; 1,736; 0,624; 0,534 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para a metil, etil, propil e butilamina respectivamente. Foram obtidas 65 amostras; metil, etil e butilamina foram identificadas e quantificadas, propilamina não foi detectada em nenhuma amostra. Na fase gasosa foram encontradas as seguintes médias com desvio padrão para as amostradas 86,15 \pm 101,47; 101,55 \pm 65,21; 223,68 \pm 297,38 ng m^{-3} para a metil, etil e butilamina respectivamente. Para a fase particulada na fração 1,0 as médias das concentrações obtidas foram de 3,45 \pm 4,40; 11,23 \pm 14,05; 4,93 \pm 4,61 ng m^{-3} para a metil, etil e butilamina respectivamente. Para a fração 2,5 a concentração média foram respectivamente 2,90 \pm 4,67 ng m^{-3} para a metilamina, 10,07 \pm 7,36 ng m^{-3} para a etilamina e 6,77 \pm 6,28 ng m^{-3} para a butilamina. Através da correlação de Pearson observa-se a existência de 3 grupos distintos, o primeiro que caracteriza a metil, etil e butilamina na fase gasosa. O segundo grupo correlacionando metil e etilamina nas frações MP_{1,0} e MP_{2,5}. E o terceiro grupo com coeficiente negativo discriminando a butilamina na fração MP_{1,0}. Pode-se inferir que as amins gasosas são provenientes diretamente do processo de combustão da mistura B5, metil e etilamina nas frações MP_{1,0} e MP_{2,5} podem ser resultantes de processos de conversão gás-partículas e finalmente que a butilamina por seu comportamento distingue-se dos processos de origem ou formação.

Palavras-chave: Amins. Diesel/biodiesel. Isotiocianato de fenila. Material particulado. *Denuder*.

Brugin, Priscila. **Primary amines quantification in gas and particulate phases in ambient air affected by combustion of diesel / biodiesel mixtures (B5)**. 2014. 53 p. Dissertação apresentada ao programa de mestrado em química da Universidade Estadual de Londrina, 2014.

ABSTRACT

Amines are basic substances in the atmosphere that react with acidic species to form secondary particulate matter. Amines are generated during combustion processes and may affect human health and ecosystems. The use of biodiesel as a biofuel added to diesel is growing and there are no studies about the impact on the environment. Four primary aliphatic amines (methyl, ethyl, propyl and butyl amine) were studied in the central city bus station in Londrina, where vehicles are using the B5 blend. Sampling was carried out from 17 to 23 December 2013 and 22 to 29 January 2014. Amines in the gas and particulate phase (PM_{1,0} and PM_{2,5}) were collected using *denuders* and cyclones, respectively. The determination of primary amines occurred by high efficiency liquid chromatography coupled with diode array detector after derivatization reaction with phenyl isothiocyanate in basic solutions. The working range of the analytical method was 0.2 to 2.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ with a quantification limit of 0.538, 1.736, 0.624, 0.534 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for methyl, ethyl, propyl and butylamine respectively. 65 samples were obtained, methyl, ethyl and butyl amine were identified and quantified, propyl amine was not detected in any sample. For the gas-phase the mean concentration and standard deviation were 86.15 ± 101.47 ; 101.55 ± 65.21 ; 223.68 ± 297.38 ng m^{-3} for methyl, ethyl and butyl amine respectively. For the particulate fraction in the 1.0 μm mean concentrations and standard deviation obtained were 3.45 ± 4.40 ; 11.23 ± 14.05 ; 4.93 ± 4.61 ng m^{-3} for methyl, ethyl and butyl amine respectively. For the fraction 2.5 μm of the mean concentration and standard deviation was 2.90 ± 4.67 ng m^{-3} for methylamine, 10.07 ± 7.36 ng m^{-3} for ethylamine and 6.77 ± 6.28 ng m^{-3} for butylamine. By Pearson correlation shows the existence of three distinct groups, the first distinguish the methyl, ethyl and butyl amine in the gas-phase. The second group correlating methyl and ethylamine in fractions PM_{1,0} and PM_{2,5}. In addition, the third group with negative coefficient discriminating butylamine in MP_{1,0} fraction. Can be inferred that the gaseous amines are derived directly from the combustion process of B5 blend, methyl and ethylamine in fractions PM_{1,0} and PM_{2,5} may result from conversion processes gas-to-particles and finally the butylamine distinguished by their behavior up the processes of origin or generation.

Key words: Amines. Diesel/biodiesel. Phenyl isothiocyanate. Particulate matter. Denuder

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema dos precursores (verde), fontes primárias (azul), e fontes secundárias (vermelho) que determinam as concentrações e comportamento de N orgânicos na atmosfera	14
Figura 2 – Diagrama esquemático do ciclo da amina na atmosfera	16
Figura 3 – Influência do material particulado no sistema respiratório	20
Figura 4 – Esquema do tubo de difusão <i>denuder</i>	21
Figura 5 – Amostrador ciclone e porta filtro	22
Figura 6 – Reação de derivatização de aminas com isotiocianato de fenila em meio básico	23
Figura 7 – Terminal central de ônibus urbano de Londrina	27
Figura 8 – Amostradores utilizados para determinação de aminas no Terminal central de ônibus urbano de Londrina	28
Figura 9 – Cromatograma 3D do mix de aminas derivatizadas com isotiocianato de fenila	30
Figura 10 – Espectro dos padrões de aminas derivatizados com isotiocianato de fenila. (A) metilamina. (B) etilamina. (C) propilamina. (D) butilamina.	31
Figura 11 – Perfil cromatográfico do branco (preto) e do mix de aminas (rosa), em 245 nm	33
Figura 12 – Gráfico de calibração para a metilamina derivatizada com isotiocianato de fenila	34
Figura 13 – Gráfico de calibração para a etilamina derivatizada com isotiocianato de fenila	35
Figura 14 – Gráfico de calibração para a propilamina derivatizada com isotiocianato de fenila	35
Figura 15 – Gráfico de calibração para a butilamina derivatizada com isotiocianato de fenila	36
Figura 16 – Perfil de aminas na fase gasosa no terminal central de ônibus urbano de Londrina no período de 17/12/2013 a 29/01/2014.	39

Figura 17 – Perfil de aminas no MP _{1,0} no terminal central de ônibus urbano de Londrina no período de 17/12/2013 a 29/01/2014	40
Figura 18 – Perfil de aminas no MP _{2,5} no terminal central de ônibus urbano de Londrina no período de 17/12/2013 a 29/01/2014.....	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Figuras de mérito para o método de determinação de aminas primárias derivatizadas por CLAE/DAF	36
Tabela 2 – Limite de detecção e quantificação para as aminas derivatizadas com isotiocianato de fenila por CLAE/DAF	37
Tabela 3 – Concentração média e desvio padrão das aminas primárias (ng m ⁻³) no ar ambiente do terminal de ônibus urbano, Londrina/PR (dezembro/2013 e janeiro/2014).....	38
Tabela 4 – Condições meteorológicas em Londrina/PR segundo SIMEPAR/PR.....	38
Tabela 5 – Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre as aminas nas fases gasosa e particulada (MP _{1,0} e MP _{2,5}).	42

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	COMPOSTOS NITROGENADOS ATMOSFÉRICOS.....	11
1.2	COMPOSTOS ORGÂNICOS NITROGENADOS.....	12
1.3	AMINAS.....	15
1.4	COMBUSTÍVEIS.....	17
1.4.1	Diesel.....	17
1.4.2	Biodiesel.....	18
1.5	MATERIAL PARTICULADO.....	19
1.6	TÉCNICAS DE AMOSTRAGEM.....	20
1.7	TÉCNICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE AMINAS.....	22
2	OBJETIVOS	24
2.1	OBJETIVO GERAL.....	24
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	24
3	MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1	MATERIAIS.....	25
3.2	CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS.....	25
3.3	DERIVATIZAÇÃO.....	25
3.4	PREPARO DOS AMOSTRADORES E EXTRAÇÃO ANALITOS.....	26
3.4.1	Tubos de Difusão <i>Denuders</i>	26
3.4.2	Filtros.....	26
3.5	AMOSTRAGEM.....	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1	DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA.....	29
4.2	PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DAS AMINAS PRIMÁRIAS NO AR AMBIENTE DO TERMINAL DE ÔNIBUS URBANO EM LONDRINA.....	37
5	CONCLUSÃO	44
	REFERÊNCIAS	45
	ANEXOS	49

1 INTRODUÇÃO

O uso de combustíveis fósseis tem sido utilizado como fonte de energia desde a revolução industrial. O crescente aumento do seu uso é de grande preocupação devido às fontes não renováveis de petróleo. A produção de combustíveis fósseis consome energia e há a emissão de diversos poluentes, como o dióxido de carbono (CO_2), um dos responsáveis pela alteração do efeito estufa no planeta. (KPCHAPHUM, C. *et al.*, 2012)

A poluição atmosférica tem afetado a saúde da população mesmo quando seus níveis encontram-se abaixo dos limites determinados na legislação. As faixas etárias mais atingidas são as crianças e os idosos, grupos bastante suscetíveis aos efeitos nocivos da poluição. Alguns estudos mostraram uma associação positiva entre a poluição do ar e a mortalidade e também entre a morbidade devido a problemas respiratórios em crianças. (BAKONYI, S.M.C. *et al.*, 2004)

A caracterização química dos componentes da atmosfera terrestre é um grande desafio devido ao grande número de compostos orgânicos e inorgânicos presentes e a vasta variedade de suas propriedades. Considera-se a atmosfera como um sistema multifásico, onde estão presentes simultaneamente partículas sólidas, líquidos e gases. Muitas das espécies de interesse então presentes em nível de traços e até ultra traços, tais como radicais e material particulado de tamanho nanométrico. É constante a busca de técnicas adequadas para a detecção e quantificação de compostos marcadores que possam ser utilizados para compreensão dos processos atmosféricos e a devida atribuição às suas fontes. Os compostos orgânicos são comumente utilizados como marcadores, sendo que sua caracterização nas fases gasosa e particulada deve ser investigada, pois são informações ainda escassas no âmbito da química atmosférica. (HOFFMANN, T. *et al.*, 2011)

1.1 COMPOSTOS NITROGENADOS ATMOSFÉRICOS

A atmosfera é composta de aproximadamente 78% de nitrogênio (N_2) o qual não é absorvido pela maioria dos seres devido à força da ligação tripla entre os seus átomos. Durante a história evolutiva da vida em nosso planeta, um número limitado de bactérias e arqueas foram capazes de converter o N_2 em nitrogênio reativo (Nr).

O Nr compreende todas as espécies que possuem reatividade biológica, química e radiativa, incluindo as formas inorgânicas reduzidas como amônia (NH_3) e amônio (NH_4^+), as inorgânicas oxidadas como os óxidos de nitrogênio (NO_x = monóxido de nitrogênio (NO) + dióxido de nitrogênio (NO_2)), ácido nítrico (HNO_3), óxido nitroso (N_2O), nitrato (NO_3^-) e compostos orgânicos como ureia, aminas, proteínas, ácidos nucleicos, entre outros. (GALLOWAY, J.N. *et al.*, 2004)

A queima de combustíveis libera diretamente para a atmosfera as formas mais reativas de nitrogênio. Os principais óxidos, NO e NO_2 são predominantemente antrópicos e são responsáveis, por exemplo, pela formação do *smog* fotoquímico e pela alteração da acidez nos hidrometeoros. Estes óxidos podem ser transportados para longas distâncias na atmosfera, sofrem transformações químicas e podem depositar-se afetando regiões distantes de sua fonte. (CORNELL, S.E *et al.*, 2003)

A presença de composto de nitrogênio na atmosfera tem sido foco de interesse tanto científico quanto político devido às modificações da atmosfera pelas atividades antrópicas. O Nr influencia nos processos biogeoquímicos, em ecossistemas terrestres e aquáticos. O aumento na concentração de espécies Nr pode aumentar a produtividade dos ecossistemas através de fertilização ou diminuí-lo através de desequilíbrios nutricionais e ainda diminuir a biodiversidade através da acidificação e eutrofização de solos e águas. Concentrações mais elevadas de Nr podem aumentar a incidência de doenças relacionadas com poluição atmosférica e principalmente ao ozônio (O_3) e material particulado devido à presença de espécies nitrogenadas na formação destes poluentes secundários. (CORNELL, S.E *et al.*, 2003; GALLOWAY, J.N. *et al.*, 2004)

Os compostos de N inorgânicos (especialmente NO_3^- e NH_4^+) tem sua função bem definida no ciclo biogeoquímico. No entanto, os compostos orgânicos nitrogenados, com importância reconhecida no âmbito da química atmosférica, necessitam de mais informações para melhor compreensão sobre o papel dos N orgânicos nos ciclos biogeoquímicos. (CAPE, J.N. *et al.*, 2011)

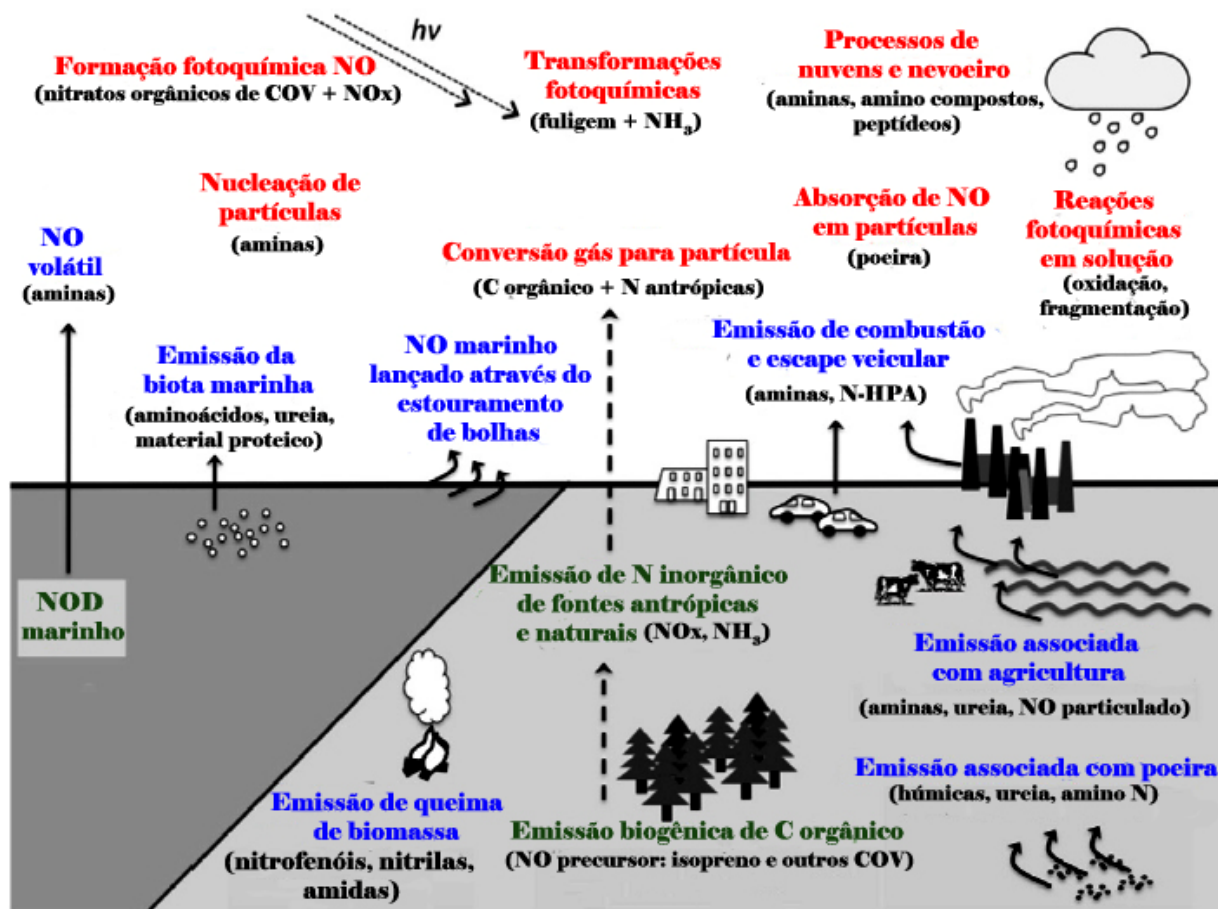
1.2 COMPOSTOS ORGÂNICOS NITROGENADOS

A deficiência no tratamento adequado ao N orgânico, em comparação com as espécies inorgânicas, tem sido devido à falta de conhecimento sobre técnicas de amostragem e de medidas e ainda devido ao grande número de compostos distintos

que contribuem para o N orgânico total. A determinação de N orgânico é usualmente definida pela diferença entre a concentração do N total e o N inorgânico. (CHOW, J.C., *et al.*, 2010; COLLETT JR., J.L. *et al.*, 2008; HALLQUIST, M., *et al.*, 2009; HEALD, C.L. *et al.*, 2008; MILLER, C., *et al.*, 2009; MULLER, C.L., *et al.*, 2008; SALMA, I. *et al.*, 2007; SIMONEIT, B.R.T., MAZUREK, M.A. 2007) Diversas técnicas são utilizadas para a determinação do N total, entre elas reações de oxidação usando um oxidante forte (como persulfatos, peróxidos, ácido crômico), por oxidação com radiação UV e técnicas a altas temperaturas com ou sem catalisadores. Mesmo com melhorias recentes nas técnicas para a sua determinação, a definição de N orgânico “por diferença” leva potencialmente a grandes incertezas na determinação das concentrações de N orgânico, havendo a possibilidade de geração de artefatos (valores) negativos. (CAPE, J.N. *et al.*, 2011)

Segundo González (2010) e Zhang (2002) o N orgânico contribuiu entre 10 a 40% da fase gasosa do N total, semelhante ao intervalo encontrado nas precipitações pluviais. Esta abordagem pode subestimar a contribuição de componentes semi-voláteis ou pouco solúveis. Geralmente nitrofenóis, nitratos de alquila e acila, nitro-HPA, aminas e aminoácidos, entre outros, têm sido especificamente selecionados para análise. Embora alguns destes compostos possam ser emitidos como poluentes primários (por exemplo, as aminas emitidas em atividades agrícolas) e, por conseguinte, sendo possível a identificação de suas fontes, muitos outros compostos têm sido estudados como produtos de processos de oxidação fotoquímica. Assim, como poluentes secundários, os N orgânicos podem percorrer longas distâncias a partir das fontes de emissão. O esquema (figura 1) apresenta algumas interações entre os compostos e o ambiente e algumas das fontes já estudadas. (CAPE, J.N. *et al.*, 2011)

Figura 1 – Esquema dos precursores (verde), fontes primárias (azul), e fontes secundárias (vermelho) que determinam as concentrações e comportamento de N orgânicos na atmosfera.



Fonte: adaptado de CAPE, J.N *et al.*, 2011.

Segundo a revisão de Cape (2011) para melhor compreensão sobre as diferentes fontes de N orgânico e os fatores que controlam sua distribuição espacial e variação temporal (o que seria uma condição prévia para controlar as concentrações no ar) é necessária uma abordagem mais sistemática. Para isto, fazem-se as seguintes recomendações:

- Produzir mapas de níveis de deposição (úmida ou seca) permitindo avaliação de tendências espaciais e temporais. Desenvolvimento de modelagem.
- As medidas de precipitação e material particulado devem ser feitas concomitantes, fornecendo informações sobre os efeitos de transporte local e de longa distância. As baixas concentrações de N orgânico nas precipitações restringem medições químicas da composição, enquanto que as concentrações de partículas podem ser mais acessíveis à análise.

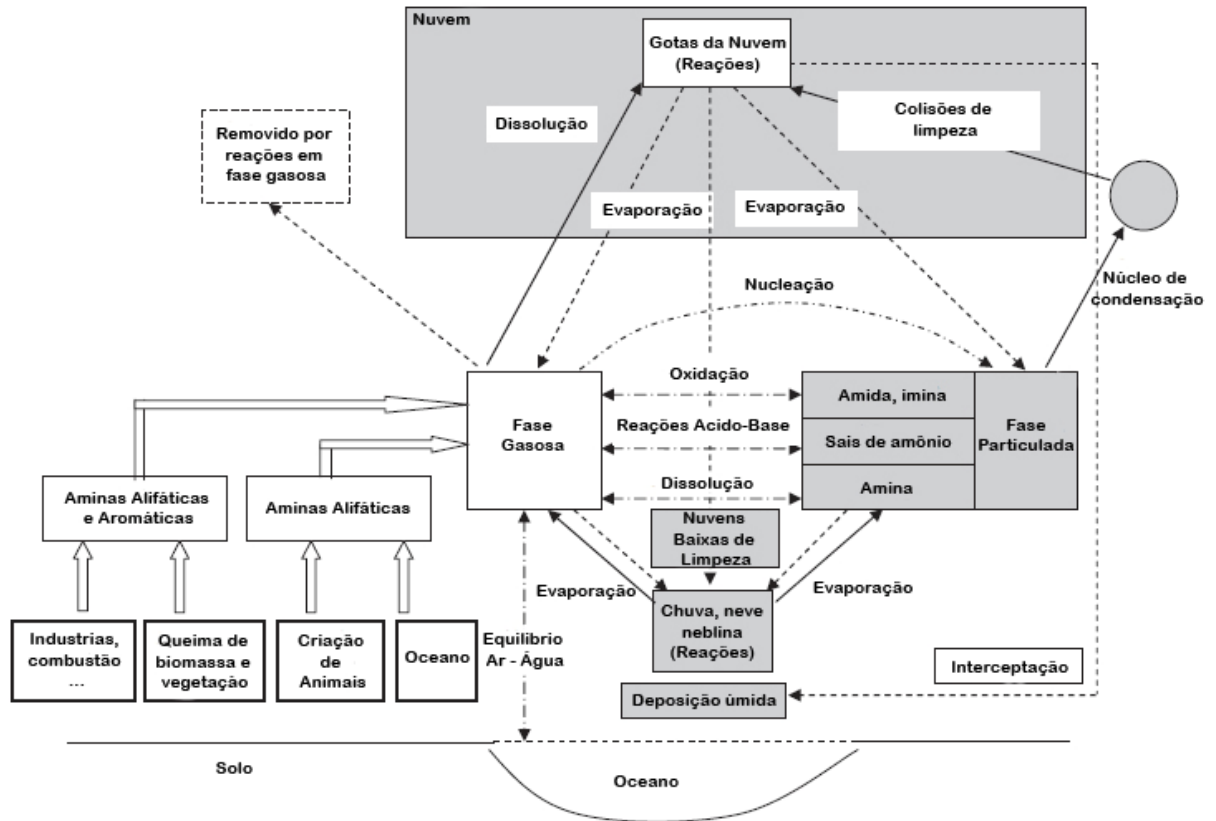
1.3 AMINAS

Entre os compostos orgânicos nitrogenados, similarmente à amônia, as aminas são as únicas com capacidade de reação rápida ácido-base com ácidos presentes na atmosfera, formando sais na forma particulada. Poucos modelos atmosféricos incorporam-na porque pouco se sabe sobre suas propriedades termodinâmicas e cinéticas. (GE, X. *et al.*, 2011)

As aminas são composto orgânicos básicos, que desempenham importante papel na química atmosférica. Em fase gasosa são precursoras do material particulado secundário. Estudos feitos em Xangai por Huang (2012) mostraram que a fração de aminas no material particulado é maior no inverno que no verão, sendo explicado pela preferência na conversão gás para partícula em baixas temperaturas. No material particulado obtido no inverno foram encontrados muitos componentes ácidos, sugerindo que a reação ácido-base é predominante em baixas temperaturas. A umidade relativa tem influência significativa na formação de aminas no material particulado; ela é diretamente proporcional à formação de partículas com base em aminas. Observações sugerem que as aminas podem ser responsáveis por parte significativa da massa orgânica secundária em áreas muito poluídas. (HUANG, Y. *et al.*, 2012)

GE, X. *et al.*, (2011) apresentou um diagrama mostrando o ciclo das aminas na atmosfera. Nele são representadas as diversas fases e suas conversões, como pode ser visto na figura 2.

Figura 2 – Diagrama esquemático do ciclo das amins na atmosfera.



Fonte: adaptado de GE, X. *et al.*, 2011.

As amins mais comuns e abundantes na atmosfera são as alifáticas de baixa massa molar, com 1 a 6 carbonos, como a metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, 1-propanamina e 1-butilamina. Há alguns estudos relatando a presença destas amins proveniente de fontes como: atividades de criação de animais (SCHADE, G. W., CRUTZEN, P. J., 1995), processos de combustão em indústrias (TONG, H.Y. *et al.*, 1984) e em automóveis (CADLE, S.H., MULAWA, P.A. 1980; WESTERHOLM, R. *et al.*, 1993), compostagem (TSAI, C.J. *et al.*, 2008), atividades de cozimento (DALGAARD, P. *et al.*, 2006), nos processos inibidores de corrosão (EDEGERTON, S.A. *et al.*, 1989), na fumaça de cigarro (TORIKAIU, K. *et al.*, 2005), em esgoto (CALDERÓN, S.M. *et al.*, 2007), oceanos (GIBB, S.W., MANTOURA, R.F.C. 1999), queima de biomassa (YOKELSON, R.J. *et al.*, 1997), vegetação (SCHADE, G. W., CRUTZEN, P. J., 1995) e fontes geológicas (SHULTEN, H.R., SHNITZER, M. 1998).

A emissão de amins provenientes dos processos de combustão originadas através do escapamento de automóveis é de interesse particular devido a emissão simultânea de NO_x , o que pode levar a formação de nitrosaminas que são agentes

cancerígenos. Os estudos de aminas totais a partir de automóveis se concentram em medidas de fator de emissão, com valores inferiores a $1,7 \mu\text{g km}^{-1}$ para veículos a diesel. (WESTERHOLM, R. *et al.*, 1993) Nesta revisão não foi encontrado algum estudo que relatasse as emissões de aminas na queima de outros combustíveis.

Em ambiente aberto foram encontradas concentrações na ordem de ng m^{-3} , valores bem abaixo do encontrado para compostos nitrogenados inorgânicos que possuem concentrações na ordem de $\mu\text{g m}^{-3}$. (AKYÜZ, M., 2007; BRUGIN, P., 2011)

1.4 COMBUSTÍVEIS

Os processos de combustão emitem como produtos gases e material particulado. A queima de derivados do petróleo libera grande quantidade de CO_2 e em quantidades menores, entre um grande número de espécies químicas, são emitidos dióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio. Parte das moléculas não reage na câmara de combustão podendo ser parcialmente oxidadas formando aldeídos, ácidos carboxílicos, monóxido de carbono, entre outras. O material particulado emitido tem composição variada e complexa. Sua emissão é maior durante a queima do diesel devido à composição de moléculas maiores no combustível. (BRAUN, S. *et al.*, 2003)

1.4.1 Diesel

O diesel utilizado nos motores de combustão é uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e aromáticos, constituída por 9 a 40 átomos de carbono. (BORSATO, D. *et al.*, 2009). A composição do diesel comercial pode variar devido à diferença na origem do petróleo e no processo de refino. O diesel é destilado em uma faixa de temperatura entre 160°C e 410°C . (BRAUN, S. *et al.*, 2003)

Os motores a diesel são muito populares devido a elevada potência gerada, a eficiência do combustível em relação à gasolina ou mesmo sobre outros combustíveis, chegando a uma economia relativa de 25 a 45% e a durabilidade dos motores, cerca de dez vezes maior que motores a gasolina. (BRAUN, S. *et al.*, 2003)

1.4.2 Biodiesel

A alta demanda de energia no mundo e os problemas de poluição causados devido ao uso generalizado de combustíveis fósseis tornam cada vez mais necessários o desenvolvimento de fontes de energia renováveis de duração ilimitada e menor impacto ambiental (MEHER, L.C., *et al.*, 2006). O biodiesel vem assumindo cada vez mais como uma alternativa real e viável ao uso de combustíveis fósseis. É obtido através da mistura reacional entre gordura animal ou óleo vegetal com álcool etílico ou metílico, juntamente com catalisadores específicos. (FERRARI, R.A. *et al.*, 2005).

O biodiesel pode ser utilizado puro ou misturado ao óleo diesel comum sem a necessidade de adaptação nos motores. No Brasil, o biodiesel é comercializado misturado ao diesel. Segundo a lei número 11.097, de 13 de janeiro de 2005, a partir de janeiro de 2008 foi obrigatório a adição de 2% de biodiesel ao diesel e em janeiro de 2013 aumentou para 5%. A denominação utilizada para a mistura de biodiesel ao diesel é BXX onde XX é a porcentagem de biodiesel na mistura, variando de diesel puro, B0, até o biodiesel puro denominado de B100 (FERRARI, R.A. *et al.*, 2005).

Uma das vantagens do uso do biodiesel em relação aos combustíveis fósseis seria o baixo conteúdo de enxofre e de hidrocarbonetos aromáticos e, ainda mesmo que as emissões de CO₂ sejam semelhantes à quantidade liberada pelo diesel, suas características renováveis, por cultivo de fontes vegetais, fazem dele um sorvedouro de CO₂ atmosférico. (GUARIEIRO, L.L.N. *et al.*, 2008)

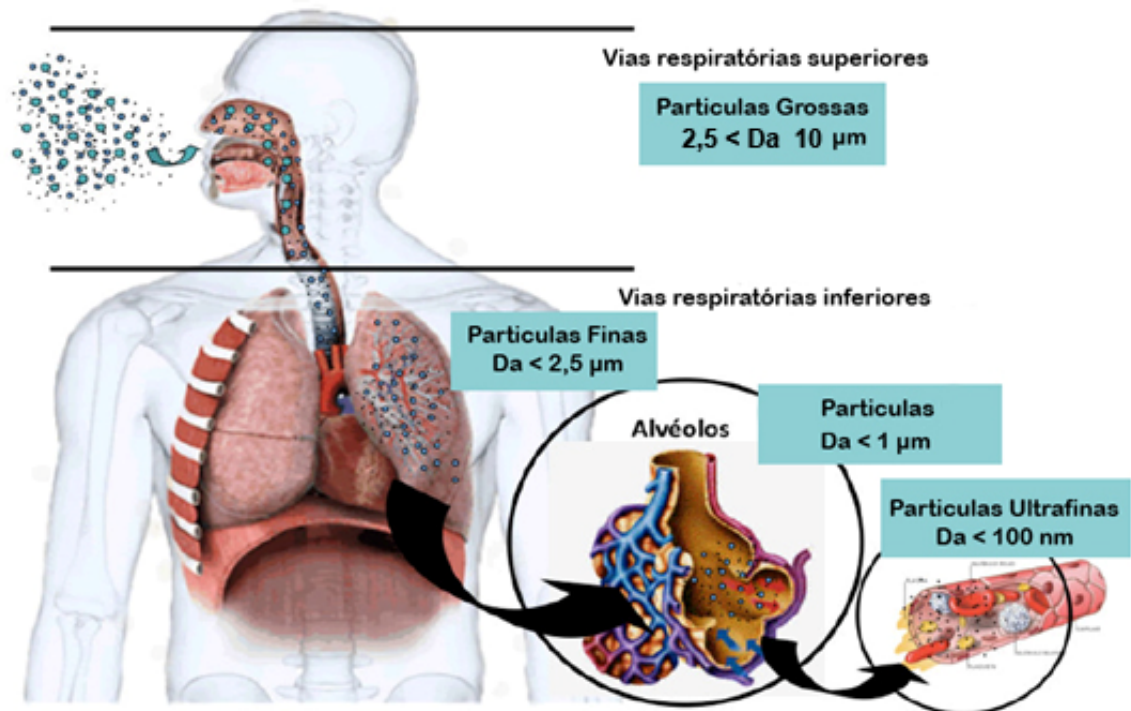
O biodiesel apresenta propriedades físico-químicas distintas em relação ao diesel. Apresenta alta viscosidade, alto peso molecular e baixa volatilidade em relação ao diesel, sendo que este fato pode causar problemas graves no motor utilizado. Estes problemas se agravam em países com baixas temperaturas, pois há o aumento na viscosidade do biodiesel. As propriedades do biodiesel variam conforme a composição dos ésteres presente e esta variação na composição é devido a diversidade de óleos graxos presente nas fontes naturais. Estas diferenças nas propriedades do combustível podem causar variações perceptíveis nas características de ignição, combustão e emissões. (KEGL, B., 2008)

1.5 MATERIAL PARTICULADO

Um grande número de estudos epidemiológicos mostrou uma relação entre a exposição ao material particulado (MP) e os efeitos adversos para a saúde humana. O tamanho das partículas tem uma forte influência sobre o tipo e a intensidade do efeito aos seres vivos.

A classificação das partículas é feita através do diâmetro aerodinâmico médio das partículas (Da). As partículas grossas (MP₁₀) são as que possuem Da entre 10 e 2,5 µm; são retidas nas vias respiratórias superiores e têm sido associadas às internações hospitalares devido a doenças respiratórias. As partículas finas (Da < 2,5 µm; MP_{2,5}) penetram ainda mais no sistema respiratório atingindo os pulmões e estão associadas com a mortalidade e a morbidade humana. Partículas com Da inferior a 1 µm atingem os alvéolos. As partículas ultrafinas (Da < 0,1 µm; MP_{0,1}) penetram profundamente na região alveolar do sistema respiratório e os recentes estudos toxicológicos sugerem que alguns efeitos adversos são associados mais fortemente com partículas ultrafinas que partículas finas ou grossas. Além disso, alguns estudos têm mostrado que o uso apenas das concentrações médias de material particulado para determinar os efeitos na saúde resultantes da exposição a MP pode levar a resultados não precisos e, portanto, é importante para medir a variabilidade dos níveis de MP e suas fontes. (MINGUILLÓN, M.C. *et al.*, 2008)

Figura 3 – Influência do material particulado no sistema respiratório



Fonte: Adaptado de GUARIEIRO, L.L.N., GUARIEIRO, A.L.N., 2013

1.6. TÉCNICAS DE AMOSTRAGEM

As técnicas de amostragem podem ser classificadas em amostragens passivas e ativas. Nas amostragens passivas o ar não é forçado a passar pelo dispositivo coletor e o processo de retenção dos analitos é por difusão dos gases ou sedimentação do MP. Os amostradores ativos utilizam bombas de aspiração (bombas de diafragma) forçando a passagem do ar pelo meio coletor. No processo passivo há necessidade de maior tempo de amostragem para a pré-concentração dos analitos de interesse enquanto na técnica dinâmica, a quantidade de ar que passa pelo dispositivo coletor é função do tempo e do volume amostrado resultando na pré-concentração de analitos em intervalos de tempo menores.

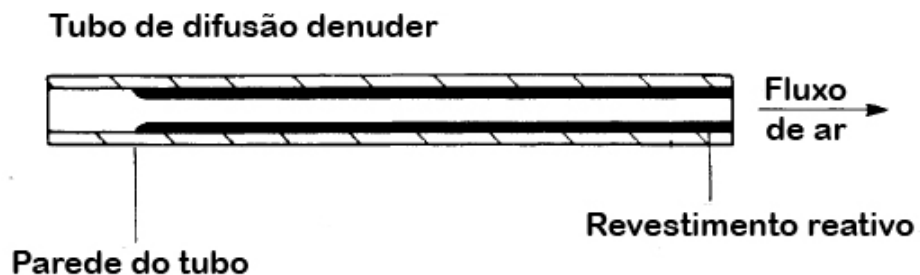
O meio coletor para os amostradores ativos variam de acordo com o estado físico do analito de interesse. Os analitos em fase gasosa podem ser retidos em filtros, cartuchos, tubos de difusão *denuder*, entre outros, normalmente impregnados com reagentes específicos. O material particulado é retido sobre filtros acoplado a dispositivos específicos onde ocorre a separação das partículas em função de seu

diâmetro aerodinâmico. Dentro os dispositivos utilizados são comuns os ciclones, amostradores de grande e baixo volume e em cascata.

Segundo Possanzini (1983), a filtração de ar não é uma técnica de amostragem adequada devido à possibilidade de alterações da composição química dos analitos na fase de interesse. Os compostos podem reagir sobre o meio coletor ou pode haver a perda de analito retido durante a contínua passagem de ar gerando artefatos negativos ou positivos. Estes artefatos podem ser evitados através da utilização de tubos de difusão *denuder* onde, por exemplo, seletivamente ocorre a remoção de poluentes gasosos antes da coleta do material particulado.

Há vários formatos de *denuders*, sendo os cilíndricos mais utilizados (figura 4). Os *denuders* cilíndricos são tubos, normalmente de vidro, que tem suas paredes internas revestidas com um sorvente específico para cada analito. A vazão de ar deve ser controlada para que se atinja um fluxo laminar e o analito de interesse difunda para a parede do tubo sendo então, retido pelo revestimento. Para a obtenção do fluxo laminar leva-se em conta o comprimento e o diâmetro interno do tubo além do coeficiente de difusão do analito. (ALI, Z. *et al.* 1989)

Figura 4 – Esquema tubo de difusão *denuder*



Fonte: adaptado de ALI, Z., *et al.*, 1989.

Na coleta de MP são utilizados filtros e membranas e usualmente faz-se a separação conforme o diâmetro aerodinâmico das partículas. Os ciclones (figura 5) são dispositivos utilizados para separar o MP em tamanhos específicos dependendo das dimensões e geometria do ciclone e da vazão do ar controlada. O ar entra pela lateral do sistema sofrendo um processo de separação de partículas devido à sua trajetória. O MP com tamanho aerodinâmico maior que o de interesse é depositado

na parte inferior do ciclone. O MP de interesse é depositado sobre um filtro na parte superior. (YANG, K.S., YOSHIDA, H., 2004)

Figura 5 – Amostrador ciclone e porta filtro



Fonte: a própria autora

1.7 TÉCNICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE AMINAS

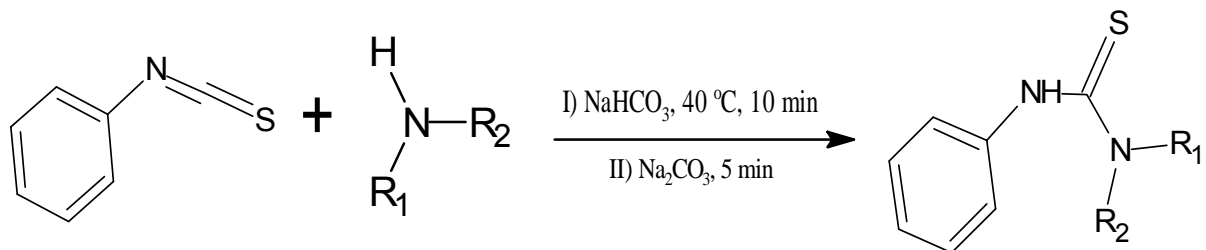
Várias técnicas foram desenvolvidas para a determinação de aminas em amostras ambientais. As técnicas de separação são empregadas em função da possibilidade de quantificação dos compostos isolados, os detectores utilizados variam conforme o foco da pesquisa. São utilizadas técnicas como a cromatografia gasosa com detector de ionização em chama, detector seletivo de nitrogênio e espectrômetro de massas; cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detector UV-VIS, de fluorescência, de quimiluminescência, detectores eletroquímicos, e espectrômetro de massas; cromatografia iônica; cromatografia com fluido supercrítico; e eletroforese capilar. (GE, X., *et al.*, 2011)

As aminas isoladas não apresentam característica estrutural que permite a detecção de forma direta com um elevado grau de especificidade e sensibilidade. Para as técnicas que utilizam da cromatografia líquida é necessário a derivatização das aminas para uma melhor detecção, este processo de derivatização pode ocorrer

antes da coluna cromatográfica ou após, entre o sistema de separação e o de detecção. A derivatização de compostos é amplamente aceita para análises envolvendo cromatografia, melhorando a especificidade, o desempenho e a sensibilidade cromatográfica para análise de traços (SAHASTABUDDHEY, B., *et al.*, 1999).

Entre as técnicas utilizadas, a cromatografia líquida com detector ultravioleta é amplamente utilizada devido a fácil manipulação e com custo inferior em relação as demais técnicas. Para esta técnica há diversos reagentes utilizados como derivatizante, entre estes o 1-fluor-2,4-dinitrobenzeno (DNFB), 9-fluorenilmetil cloformato (FMOC) e os derivados de isotiocianato. Os derivados de isotiocianato são amplamente utilizados para a determinação de aminas primárias e secundárias. A reação de derivatização do isotiocianato de fenila com as aminas ocorrem em meio básico conforme a reação na figura 6, onde há perda de hidrogênio ligado a amina para a formação do composto com absorção no ultravioleta. (SAHASTABUDDHEY, B., *et al.*, 1999)

Figura 6 – Reação de derivatização de aminas com isotiocianato de fenila em meio básico



Fonte: a própria autora

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Quantificar aminas primárias na fase gasosa e particulada e utilizar como parâmetro de marcador para ar impactado pela combustão de mistura diesel/biodiesel (B5).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Otimizar a determinação cromatográfica para a quantificação de aminas primárias.

Empregar as técnicas de amostragem com tubos de difusão *denuder* e ciclones para a determinação de aminas gasosas e no MP na atmosfera.

Obter o perfil de concentração das aminas primárias na fase gasosa no ar ambiente do terminal de ônibus central em Londrina.

Obter o perfil de distribuição de tamanho do $MP_{2,5}$ e $MP_{1,0}$ em relação à concentração de aminas primárias no ar ambiente do terminal de ônibus central em Londrina.

Calcular as correlações de Pearson para as aminas quantificadas no ar ambiente do terminal de ônibus central de Londrina.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para o preparo das soluções foi utilizado água destilada em destilador de quartzo (Quimis[®]) e acetonitrila grau HPLC (J.T.Baker). Os padrões utilizados foram: cloreto de amônio (99,5%, Alphatec), metilamina (40% em água, Sigma-Aldrich), etilamina (66,0 – 72,0% em água, Sigma-Aldrich), propilamina (99%, Sigma-Aldrich), butilamina (99,5%, Sigma-Aldrich). O derivatizante foi o isotiocianato de fenila (99%, Sigma-Aldrich) juntamente com bicarbonato de sódio (99,7%, Nuclear) e carbonato de sódio anidro (99,5%, Merck). Foi utilizado também: ácido fosfórico (85%, Nuclear), ácido clorídrico (37%, Synth) e etanol (99,9%, J.T.Baker). Todas as vidrarias foram lavadas previamente com ácido clorídrico (HCl) 10% para descontaminação.

3.2 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

Foi utilizado o cromatógrafo líquido Dionex Ultimate 3000 com detector de arranjo de diodos, pré-coluna MetaGuard MetaSil ODS (46 mm), coluna Metasil ODS (4.6 x 250 mm, 5 μ m). A temperatura da coluna foi de 40°C. O eluente empregado em modo gradiente com vazão de 1,0 mL min⁻¹, iniciando com 30% de acetonitrila em água, mantido por 5 minutos, com rampa por 15 minutos até atingir 70%, mantendo-se por 3 minutos e voltando a condição inicial em 5 minutos. Utilizou-se o comprimento de onda de 245 nm para a quantificação. A injeção do padrão e das amostras foi feita por amostrador automático, com a alça de amostragem de 20 μ L. (SAHASTABUDDHEY, B., *et al.*, 1999)

3.3 DERIVATIZAÇÃO

O processo de derivatização foi realizado conforme descrito por Sahasrabuddhey (1999). As concentrações das bases foram aumentadas em relação a técnica já estabelecida devido a acidez do revestimento dos *denuders* para garantir a basicidade da reação. Volumes entre 74 e 740 μ L de solução padrão a 4,0

$\mu\text{mol L}^{-1}$ de um mix de aminas contendo metilamina, etilamina, propilamina e butilamina foram homogeneizados com 60 μL de isotiocianato de fenila 0,5% em acetonitrila e 350 μL de bicarbonato de sódio 5%. O frasco de reação foi fechado e colocado em banho por 10 min, a 40°C. Em seguida acrescentou-se 350 μL de carbonato de sódio 5% e retornou a reação por mais 5 minutos em banho aquecido. Depois de retirada do banho aguardou-se a estabilização da temperatura e completou-se o volume com acetonitrila 50% em água até volume final de 1500 μL .

3.4 PREPARO DOS AMOSTRADORES E EXTRAÇÃO ANALITOS

3.4.1 Tubos de Difusão Denuders

Tubos de borosilicato nas dimensões de 50,0 cm de comprimento e 1,0 cm de diâmetro interno foram lavados com HCl 10% e água destilada e secos em estufa a 100°C. Após secagem foram revestidos internamente com 2,0 mL de ácido fosfórico 3% em etanol e secos utilizando fluxo de ar seco após passagem por torre de sílica-gel. Os tubos foram selados nas extremidades com papel filme e mantidos sob refrigeração até a utilização (KALLINGER, G., NIESSNER, R. 1999)

Após o processo de amostragem, o revestimento do *denuder* foi extraído utilizando solvente (água destilada). A extração consistiu em fechar uma das extremidades com tampas cortadas de tubos de reação (Eppendorf) acrescentar 2,0 mL de solvente e fechar a outra extremidade. Os tubos foram então inclinados repetitivamente para que o solvente removesse todo o revestimento interno dos *denuders*. Deste extrato, 500 μL foram utilizados para a derivatização e o restante foi armazenado sob refrigeração.

3.4.2 Filtros

Foi utilizado filtro de Politetrafluoretileno (PTFE) de 47 mm de diâmetro e 0,2 μm de porosidade (Advantec) para a coleta de material particulado. O filtro foi previamente umedecido em álcool etílico por 24 h, após este período foi lavado com quatro alíquotas de 5,0 mL de água ultra pura. Então foi seco e condicionado em dessecador por 24h. (VANDENBOER, T.C. *et al.*, 2011)

Após o processo de amostragem os filtros foram submetidos à extração com 2,0 mL de água destilada e colocados em banho ultrassônico por 30 minutos. O extrato foi filtrado em membrana de 0,22 μm de porosidade para a retirada de material particulado e 500 μL do extrato foi submetido ao processo de derivatização como descrito acima.

3.5 AMOSTRAGEM

As amostragens foram realizadas no terminal central de ônibus urbano de Londrina (figura 7), localizado na Av. Arcebispo Dom Geraldo Fernandes (Av. Leste-Oeste) entre as ruas São Paulo e Prof. João Cândido, região central da cidade de Londrina (latitude 23°18'29.80"S e longitude 51° 9'38.97"O). O terminal é formado por dois pisos, sendo o piso superior aberto com livre circulação de ar e o piso inferior, ambiente semi fechado com pouca circulação de ar.

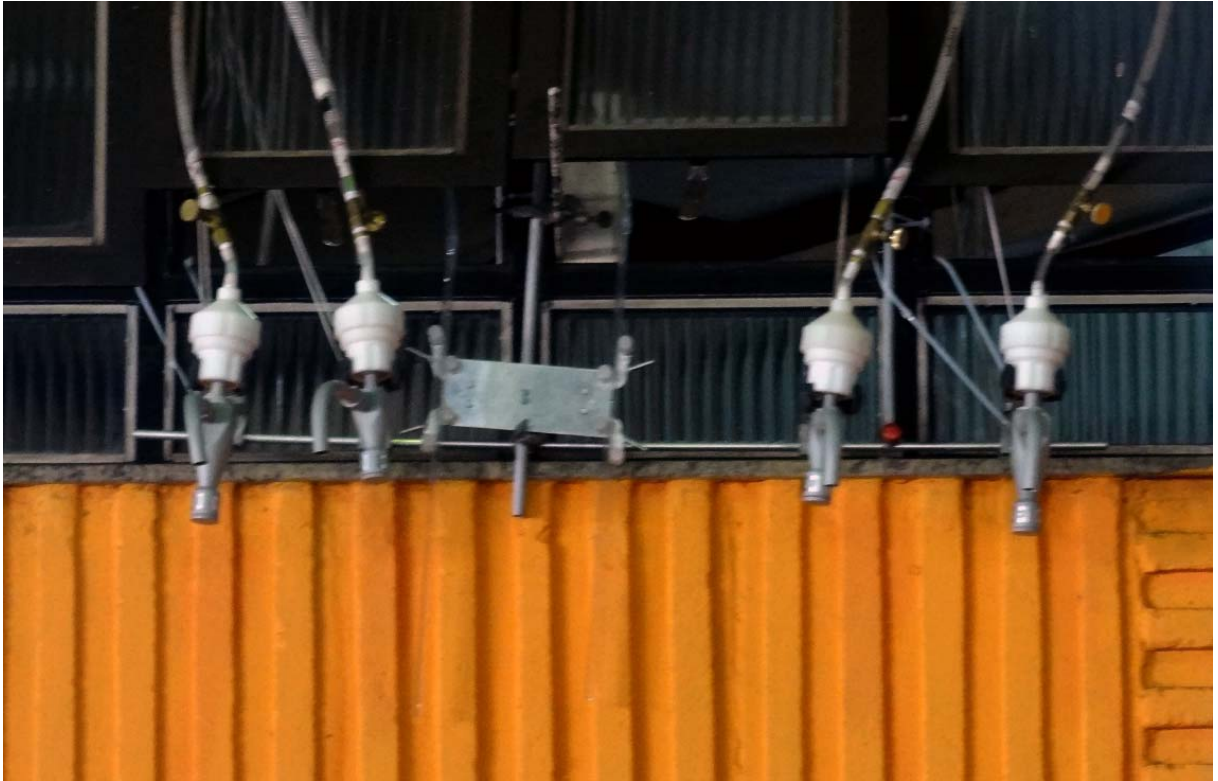
Figura 7 – Terminal central de ônibus urbano de Londrina.



Fonte: a própria autora

Foram realizadas duas campanhas de amostragem nos períodos de 17 a 23 de dezembro de 2013 e de 22 a 29 de janeiro de 2014. As coletas foram realizadas no período das 6h:30min às 22h:30min, totalizando 16 horas de amostragem. Esta faixa de horário engloba os horários de maior tráfego de ônibus no local. A figura 8 apresenta os amostradores do tipo ciclone para o material particulado (1,0 μm e 2,5 μm de diâmetro aerodinâmico). A vazão foi mantida e controlada a 16,7 L min^{-1} . Dois tubos de difusão *denuder* em paralelo foram utilizados com vazão de 1L min^{-1} .

Figura 8 – Amostradores utilizados para determinação de aminas no Terminal central de ônibus urbano de Londrina



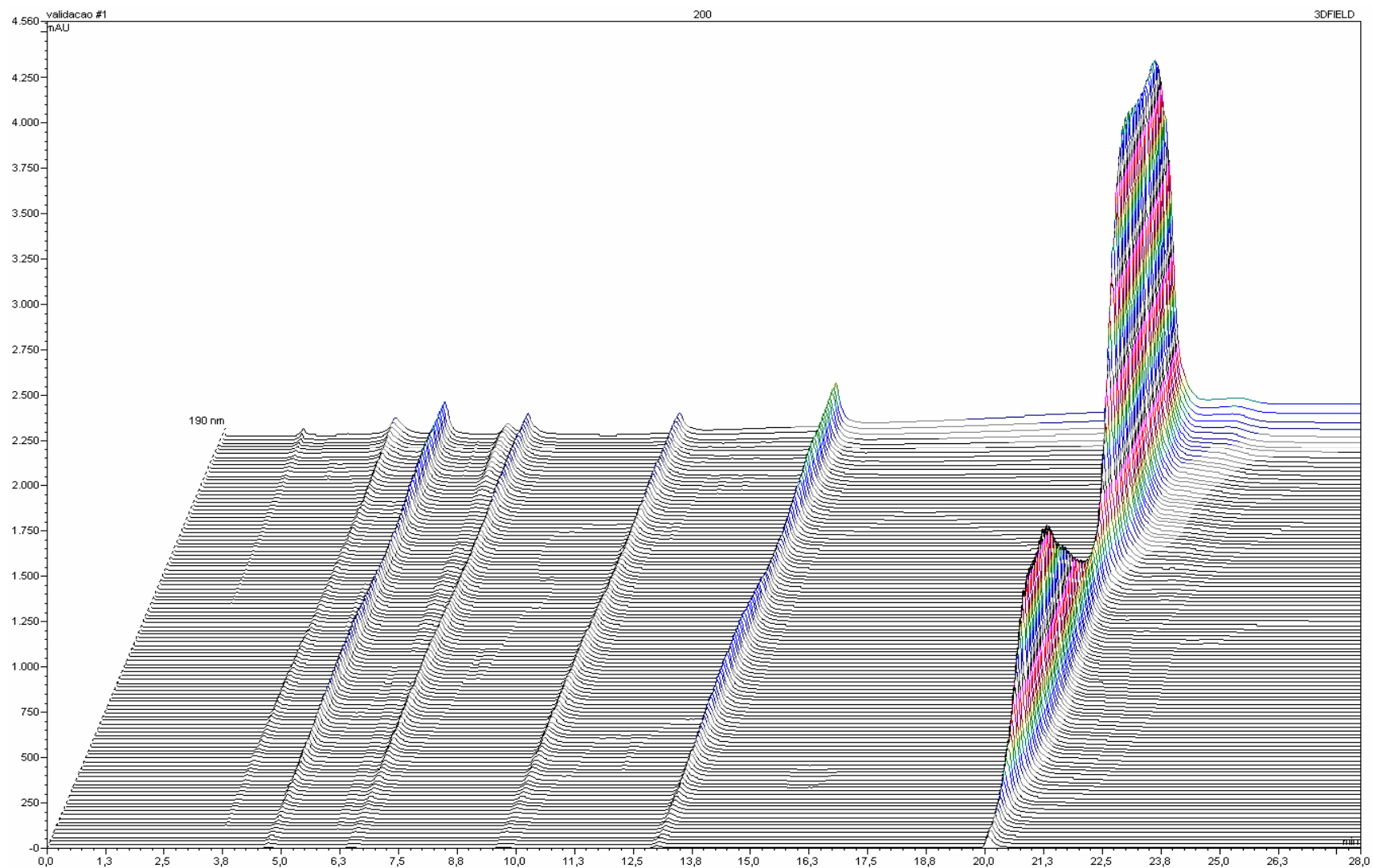
Fonte: a própria autora

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA

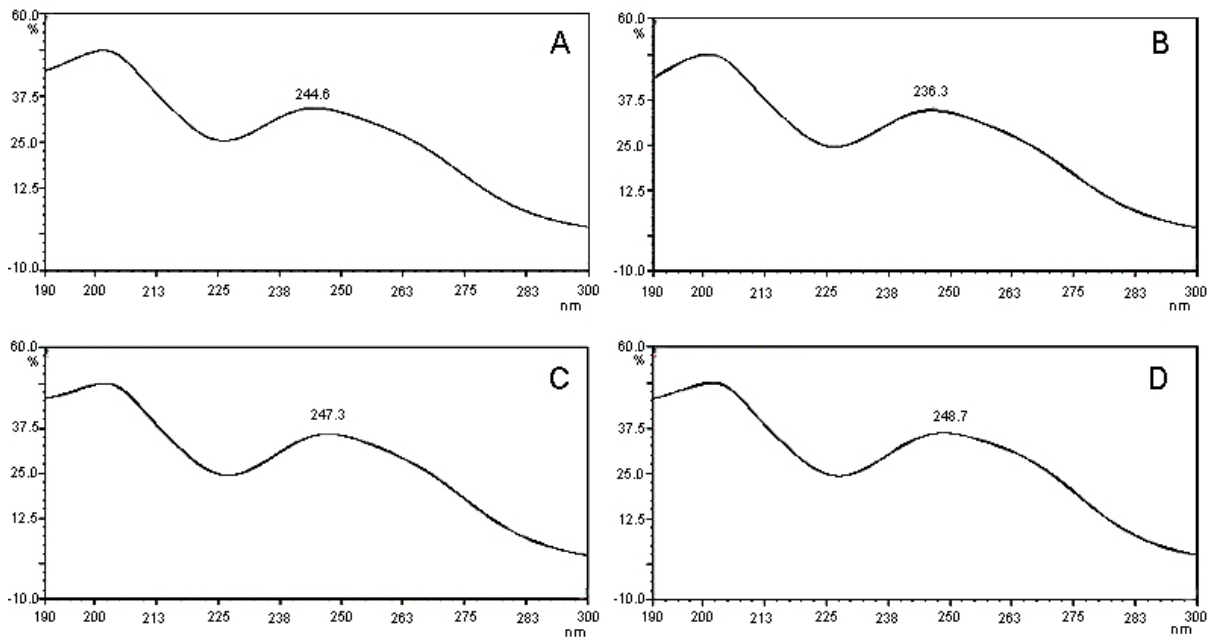
A separação cromatográfica das aminas primárias derivatizadas ocorreu satisfatoriamente sendo possível a determinação das aminas na ordem de $\mu\text{mol L}^{-1}$. Inicialmente foi obtido o cromatograma tridimensional (tempo de retenção x comprimento de onda x intensidade de sinal (absorvância)), com o comprimento de onda variando de 190 a 300 nm, uma vez que já foi relatado na literatura a ausência de bandas de absorção na região do visível (figura 9). A coloração preta representa a linha de base, a escala de azul a vermelho é proporcional ao aumento da absorção de luz. Nota-se a presença de 5 picos cromatográficos principais, 4 deles das aminas derivatizadas e um do agente derivatizante. A linha traçada ao meio é o comprimento de onda onde há a maior absorção para os padrões de aminas primárias. Foi determinado então que o comprimento de onda ideal para a determinação cromatográfica foi de 245 nm.

Figura 9 – Cromatograma 3D (tempo de retenção x comprimento de onda x intensidade de sinal (absorvância)) da mistura padrão de amins primárias derivatizadas com isotiocianato de fenila.



Os espectros de absorção isolados dos padrões de amins primárias derivatizadas são apresentados na figura 10.

Figura 10 – Espectro de absorção dos padrões de amins derivatizados com isotiocianato de fenila. (A) metilamina. (B) etilamina. (C) propilamina. (D) butilamina.

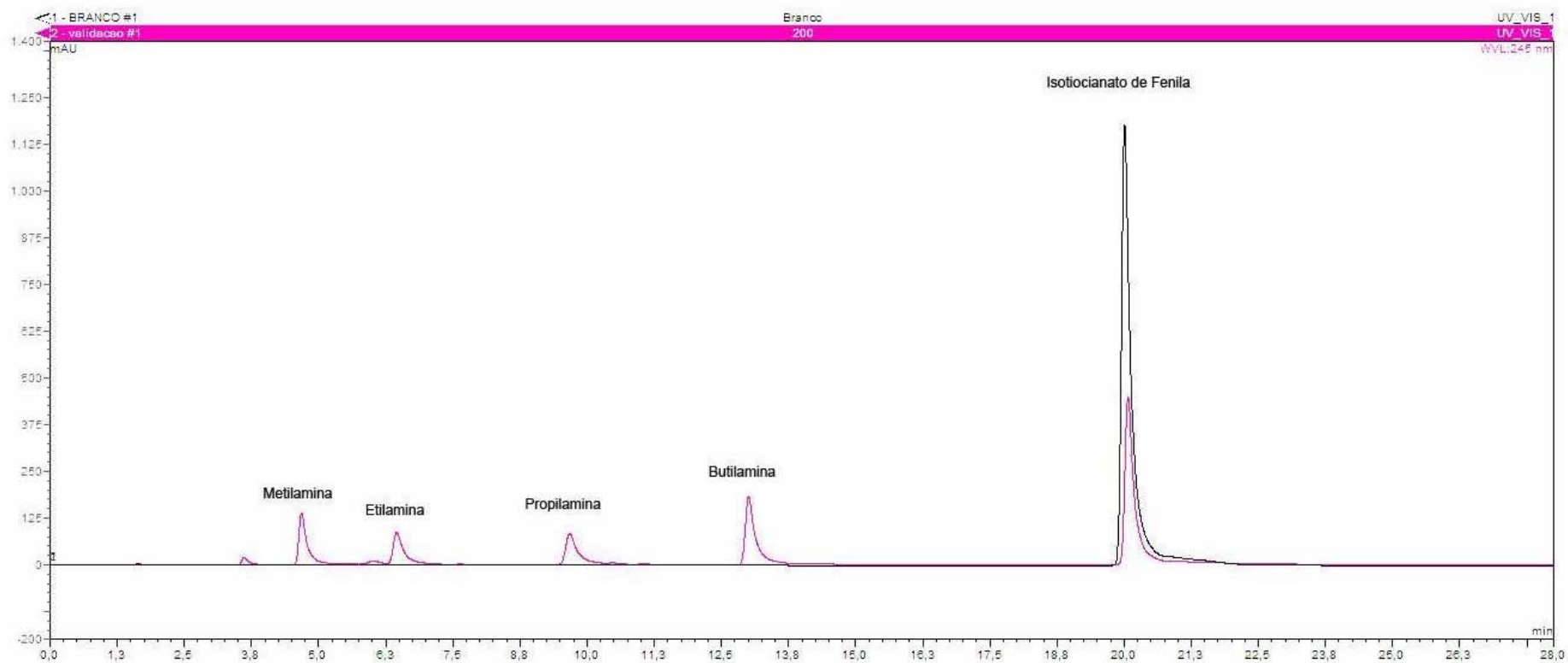


Para a identificação dos picos cromatográficos inicialmente obteve-se o cromatograma somente dos reagentes para a derivatização, isto é, sem a presença dos padrões, obtendo-se assim o branco da derivatização. O cromatograma na figura 11 mostra, em coloração preta, o único pico cromatográfico com tempo de retenção de 20,1 min. Em coloração rosa, é apresentado o perfil cromatográfico dos padrões das amins primárias após a derivatização. Nota-se a diminuição do pico correspondente ao material de partida (derivatizante) em 20,1 min com o surgimento de 5 outros picos, sendo 4 relativos as amins estudadas após o processo de derivatização e outro de amônio presente como contaminação dos padrões.

Para obtenção dos tempos de retenção individuais das amins, padrões isolados forma injetados no cromatógrafo. Utilizando-se da técnica de fortificação, isto é, acréscimo de um dos padrões à mistura de amins primárias, foi confirmado o tempo de retenção para cada amina de interesse. Os tempos de retenção foram: 4,7 min para a metilamina, 6,5 min para a etilamina, 9,8 min para a propilamina e 13,1 min para a butilamina. Com o aumento da cadeia carbônica ligada ao nitrogênio, há uma retenção maior na coluna, e com isso há a necessidade da diminuição da

polaridade do solvente, aumentando assim a porcentagem de acetonitrila para diminuir o tempo de análise.

Figura 11 – Sobreposição do perfil cromatográfico do branco (em preto) e da mistura de aminas primárias derivatizadas (rosa), em 245 nm



Os gráficos de calibração foram então construídas na faixa de trabalho entre 0,2 a 2,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para a metilamina, propilamina e butilamina, já para a etilamina a faixa de trabalho foi de 0,45 a 2,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ devido ao limite de quantificação maior para este composto. As figuras 12, 13, 14 e 15 apresentam os gráficos de calibração para a metil, etil, propil e butilamina respectivamente. Os gráficos foram feitos em triplicada, em dias diferentes, com solução distintas, para a verificação da repetibilidade do método.

Figura 12 – Gráfico de calibração para a metilamina derivatizada com isotiocianato de fenila

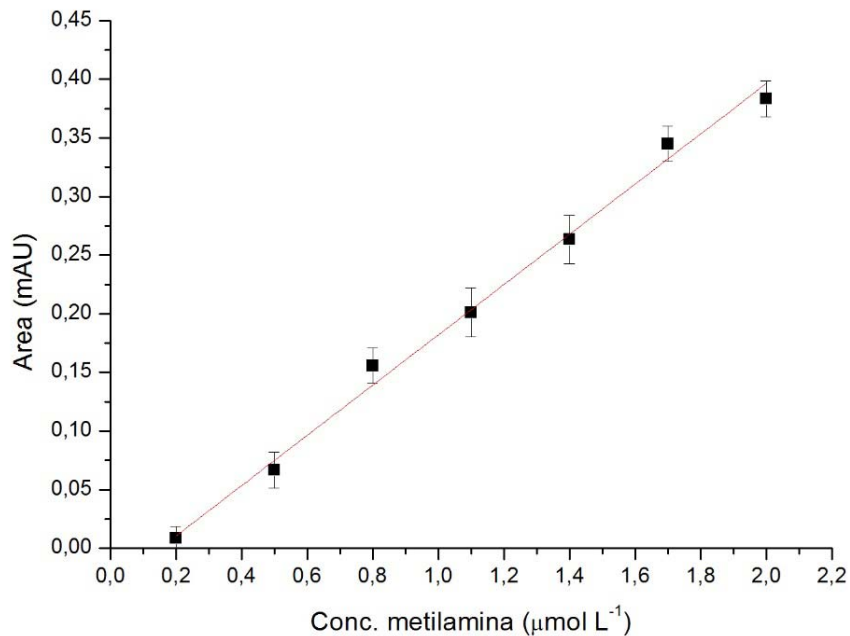


Figura 13 – Gráfico de calibração para a etilamina derivatizada com isotiocianato de fenila

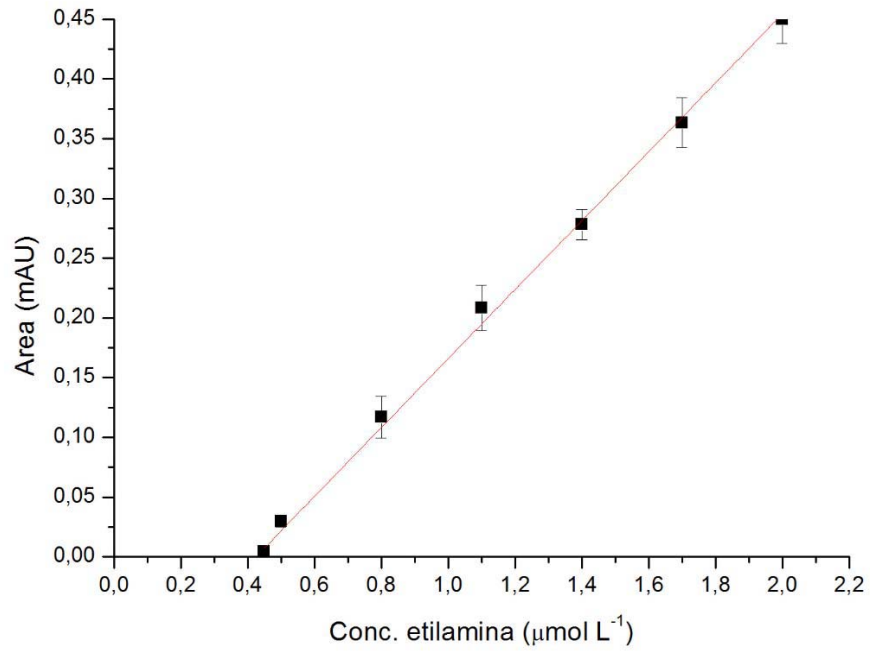


Figura 14 – Gráfico de calibração para a propilamina derivatizada com isotiocianato de fenila

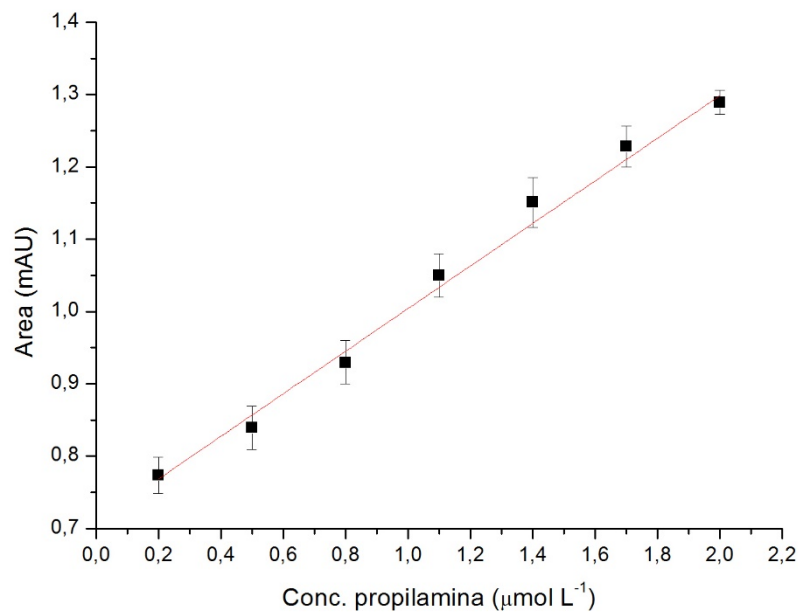
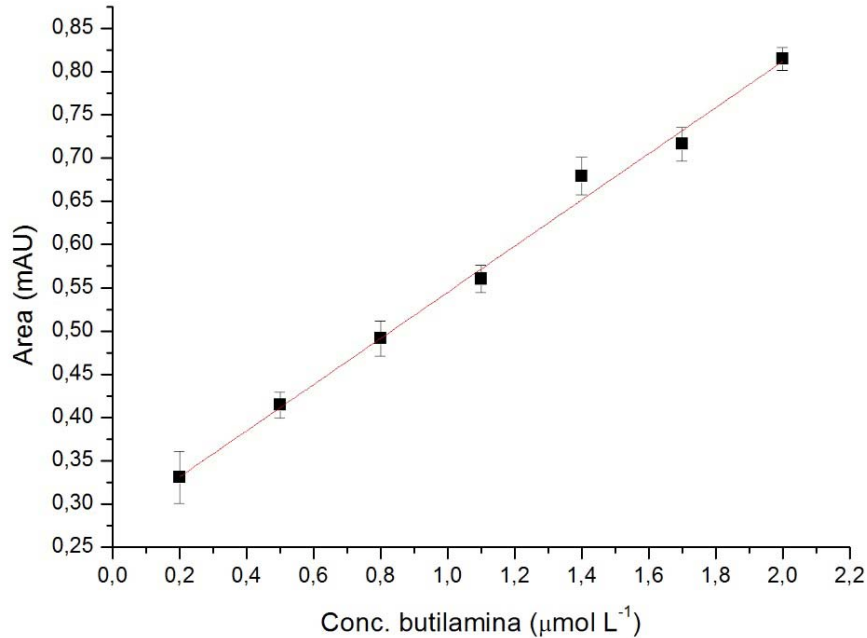


Figura 15 – Gráfico de calibração para a butilamina derivatizada com isotiocianato de fenila



A partir dos gráficos (Figuras 12, 13, 14 e 15) nota-se que o desvio padrão em torno da média dos pontos é menor que 4% o que garante uma boa repetibilidade do método. A Tabela 1 apresenta os coeficientes linear e angular das curvas e o coeficiente de correlação linear (r).

Tabela 1 – Figuras de mérito para o método de determinação de aminas primárias derivatizadas por CLAE/DAF

	Coeficiente linear (mAU)	Coeficiente angular (mAU μmol^{-1} L)	Ajuste r
Metilamina	-0,032	0,214	0,994
Etilamina	-0,122	0,288	0,996
Propilamina	0,710	0,294	0,993
Butilamina	0,278	0,267	0,994

O limite de detecção foi determinado diminuindo as concentrações até a não detecção dos padrões. O limite de quantificação é calculado como 3,3 vezes o valor do limite de detecção. Na Tabela 2 apresentam-se os limites de detecção e quantificação para os quatro padrões de aminas primárias.

Tabela 2 – Limite de detecção e quantificação para as aminas derivatizadas com isotiocianato de fenila por CLAE/DAF.

	Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Limite de quantificação ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Metilamina	0,163	0,538
Etilamina	0,526	1,736
Propilamina	0,189	0,624
Butilamina	0,162	0,534

4.2 PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DAS AMINAS PRIMÁRIAS NO AR AMBIENTE DO TERMINAL DE ÔNIBUS URBANO EM LONDRINA.

Foram obtidas 65 amostras nas duas campanhas de amostragem, incluindo os brancos de campo. Na amostragem realizada em dezembro devido a problemas de energia não foram consideradas aquelas coletadas nos dias 18 e 19.

Metilamina, etilamina e butilamina foram identificadas e quantificadas. A propilamina não foi detectada em nenhuma amostra. Na fase gasosa, foram encontrados os seguintes intervalos de concentração para metilamina, etilamina e butilamina: 12,4 a 282 ng m^{-3} ; 39,6 a 226 ng m^{-3} e de 477 a 667 ng m^{-3} , respectivamente. Já para a fase particulada, na fração $\text{MP}_{2,5}$ foram obtidos os seguintes intervalos de concentração: 0,7 a 18,2 ng m^{-3} para a metilamina; 2,4 a 29,7 ng m^{-3} para a etilamina; 0,6 a 21,5 ng m^{-3} para a butilamina. Na fração $\text{MP}_{1,0}$ foram obtidos: 0,7 a 17,4 ng m^{-3} para metilamina; 2,4 a 55,6 ng m^{-3} para a etilamina e 2,1 a 13,5 ng m^{-3} para a butilamina. Como é de se esperar, pode-se observar que a concentração das aminas estudadas no interior do terminal de ônibus foi maior na fase gasosa. Entre elas, ainda na fase gasosa a maior concentração foi da butilamina. Nas fases particuladas, a etilamina aparece em maior concentração no $\text{MP}_{2,5}$. Já na fração $\text{MP}_{1,0}$ a metilamina que ocorreu em maior concentração durante as campanhas de amostragem. A tabela 3 apresenta as concentrações médias incluindo o desvio padrão da metilamina, etilamina e butilamina para os dois períodos estudados.

Observando a tabela 3, onde são discriminados os valores para as duas campanhas de medidas, isto é, dezembro de 2013 e janeiro de 2014, verifica-se que a concentração das aminas na fase gasosa e na fração $\text{MP}_{2,5}$ do material particulado

diminuiu em 2014. Já a concentração na fase particulada na fração MP_{1,0} aumentou. A tabela 4 apresenta as condições meteorológicas para os períodos de amostragem

Tabela 3 – Concentração média e desvio padrão das aminas primárias (ng m⁻³) no ar ambiente do terminal de ônibus urbano, Londrina/PR (dezembro/2013 e janeiro/2014).

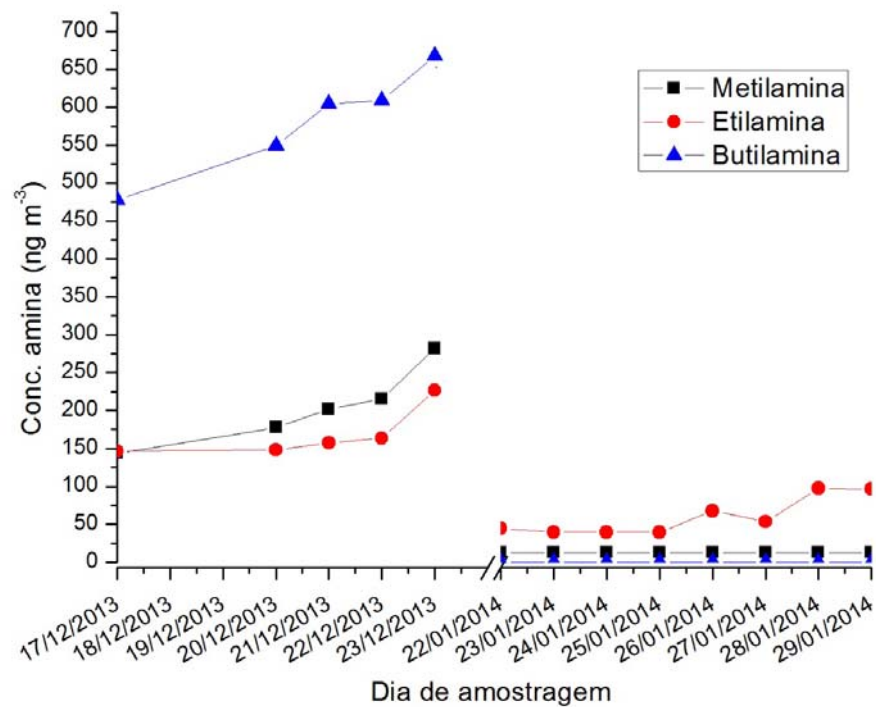
	Metilamina		Etilamina		Butilamina	
	2013	2014	2013	2014	2013	2014
Gasosa	204 ± 51	12,4 ± 0,0	168 ± 33	60 ± 24	582 ± 7,2	<LQ
MP _{1,0}	3,7 ± 0,6	3,3 ± 5,7	2,4 ± 0,0	17 ± 16	0,4 ± 1,0	7,8 ± 3,5
MP _{2,5}	12 ± 6,9	1,1 ± 0,2	15 ± 12	12 ± 1,3	11 ± 9,3	7,5 ± 4,0

Tabela 4 – Condições meteorológicas em Londrina/PR segundo SIMEPAR/PR

Dia	Precipitação (mm)	Temperatura máxima (°C)	Temperatura mínima (°C)	Umidade relativa (%)
17/12/2013	0,0	30,9	19,0	59,9
18/12/2013	0,0	31,6	17,7	56,5
19/12/2013	0,0	32,0	17,0	58,5
20/12/2013	0,0	32,8	19,8	60,6
21/12/2013	0,0	32,7	18,9	58,4
22/12/2013	0,0	32,0	18,2	62,7
23/12/2013	0,0	31,4	19,2	64,5
22/01/2014	0,0	32,4	20,9	75,2
23/01/2014	2,4	31,7	21,8	74,8
24/01/2014	24,0	33,4	20,4	81,5
25/01/2014	0,0	30,5	19,9	78,9
26/01/2014	16,6	33,0	19,0	82,9
27/01/2014	0,0	33,2	19,0	77,4
28/01/2014	0,2	32,6	17,9	69,8
29/01/2014	0,0	33,6	19,2	61,5

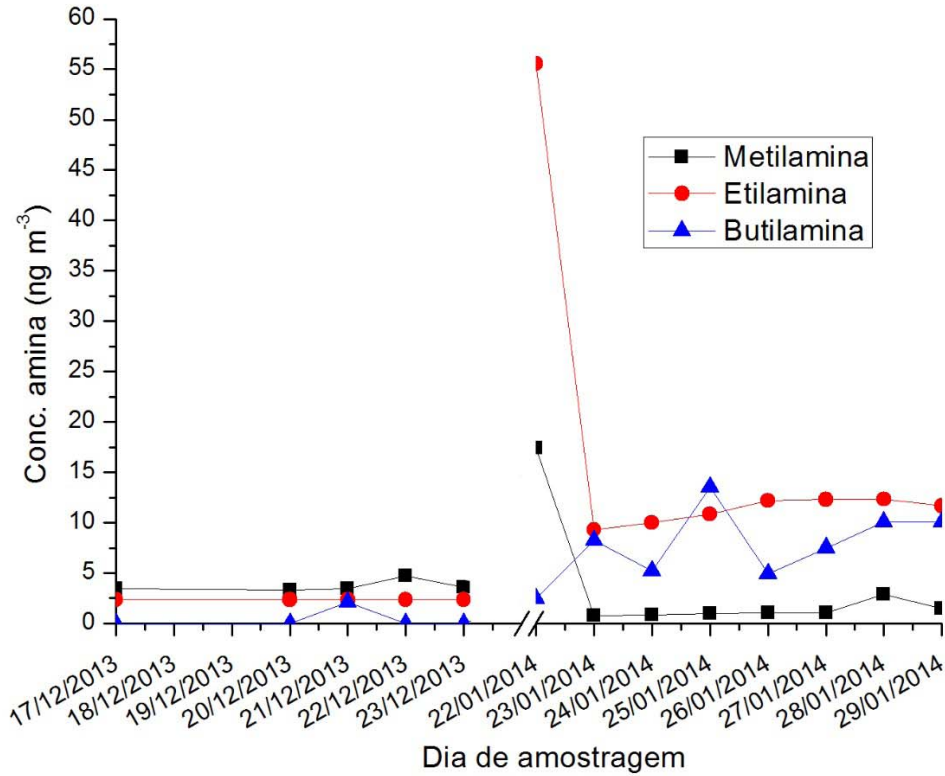
As figuras 16, 17 e 18 apresentam os perfis de concentração das aminas primárias nas fases gasosa e particulada no período de dezembro de 2013 a janeiro de 2014.

Figura 16 – Perfil de aminas na fase gasosa no terminal central de ônibus urbano de Londrina no período de 17/12/2013 a 29/01/2014.



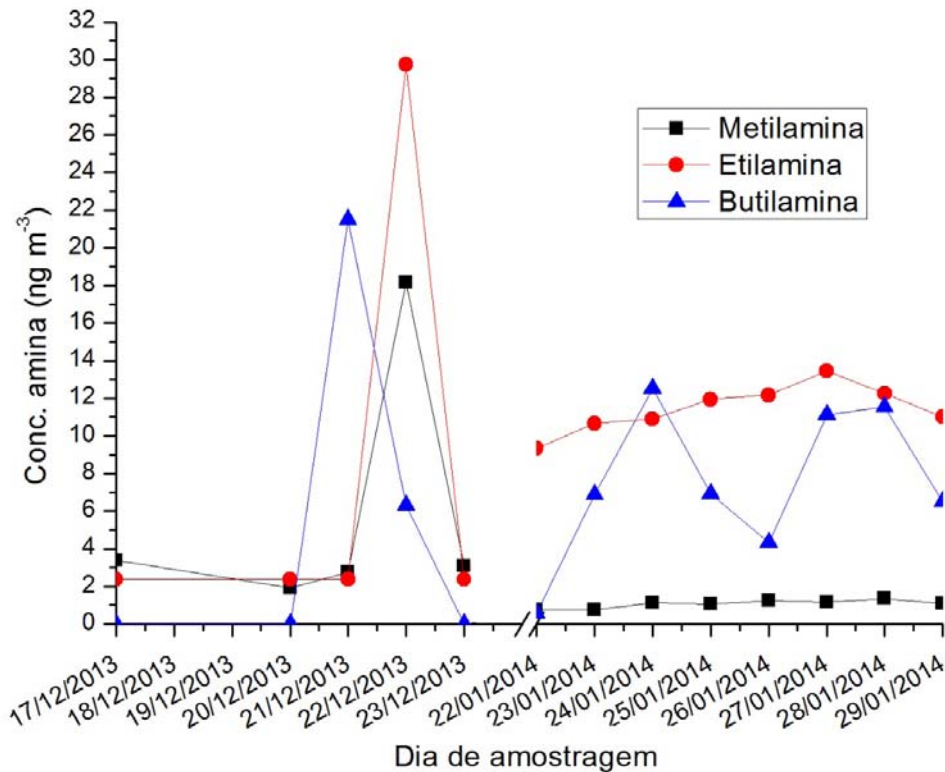
Na fase gasosa, observa-se que as aminas determinadas ao longo das amostragens mantem o mesmo perfil de concentração. As maiores concentrações no período de dezembro podem ser explicadas devido ao aumento do número de ônibus que circularam no terminal urbano atendendo à demanda de maior número de usuários nos dias que antecederam o feriado de 25/12. No sábado e domingo, houve um aumento considerável no número de veículos no entanto uma informação precisa não foi fornecida pela administração do terminal.

Figura 17 – Perfil de aminas no $MP_{1,0}$ no terminal central de ônibus urbano de Londrina no período de 17/12/2013 a 29/01/2014.



A Figura 17 mostra o perfil das aminas no $MP_{1,0}$ onde metilamina e etilamina mostram o perfil semelhante de concentração no período de amostragem. A butilamina apresenta um comportamento distinto das menores aminas. As altas concentrações da metilamina e etilamina no dia 22/01/2014 podem ser devido a queima de pneus ocorrido no local em decorrência a manifestações.

Figura 18 – Perfil de aminas no $MP_{2,5}$ no terminal central de ônibus urbano de Londrina no período de 17/12/2013 a 29/01/2014.



O perfil das aminas no $MP_{2,5}$ visualizado na figura 18, segue o mesmo perfil observado na fração $MP_{1,0}$. Novamente, a butilamina apresenta um perfil diferente da metil e etilamina.

Informações adicionais sobre a origem comum de espécies atmosféricas podem se obtidas através da intercomparação dos dados, calculando-se os coeficientes de correlação de Pearson (r), no qual observa-se o grau de relação existente entre duas amostras distintas, As correlões podem ser calculadas segundo a equação 1, onde n é o numero de observações, X é uma variável e Y a outra variavel. A tabela 5 apresenta as correlações entre as aminas primárias nas fases gasosa e particulada ($MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$) determinadas no ar ambiente do terminal de ônibus de Londrina.

$$r = \frac{\sum XY - \frac{\sum X \sum Y}{n}}{\sqrt{\left[\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n} \right] \left[\sum Y^2 - \frac{(\sum Y)^2}{n} \right]}}$$

Eq. 1

Tabela 5 – Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre as aminas nas fases gasosa e particulada (MP_{1,0} e MP_{2,5}).

		Fase gasosa			MP _{1,0}			MP _{2,5}		
		Metil	Etil	Butil	Metil	Etil	Butil	Metil	Etil	Butil
Fase gasosa	Metil	1,00	0,94	0,99	0,05	-0,50	-0,77	0,53	-0,20	-0,15
	Etil		1,00	0,92	0,00	-0,52	-0,68	0,46	-0,24	-0,18
	Butil			1,00	0,05	-0,51	-0,79	0,54	-0,22	-0,13
MP _{1,0}	Metil				1,00	0,82	-0,37	0,07	-0,03	-0,33
	Etil					1,00	0,12	-0,29	0,06	-0,21
	Butil						1,00	-0,44	0,20	0,33
MP _{2,5}	Metil							1,00	0,69	-0,04
	Etil								1,00	0,11
	Butil									1,00

Dos dados da tabela 5 é possível observar a clara existência de 3 grupos distintos para as espécies que apresentaram valores positivos ou negativos de alta intercorrelação (acima de 0,6 para nível de confiança de 95%): o primeiro grupo (em amarelo) com elevados coeficientes de correlação positivos (> 0,92) caracteriza metil, etil e butilamina em fase gasosa, mostrando que possuem mesma origem ou processo de formação. O segundo grupo (verde) com valores de r positivos (> 0,69) compreende metil e etilamina nas frações MP_{1,0} e MP_{2,5}. E o terceiro grupo (azul) com coeficientes de correlação negativos (< - 0,68) discriminando a butilamina na fração MP_{1,0}. Segundo Ge (2011) e figura 2, a emissão de aminas ocorre na fase gasosa com possíveis transformações na atmosfera incluindo os processos oxidativos gasosos (principalmente por ataque de radicais hidroxila e nitrato), por conversão gás-partícula (dissolução e reações ácido-base) e deposição na superfície. Como as fontes de emissão no terminal são preferencialmente proveniente da exaustão dos ônibus movidos a diesel/biodiesel (B5) em condições reais de funcionamento, pode-se inferir que as aminas gasosas são provenientes diretamente da combustão do B5, enquanto metil e etilamina na fração do MP fino podem ser caracterizadas como secundárias, isto é, provavelmente decorrentes de processos de conversão gás-partícula. Mesmo que a fração MP_{1,0} proporciona uma diferenciação mais significativa para os derivados da combustão e o MP secundário, a butilamina que caracteriza-se na fração MP_{1,0} discrimina-se do conjunto mostrando procedência distinta das demais.

Na revisão realizada por Ge (2011) sobre aminas atmosféricas e em revisão bibliográfica feita recentemente não é apontado nenhum estudo onde as aminas

foram determinadas em locais impactados por combustão de misturas diesel/biodiesel. Os resultados apresentados neste trabalho são inéditos e veem contribuir para o entendimento sobre as fontes dos compostos orgânicos nitrogenados na atmosfera.

Novos estudos envolvendo a caracterização simultânea das aminas, de espécies básicas e ácidas, de íons inorgânicos e orgânicos nas fases gasosa, particulada e nas águas de precipitação e em diferentes locais deverão ser conduzidos para melhor compreensão sobre a química que envolve os compostos nitrogenados na atmosfera, sua deposição e impacto ao ambiente.

5 CONCLUSÃO

Aminas primárias nas fases gasosa e particulada ($MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$) foram quantificadas após amostragem em ambiente impactado pela combustão de diesel/biodiesel (B5). Foram determinadas metil, etil e butilamina sendo as que as maiores concentrações foram encontradas na fase gasosa. A obtenção do perfil diário das aminas e dos coeficientes de correlação entre elas mostraram que as aminas gasosas são provenientes diretamente do processo de combustão da mistura B5, metil e etilamina nas frações $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ podem ser resultantes de processos de conversão gás-partículas e finalmente que a butilamina por seu comportamento distingue-se dos processos de origem ou formação. Como as amostragens foram realizadas em espaço confinado com emissões em tempo real, os resultados deste trabalho apresentam a assinatura para as emissões de aminas provenientes do B5. A continuação da pesquisa poderá contribuir para elucidar processos de conversão gás-partícula, de nucleação e ainda outros aspectos no ciclo de vida das aminas, seu efeito sobre a saúde e sobre o ambiente.

REFERÊNCIAS

- ALI, Z., THOMAS, C.L.P, ALDER, J.F. Denuder tubes for sampling of gaseous species a review. **Analyst**, v. 114, p. 759-769, 1989.
- AKYÜZ, M. Simultaneous determination of aliphatic and aromatic amines in indoor and outdoor air samples by gas chromatography–mass spectrometry. **Talanta**, v. 71, p. 486–492, 2007
- BAKONYI, S.M.C., DANNI-OLIVEIRA, I.M., MARTINS, L.C., BRAGA, L.F. Poluição atmosférica e doenças respiratórias em crianças na cidade de Curitiba, PR. **Revista de saúde pública**, v. 38, p. 695-700, 2004
- BORSATO, D., GALÃO, O.F., MOREIRA, I., **Combustíveis fósseis: Carvão e petróleo**. Londrina: Eduel, 2009
- BRAUN, S., APPEL, L.G., SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. **Química Nova**, v. 27, p 472-482, 2003.
- BRUGIN, P., Comparação de métodos analíticos para a determinação de compostos de nitrogênio na atmosfera: espectrofotometria e cromatografia de íons. **Trabalho de conclusão de curso**. 2011.
- CADLE, S.H., MULAWA, P.A. low molecular weight aliphatic amines in exhaust from catalyst-equipped cars. **Environmental Science & Technology**, v.14, p. 718-723, 1980
- 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, p. 4281–4290, 2007
- CAPE, J.N., CORNELL, S.E., JICKELLS, T.D., NEMITZ, E. Organic nitrogen in the atmosphere — Where does it come from? A review of sources and methods. **Atmospheric Research**, v.102, p. 30-48, 2011.
- CHOW, J.C., WATSON, J.G., CHEN, L.W.A., RICE, J., FRANK, N.H. Quantification of PM_{2.5} organic carbon sampling artifacts in US networks. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, p. 5223–5239, 2010
- COLLETT JR., J.L., HERCKES, P., YOUNGSTER, S., LEE, T. Processing of atmospheric organic matter by California radiation fogs. **Atmospheric Research**, v. 87, p. 232–241, 2008.
- CORNELL, S.E., JICKELLS, T.D., CAPE, J.N., ROWLAND, A.P., DUCE, R.A., Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: a review of methods and data. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 2173–2191, 2003.

CORNELL, S.E. Atmospheric nitrogen deposition: Revisiting the question of the importance of the organic component. **Environmental Pollution**, v. 159, p. 2214-2222, 2011

DALGAARD, P., MADSEN, H.L., SAMIEIAN, N., EMBORG, J., Biogenic amine formation and microbial spoilage in chilled garfish (*Belone belone belone*) – effect of modified atmosphere packaging and previous frozen storage. **Journal of Applied Microbiology**. v.101, p. 80-95, 2006

EDEGERTON, S.A., KENNY, D.V., JOSEPH, D.W. determination of amines in indoor air from steam humidification. **Environmental Science and technology**. v. 23, p. 484-488, 1989.

FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja- taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**. v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.

GALLOWAY, J.N., *et al.* Nitrogen cycles: past, present, and future. **Biogeochemistry**, v.70, p. 153-226, 2004

GE, X., WEXLER, A.S., CLEGG, S.L. Atmospheric amines - Part I. A review. **Atmospheric Environment**, v.45, p. 524-546, 2011

GIBB, S.W., MANTOURA, R.F.C. Ocean-atmosphere exchange and atmospheric speciation of ammonia and methylamines in the region of the NW Arabian Sea. **GLOBAL BIOGEOCHEMICAL CYCLES**, v. 13, p. 161-178, 1999

GONZÁLEZ BENÍTEZ, J.M., CAPE, J.N., HEAL, M.R. Gaseous and particulate water-soluble organic and inorganic nitrogen in rural air in southern Scotland. **Atmospheric Environment**, v.44, p. 1506-1514, 2010

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

HALLQUIST, M., *et al.* The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, p. 5155–5236, 2009.

HEALD, C.L., *et al.* Total observed organic carbon (TOOC) in the atmosphere: a synthesis of North American observations. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 8, p. 2007–2025, 2008.

HOFFMANN, T., HUANG, R.J., KALBERER, M. Atmospheric Analytical Chemistry. **Analytical Chemistry**, v.83, p. 4649-4464, 2011

HUANG, Y., CHEN, H., WANG, L., YANG, X., CHEN, J. Single particle analysis of amines in ambient aerosol in Shanghai. **Environmental Chemistry**, v. 9, p. 202-2010, 2012

- KALLINGER, G., NIESSNER, R. Laboratory investigation of annular denuders as sampling system for the determination of aliphatic primary and secondary amines in stack gas. **Mikrochimica Acta**, v. 130, p. 309-316, 1999
- KEGL, B., Effects of biodiesel on emissions of a bus diesel engine. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 863–873, 2008
- KOCHAPHUM, C., GREEWALA, S.H., VINITNANTHARAT, S. Environmental comparison of straight run diesel and cracked diesel. **Journal of Cleaner Production**, v. 37, p. 142-146, 2012
- GUARIEIRO, L.L.N., GUARIEIRO, A.L.N. Vehicle Emissions: What Will Change with Use of Biofuel?. In: FANG, Z. **Biofuels - Economy, Environment and Sustainability**, 2013, P. 357 - 385
- MEHER, L.C., SAGAR, D.V., NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p.248–268, 2006
- MILLER, C., GORDON, K.G., KIEBER, R.J., WILLEY, J.D., SEATON, P.J. Chemical characteristics of chromophoric dissolved organic matter in rainwater. **Atmospheric Environment** , v. 43, p. 2497–2502, 2009.
- MINGUILLÓN, M.C., ARHAMI, M., SCHAUER, J.J., SIOUTAS, C. Seasonal and spatial variations of sources of fine and quasi-ultrafine particulate matter in neighborhoods near the Los Angeles–Long Beach harbor. **Atmospheric Environment**, v.42, p. 7317-7328, 2008
- MULLER, C.L., BAKER, A., HUTCHINSON, R., FAIRCHILD, I.J., KIDD, C. Analysis of rainwater dissolved organic carbon compounds using fluorescence spectrophotometry. **Atmospheric Environment** , v. 42, p. 8036–8045, 2008.
- POSSANZINI, A., FEBO, A., LIBERTI, A. New design of a high-performance denuder for The sampling of atmospheric pollutants. **Atmospheric Environment**, v.17, p. 2605-2610, 1983
- RANTANEN, L., S. MIKKONEN, L. NYLUND, P. KOCIBA, M. LAPPI, N. NYLUND, Effect of Fuel on the Regulated, Unregulated and Mutagenic Emissions of DI Diesel Engines, **SAE paper no.** 932686,1993.
- ROCHA, J.C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. 2 edição, Porto Alegre: Bookman, 2009.
- SAHASTABUDDHEY, B., JAIN, A., VERMA, K.K. Determination of ammonia and aliphatic amines in environmental aqueous samples utilizing pre-column derivatization to their phenylthioureas and high performance liquid chromatography. **Analyst**, v. 124, p. 1017-1021, 1999
- SALMA, I., OCSKAY, R., CHI, X., MAENHAUT, W. Sampling artefacts, concentration and chemical composition of fine water-soluble organic carbon and humic-like substances in a continental urban atmospheric environment. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 4106–4118, 2007.

SCHADE, G. W., CRUTZEN, P. J., Emission of aliphatic amines from animal husbandry and their reactions: potential source of N₂O and HCN. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 22, p. 319-346, 1995.

SHULTEN, H.R., SHNITZER, M. The chemistry of soil organic nitrogen: a review. **Biology and Fertility of Soils**, v. 26, p. 1-15, 1998

SHARP, C., HOWELL, S., JOBE, J. The Effect of Biodiesel Fuels on Transient Emissions from Modern Diesel Engines, Part II Unregulated Emissions and Chemical Characterization. **Technical Paper**. Warrendale, 2000

SIMONEIT, B.R.T., MAZUREK, M.A. Organic matter of the troposphere-II: natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 4-24, 2007.

TONG, H.Y., SHORE, D.L., KARASEK, F.W. Identification of organic compounds obtained from incineration of municipal waste by high-performance liquid chromatographic fractionation and gas chromatography-Mass spectrometry. **Journal of Chromatography**, v. 285, p. 423-441, 1984

TORIKAIU, K., UWANO, Y., NAKAMORI, T., TARORA, W., TAKAHASHI, H. Study on tobacco components involved in the pyrolytic generation of selected smoke constituents. **Food and Chemical Toxicology**, v. 43, p. 559-568, 2005

TSAI, C.J., CHEN, M.L., YE, A.D., CHOU, M.S., SHEN, S.H., MAO, I.F. The relationship of odor concentration and the critical components emitted from food waste composting plants. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 8246-8251, 2008

VANDENBOER, T.C., PETROFF, A., MARKOVIC, M.Z., MARPHY, J.G. Size distribution of alkyl amines in continental particulate matter and their online detection in the gas and particle phase. **Atmospheric Chemistry and physics**, v. 11, p. 4319-4332, 2011

WESTERHOLM, R., LI, H., ALMÉN, J., Estimation of aliphatic amine emissions in automobile exhausts. **Chemosphere**, v. 27, p. 1381-1384, 1993

YANG, K.S., YOSHIDA, H. Effect of mist injection position on particle separation performance of cyclone scrubber. **Separation and Purification Technology**, v. 37, p. 221-230, 2004

YOKELSON, R.J., SUSOTT, R., WARD, D.E., REARDON, J., GRIFFITH, D.W.T. Emissions from smoldering combustion of biomass measured by open-path Fourier transform infrared spectroscopy. **Journal of Geophysical Research**, v. 102, p. 18865-18877, 1997

ZHANG, Q., ANASTASIO, C., JIMEMEZ-CRUZ, M. Water-soluble organic nitrogen in atmospheric fine particles (PM_{2.5}) from northern California. **Journal of geophysical research**, v. 107, p. 3.1 - 3.9, 2002

ZOU, L.; ATKINSON, S. Characterizing vehicle emissions from the burning of biodiesel made from vegetable oil. **Environmental Technology**, v. 24(10), p. 1253, 2003.

ANEXOS

ANEXO A

Concentração de aminas primarias na fase gasosa no terminar central de ônibus de Londrina

	Metilamina	Etilamina	Butilamina
17/12/2013	143,82	146,31	477,58
20/12/2013	177,54	148,03	549,35
21/12/2013	201,54	157,42	604,54
22/12/2013	215,33	163,39	609,09
23/12/2013	282,17	226,49	667,32
22/01/2014	12,45	44,62	0,00
23/01/2014	12,45	39,58	0,00
24/01/2014	12,45	39,58	0,00
25/01/2014	12,45	39,58	0,00
26/01/2014	12,45	67,72	0,00
27/01/2014	12,45	53,70	0,00
28/01/2014	12,45	97,46	0,00
29/01/2014	12,45	96,28	0,00

ANEXO B

Concentração de aminas primarias na fase particulada, fração MP_{1,0'} no terminar central de ônibus de Londrina

	Metilamina	Etilamina	Butilamina
17/12/2013	3,45	2,37	0,00
20/12/2013	3,28	2,37	0,00
21/12/2013	3,43	2,37	2,13
22/12/2013	4,70	2,37	0,00
23/12/2013	3,62	2,37	0,00
22/01/2014	17,39	55,57	2,45
23/01/2014	0,75	9,28	8,22
24/01/2014	0,85	9,99	5,24
25/01/2014	0,98	10,85	13,53
26/01/2014	1,07	12,17	4,94
27/01/2014	1,06	12,30	7,50
28/01/2014	2,86	12,31	10,07
29/01/2014	1,44	11,66	10,05

ANEXO C

Concentração de aminas primarias na fase particulada, fração MP_{2,5}' no terminar central de ônibus de Londrina

	Metilamina	Etilamina	Butilamina
17/12/2013	3,39	2,37	0,00
20/12/2013	1,91	2,37	0,00
21/12/2013	2,74	2,37	21,50
22/12/2013	18,16	29,74	6,31
23/12/2013	3,07	2,37	0,00
22/01/2014	0,75	9,34	0,56
23/01/2014	0,75	10,66	6,86
24/01/2014	1,13	10,89	12,51
25/01/2014	1,04	11,93	6,90
26/01/2014	1,24	12,16	4,31
27/01/2014	1,15	13,45	11,11
28/01/2014	1,35	12,24	11,52
29/01/2014	1,08	11,00	6,49

ANEXO D
Cromatograma de uma amostra

