



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

JURANDIR PEREIRA PINTO

**ESTUDO DAS EMISSÕES DE POLUENTES GASOSOS NÃO
REGULAMENTADOS E DISTRIBUIÇÃO DE MATERIAL
PARTICULADO EM AMBIENTE IMPACTADO POR
ATIVIDADES VEICULARES**

Londrina
2014

JURANDIR PEREIRA PINTO

**ESTUDO DAS EMISSÕES DE POLUENTES GASOSOS NÃO
REGULAMENTADOS E DISTRIBUIÇÃO DE MATERIAL
PARTICULADO EM AMBIENTE IMPACTADO POR
ATIVIDADES VEICULARES**

Tese apresentada ao Departamento de Química da
Universidade Estadual de Londrina, como requisito
parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof^a Dr^a. Maria Cristina Solci

Coorientadora: Prof^a Dr^a Leila Droprinchinski
Martins

Londrina
2014

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

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

P659e Pinto, Jurandir Pereira.

Estudo das emissões de poluentes gasosos não regulamentados e distribuição de material particulado em ambiente impactado por atividades veiculares / Jurandir Pereira Pinto. – Londrina, 2014.
107 f. : il.

Orientador: Maria Cristina Solci.

Coorientador: Leila Droprinchinski Martins.

Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2014.

Inclui bibliografia.

1. Química atmosférica – Teses. 2. Automóveis – Motores – Poluentes – Teses. 3. Ar – Poluição – Medição – Londrina (PR) – Teses. 4. Compostos carbonílicos – Teses. 5. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – Teses. I. Solci, Maria Cristina. II. Martins, Leila Droprinchinski. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Universidade Estadual de Ponta Grossa. V. Universidade Estadual do Centro-Oeste. VI. Título.

CDU 54:577.4

JURANDIR PEREIRA PINTO

**ESTUDO DAS EMISSÕES DE POLUENTES GASOSOS NÃO
REGULAMENTADOS E DISTRIBUIÇÃO DE MATERIAL
PARTICULADO EM AMBIENTE IMPACTADO POR ATIVIDADES
VEICULARES**

Tese apresentada ao Departamento de Química da
Universidade Estadual de Londrina, como requisito
parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

BANCA EXAMINADORA

Profª. Dra. Maria Cristina Solci
UEL – Londrina - PR

Profª. Dra. Pérola de Castro Vasconcellos
USP – São Paulo - SP

Prof. Dr. Renato Zanella
UFSM – Santa Maria - RS

Prof. Dr. Claudio Celestino de Oliveira
UEM – Maringá - PR

Prof. Dr. Cesar Ricardo Teixeira Tarley
UEL – Londrina - PR

Londrina, 11 de abril de 2014.

À DEUS, dádiva de amor;

À minha esposa **Marli**, sempre paciente e generosa em meus momentos de desânimo e falta de estímulo, à minhas filhas **Kathia** e **Karla**, por todo apoio, amor, respeito e total confiança.

AGRADECIMENTOS

A Deus eterno criador e mantenedor de tudo.

A minha querida orientadora Profa. Dra. Maria Cristina Solci, todo o meu reconhecimento e gratidão pelos ensinamentos e sua valiosa orientação, direcionando a minha formação profissional em química atmosférica ambiental de forma simples e eficaz, amiga eterna com contribuição inestimável na realização deste trabalho, não tenho palavras para agradecer, mas muito obrigado.

A minha coorientadora Profa. Dra. Leila Droprinchinski Martins pelo importante apoio que me prestou nestes anos, sempre solícita e disposta a me ajudar em todos os momentos.

A meus pais, bem como a toda a minha família, irmão, irmã e cunhados.

Aos professores do Programa de Doutorado Associado em Química UEL/UPG/UNICENTRO pelo incentivo.

Aos companheiros do LACA: Bruna, Priscila, Flavia, Fabio, Ismael, Carlos, Vitor, Lourenço, Bruno e todos os alunos de graduação pelas conversas e trocas de experiência.

Aos professores do Departamento de Química em especial aos que exerceram cargo de chefia pelo apoio e a todos do LPMBA, pelo incentivo e colaboração.

Aos meus colegas de turma, pelo companheirismo; Cristine, Danilo, Milena e em especial a Ivanira.

Aos amigos do Departamento de Química e Bioquímica da UEL; todos os professores e funcionários pelo apoio e amizade.

Ao Senhor Valdeci Galhardi (gerente do Supermufato) pela permissão para a utilização das dependências do estabelecimento comercial para a instalação dos coletores.

À Universidade Estadual de Londrina pela Concessão de licença.

Aos PROPPG/UEL, CNPq, CAPES e INCT de Energia e Ambiente pelo auxílio financeiro.

A todos os que me ajudaram ao longo deste período; pela torcida.

Este trabalho foi realizado graças a cooperação de tantas pessoas, cada qual à sua maneira, sempre com a mesma importância, caso contrário o sucesso não poderia ser alcançado.

"O que me preocupa não é o grito dos maus.
É o silêncio dos bons."

Martin Luther King

PINTO, Jurandir Pereira. **Estudo das emissões de poluentes gasosos não regulamentados e distribuição de material particulado em ambiente impactado por atividades veiculares.** 2014. 107 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

RESUMO

A preocupação pública com a qualidade do ar aumentou nos últimos anos sendo que poluentes emitidos por várias fontes vêm sendo identificados, principalmente aqueles associados a efeitos adversos à saúde. Campanhas de amostragem foram realizadas no inverno e verão nos anos de 2011 e 2012, a saber: 14 a 21 de junho (C1) e 14 a 21 de dezembro de 2011 (C2); 10 a 19 de junho (C3) e 13 a 21 de dezembro de 2012 (C4). O objetivo deste trabalho foi obter a assinatura de poluentes não regulamentados provenientes das emissões veiculares leves, utilizando misturas oxigenadas como combustível, em ambiente impactado por fonte identificável. Foram determinados os componentes $MP_{1,0}$ (material particulado $> 1,0 \mu m$); $MP_{2,5}$ (material particulado $> 2,5 \mu m$) e MP_{10} (material particulado $> 10,0 \mu m$); compostos carbonílicos (CC) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) a partir de fonte primária de veículos leves gasool e/ou etanol. Os poluentes foram amostrados no interior e exterior na C1 e no interior nas demais campanhas em estacionamento semifechado de estabelecimento comercial, localizado na cidade de Londrina – PR. O MP foi coletado sobre filtro de fibra de vidro de 47 mm de diâmetro e $0,5 \mu m$ de porosidade com amostradores ciclones para $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$, e para MP_{10} com impactador Low Vol. Para as amostragens de CC utilizou-se cartuchos Sep-Pak impregnados com 2,4- DNPH, após a coleta os CC foram extraídos e analisados por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo de fotodiodos. HPA foram coletados com cartuchos contendo resina amberlite XAD-2, após coleta os HPA foram extraídos, pré concentrados e determinados por cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência. A variabilidade nas concentrações diárias para as frações dos $MP_{1,0}$, $MP_{2,5}$ e MP_{10} foram em média similares com valores entre 25 e 30%. Razões $MP_{2,5}/MP_{10}$ com valores entre 0,42 e 0,75 mostram a variabilidade das emissões da frota veicular brasileira. No MP foi realizada determinação de metais e foram encontrados Ba, Fe, Zn e Pb. Os CC em fase gasosa em maior concentração foram formaldeído (FA), acetaldeído (AA) e acetona (ACT) mostrando a influência direta da fonte identificável. As concentrações de AA superaram as de FA em todas as campanhas contribuindo com até 73% dos CC analisados. A razão AA/FA superior a 1,5 confirmou a contribuição da fonte veicular com misturas oxigenadas. Dos HPA analisados o acenafteno (ACE) ocorreu em maior concentração, com até 54 % de contribuição em massa, seguido do acenaftileno (ACF), fluoreno (FLU), fenantreno (FEN) e pireno (PIR). As razões ANT/(FEN+ANT), FLT/PIR e FLT/ (FLT+ PIR) apresentaram valores que com cautela podem ser comparados com resultados publicados para indicação de emissões por combustão. FLT/PIR (4,1 a 15,9), ANT/(FEN+ANT) (0,46 a 0,71) e FLT/(FLT+PIR) com valor de 0,94 podem ser indicados como assinatura da frota veicular com misturas oxigenadas. A utilização do estacionamento como um laboratório potencial para a avaliação das emissões veiculares permitiu a obtenção da assinatura de poluentes não regulamentados em ambiente impactado por fontes móveis identificáveis.

Palavras-chave: Emissão veicular. MP fino e grosso. Compostos carbonílicos. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

PINTO, Jurandir Pereira. **Study of gaseous emissions and unregulated distribution of particulate matter in the environment impacted by vehicular activities**. 2014. 107 p. Thesis (Ph.D. in chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2014.

ABSTRACT

Public concern about the air quality has increased in recent years and that pollutants emitted for various sources have been identified, especially those associated with adverse health effects. Sampling campaigns were conducted in winter and summer in the years 2011 and 2012, which comprised four periods in the months of June and December as follows: 14 to 21 June (C1) and 14 to 21 December 2011 (C2); 10 to 19 June (C3) and 13 to 21 December 2012 (C4). The objective of this study was to get the fingerprint of unregulated pollutants emitted by light vehicle sources using oxygenated mixtures as fuel in environment impacted by known source. Pollutants were determined $MP_{1.0}$ (particulate matter $> 1.0 \mu m$), $MP_{2.5}$ (particulate matter $> 2.5 \mu m$), and PM_{10} (particulate matter $> 10.0 \mu m$); carbonyl compounds (CC) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from primary source of light vehicles powered by gasoline and/or ethanol. The pollutants were sampled inside and outside in C1, and only inside for others campaigns performed in a semi-closed parking located in the city of Londrina - PR. The MP was collected on glass fiber filter of 47 mm diameter and $0.5 \mu m$ of porosity using a cyclone sampler for $PM_{1.0}$, $PM_{2.5}$, and Low Vol impactor for PM_{10} . CC were sampled by using a cartridge Sep-Pak impregnated with 2,4-DNPH. All cartridges were extracted and analyzed by HPLC with detector photodiode array. HPA were collected with amberlite XAD - 2 cartridges and after extracted, pre-concentrated and determined by HPLC with fluorescence detection. The variability in daily concentrations for the fractions of $PM_{1.0}$, $PM_{2.5}$ and MP_{10} were in average similar with values between 25 and 30%. $MP_{2.5}/MP_{10}$ ratios were obtained with values between 0.42 and 0.75 showing the variability of the Brazilian vehicle fleet emissions. From determination of metals in MP were found Ba, Fe, Zn and Pb. The CC gas phase that present the higher concentrations were formaldehyde (FA), acetaldehyde (AA) and acetone (ACT), showing the direct influence of identifiable source. The concentrations of AA were higher those found to FA in all campaigns contributing up to 73% of CC analyzed. The ratio AA/AF higher than 1.5 confirmed the contribution of the vehicular power supply with oxygenated mixtures. Considering the PAH analyzed the acenaphthene (ACE) occurred in higher concentrations, up to 54% of contribution in mass, followed by the acenaphthylene (ACY), phenanthrene (PHE), fluorene (FLU) and pyrene (PYR). The ratios $ANT/(ANT+PHE)$, FLT/PYR and $FLT/(FLT+PYR)$ had values that can be cautiously compared with published results to indicate emissions from combustion. FLT/PYR (4.1 to 15.9), $ANT/(ANT + PHE)$ (0.46 to 0.71) and $FLT/(FLT + PYR)$ values of 0.94 may be reported as fingerprint of fleet using fuel oxygenated mixtures. The use of the parking lot as a potential laboratory for the evaluation of vehicle emissions allowed obtaining the fingerprint of unregulated pollutants in environment impacted by identifiable mobile source.

Keywords: Vehicular emission. Particulate matter. Carbonyl compounds. Polycyclic aromatic hydrocarbons.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação das áreas onde o material particulado é depositado nas vias respiratórias humana, a partir de processos de combustão incompleta.....	23
Figura 2 - Reação dos compostos carbonílicos com 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) em meio ácido	31
Figura 3 - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) Considerados prioritários pela USEPA	33
Figura 4 - Localização do hipermercado em Londrina	36
Figura 5 - Imagens do ambiente interno do estacionamento comercial, com os amostradores instalados	37
Figura 6 - Conjunto de ciclones e porta-filtros (a) MP _{1,0} ; (b) MP _{2,5}	38
Figura 7 - Impactador MP ₁₀ <i>low-vol</i>	39
Figura 8 - Diagrama de amostragem de compostos carbonílicos gasosos	41
Figura 9 - Estrutura química e a fórmula molecular dos compostos carbonílicos (CC) investigados	42
Figura 10 -Cartucho empacotado com XAD-2 (SKC).....	44
Figura 11 - Filtros branco e amostrados MP _{1,0} ; MP _{2,5} e MP ₁₀ 10/06/12	48
Figura 12 - Concentração de MP _{1,0} ; MP _{2,5} e MP ₁₀ (interno), MP _{1,0} ; MP _{2,5} (externo) em $\mu\text{g m}^{-3}$ amostrados nos dias 14, 16, 18, 20 e 22 de junho de 2011	51
Figura 13 -Concentração de material particulado MP _{1,0} ; MP _{2,5} e MP ₁₀ em $\mu\text{g m}^{-3}$ amostrados entre os dias 14 a 21 de dezembro de 2011	52
Figura 14 - Concentração de material particulado MP _{1,0} ; MP _{2,5} e MP ₁₀ em $\mu\text{g m}^{-3}$ amostrados entre os dias 10 a 19 de junho de 2012.....	54
Figura 15 -Concentração de material particulado MP _{1,0} ; MP _{2,5} e MP ₁₀ em $\mu\text{g m}^{-3}$ amostrados entre os dias 13 e 21 de dezembro de 2012.....	55
Figura 16 -Distribuição de frequência das concentrações médias diárias de MP _{1,0} ; MP _{2,5} e MP ₁₀	57
Figura 17 -Concentração de Ba, Fe, e Zn em $\mu\text{g m}^{-3}$ determinados no MP _{1,0} nos dias 15, 17 e 20/12/2011; 11, 16 e 19/06/2012 e 15, 19 e 21/12/2012	62
Figura 18 - Concentração de Ba, Fe, e Zn em $\mu\text{g m}^{-3}$ determinados no MP _{2,5} nos dias 15, 17 e 20/12/2011; 11, 16 e 19/06/2012 e 15, 19 e 21/12/2012.....	62
Figura 19 - Concentração de Ba, Fe, Pb e Zn em $\mu\text{g m}^{-3}$ determinados no MP ₁₀ nos dias 15, 17e 20/12/2011; 11, 16 e 19/06/2012 e 15, 19 e 21/12/2012.....	63

Figura 20 -Concentrações diárias de CC em $\mu\text{g m}^{-3}$ amostrados dos dias 14 a 20 de junho de 2011 em ambiente interno (estacionamento).....	69
Figura 21 - Concentrações diárias de CC em $\mu\text{g m}^{-3}$ amostrados dos dias 14 a 20 de junho de 2011 em ambiente externo (estacionamento)	69
Figura 22 - a) Comparação das concentrações diárias de AA e FA nos ambientes interno e externo b) Razão AA/FA interno e externo.....	70
Figura 23 - Concentrações diárias de CC em $\mu\text{g m}^{-3}$ amostrados dos dias 14 a 21 de dezembro de 2011 em ambiente interno (estacionamento)	73
Figura 24 - Concentrações diárias de CC em $\mu\text{g m}^{-3}$ amostrados dos dias 12 a 21 de junho de 2012 em ambiente interno (estacionamento).....	73
Figura 25 -Concentrações diárias de CC em $\mu\text{g m}^{-3}$ amostrados dos dias 13 a 21 de dezembro de 2012 em ambiente interno (estacionamento)	74
Figura 26 - Razão AA/FA para as campanhas de dezembro de 2011, junho de 2012 e dezembro de 2012.....	75
Figura 27 - Concentrações diárias de HPA (ng m^{-3}) obtidas entre os dias 14 a 21 de junho de 2011 no interior do estacionamento comercial.....	79
Figura 28 - Concentrações diárias de HPA (ng m^{-3}) obtidas entre os dias 10 a 18 de junho de 2012 no interior do estacionamento.....	80
Figura 29 - Concentrações diárias de HPA (ng m^{-3}) obtidas entre os dias 14 a 21 de dezembro de 2012 no interior do estacionamento	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Programação do detector de fluorescência para a determinação de diferentes HPA	46
Tabela 2 – Campanhas de realizadas e parâmetros em estacionamento de estabelecimento comercial	47
Tabela 3 – Campanhas realizadas e parâmetros de amostragem em estacionamento de estabelecimento comercial.....	49
Tabela 4 – Diferença de concentração de $MP_{1,0}$; $MP_{2,5}$ interior e no exterior do estacionamento no período de 14 a 22 de junho de 2011.....	50
Tabela 5 – Media diárias de temperaturas ($^{\circ}C$) e a umidade relativa (%), exterior do estacionamento no período de 14 a 22 de junho de 2011.....	50
Tabela 6 – Concentração de $MP_{1,0}$, $MP_{2,5}$ e MP_{10} ($\mu g m^{-3}$), média diária de temperatura ($^{\circ}C$) e umidade relativa (%) nos dias 14 a 21 de dezembro de 2011	52
Tabela 7 – Concentração de $MP_{1,0}$, $MP_{2,5}$ e MP_{10} ($\mu g m^{-3}$), média diária de temperatura ($^{\circ}C$) e umidade relativa (%) nos dias 10 a 19 de julho de 2012.....	53
Tabela 8 – Concentração de $MP_{1,0}$, $MP_{2,5}$ e MP_{10} ($\mu g m^{-3}$), média diária de temperatura ($^{\circ}C$) e umidade relativa (%) nos dias 13 a 21 de dezembro de 2012	55
Tabela 9 – Variabilidade nas concentrações de $MP_{1,0}$, $MP_{2,5}$, MP_{10} (%) em 2011 e 2012 no estacionamento semifechado.....	56
Tabela 10 - Razão $MP_{1,0}/MP_{2,5}$; $MP_{1,0}/MP_{10}$ e $MP_{2,5}/MP_{10}$, em junho e dezembro de 2011 e 2012 estacionamento	58
Tabela 11 – Concentração de Ba, Fe e Zn encontrados no $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ e Ba, Fe, Pb e Zn encontrados no MP_{10} em 2011 e 2012	61
Tabela 12 – Compostos carbonílicos e seus tempos de retenção característicos Exemplo das áreas dos picos cromatográficos utilizados para obtenção da curva de calibração (CLAE/DAF).....	66
Tabela 13 – Valores médios de concentração, desvio padrão, limite de detecção e limite de quantificação obtidos dos extratos dos cartuchos branco para os FA e AA para as 4 campanhas.....	66

Tabela 14 – Limite de detecção e limite de quantificação obtidos dos extratos dos cartuchos branco para os demais compostos carbonílicos para as 4 campanhas	67
Tabela 15 – Intervalo de concentração, valores médios e desvio padrão médio dos CC obtidos nas amostras no interior e exterior do estacionamento comercial em junho de 2011	67
Tabela 16 – Intervalo de concentração, valores médios e desvio padrão médio dos CC analisados em dezembro de 2011, junho de 2012 e dezembro de 2012	71
Tabela 17 – Limite de detecção e quantificação médios dos HPA (ng m^{-3}) para o Método cromatográfico CLAE/DF e taxa de recuperação dos analitos (%).....	76
Tabela 18 – Intervalo de concentração de HPA, valor médio e desvio padrão (ng m^{-3}) obtidos nas campanhas C1, C3 e C4 em ambiente interno.....	78
Tabela 19 – Concentrações diárias de HPA na fase gasosa amostradas em junho de 2011 (C1) em estacionamento de estabelecimento comercial em Londrina	82
Tabela 20 – Concentrações diárias de HPA amostradas na fase gasosa em junho de 2012 (C3) em estacionamento de estabelecimento comercial em Londrina	82
Tabela 21 – Concentrações diárias de HPA amostradas na fase gasosa em dezembro de 2012 (C4) em estacionamento de estabelecimento comercial em Londrina	83
Tabela 22 – Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) entre os pares de HPA determinadas nas campanhas de amostragem C1, C3 e C4 no interior do estacionamento comercial	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,4-DNPH	2,4-dinitrofenilhidrazina
AA	Acetaldeído,
AAS	Espectrometria de absorção atômica
AAS-HG	Espectrometria de absorção atômica com geração de Hidreto
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACT	Acetona
ACE	Acenafteno
ACF	Acenaftileno
ACR	Acroleína
ANT	Antraceno
ATSDR	Agency for Toxic Substances and Disease Registry
BAA	Benzo[a]antraceno
BAP	Benzo[a]pireno
BBF	Benzo[b]fluoranteno
BGP	Benzo[g,h,i]perileno
BKF	Benzo[k]fluoranteno
BTA	Butiraldeído
BZA	Benzaldeído
C ₁₈	Octadecilsilano
CC	Compostos Carbonílicos
CETESB	Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental
CG	Cromatografia Gasosa
CL	Cromatografia Líquida
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CO	Monóxido de carbono
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CRA	Crotonaldeído
CRY	Criseno
CV	Coefficiente de variação
DAF	Detector de Arranjo de Fotodiodos
DBA	Dibenzo[a,h]antraceno
DETRAN	Departamento de Transito
DF	Detector de Fluorescência.
DMA	2,5-Dimetilbenzaldeído
DOM	Domingo
EFS	Extração fase sólida
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	Agencia de Proteção Ambiental
EU	União Europeia

EXT	Externo
FA	Formaldeído
FLT	Fluoranteno
FLU	Fluoreno
HC	Hidrocarbonetos
HCNM	Hidrocarbonetos não metânicos
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HXA	Hexanal
IARC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
IND	Indeno(1,2,3-cd)pireno
INT	Interno
ISA	Isovaleraldeído
KI	Iodeto de potássio
LACA	Laboratório de Análises dos Componentes do Ar
LD	Limite de Detecção
Low-Vol	Baixo volume
LQ	Limite de Quantificação
MBTH	3 - metil - 2 – benzotiazolona hidrazona
MEFS	Micro Extração em Fase Solida
MP	Material Particulado
MP _{1,0}	Material Particulado < 1,0 µm
MP ₁₀	Material Particulado < 10 µm
MP _{2,5}	Material Particulado < 2,5 µm
MTA	m-Tolualdeído
ND	Não detectado
NR	Não realizado
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
NO _x	Oxidos de nitrogenio
OMS	Organização Mundial de Saúde
OTA	o-Tolualdeído
PAN	Nitrato de peroxiacetila
FEN	Fenantreno
PRA	Propionaldeído
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PTA	Pentanal
PTS	Particulado Total em Suspensão
PIR	Pireno
PYR	Pyrene
QUA	Quarta-feira
QUI	Quinta-feira
SAB	Sábado

SEG	Segunda-feira
SEX	Sexta-feira
SO ₂	Dióxido de enxofre
TER	Terça-feira
TR	Teste da Recuperação
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UFP	Partículas Ultras finas
USEPA	Agencia de Proteção Ambiental Estados Unidos da América
XAD-2	Resina amberlite (estireno divinilbenzeno)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	MATERIAL PARTICULADO.....	21
2.2	METAIS.....	25
2.3	COMPOSTOS CARBONÍLICOS (CC)	27
2.4	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA).....	31
3	OBJETIVO	35
3.1	GERAL	35
3.2	ESPECÍFICOS	35
4	PARTE EXPERIMENTAL	36
4.1	DESCRIÇÃO DA ÁREA DE AMOSTRAGEM.....	36
4.2	CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM.....	37
4.3	MATERIAL PARTICULADO	38
4.3.1	Amostradores ciclones (MP _{1,0} e MP _{2,5}).....	38
4.3.2	Impactadores MP ₁₀ (Low Vol)	39
4.3.3	Amostragem e Determinação de Material Particulado.....	39
4.3.4	Determinação de Metais no MP por Espectrometria de Absorção e Emissão Atômica.....	40
4.4	COMPOSTOS CARBONÍLICOS (CC).....	40
4.4.1	Impregnação dos Cartuchos Coletores	40
4.4.2	Amostragem Compostos Carbonílicos	41
4.4.3	Extração de Compostos Carbonílicos – Hidrazonas.....	41
4.4.4	Determinação dos CC-Hidrazonas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência CLAE.....	42
4.4.5	Determinação do Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) dos CC-hidrazonas.....	43
4.5	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA).....	43
4.5.1	Preparo dos Amostradores.....	43
4.5.2	Amostragem de HPA na Fase Gasosa	44

4.5.3	Extração dos HPA.....	44
4.5.4	Teste para Verificação da Contaminação dos Reagentes	45
4.5.5	Teste de Recuperação, Limite de Detecção e Limite de Quantificação	45
4.5.6	Determinação Cromatográfica por CLAE/DF/DAF	45
4.6	TEMPERATURA E UMIDADE RELATIVA	46
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1	MATERIAL PARTICULADO.....	47
5.1.1	Campanha C1 – Inverno de 2011	49
5.1.2	Campanha C2 – Verão de 2011	51
5.1.3	Campanha C3 – Inverno de 2012	53
5.1.4	Campanha C4 – Verão de 2012	54
5.2	METAIS.....	60
5.3	COMPOSTOS CARBONÍLICOS – CC	64
5.4	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)	75
	CONCLUSÃO	86
	REFERÊNCIA	88
	APÊNDICE	100
	APÊNDICE A -Trabalhos realizados durante os anos do doutorado.....	101
	Ia. Trabalhos publicados relacionados ao tema.....	101
	Ib. Trabalho submetido relacionado ao tema.....	101
	Ic. Trabalho em colaboração	101
	APÊNDICE B - Cromatogramas branco de campo, da mistura padrão e amostra de compostos carbonílicos (CC) obtido por CLA/DAF7.....	103
	APÊNDICE C - Cromatogramas branco de campo, da mistura padrão e amostra de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, obtido por CLA/DF.....	104
	ANEXOS	105
	ANEXO A - Certificado de análise MIX padrão de CC.....	106
	ANEXO B - Certificado de análise MIX padrão de HPA	107

1 INTRODUÇÃO

O Paraná alcançou em 2013 a marca de 6.1 milhões de veículos em circulação. Com aumento médio de 7% ao ano, a frota paranaense mais do que dobrou nos últimos dez anos. Em 2003, eram pouco mais de 2,9 milhões de veículos registrados no Estado (PARANÁ, 2014).

Londrina possuía 266.812 veículos cadastrados em 2009 sendo 160.295 automóveis; em agosto de 2011 foram cadastrados 297.212 veículos sendo 177.903 automóveis, segundo a Ciretran/Pr (INSTITUTO PARANAENSE DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL, 2009) em 2013 contou 325.094 veículos (LONDRINA, 2013). Considerando o crescente número de veículos na cidade e região e com a introdução dos automóveis com motores bicombustíveis (uso concomitante de etanol e gasolina) e a adição do biodiesel ao diesel para uso em veículos pesados, a qualidade do ar apresenta um novo cenário e deve ser objeto de investigação.

Estudos sobre poluição do ar por veículos automotores vêm sendo realizados mundialmente, com ênfase nos efeitos causados a saúde humana, desta maneira pesquisas têm sido desenvolvidas para melhorar a qualidade do ar, atacando as causas das emissões, com novas tecnologias e monitoramento constante, assim muitos poluentes atmosféricos vêm sendo identificados, principalmente aqueles associados a efeitos adversos à saúde.

O Conselho Nacional de Meio Ambiente, define como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade ou em quantidade, concentração, tempo ou características com valores acima dos padrões estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora, prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (BRASIL, 1990).

A avaliação da qualidade do ar pode ser efetuada a partir de pelo menos duas abordagens, a primeira é restrito à legislação, quando é verificado se a qualidade do ar satisfaz as exigências da legislação em vigor, a segunda segue uma abordagem técnica, científica e social, na qual é investigado parâmetros não especificados na legislação, que tem papel importante na poluição atmosférica (BARONCELLI, 1999).

A qualidade do ar tem sido motivo de preocupação em todo o mundo devido aos valores de concentrações de poluentes atmosféricos, que excedem os critérios de padrões de qualidade em muitos lugares, particularmente em países em desenvolvimento

(DALLMANN et al., 2012; FOUAD; MASRY, 2013; GEORGE et al., 2013; PANT; HARRISON, 2012; WATSON et al., 2013).

Os processos de combustão geram subprodutos poluentes na fase gasosa e particulada que tem impactos na qualidade do ar, na saúde humana e no clima (GAFFNEY; MARLEY, 2009; GUARIEIRO; GUARIEIRO, 2013; POPE III; DOCKERY, 2006).

A poluição do ar originada de processos de combustão é uma das principais causas de infecções respiratórias agudas e essas constituem na principal causa de óbito infantil nos países em desenvolvimento (MASSEY et al., 2012). Resultados de diversos estudos mostram que, em escala global, até 8% de mortes prematuras podem ocorrer devido à exposição às partículas totais em suspensão (PTS), especificamente às partículas finas (diâmetro aerodinâmico $< 2,5 \mu\text{m}$) e em recintos fechados (DUVALL et al., 2012; MASSEY et al., 2012; MASSEY; KULSHRESTHA; TANEJA, 2013; MYUNG; PARK, 2012).

O tamanho da partícula e a composição química do material particulado atmosférico são os principais fatores que determinam os efeitos das partículas na visibilidade atmosférica (HU et al., 2012a).

Em grandes centros urbanos com alta densidade populacional e com grandes emissões veiculares e industriais a qualidade do ar vem sofrendo um processo de degradação constante (MIGLIAVACCA, 2009). O impacto das emissões veiculares no ar atmosférico depende, entre outros fatores, da composição do combustível e da tecnologia utilizada na construção dos motores.

O Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), implementado em 1989, estabelece padrões de emissão para todos os novos veículos vendidos no Brasil.

No Brasil as medições dos impactos das emissões veiculares na qualidade do ar têm sido limitadas a poluentes regulamentados, tais como material particulado em suspensão (MP_{10}), HC, CO, NO_x e de dióxido de enxofre (SO_2). No entanto, há uma necessidade atual de estudos das emissões não regulamentadas, com medidas das concentrações desses poluentes ambientais.

A utilização de combustíveis para veículos automotores contendo etanol iniciou-se no Brasil efetivamente em 1975 e tem levado a várias questões sobre as consequências deste uso em termos de poluição atmosférica. Isto porque o Proálcool (Programa Nacional do Álcool) foi implantado sob a ótica única dos aspectos econômicos, não levando em consideração as consequências que tal programa traria ao ambiente (PINTO, 1995, 2002).

O Proálcool estimulou a produção e utilização de etanol como combustível alternativo no Brasil (BRASIL, 2008).

No Brasil a demanda por etanol hidratado, saltou, de aproximadamente 4,8 bilhões de litros em 2004, para 16,5 bilhões de litros em 2009, baixando em 2012 para 12,2 bilhões de litros (BRASIL, 2012).

O significativo aumento do consumo de etanol foi motivado principalmente pelo aumento dos preços do petróleo, pela conscientização ambiental e pelo notável aumento da produtividade do etanol e o aperfeiçoamento da tecnologia de produção e motores movidos a etanol. Atualmente, a maior parte dos veículos leves comercializados é bicombustível, ou seja, podem usar tanto gasolina como etanol ou uma mistura dos dois combustíveis em qualquer proporção (CARVALHO et al., 2013).

O Brasil é o único país do mundo onde o etanol, a mistura gasolina com etanol anidro (22-25% v/v) denominado gasool e as misturas bicombustíveis são usados em todo o país. Globalmente, há crescente interesse no uso de energias alternativas e mais “limpas” como etanol e outros biocombustíveis com a finalidade de reduzir a dependência de reservas finitas do petróleo e melhorar a qualidade do ar (PINTO; SOLCI, 2007).

O número de veículos bicombustíveis que usam etanol e/ou gasool aumenta anualmente no Brasil. No entanto, existem poucos estudos na literatura abordando a identificação e quantificação das emissões dos poluentes não regulamentados emitidos por veículos bicombustíveis em condições reais de operação.

As emissões de poluentes tóxicos (não regulamentados), devem ser considerados para determinar o impacto das misturas combustíveis, (BÜNGER et al., 2007; MERRITT et al., 2005) poluentes tais como: acetaldeído, formaldeído, propionaldeído e acroleína e partículas finas. Além disso, a emissão de etanol não queimado (processos de evaporação e no escapamento) é importante, principalmente porque tem efeitos sobre a formação de ozônio e por oxidação é uma importante fonte secundária de compostos carbonílicos (JACOBSON et al., 2007, MARTINS; ANDRADE, 2008).

Estudos sobre as emissões veiculares mostram que emissões de monóxido de carbono (CO), para veículos movidos com gasolina brasileira são mais elevadas do que para veículos movidos somente a etanol e, semelhantes para as emissões de hidrocarbonetos (HC) e óxidos de nitrogênio (NOx). No entanto, são consideravelmente mais elevadas as emissões de aldeídos para os veículos movidos a etanol em relação aos movidos com a mistura (ANDERSON, 2009; ONURSAL; GAUTAM, 1997, PINTO; SOLCI, 2007).

A mistura de etanol na gasolina têm estudos a serem discutidos quando o assunto é poluição atmosférica, o etanol tem a vantagem de ser renovável ou biocombustível, mas mudanças na composição da mistura pode levar a aumento nas emissões de poluentes atmosféricos, ocasionando efeito na produção de smog fotoquímico, tem que se verificar a vantagem do uso em termos de emissões de gases efeito estufa, determinar se o etanol possui eficiência sustentável energética e/ou ambiental e o risco da contaminação do solo e águas subterrâneas por este biocombustível (ANDERSON, 2009).

Nas cidades onde as emissões por veículos são as principais fontes de poluentes, existe necessidade real de aplicar estratégias destinadas a melhorar qualidade do ar. Tais estratégias podem envolver reduções globais nas emissões veiculares e do uso de combustíveis reformulados, bem como a gestão, inspeção e manutenção de veículos utilizados para o transporte público (MARTINS; ANDRADE, 2008; SEINFELD; PANDIS, 2006; YAN et al., 2011).

A fim de investigar o perfil de origem a partir de uma fonte primária de veículos leves, bicombustíveis, material particulado (MP) atmosférico, compostos carbonílicos (CC) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), amostras foram coletadas e analisadas em um estacionamento comercial, no qual é exclusivamente afetado por emissão de veículos leves.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAL PARTICULADO

O material particulado atmosférico, aqui nomeado de MP pode ser denominado de aerossol, no entanto o termo é mais bem empregado quando aplicado a uma mistura multifásica de sólidos e líquidos dispersos em um gás. Sendo assim é denominado MP as partículas sólidas ou líquidas presentes na atmosfera (FINLAYSON-PITTS; PITTS JUNIOR, 2000; WAYNE, 1991).

MP pode ter origem de fonte natural ou antropogênica, quando são emitidos diretamente da fonte (aerossóis primários), e podem ser formadas na atmosfera (aerossóis secundários) através dos processos de conversão gás-partícula (SEINFELD; PANDIS, 2006). Fontes naturais têm significativas contribuições nas partículas grossas e fontes antropogênicas dominam as contribuições nas partículas finas, principalmente no inverno.

As principais fontes naturais de emissão de MP para a atmosfera são: spray marinho, atividade vulcânica, suspensão de poeira mineral do solo, atividade biológica, etc. Em relação as fontes antrópicas a queima de biomassa, os veículos automotores, processos industriais e ressuspensão de poeira do solo estão entre as principais fontes (MARTINS, 2010; PERRINO, 2010). O MP pode também se formar na atmosfera a partir de gases como dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COV), que são emitidos principalmente em atividades de combustão, transformando-se em partículas como resultado de reações químicas no ar (BRASIL, 2008; HODAN; BARNARD, 2013; PIO et al., 2013).

Em relação ao tamanho da partícula, o MP pode ser classificado como ultrafino ($>0,001$ e $<0,1$ μm), moda de acumulação ($> 0,1$ μm e <2 μm), e os gerados mecanicamente (>2 μm), MP total em suspensão (PTS) cujas partículas possuem diâmetro aerodinâmico de até 100 μm ; material particulado inalável (MP₁₀) com diâmetro aerodinâmico < 10 μm , que é subdividido em fração fina, tamanho de até 2,5 μm (também conhecida como MP_{2,5}) e fração grossa, com partículas de tamanho entre 2,5 e 10 μm (ou MP_{2,5-10}) (FINLAYSON-PITTS; PITTS JUNIOR, 2000).

O MP tem sido reconhecido como um dos principais poluentes com impacto negativo sobre a saúde humana, e uma série de regulamentos têm sido introduzidos a fim de controlar os níveis de MP₁₀ em áreas urbanas com um foco crescente no controle MP_{2,5}. No entanto, a fim de criar programas e estratégias eficazes para a redução da

concentração de MP no ar ambiente, é necessário dispor de informação sobre as fontes e suas respectivas contribuições (PANT; HARRISON, 2012).

O MP tem fundamental importância na atmosfera, pois são transportados de um lugar para outro, afetam as propriedades óticas da atmosfera terrestre, atuam como núcleos de condensação para a formação de névoas e nuvens, afetam as reações químicas que ocorrem na atmosfera e afetam o transporte atmosférico de muitas espécies, pois, gases e partículas depositam-se na superfície terrestre em diferentes velocidades (HOBBS, 2000; MARQUEZINI, 2012).

Os níveis ambientais de concentração em massa de MP são medidos em microgramas por metro cúbico ($\mu\text{g m}^{-3}$), os atributos de tamanho são, geralmente, medidos em diâmetro aerodinâmico (μm) (SILVA JUNIOR, 2009) e o número de partículas é medido em cm^{-3} (GOMISCEK et al., 2004).

O Brasil tem seus atuais padrões de qualidade do ar estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 003/1990, (BRASIL, 1990; JARDIM, 2011) possuindo padrões apenas para MP_{10} e estabelece as concentrações máximas ($150 \mu\text{g m}^{-3}$) em 24 horas e para que ocorram avisos à população: $250 \mu\text{g m}^{-3}$ para atenção, $420 \mu\text{g m}^{-3}$ para alerta e $500 \mu\text{g m}^{-3}$ para emergência. A mesma resolução prevê que cabe aos estados da federação o monitoramento da qualidade do ar (FAJERSZTAJN et al., 2013).

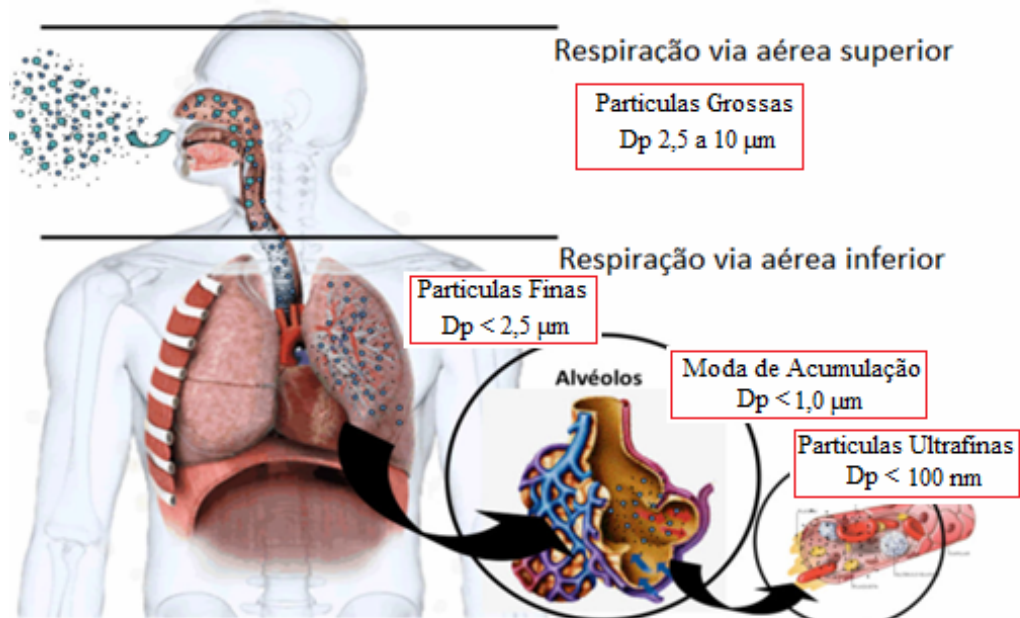
O $\text{MP}_{2,5}$, o material particulado fino é mais nocivo à saúde por atingir regiões mais profundas dos pulmões, podendo levar a problemas respiratórios, cardiovasculares e até câncer (BURTSCHER, 2005; MARTINS, 2010; MASSEY et al., 2012; DUVALL et al., 2012; MYUNG; PARK, 2012; MASSEY; KULSHRESTHA; TANEJA, 2013). O comprometimento da qualidade do ar devido às partículas ultrafinas (UFPs; diâmetro $< 0,1 \mu\text{m}$) é tema de grande interesse dentro do contexto das ciências ambientais e de saúde pública. Embora se considere que a exposição à partículas ultrafina afeta a saúde humana, existem grandes incertezas sobre seus efeitos globais (GONZÁLES et al., 2011).

Recentemente pesquisadores criaram um mapa da poluição atmosférica no mundo e publicaram, que países desenvolvidos como Estados Unidos, Canadá e a maioria dos Europeus apresentaram os índices mais baixos de poluição, entre 5 e $20 \mu\text{g m}^{-3}$ de material particulado inalável por metro cúbico de ar ($\mu\text{g m}^{-3}$). Por outro lado, as nações em desenvolvimento, que estão concentradas na América do Sul, no Norte da África e nas regiões próximas à Índia e à China, ficaram nas faixas mais altas, entre 71 e $142 \mu\text{g m}^{-3}$ (MARQUES e SANTOS, 2013).

Veículos automotores se constituem na principal fonte de material particulado em áreas urbanas, o número e distribuição de tamanho das partículas podem mudar rapidamente, devido à influência de processos de transformação como a coagulação, condensação e turbulência (PIO et al., 2013).

O material particulado emitido durante a queima de combustíveis apresenta algumas características especiais, são compostos de carbono com compostos orgânicos absorvidos na sua superfície. As características físicas, especialmente o tamanho do MP emitido durante a queima de combustível está diretamente ligada ao seu potencial de causar riscos à saúde. Partículas pequenas menores que $2,5 \mu\text{m}$ de diâmetro apresentam os maiores problemas, porque elas podem penetrar profundamente nos pulmões, e podem até entrar na corrente sanguínea. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) tem demonstrado preocupação com partículas menores que $10 \mu\text{m}$ de diâmetro, porque estas são as partículas que geralmente passam através da garganta e nariz e entra nos pulmões (figura 1). Uma vez inalado, estas partículas podem afetar o coração e pulmões e causar sérios efeitos à saúde (GUARIEIRO; GUARIEIRO, 2013).

Figura 1 - Representação das áreas onde o material particulado é depositado nas vias respiratorias humana, a partir de processos de combustão incompleta.



Fonte: Adaptado de Guarieiro e Guarieiro (2013).

A grande quantidade de material carbonáceo produzido pelos motores do ciclo diesel está diretamente relacionada ao modo pelo qual o combustível é injetado na câmara de combustão e queimado. Este é injetado no ciclo de compressão mais tarde do que nos motores a gasolina e entram em ignição espontaneamente sobre pressão e altas temperaturas. Com isso o ar e o combustível não se misturam totalmente antes da ignição (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI 2011).

Os veículos com motores diesel são responsáveis pela maior parte das emissões de material particulado (MP), óxidos de nitrogênio (NOx) e óxidos de enxofre (SOx). O MP gerado na combustão do óleo diesel contém sulfatos, nitratos, metais pesados e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Os hidrocarbonetos (HC) das emissões do diesel são compostos de elevada massa molar, gerados a partir da combustão incompleta do óleo diesel e do óleo lubrificante (MENEZES; CATALUÑA, 2008).

A quantidade de compostos químicos presentes no MP emitido por motores a diesel depende de parâmetros operacionais tais como: a velocidade, a carga, tipo e idade do motor, bem como da composição do combustível, temperatura ambiente e umidade relativa (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011).

A variação do tamanho das partículas é importante, pois partículas ultrafinas são geradas em grande quantidade pelo escapamento de motores a diesel. As emissões veiculares decorrente deste processo são bastante complexas, com elevados níveis de MP sendo esta emissão altamente crítica. Devido à toxicidade especial e a sua capacidade em penetrar no sistema cardiovascular e outros órgãos o MP tem sido estudado (BURTSCHER, 2005; COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2008; MARTINS, 2010; MASSEY; KULSHRESTHA; TANEJA, 2013; MYUNG; PARK, 2012).

Estudos epidemiológicos realizaram uma correlação estatística entre MP e morbidade e mortalidade. Ostro, Hurley e Lipsett (1999) usando modelo de regressão multivariada de Poisson mostrou associação consistente que indicou estatisticamente que a mudança de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ de MP_{10} diário, provoca aumento de aproximadamente 1% na mortalidade. Pope III e Dockery (2006) faz uma revisão de estudos comparando aumento há exposição de partículas $\text{MP}_{2,5}$ por longo prazo e constatou (95%) de aumento no risco relativo de mortalidade. Sacks et al. (2011) identificaram um grupo diversificado de características (fase da vida (crianças e idosos), sexo, fator genético, raça/etnia, obesidade, predisposição, estatus sócio econômico) que podem levar ao aumento do risco de efeitos na saúde relacionados com o MP. Massey et al. (2012) concluíram que há necessidade de resolver o problema de partículas finas e ultrafinas através de monitoramento e investigação abrangente

para poder estudar efeitos tóxicos na saúde. Devido à insuficiência de informação da qualidade do ar em muitas cidades do mundo, há imediata necessidade em melhorar as maneiras de acompanhar e de avaliar a poluição do ar urbano. Smith, Axon e Darton (2013) analisaram o impacto sobre a saúde humana das emissões produzidas pela frota de carros no Reino Unido nos anos 1995 e 2005, embora a frota de veículos tenha aumentado neste período, como resultado, houve uma diminuição de aproximadamente 25% no número de mortes atribuíveis a poluição veicular, devido às regulamentações exigidas para os motores dos veículos.

O uso de biocombustíveis pode interferir na distribuição por tamanho do MP emitido durante o processo de queima como também na composição química das partículas. A utilização de misturas combustíveis no Brasil tem potencial implicação quanto ao impacto das emissões de MP na saúde. A adição de etanol à gasolina altera a distribuição por tamanho do MP, especialmente no modo de acumulação ($30 \text{ nm} < \text{diâmetro da partículas (Dp)} < 2,5 \text{ }\mu\text{m}$) (FREITAS; SOLCI, 2009).

No Brasil, desde 2003 os veículos bicombustíveis operam utilizando como combustíveis gasool (18–25% etanol na gasolina) e etanol anidro e/ou qualquer mistura destes combustíveis (WALTER et al., 2014). A qualidade do ar nas cidades brasileiras também é afetada pela frota veicular que utiliza o diesel/biodiesel. Estudos foram publicados mostrando o perfil de compostos orgânicos voláteis (COV) e MP no interior de túneis e estações de transbordo em alguns centros urbanos no Brasil, onde foram amostrados compostos carbonílicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e material particulado menor que $10 \text{ }\mu\text{m}$ (MARTINS et al., 2012; PEREIRA; ANDRADE; MIGUEL, 2002; PINTO; SOLCI, 2007; VASCONCELLOS; CARVALHO; POOL, 2005).

2.2 METAIS

Os metais são comumente encontrados no material particulado atmosférico e são encontrados em quase todo o espectro de tamanho de MP₁₀. No entanto, a concentração de metais tóxicos nas partículas finas é em geral maior do que nas partículas grossas (ARYAL et al., 2013; FANG; HUANG, 2011). As principais fontes de metais no ambiente estão relacionadas aos processos naturais (ressuspensão do solo, vulcanismo e spray marinho, etc.) e antrópicos (atividades industriais, circulação de veículos, mineração, etc.) (QUITERIO et al., 2006).

Partículas resultantes das emissões de escapamento (primária ou secundária) são predominantes de tamanho submicrométricas, (WEHNER et al., 2004), enquanto partículas resultantes de desgaste mecânico de freios, pneus e superfície de estrada são principalmente grossas. Partículas maiores como do solo, constituintes metálicos (antropogênicos) e materiais naturais (biogênicos) tendem a se depositarem e acumularem na superfície das estradas e no solo. Estas partículas não permanecem depositadas em um só lugar por muito tempo, resuspendem-se facilmente por ação do vento ou mecânica e voltam para a atmosfera, contribuindo significativamente na quantidade de elementos no ar, principalmente em áreas urbanas (LOPES, 2013).

A presença de metais em MP atmosférico foram avaliados em diversas cidades no Brasil (Salvador, São Paulo, Araraquara, Piracicaba, Rio de Janeiro e Ouro Preto). Nestas cidade foram encontradas os metais Fe, Zn, Cu, Al em maior quantidade, cujas fontes foram atribuídas às atividade veicular (LARA et al., 2005; LOYOLA et al., 2012; MAGALHÃES et al., 2010; PAULINO et al., 2010; PEREIRA et al., 2002).

Metais na atmosfera urbana são frequentemente associados com as fontes como poluentes específicos, e estes são muitas vezes utilizados como marcadores para identificar a fonte de particulado atmosférico, sendo sua composição química forte indicadora da fonte de emissão (ARYAL et al., 2013; CHEN et al., 2013; DUAN; TAN, 2013; HU et al., 2012b; WANG et al., 2013).

Estudos de especiação de metais em MP atmosférico encontraram como elementos metálicos principais: Fe, Ni, Ba, Zn e Cu de origem veicular (ALLEN et al., 2001; HU et al., 2012b).

No Brasil, em saúde ocupacional o chumbo é regulado tendo como base os limites de tolerância do National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) considerando uma jornada de trabalho de 8 horas, sendo as concentrações atmosféricas de chumbo máxima permitida $150 \mu\text{g m}^{-3}$ (CORDEIRO; LIMA-FILHO, 1995).

O bário tem muitas aplicações nas indústrias automotivas, incluindo a produção de borracha, óleos lubrificantes, aditivos e síntese de combustível, bário também já foi encontrado em amostras de gasolina (MONACI; BARGAGLI, 1997).

De acordo com Andrade et al. (2012) cobre é associado com emissões veiculares, devido à sua utilização como um antioxidante em pastilhas de freio. Ditiofosfato de zinco é geralmente utilizado como um aditivo antidesgastante e antioxidante no óleo do motor. Além disso, K, Ca e Br podem ser associados com lubrificantes e aditivos utilizados em veículos leves.

A emissão de MP na combustão do diesel é importante fonte de emissão de partículas finas na atmosfera, principalmente, partículas compostas de carbono elementar, medido como carbono negro (CN). Estudos mostram que o carbono negro na emissão de partículas é mais abundante quando na queima de diesel por caminhões e relatam uma relação para veículos pesados/veículos leves de 37:1 de CN (SÁNCHEZ-CCOYLLO et al., 2009).

Segundo Fauser et al., (1999) óxido de zinco é adicionado para ativar a vulcanização na banda de rodagem do pneu é a maior parte do Zn no pneu é excesso de ZnO e ZnS. O nível de zinco no ar é relativamente baixo e constante em áreas urbanas de 100 a 500 ng m⁻³ (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2012) e não há limite estabelecido de tolerância no Brasil. No (NIOSH) a concentração padrão permitida é de 5,0 µg m⁻³ no ar (UNITED STATES, 2005).

Para processos industriais de metalurgia foram associados os metais As, Ni, Cd e Cr, enquanto Fe e Mn foram relacionados com processos industriais ou ressuspensão do solo (KIM; LEE; JANG, 2002; WANG et al., 2005).

Utilizando análise multivariada foi determinadas as contribuições de subfontes de emissão de metais: ressuspensão (43%), abrasão veicular (36%) e combustão de combustível (21%) (LOYOLA et al., 2012).

As espécies metálicas estão presentes em concentrações muito baixas no material particulado, em alguns casos representam menos de 1% da massa total. Neste sentido, os métodos de extração e quantificação destes metais devem ser bastante sensíveis, e são constantemente objeto de estudo da química analítica. A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), associada à digestão utilizando uma mistura de ácido nítrico, clorídrico e fluorídrico, assistido por microondas ou ultrassom, têm sido a base das estratégias mais utilizadas nos últimos anos (HUANG et al., 2009; SANTOS, 2013).

2.3 COMPOSTOS CARBONÍLICOS (CC)

Apesar dos sérios transtornos que a poluição atmosférica pode causar à saúde da população, ela não é levada como uma questão prioritária. A preocupação maior do cidadão é com problemas tais como emprego, segurança e saúde, mas sem necessariamente associar os seus problemas de saúde à questão da poluição em geral, da água, do solo e do ar (PINTO, 2002). A concentração dos poluentes presentes na atmosfera define o nível de qualidade do ar e é um dos fatores determinantes da qualidade de vida.

Os compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) são uma importante na química atmosférica, seja pela participação no complexo conjunto das reações químicas que ocorrem na troposfera, como pelos seus efeitos à saúde. No entanto, não há padrão de qualidade do ar estabelecido. Formaldeído e acetaldeído são os mais abundantes dos aldeídos em atmosfera urbana. Outros compostos carbonílicos alifáticos e aromáticos, como o propanaldeído, crotonaldeído, butiraldeído, benzaldeído e tolualdeído também têm sido identificados no ambiente (PINTO; SOLCI, 2007; MARTINS et al., 2012).

Os compostos carbonílicos podem ser emitidos diretamente na atmosfera por fontes móveis e fixas ou produzidos por reações de foto-oxidação dos hidrocarbonetos e álcoois (metanol e etanol principalmente) na fase gasosa. Fontes naturais também contribuem para as concentrações atmosféricas dos CC através de emissões biogênicas como, por exemplo, metano e isopreno (PINTO, 2002).

Sabe-se que os aldeídos atmosféricos, especialmente o formaldeído e acetaldeído, participam do *smog* fotoquímico levando a produção de produtos secundários e aumento da concentração de ozônio e de nitrato de peroxiacetila (PAN) na atmosfera (PINTO, 2002; PINTO; SOLCI, 2007; SOUZA, 1998).

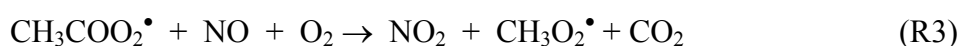
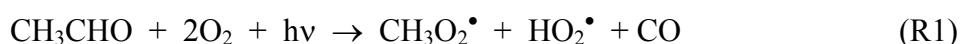
Outro aspecto relevante na importância dos aldeídos está associado aos seus efeitos à saúde. Os compostos carbonílicos no ar podem causar irritação nos olhos e são suspeitos de serem cancerígenos e mutagênicos para a saúde humana (FENG et al., 2010). Formaldeído, por exemplo, é carcinogênico para humanos e há suficiente evidência que a exposição ao formaldeído causa câncer do trato respiratório superior (nasofaringe). Formaldeído foi reclassificado como agente pertencente ao Grupo 1 (carcinogênico para humanos) enquanto acetaldeído é classificado no Grupo 2B como “potencial carcinogênico para humanos.” (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2004).

Estudos recentes mostraram que a poluição do ar por aldeídos em interiores pode ocorrer em níveis mais elevados do que no ar exterior. Os compostos carbonílicos por terem baixo odor podem piorar a qualidade do ar em interiores por não serem percebidos pelos ocupantes (RANCIERE et al., 2011).

A queima de combustíveis em áreas urbanas por veículos é a principal fonte de emissão de compostos carbonílicos para a atmosfera. Essas emissões dependem principalmente do combustível utilizado, do uso de catalisadores, e das condições do veículo e de tráfego. Resultados comparando as emissões de veículos movidos a combustíveis oxigenados (metanol e etanol) e gasolina mostram que os veículos leves que utilizam álcool

como combustível emitem mais aldeídos que os veículos a gasolina (ANDRADE et al., 2002; PINTO; SOLCI, 2007).

Na combustão incompleta do metanol, etanol e da mistura gasolina/etanol nos motores, ocorre emissão do álcool correspondente não queimado e de aldeídos correspondentes como formaldeído e acetaldeído, esses aldeídos podem ser envolvidos em reações químicas na atmosfera, gerando outros compostos, especialmente ozônio. Quando as fontes de aldeídos são as emissões veiculares, ocorrem as seguintes reações:



Os aldeídos formados podem decompor-se fotoquimicamente ou reagir com radicais OH^\bullet formando radical $\text{CH}_3\text{COO}_2^\bullet$ (ANDRADE et al., 2002; PINTO, 2002).

No Brasil a legislação limita ao controle da emissão desses poluentes somente na inspeção veicular para veículos novos movidos à gasolina/etanol, etanol ou veículos movidos a gás (ABRANTES et al., 2009).

Logo após a implantação do Proconve, a emissão de aldeídos por veículos a diesel foi considerada insignificante, sua emissão era muito menor quando comparado com veículos movidos a outros combustíveis. Anos depois, veículos a diesel testados em dinamômetros violaram o limite estabelecidos para outros veículos, emitindo em média cerca de 46% acima do limite estabelecido (ABRANTES; ASSUNÇÃO; HIRAI, 2005).

Investigações sobre as emissões de poluentes atmosféricos a partir de um motor a gasolina mostraram que as emissões de acetaldeído aumentam com o combustível contendo etanol (PINTO; SOLCI, 2007).

Medidas realizadas diretamente no escapamento de veículos com motores utilizando mistura gasolina/etanol e motores a gasolina mostraram que as emissões de

compostos carbonílicos totais para motores utilizando a mistura foram de 3,0 a 61,7% superiores do que motores a gasolina. A emissão de acetaldeído aumenta significativamente em 40,9%, quando é utilizado E3 (mistura de 3% de etanol na gasolina) como combustível (YANG et al., 2012).

O acetaldeído geralmente é encontrado naturalmente no ar ambiente em menores quantidades que o formaldeído. No Brasil, o acetaldeído pode ser proporcionalmente maior, resultado do uso do álcool etílico como combustível (PINTO, 2002, PINTO; SOLCI, 2007).

A relação $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{HCHO}$ é usada para sugerir a origem do acetaldeído e formaldeído formados. Se a razão for superior a 1,0 há ocorrência de emissão direta dos aldeídos, se for inferior a 1,0, predominância é de formação via reações fotoquímicas (MONTERO et al. 2001; PINTO, 2002). Em lugares muito poluídos como túneis com grande fluxo de veículos, esta razão das concentrações pode atingir valores muito altos, em torno de 4,0 a 5,0. Em lugares moderadamente poluídos observam-se valores em torno de 1,5. No caso de países que não utilizam etanol como combustível esta relação é sempre menor que 1,0 e o formaldeído é certamente o aldeído mais abundante, com concentrações que superam a concentração de aldeídos total em ordem de grandeza (PIMENTEL; ARBILLA, 1997; PINTO, 2002).

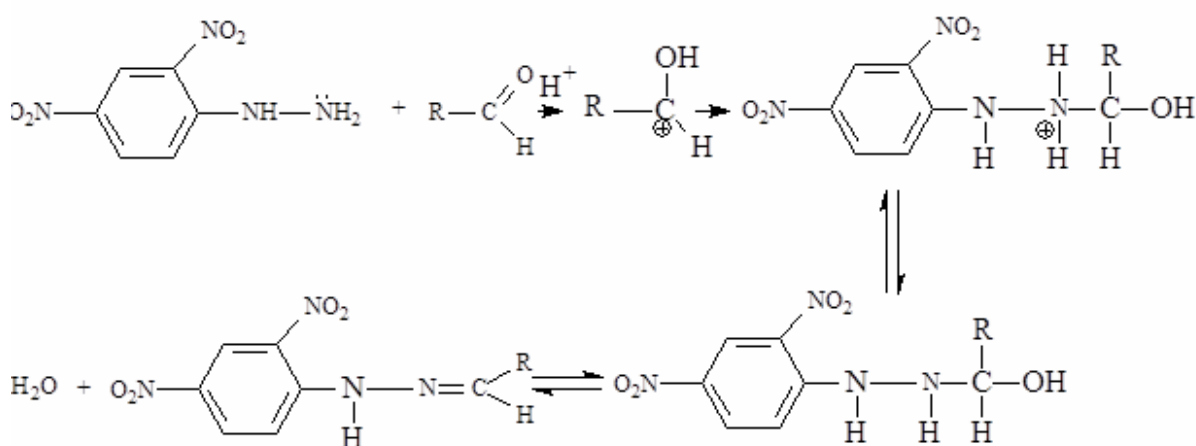
Há um grande número de técnicas disponíveis para amostragem e determinação de aldeídos atmosféricos que apresentam vantagens, desvantagens e limitações (CHUNG et al., 2013; MULLEN et al., 2013; PINTO, 2002; SASSINE et al., 2014; UCHIYAMA; AOYAG; ANDO, 2004; VILLANUEVA et al., 2013). Vários métodos foram desenvolvidos para quantificar o formaldeído que desempenha importante papel na fotoquímica atmosférica. Os primeiros métodos empregaram frasco lavador ou impinger contendo um reagente que produzia cor na presença de formaldeído. Os reagentes mais utilizados foram: 3-metil-2-benzotiazolona hidrazona (MBTH), sulfito de sódio, 4-hexilresorcinol, tetracloromercurato de sódio e ácido cromotrópico. A Agência de Proteção Ambiental (EPA) dos EUA utilizou a técnica de impinger com ácido cromotrópico durante vários anos, especificamente para quantificar formaldeído. Contudo, a amostragem com impinger apresentou não ser eficiente e foi deixada de ser utilizada a vários anos (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999).

Os cartuchos amostradores ou micro colunas C_{18} são os mais utilizados atualmente, pois oferecem alta seletividade e baixo limite de detecção em relação a outros dispositivos de coleta, como filtros impregnados e frascos lavadores. Os cartuchos Sep-Pak-

C₁₈ (WATERS®) são empacotados por compressão nas micro colunas. Os analitos de interesse retidos nos cartuchos são extraídos através de extração líquido-sólido, utilizando como fase líquida solvente de afinidade apropriada. O octadecilsilano (C₁₈) é de fase reversa, sendo o mais recomendado dos sorventes (WATERS CHROMATOGRAPHY, 1998-1999).

O método de referência para a amostragem e determinação de aldeído utilizado é o EPA TO-11A, atualizado do método EPA TO-05, e a norma 5.11.03.018 de 1989, da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT, que envolve a pré-concentração e reação de derivatização dos compostos carbonílicos (Figura 2) em cartuchos contendo sorventes sólidos (sílica funcionalizada-C₁₈), impregnada com o reagente 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) em meio ácido. Os compostos carbonílicos reagem com o reagente originando as carbonil-hidrazonas que são extraídas e separadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e detecção por espectrometria de absorção molecular na região do visível (365 nm) (LEVART; VEBER, 2001; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999; PINTO, 2002; PINTO; SOLCI, 2007; PIRES; CARVALHO, 1999; POSSANZINI; DI PALO; CECINATO, 2002).

Figura 2 - Reação dos compostos carbonílicos com 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) em meio ácido



Fonte: Pinto (2002)

2.4 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) é uma classe de compostos orgânicos complexos que contém carbono e hidrogênio com dois ou mais anéis benzênicos fundidos (RAVINDRA; SOKHI; GRIEKEN, 2008). Estes compostos têm sido estudados na

atmosfera, água, solo, sedimentos e alimentos. Estes são introduzidos no ambiente através de processos de combustão naturais e antrópicos. As fontes antrópicas incluem exaustão por automóveis, degradação dos pneus, emissões industriais, craqueamento catalítico de petróleo, bolhas de ar de asfalto, extração de carvão e do aquecimento doméstico a partir da queima de carvão, petróleo, gás, madeira e biomassa (SILVA JUNIOR, 2009).

A combustão incompleta de combustíveis desempenha um papel importante nas emissões de HPA. Escapamento de veículos a diesel emitem quantidades significativas de HPA componentes natural da maioria dos combustíveis fósseis (UNITED STATES, 2009).

Estudos têm mostrado que quanto maior a quantidade de compostos aromáticos no combustível maior a emissão destes compostos pelo escapamento dos veículos. Veículos antigos também podem causar aumento das emissões de HPA. Devido à queima de vapores de óleo lubrificante na câmara de combustão. As emissões podem aumentar em momentos de aceleração do veículo, devido a uma mais rica proporção ar/combustível e, durante os minutos iniciais de funcionamento do veículo, quando o catalisador ainda não é tão eficaz porque a sua temperatura de trabalho está abaixo do ideal (ABRANTES et al., 2009).

Os HPA são substâncias semi-voláteis em condições atmosféricas e frequentemente ocorrem na fase vapor e/ou associados às partículas, dependendo da sua pressão de vapor (KAUR et al., 2013; TAKASUGA et al., 2007). Os HPA leves (dois anéis) são predominantemente encontrados na fase vapor aqueles que possuem três ou mais anéis aromáticos encontram-se preferencialmente sorvidos no MP atmosférico.

Quando emitidos, em atmosferas poluídas, especialmente quando ocorre um episódio de smog fotoquímico, os HPA adsorvidos nas partículas são expostos a uma variedade de poluentes gasosos. HPA podem ser convertidos nos seus derivados nitrados quando expostos a agentes nitrantes ativos tais como: NO, HNO₃, N₂O₅ e radicais NO₃. Os dois primeiros são capazes de converter os HPA adsorvidos nas partículas, enquanto N₂O₅ e os radicais NO₃ reagem exclusivamente com os HPA na fase gasosa (VASCONCELLOS et al., 1998).

Os HPA leves são considerados de menor toxicidade, os mesmos são capazes de reagir com outros poluentes como O₃, NO_x, SO₂ para formar dionas, nitro e dinitro-HPA e ácido sulfúrico, respectivamente, cujas toxicidades podem ser bem significativas. (DUTCHER et al., 2011; KIM et al., 2013).

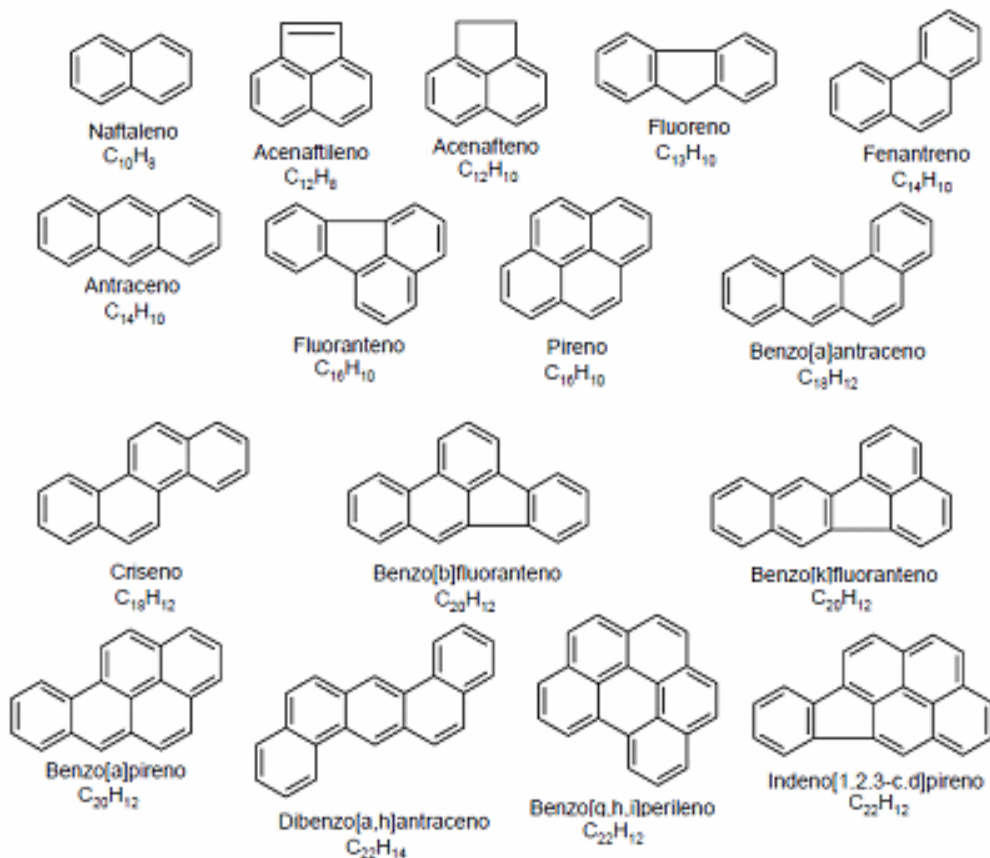
Devido à frequente ocorrência dos HPA e por serem suspeitos de apresentarem características carcinogênicas e mutagênicas, o benzo(a)pireno, considerado o mais tóxico dos HPA, recomendado como referência de escala equivalente de fator de

toxicidade. Considera-se ainda, que os outros 15 HPA prioritários devem receber valores relativos em relação às suas respectivas potências cancerígenas determinadas por ensaios comparativos (ABRANTES et al., 2009), há cerca de 100 diferentes HPA conhecidos no ar, solo, alimentos e água (UNITED STATES, 2009).

Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (USEPA) e a União Européia (UE) estabeleceram 16 HPA como poluentes prioritários (figura 3), enquanto o Instituto Nacional de Saúde e Segurança Ocupacional (NIOSH) prioriza dezessete HPA para investigação (CRISTALE; SILVA; MARCHI, 2008).

As concentrações de HPA no ar pode variar de 5 a 200.000 ng m⁻³ (UNITED STATES, 2009). Níveis de HPA prioritários na atmosfera foram registrados por dezessete anos pela Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), valores entre 0,02 e 1,2 ng m⁻³ foram reportados para áreas rurais e entre 15 e 19,3 ng m⁻³ para regiões urbanas (UNITED STATES, 1995).

Figura 3 - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) considerados prioritários pela US-EPA.



Fonte: SILVA JUNIOR (2009)

Em regiões próximas ao tráfego veicular os HPA estão primariamente associados às partículas menores que 180 nm, estando assim nos intervalos de nucleação e acumulação, podendo ser encontrados a dezenas de quilômetros distantes da fonte de emissão (JAQUES et al., 2004).

O interesse no estudo dos HPA em estado vapor ou associados ao material particulado nas frações com tamanhos aerodinâmicos inferiores a 10 μm (MP10), 2,5 μm (MP2,5), 1,0 μm (MP1,0) e em partículas nanométricas (6–100 nm), baseia-se na sua presença ou geração a partir de combustíveis, como também nos efeitos que podem potencialmente ocasionar à saúde humana.

Uma das principais fontes de emissão antrópica de HPA em ar ambiente vem da queima de combustíveis fósseis. Nesta perspectiva, é importante investigar a potencialidade das emissões deste poluente, principalmente quando utilizado em ambientes que possam causar efeitos na saúde da população (SILVA JUNIOR, 2009).

Pelo interesse toxicológico e ambiental, os HPA são monitorados internacionalmente usando métodos reconhecidos. Os principais e melhores métodos disponíveis são a cromatografia líquida (CL) com detecção de fluorescência e/ou absorção ou a cromatografia gasosa (CG) acoplada à Espectrometria de Massas, as quais estão detalhadas nos métodos EPA 8310 e 8100, respectivamente. Para a extração podem ser utilizadas várias técnicas, tais como: extração com fluido supercrítico, microondas, soxhlet, sonicação, fase sólida (EFS) e microextração em fase sólida (MEFS), quando otimizadas, estas técnicas de extração são muito eficientes (HARLIN; SURRATT, 1995; MIÈGE; DUGAY, J.; HENNION, 2003; SABORIT et al., 2010).

3 OBJETIVOS

A fim de investigar o perfil de origem a partir de uma fonte primária de veículos leves, material particulado (MP), compostos carbonílicos (CC) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) foram coletados em um estacionamento comercial, o qual é principalmente afetado por emissão de veículos leves utilizando misturas oxigenadas.

Assim como túneis (CHEN et al., 2013) ou instalações de pedágio (SAPKOTA; BUCKLEY, 2003), estacionamentos fornecem um ambiente em potencial para avaliar as emissões dos veículos, refletindo as condições do mundo real por causa de seu caráter fechado e ventilação restrita, falta de luz solar, fontes de emissão e condições meteorológicas específicas. Estacionamento e garagem são microambientes onde podem ocorrer altos níveis de poluentes atmosféricos emitidos por fontes móveis (KIM et al., 2007).

Nesta perspectiva, foram objetivos deste trabalho:

3.1 OBJETIVO GERAL

Obter a assinatura de poluentes não regulamentados provenientes das emissões veiculares leves, utilizando misturas oxigenadas como combustíveis em ambiente impactado por fonte identificável.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a contribuição em massa do MP fino e grosso decorrente das emissões veiculares leves;
- Determinar metais nas frações fina e grossa e inferir sobre suas origens;
- Determinar a concentração de compostos carbonílicos na fase gasosa decorrente das emissões veiculares leves;
- Calcular as razões de diagnóstico para AA/FA;
- Determinar a concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na fase gasosa decorrente das emissões veiculares leves;
- Calcular as razões de diagnóstico para obtenção da assinatura das emissões veiculares leves;
- Contribuir para a caracterização das emissões provenientes da frota veicular leve em uso no Brasil.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 DESCRIÇÃO DO LOCAL DE AMOSTRAGEM

O local do estudo foi um estacionamento coberto de um estabelecimento comercial (supermercado) com capacidade de cerca de 450 veículos leves localizados no lado oeste de Londrina, Paraná, Brasil. O estacionamento foi selecionado devido às características locais apresentados: local semi-fechado; circulação de veículos com queima de etanol e mistura gasolina etanol, segurança e instalações para amostragem. O edifício está rodeado por duas grandes avenidas que ainda podem ser fontes externas de poluentes, e também relativamente perto de indústrias de alimentos, figura 4. O local de amostragem dentro de estacionamento foi escolhido para minimizar uma possível influência externa.

O estacionamento foi projetado para ter o tráfego de mão única. O acesso é controlado por cartões numerados que o condutor recebe ao entrar no estacionamento, com uma breve parada, seguido de aceleração.

Mesmo em período de maior tráfego, os veículos se movem lentamente no fluxo livre (cerca de 20 km h^{-1}), sem ter que esperar na fila.

Figura 4 - Localização do estabelecimento comercial em Londrina.



Fonte: Do próprio autor.

A figura 5 mostra o ambiente interno do estacionamento e os equipamentos instalados a 50 metros da entrada principal do estacionamento.

Figura 5 - Imagens do ambiente interno do estacionamento comercial, com os amostradores instalados



Fonte: Do próprio autor.

4.2 CAMPANHAS DE AMOSTRAGENS

As campanhas de amostragem foram realizadas no inverno e no verão nos anos de 2011 e 2012, que compreenderam quatro períodos nos meses de junho e dezembro, a saber: 14 a 21 de junho e 14 a 21 de dezembro de 2011; 10 a 19 de junho e 13 a 21 de dezembro de 2012. As campanhas foram classificadas cronologicamente como C1, C2, C3 e C4. Na campanha C1 os amostradores foram instalados em ambiente interno (galeria do estacionamento) próximo a entrada de ar do estacionamento e em ambiente externo (Avenida Tiradentes). Em todas as campanhas, no ambiente interno foram instalados os dispositivos para coleta de material particulado nas três frações de tamanho $MP_{1,0}$; $MP_{2,5}$ (Ciclones URG) e MP_{10} (*Low-Vol*, ZUF, Alemanha) e para as fases gasosas com tubos adsorventes para HPA e CC. No ambiente externo (campanha C1) os dispositivos de amostragem exceto o MP_{10} foram instalados a aproximadamente 6,0 metros de distância entre o ambiente interno e externo na altura de 1,80 m. Nas campanhas C2, C3 e C4 os amostradores foram instalados em local diferente da primeira campanha, onde houve passagem obrigatória dos automóveis próximo à entrada principal do estacionamento. Na campanha C2 não foi amostrado HPA, devido a não disponibilidade de resina XAD-2.

4.3 MATERIAL PARTICULADO (MP)

4.3.1 Amostradores CICLONES (MP_{1,0} e MP_{2,5}).

O princípio de funcionamento destes amostradores baseia-se nas propriedades aerodinâmicas das partículas (HINDS, 1998). Quando o fluxo de ar passa através do ciclone, as partículas são separadas no seu interior devido à uma força centrífuga criada, pois na superfície da parede a velocidade do gás se aproxima de zero. Na maioria dos amostradores tipo ciclone, as partículas aderem à parede ou caem em um coletor abaixo da câmara do ciclone. No fluxo de ar sugado, seguem as partículas de menor tamanho que são recolhidas em meio apropriado, como um filtro ou membrana de material e porosidade específicos. A eficiência de coleta dos ciclones depende da vazão empregada (MARQUEZINI, 2012; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2011).

Os ciclones da Figura 6 são formados de partes fixas, projetados de modo que o ar aspirado através dele se mova em um canal circular ou helicoidal com raio de tamanho decrescente, aumentando assim sua eficiência de coleta de pequenas partículas de acordo com o diâmetro aerodinâmico desejado.

Figura 6 – Conjunto impactadores ciclones e porta-filtros: (a) MP_{1,0} (b) MP_{2,5}.



Fonte: Do próprio autor.

4.3.2 Impactador MP₁₀ low-vol

O impactador MP₁₀ low-vol (figura 7), ZUF – Universidade de Frankfurt, Alemanha, separa e coleta o material particulado em uma faixa de tamanho denominada MP₁₀. O material é coletado sobre filtros de membrana de 47 mm.

Figura 7 – Impactador MP₁₀ low-vol



Fonte: Do próprio autor.

4.3.3 Amostragem e Determinação de Material Particulado

O MP foi coletado sobre filtro de fibra de vidro de 47 mm de diâmetro e 0,5 μm de porosidade (S&S GF 62-C). Os filtros foram preparados reservando 10% para medidas dos brancos. Para pesagem do material particulado, os filtros devem ser cuidadosamente preparados, em ambiente mantido a temperatura e umidade controladas. Os filtros foram inicialmente mantidos em estufa a 80 °C por 4 horas e foram então armazenados em placa de petri mantidas em dessecador de vidro contendo sílica gel. A sala de pesagem foi mantida à temperatura de 20 °C e umidade relativa do ar entre 30 e 40 % ($\pm 5\%$). Após condicionamento, os filtros foram pesados em ultra balança analítica com precisão de 1,0 μg (METTLER TOLEDO, modelo AX26), identificados e embalados em placa de petri (FERREIRA; FORTI; ALVALA, 2012; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1998).

Após a amostragem os filtros foram mantidos em dessecador nas mesmas condições de umidade e temperatura por 24 horas e então foram novamente pesados. Para cálculo da massa de MP, o peso do filtro antes da amostragem foi subtraído do peso do filtro

contendo o MP amostrado. O tempo de amostragem variou de 24 a 96 horas na C1 e nas demais foi de 12 horas. As vazões foram controladas utilizando válvulas de agulha e foram conferidas diariamente utilizando rotômetros de esfera (MARCA - FISCHER & PORTER). As vazões foram mantidas em 540 L h^{-1} para o coletor para MP_{10} e 1002 L h^{-1} para os $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$.

4.3.4 Determinação de Metais no MP por Espectrometria de Absorção e Emissão Atômica

Após a medida gravimétrica de MP, 36 filtros correspondentes a nove dias de amostragem foram selecionados e enviados para o Laboratório de Análises Químicas de Poços de Caldas (MG), da Comissão Nacional de Energia Nuclear - LAPOC/CNEN para a determinação de metais, sendo 9 filtro de cada fração de MP e 9 filtros de branco. A extração de metais do material particulado depositados sobre os filtros foi realizada segundo a norma USEPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999) para as técnicas por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e absorção atômica na chama (AAS). Para a determinação de arsênio (As) foi utilizado a espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (HG-AAS); para cádmio (Cd), crômio (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni) e chumbo (Pb) foi utilizada a espectrometria de (AAS) - Perkin Elmer 306) e para bário (Ba), ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn) foi empregado (ICP-OES - Jarrel Ash 975).

4.4 COMPOSTOS CARBONÍLICOS (CC)

4.4.1 Impregnação dos Cartuchos Coletores

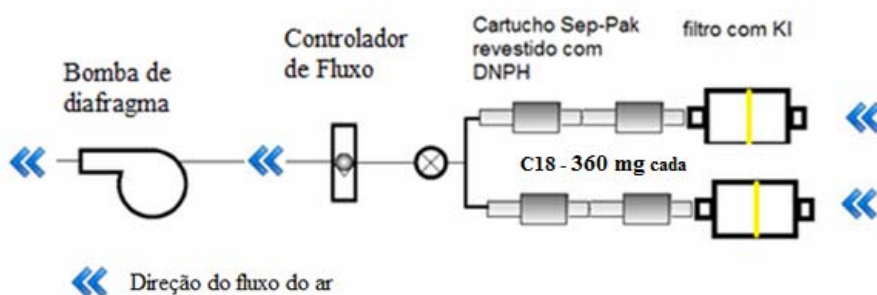
Foram empregados os cartuchos Sep-Pak C18 (WATERS CORPORATION) para a coleta dos CC na fase gasosa. Os cartuchos foram previamente limpos utilizando vários solventes orgânicos com polaridade crescente (Diclorometano (CH_2Cl_2), tetrahidrofurano (THF), acetonitrila (CH_3CN) e água). A contaminação dos cartuchos foi verificada de acordo com a técnica de análise para aldeídos (PINTO; SOLCI, 2007). Na impregnação foi utilizado o volume de $500 \mu\text{L}$ de solução 0,2% de 2,4-DNPH (MERCK P.A.) em acetonitrila (CH_3CN) (CARLO ERBA HPLC) em meio ácido H_3PO_4 1% (v/v) (REAGEM P.A.). Com o auxílio de micropipeta (EPPENDORF) foram adicionados $500 \mu\text{L}$ da solução em cada cartucho. O excesso de solvente foi retirado passando ar limpo e seco

através dos cartuchos. O procedimento para limpeza do ar foi feito utilizando frascos lavadores em série contendo iodeto de potássio (KI) (MERCK, P.A.) e sílica gel (REAGEN). Foram impregnados 70 cartuchos sendo 20% utilizados como branco de campo. Os cartuchos foram armazenados em frascos de vidro com tampa e mantidos sob-refrigeração, sem congelar.

4.4.2 Amostragem dos Compostos Carbonílicos

A amostragem dos CC foi realizada em duplicata com dois cartuchos em série (figura 8). Na entrada do ar foi conectado o porta-filtro contendo um filtro impregnado com KI como armadilha para retirada de ozônio; utilizando um orifício crítico para seu controle, a vazão foi mantida em 60 L h^{-1} em cada dois cartuchos em série, sendo verificada no início e no final do dia com rotômetro de esfera (MARCA - FISCHER & PORTER).

Figura 8 - Diagrama para amostragem dos CC gasosos



Fonte: Do próprio autor.

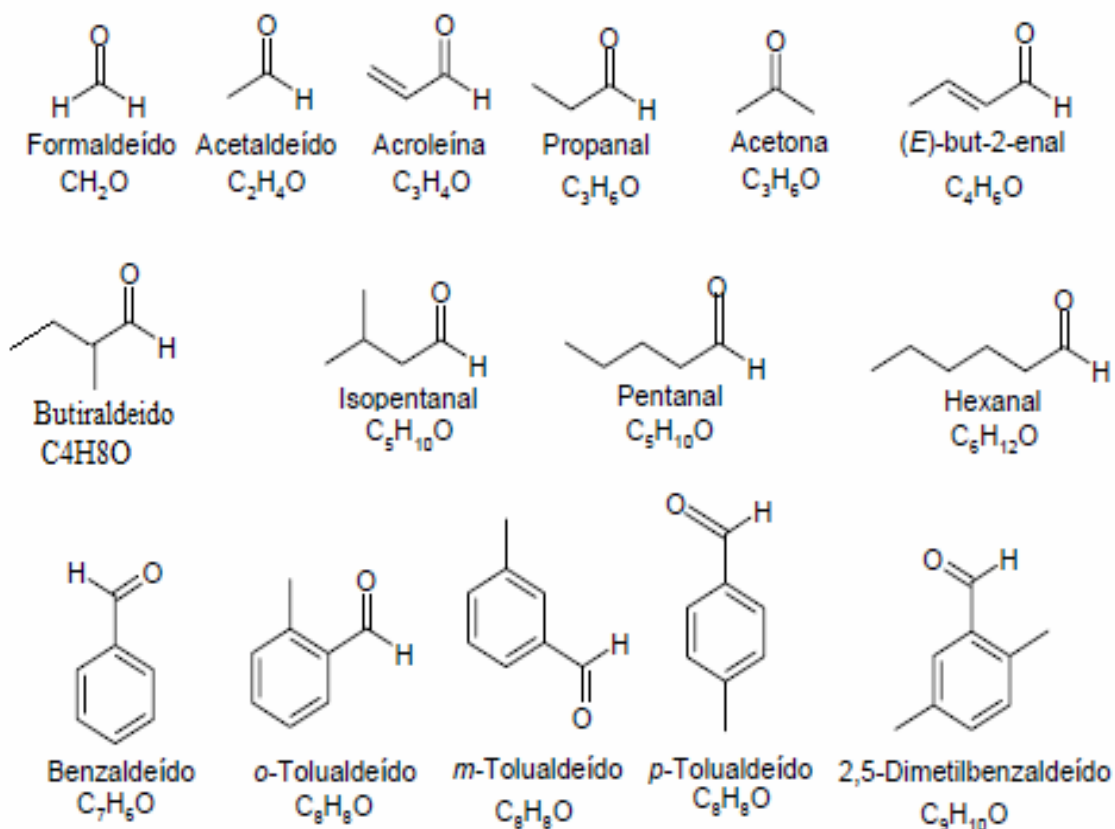
4.4.3 Extração das CC - Hidrazonas

As hidrazonas formadas durante a amostragem foram eluídas dos cartuchos utilizando acetonitrila (CH_3CN) (CARLO ERBA grau HPLC) com auxílio de uma seringa. A eluição foi realizada com a adição de alíquotas sucessivas de $500 \mu\text{L}$ de CH_3CN até o volume final de extrato de $2,0 \text{ mL}$ em balão volumétrico. As CC-hidrazonas nos extratos foram determinadas por CLAE imediatamente após a eluição. O volume de $1,0 \text{ mL}$ de cada extrato foi armazenado sob refrigeração para posterior reinjeção, caso necessário.

4.4.4 Determinação dos CC-hidrazonas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência CLAE

Foi utilizado o cromatógrafo DIONEX modelo ULTIMATE 3000, com injetor automático e alça de amostragem de 20 μL . As CC-hidrazonas foram separadas no modo gradiente nas seguintes condições: coluna METASIL-ODS (METACHEM) (250 x 4.6 mm, 5,0 μm) com coluna guarda; temperatura de 35 $^{\circ}\text{C}$; fase móvel $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ com programação de 0,0 min a 60% CH_3CN ; 7 min 70% CH_3CN ; 9 min 90% CH_3CN e 12 a 15 min a 60% de CH_3CN ; vazão de 1,0 mL min^{-1} . Foi utilizado o detector espectrofotométrico de arranjo de fotodiodos, operando no comprimento de onda de 365 nm. A curva analítica contendo 5 diferentes concentrações foi preparada utilizando o padrão certificado TO11/IP-6a (SUPELCO No. 47285-U) contendo 15 CC-hidrazonas (ANEXO A) na concentração individual de 15 $\mu\text{g mL}^{-1}$. A figura 9 mostra a estrutura química e a fórmula molecular dos 15 CC estudados (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1984).

Figura 9 - Estrutura química e a fórmula molecular dos compostos carbonílicos (CC) investigados



Fonte: SILVA JUNIOR (2009)

4.4.5 Determinação do Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) dos CC-Hidrazonas

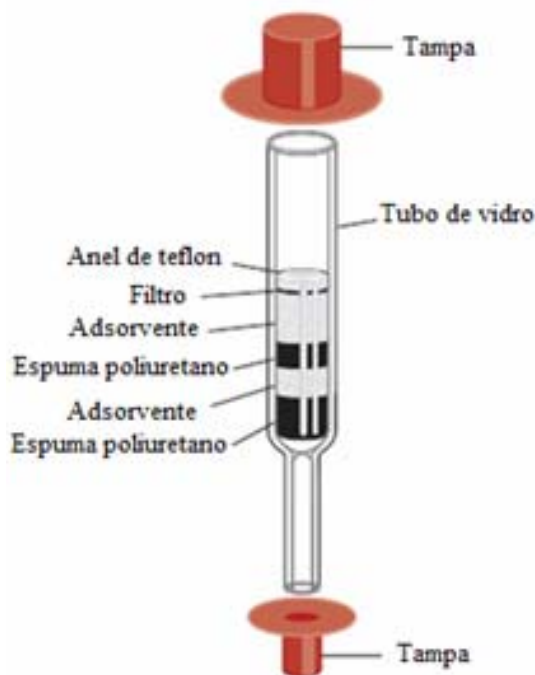
O limite de detecção médio (LD) foi calculado considerando o nível dos compostos carbonílicos encontrados como contaminantes dos cartuchos brancos nas quatro campanhas. Os valores LD foram calculados utilizando a equação $LD = 3\sigma_s/a$, onde σ_s é o desvio padrão médio das 10 medidas dos analitos contaminantes (SOLCI, 1992), e a é o coeficiente angular da curva analítica. Para os analitos que não foram detectados no branco o LD foi calculado através do desvio padrão ($LD = 3\sigma_s/a$) do sinal de ruído da linha de base do cromatograma dos brancos para o tempo específico de cada analito a ser determinado. O limite de quantificação (LQ) foi calculado utilizando a equação $LQ = 10\sigma_s/a$.

4.5 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)

4.5.1 Preparo dos Amostradores

As amostragens foram realizadas utilizando cartuchos recheados com o adsorvente XAD-2 (copolímero estireno divinilbenzeno) (SKC/figura 10), com duas seções de 270 e 140 mg de adsorvente. O condicionamento da resina adsorvente foi realizado conforme FERREIRA (2007). A resina (XAD-2) foi previamente condicionada lavando com 100 mL de água ultrapura (Milli-Q Plus), sob agitação por 10 minutos utilizando agitador magnético (CORNING). Este procedimento foi realizado por 3 vezes desprezando a água de lavagem. Em seguida foram adicionados 100 mL de HCl 0,02 mol L⁻¹ agitando-se novamente por 10 minutos e efetuada nova lavagem com água ultrapura até obtenção de pH entre 6,0 e 6,5. A suspensão foi filtrada à vácuo em funil de Buchner com papel de filtro quantitativo. Após este procedimento a resina foi mantida em dessecador até a montagem dos cartuchos.

Figura 10 - Cartucho empacotado com XAD-2 (SKC)



Fonte: Catálogo SKC, 2011-2012

4.5.2 Amostragem dos HPA na Fase Gasosa

Os cartuchos foram cobertos com papel alumínio para proteção, foram conectados à bomba de diafragma, com orifício crítico a fim de manter a vazão em 120 L h^{-1} . As amostragens foram realizadas em duplicata com duração de 24 horas. A vazão foi conferida diariamente utilizando rotâmetro de esfera (MARCA - FISCHER & PORTER). Após as amostragens os cartuchos foram desconectados, fechados com tampa apropriada e vedados com fita teflon e mantidos sob refrigeração até extração.

4.5.3 Extração dos HPA

A resina XAD-2 foi quantitativamente transferida para um béquer de 50 mL onde foram adicionados 20 mL de diclorometano/metanol (4:1) (grau HPLC / CARLO ERBA) e submetida à sonicação por 20 min. A suspensão foi filtrada em papel de filtro quantitativo (WATMAN) e o filtrado transferido para um balão de destilação de 125 mL. Este procedimento foi em triplicata. O filtrado final foi concentrado em rota evaporador na temperatura de $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ até o volume de aproximadamente 2,0 mL. Este volume foi transferido

quantitativamente para balão volumétrico de 1,0 mL, com o emprego de nitrogênio ultra puro a baixo fluxo, foi reduzido para o volume de aproximadamente 0,5 mL e completado 1,0 mL com diclorometano/metanol (4:1). O extrato concentrado foi armazenado em frascos apropriados, vedados com selo de silicone/teflon, para uso no injetor automático do cromatógrafo.

4.5.4 Teste para Verificação da Contaminação dos Reagentes (Branco)

A resina XAD-2 contida nos cartuchos (branco) foi submetida a todo o processo analítico (extração, purificação, concentração e cromatografia nas mesmas condições) para a verificação de possíveis contaminantes.

4.5.5 Teste da Recuperação (TR), Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Concentração conhecida dos padrões de HPA foi adicionada a 200 mg da resina XAD-2, misturada e deixado em repouso por 2 horas (triplicata). A seguir a mistura foi submetida a todas as etapas de extração e determinação.

4.5.6 Determinação Cromatográfica por CLAE/DF/DAF

Foi utilizado o cromatógrafo DIONEX modelo ULTIMATE 3000, com coluna METASIL ODS (METACHEM) (250 x 4,6 mm, 5 μ m) nas seguintes condições: fase móvel no modo gradiente com programação H₂O/CH₃CN: 0 a 20 min - 65% CH₃CN; 36 min - 100% CH₃CN; 44 min - 65% CH₃CN; vazão de 1,0 mL min⁻¹; injeção de 20 μ L utilizando injetor automático. Para a detecção foi utilizados em série o detector de fluorescência (DF) em diferentes comprimentos de onda e o detector de arranjo de fotodiodos (DAF) no comprimento de onda de 254 nm. A tabela 1 apresenta a programação do DF com os comprimentos de onda de excitação e emissão.

Tabela 1 - Programação do detector de fluorescência para a determinação de diferentes HPA

Tempo (min)	Comprimento de onda Excitação (nm)	Comprimento de onda Excitação (nm)
0	220	330
12,4	289	330
15,8	245	370
17,7	232	423
21	266	399
23,7	266	371
24,6	245	430
25,6	232	423
27,1	292	414
29	270	440
31,4	254	480
35,5	254	480

Fonte: Do próprio autor.

Para a quantificação dos HPA foi utilizado o método de calibração externa com o padrão certificado EPA 610 (MIX RESTEK No. 31555/610) contendo 16 HPA (ANEXO B). O padrão certificado foi fornecido nas concentrações que variaram de 100 a 2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em diclorometano/metanol (4:1). Foram preparadas soluções nas concentrações na faixa de 0,05 a 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em CH_2Cl_2 em vials de 2,0 mL, vedados com selo de silicone/teflon, os padrões foram mantidos sob refrigeração (4 °C) e protegido da luz, para posterior reinjeção caso necessário (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1998; TAVARES JUNIOR, 2004).

4.6 TEMPERATURA E UMIDADE RELATIVA

A temperatura (°C) e umidade relativa (%) foram monitoradas utilizando o Data LOGGER HOBO[®] U10. As medidas direta de temperatura e umidade relativa no intervalo de horas, foram armazenadas em Data LOGGER durante todos os dias nas quatro campanhas, foram então retiradas e tratadas em computador através do Software HOBOWare Pro, versão 3.0.0.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 MATERIAL PARTICULADO

As amostras de material particulado nas frações $< MP_{1,0}$, $< MP_{2,5}$ e $< MP_{10}$ foram obtidas ao longo de quatro campanhas denominadas de C1, C2, C3 e C4, tabela 2. A primeira campanha (C1) teve as seguintes características: tempo de amostragem de 24 horas, em dias intercalados, em ambiente interno e externo, no período de 14 a 22 de junho de 2011 onde foram obtidas 31 amostras, sendo cinco amostras diárias de cada fração de $MP_{1,0}$; $MP_{2,5}$ e MP_{10} em ambiente interno e cinco amostras de $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ em ambiente externo e 6 brancos de campo. As demais campanhas foram realizadas somente no interior do estacionamento com tempo de amostragem de 12 horas, no período de 9 às 21 horas. Em todas as campanhas de amostragem foram selecionados filtros denominado “branco de campo”. Na campanha C2 realizada de 14 a 21 dezembro de 2011 foram obtidas 32 amostras, sendo 8 amostras de cada $MP_{1,0}$; $MP_{2,5}$ e MP_{10} e 8 filtros branco. A campanha C3 foi realizada de 10 a 19 de junho de 2012, foram obtidas 48 amostras, sendo 10 amostras de $MP_{1,0}$ e 10 amostras de $MP_{2,5}$. Nesta campanha foram comparados dois amostradores MP_{10} obtendo-se 20 amostras; 10 amostras coletadas em amostrador validado (ZUF, Alemanha) e 10 coletadas em amostrador confeccionado em Londrina e ainda 8 filtros branco de campo, neste trabalho será discutido a amostragem do amostrador validado. A campanha C4 foi realizada de 13 a 21 de dezembro de 2012, foram obtidas 36 amostras sendo 9 amostras de cada $MP_{1,0}$; $MP_{2,5}$ e MP_{10} e 9 filtros branco de campo.

Tabela 2 - Campanhas realizadas e parâmetros de amostragem em estacionamento de estabelecimento comercial

Camp.	Períodos (data)	Tempo (h)	Local	Amostradores	Amostras (brancos)
C1	14 a 22/06/2011	24	interno/externo	$MP_{1,0}$; $MP_{2,5}$; MP_{10} $MP_{1,0}$; $MP_{2,5}$	25(6)
C2	14 a 21/12/2011	12	interno	$MP_{1,0}$; $MP_{2,5}$; MP_{10}	24(8)
C3	10 a 19/06/2012	12	interno	$MP_{1,0}$; $MP_{2,5}$; MP_{10}	40(8)
C4	13 a 21/06/2012	12	interno	$MP_{1,0}$; $MP_{2,5}$; MP_{10}	27(9)

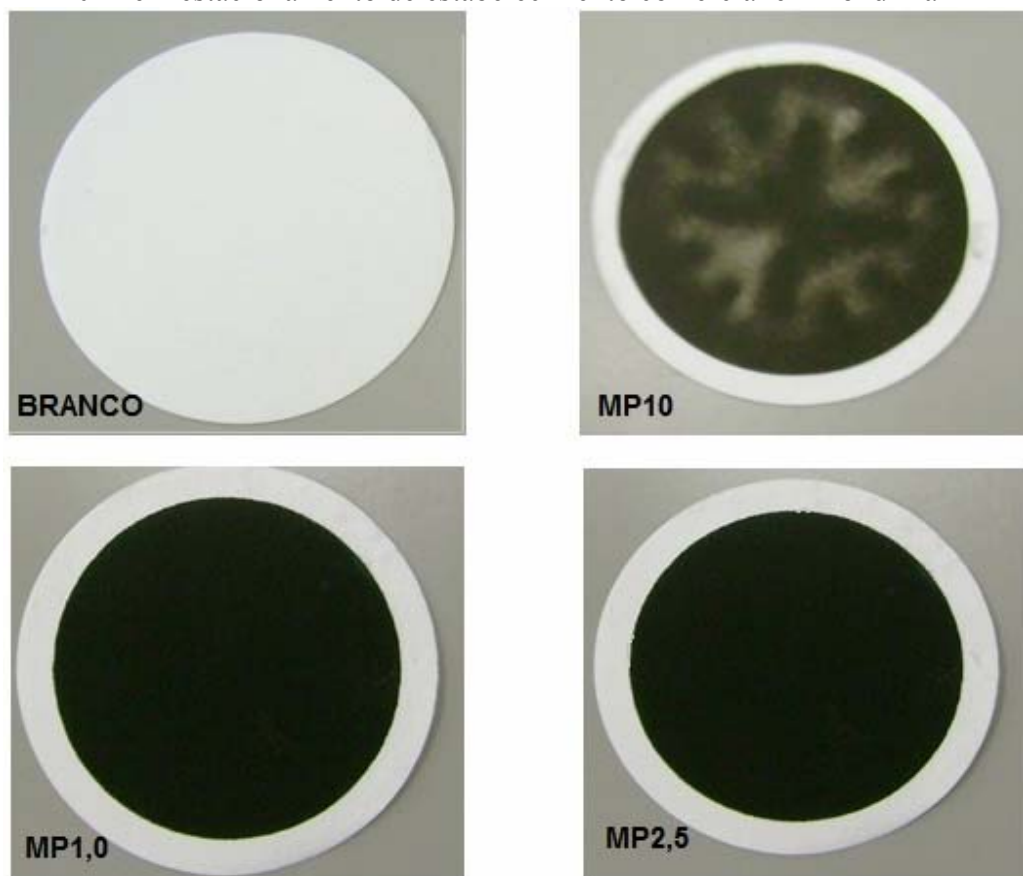
() Brancos

Fonte: Do próprio autor.

As pesagens dos filtros brancos de campo apresentaram variação média de 0,15; 0,23; 0,11 e 0,21% em massa para as quatro campanhas, respectivamente. Todas as amostras obtidas ao longo das quatro campanhas de amostragem no interior do estacionamento apresentaram massa mensurável maior que os valores de branco de campo.

A título de informação, todos os filtros amostrados apresentaram a coloração negra que pode ser visualizada na figura 11 onde estão expostos os filtros do dia 10 de junho de 2012, representando os demais filtros amostrados.

Figura 11 - Filtros em branco e amostrados para MP_{1,0}, MP_{2,5} e MP₁₀ no dia 10 de junho de 2012 em estacionamento de estabelecimento comercial em Londrina



Fonte: Do próprio autor.

O MP proveniente da emissão veicular pode ser dividido em duas categorias: as partículas primárias que são emitidas diretamente devido à abrasão mecânica ou formadas no interior do motor ou no escapamento; as partículas secundárias que são formadas na atmosfera decorrente da conversão gás-partícula envolvendo seus precursores gasosos emitidos do escapamento da máquina (veículo) (PIO et al., 2013). O MP resultante das emissões do escapamento (primárias ou secundárias) pertence predominantemente ao tamanho submicrométrico (MP fino) o MP resultante do desgaste de freios, pneus e da

pavimentação estão principalmente na fração grossa (MP grosso) (WEHNER et al., 2004). É nesta perspectiva que os dados serão discutidos.

5.1.1 Campanha C1 – Inverno de 2011

A tabela 3 mostra as concentrações do $MP_{1,0}$; $MP_{2,5}$ e MP_{10} obtidas no ambiente interno do estacionamento e $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ no ambiente externo (Avenida Tiradentes) para a campanha de junho de 2011. A tabela 4 mostra a diferença de concentração $MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$ entre os ambientes interno e externo. A tabela 5 apresenta as médias diárias de temperaturas e umidade relativa obtidas no interior do estacionamento para os dias amostrados.

A concentração em massa para o MP inferior a 1,0 μm ($< MP_{1,0}$) no ambiente interno apresentou o intervalo de concentração de 20,9 a 40,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ com média de $32 \pm 7,7 \mu\text{g m}^{-3}$. No ambiente externo foi obtido o intervalo de concentração de 17,4 a 34,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio de $26,0 \pm 7,1 \mu\text{g m}^{-3}$. Para o MP inferior a 2,5 μm ($< MP_{2,5}$) no ambiente interno o intervalo de concentração foi de 31,6 a 57,9 $\mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio de $41,9 \pm 10,1 \mu\text{g m}^{-3}$. No ambiente externo o intervalo foi de 26,3 a 54,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio de $41,0 \pm 11,6 \mu\text{g m}^{-3}$. A concentração para o MP inferior a 10 μm ($< MP_{10}$) no ambiente interno foi de 43,9 a 75,2 $\mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio de $56,4 \pm 12,7 \mu\text{g m}^{-3}$.

Tabela 3 - Concentração de $MP_{1,0}$; $MP_{2,5}$ e MP_{10} no interior e no exterior do estacionamento no período de 14 a 22 de junho de 2011

2011	$MP_{1,0}$ (INT) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	$MP_{2,5}$ (INT) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MP_{10} (INT) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	$MP_{1,0}$ (EXT) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	$MP_{2,5}$ (EXT) ($\mu\text{g m}^{-3}$)
14/06 (TER)	20,9	31,6	55,3	17,4	31,7
16/06 (QUI)	40,4	57,9	75,2	34,7	54,4
18/06 (SAB)	37,5	42,3	61,2	31,7	47,2
20/06 (SEG)	28,9	35,2	46,2	24,8	26,3
22/06 (TER)	32,1	42,4	43,9	21,5	45,4
$\bar{x} \pm \sigma_n$	$32,0 \pm 7,7$	$41,9 \pm 10,1$	$56,4 \pm 12,7$	$26,0 \pm 7,1$	$41,0 \pm 11,6$

INT: Interior; EXT: Exterior

Fonte: Do próprio autor.

Tabela 4 - Diferença de concentração de MP_{1,0}; MP_{2,5} interior e no exterior do estacionamento no período de 14 a 22 de junho de 2011

2011	MP _{1,0} (INT) - MP _{1,0} (EXT) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MP _{2,5} (INT) - MP _{2,5} (EXT) ($\mu\text{g m}^{-3}$)
14/06 (TER)	3,5	-0,1
16/06 (QUI)	5,7	3,5
18/06 (SAB)	5,8	-4,9
20/06 (SEG)	4,1	8,9
22/06 (TER)	10,6	-3
$\bar{x} \pm \sigma_n$	5,9 \pm 2,79	0,88 \pm 5,49

INT: Interior; EXT: Exterior

Fonte: Do próprio autor.

Tabela 5 - Media diárias de temperaturas (°C) e a umidade relativa (%), exterior do estacionamento no período de 14 a 22 de junho de 2011.

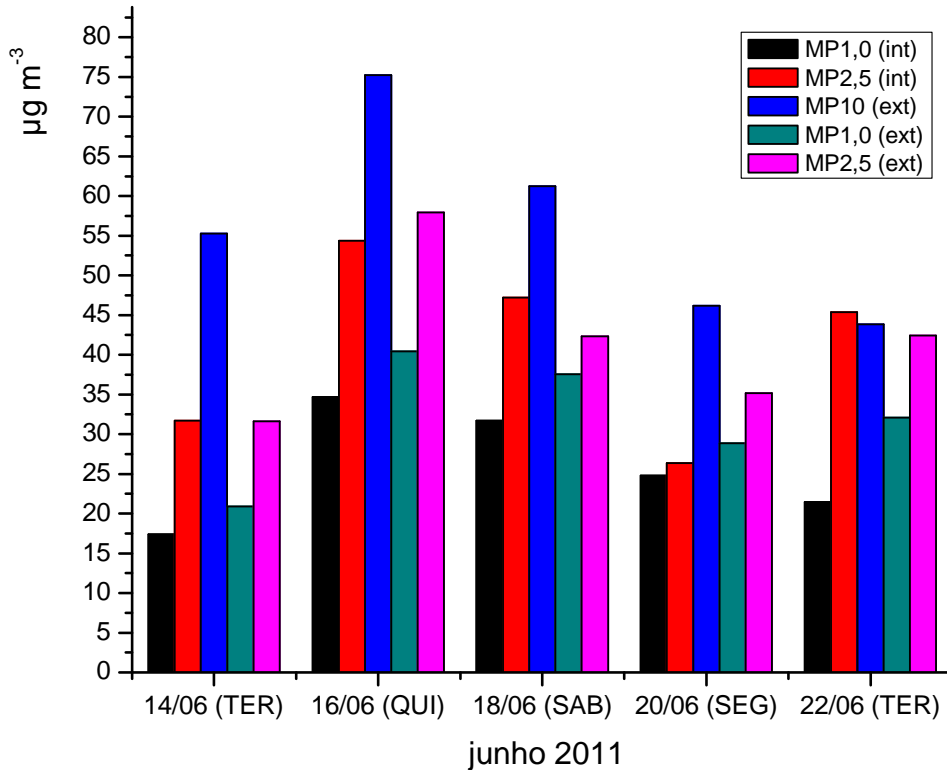
Dia	Temperatura média (°C)	Umidade Rel. (%)
14/06 (TER)	15,9	75,2
16/06 (QUI)	16,2	77,6
18/06 (SAB)	19,1	70,7
20/06 (SEG)	19,1	72,9
22/06 (TER)	20,4	74,6
$\bar{x} \pm \sigma_n$	18,1 \pm 2,0	74,2 \pm 2,6

Fonte: Do próprio autor.

Como era esperado, a concentração média do MP₁₀ foi superior às frações menores do MP no ambiente interno e em termos percentuais a fração fina (MP_{2,5}) correspondeu a 74% do MP₁₀. Por outro lado, a fração < MP_{1,0} correspondeu a 76% do MP_{2,5}. De fato, o material particulado decorrente de emissão veicular é caracterizado por seu tamanho aerodinâmico na fração fina que compreende as partículas com diâmetros inferiores a 2,5 μm . Já para o ambiente externo, o MP_{1,0} correspondeu 57% da fração fina. A figura 12 mostra o perfil de concentração do MP estudado nos dois ambientes. Observa-se o mesmo perfil na variação das concentrações do MP. O local externo onde foram instalados os coletores parece não ter sido adequado considerando que se esperavam diferenças no perfil de concentração entre os dois ambientes devido às distintas fontes de emissão.

Quinta feira dia 16 de junho foi o que apresentou as maiores concentrações em todas as frações de MP analisadas. O aumento da umidade relativa do ar pode explicar esta diferença neste dia (77,6%). O efeito da umidade relativa sobre o tamanho do material particulado atmosférico é muito bem documentado: as partículas deliquescem para formar gotículas em ambientes com umidade relativa elevada influenciando a sua distribuição por tamanho (SACKS et al., 2011).

Figura 12 - Perfil da concentração de MP_{1,0}; MP_{2,5} e MP₁₀ (interno), MP_{1,0}; MP_{2,5} (externo) em $\mu\text{g m}^{-3}$ amostrados nos dias 14, 16, 18, 20 e 22 de junho de 2011, Londrina



Fonte: Do próprio autor.

5.1.2 Campanha C2 – Verão de 2011

A tabela 6 apresenta as concentrações diárias de MP_{1,0}, MP_{2,5} e MP₁₀ obtidas no ambiente interno do estacionamento no período de 14 a 21 de dezembro de 2011.

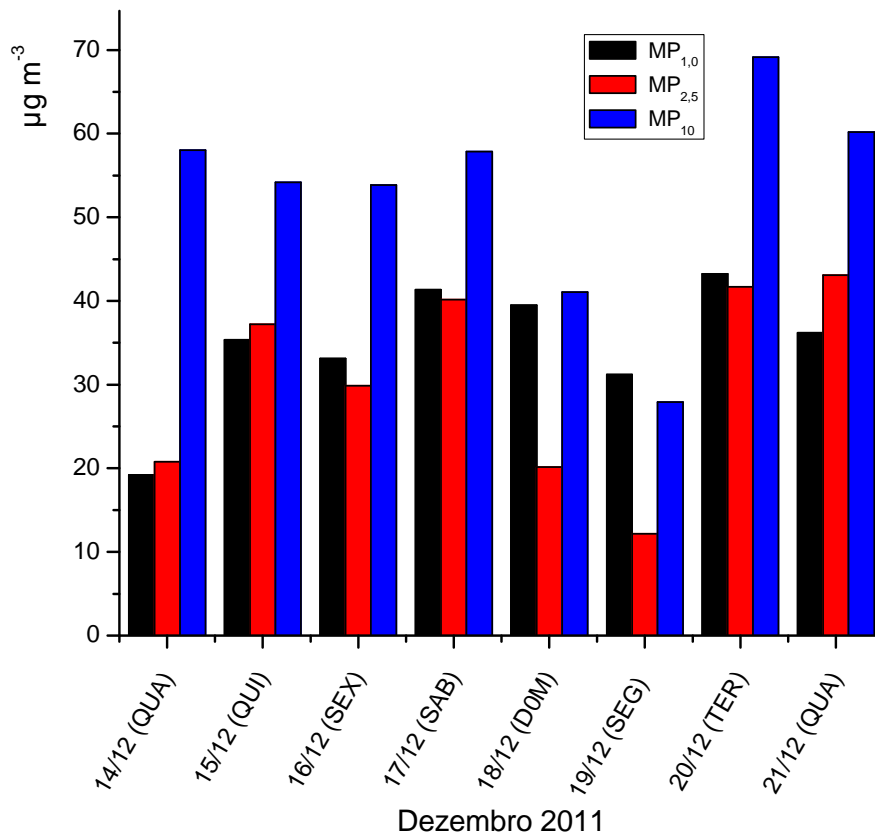
Foi obtido para a fração < MP_{1,0} o intervalo de concentração de 31,2 a 43,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio de $34,9 \pm 7,5 \mu\text{g m}^{-3}$. Para o MP_{2,5} o intervalo de concentração foi de 12,2 a 43,1 $\mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio de $30,6 \pm 11,7 \mu\text{g m}^{-3}$. Para o MP₁₀ o intervalo de concentração foi de 27,9 a 69,1 com valor médio de $52,8 \pm 12,7 \mu\text{g m}^{-3}$. Em termos percentuais a fração fina (< 2,5 μm) representou 58% da fração grossa neste período de amostragem. Os resultados obtidos para a fração inferior a 1,0 μm não foram satisfatórios, pois necessariamente a massa de MP_{1,0} deve ser igual ou inferior às massas de MP_{2,5} e MP₁₀. Erros experimentais como alteração da vazão ao longo da coleta podem ser os responsáveis por estes resultados.

Tabela 6 - Concentração de MP_{1,0}, MP_{2,5} e MP₁₀ ($\mu\text{g m}^{-3}$), média diária de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa (%) nos dias 14 a 21 de dezembro de 2011 em estacionamento de estabelecimento comercial, Londrina

2011	MP _{1,0} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MP _{2,5} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MP ₁₀ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Temperatura média ($^{\circ}\text{C}$)	Umidade Rel. (%)
14/12 (QUA)	19,2	20,8	58,0	22,6	80,2
15/12 (QUI)	35,4	37,2	54,2	22,5	53,6
16/12 (SEX)	33,1	29,8	53,9	22,7	55,4
17/12 (SAB)	41,4	40,2	57,9	24,2	54,6
18/12 (DOM)	39,5	20,1	41,0	24,8	48,9
19/12 (SEG)	31,2	12,2	27,9	25,2	43,1
20/12 (TER)	43,3	41,7	69,1	27,0	38,3
21/12 (QUA)	36,2	43,1	60,2	26,5	53,9
$\bar{x} \pm \sigma$	$34,9 \pm 7,5$	$30,6 \pm 11,7$	$52,8 \pm 12,7$	$24,5 \pm 1,8$	$53,5 \pm 12,4$

Fonte: Do próprio autor.

Figura 13 -Concentração material particulado MP_{1,0}; MP_{2,5} e MP₁₀ em $\mu\text{g m}^{-3}$ amostrados entre os dias 14 e 21 de dezembro de 2011 em estabelecimento comercial.



Fonte: Do próprio autor.

Observando o perfil das concentrações das frações MP_{1,0} ; MP_{2,5} e MP₁₀ (figura 13), nota-se que nos três primeiros dias de amostragem há um diferença no perfil obtido. Observa-se a mesma tendência em termos de massa para os dias de maior

movimentação no estacionamento, enquanto que há diferenças nos perfis principalmente às terças e sábado, quando há maior número de automóveis no interior do estacionamento, terça feira por ser dia promocional e sábado final de semana. Comparação entre dados obtidos em diferentes lugares deve ser realizada com cautela, principalmente em ambientes urbanos onde fatores locais influenciam nas características do MP atmosférico.

5.1.3 Campanha C3 – Inverno de 2012

A tabela 7 apresenta os valores das concentrações diárias de $MP_{1,0}$, $MP_{2,5}$ e MP_{10} obtidas no ambiente interno do estacionamento no período de 10 a 19 de julho de 2012. Para a fração $< MP_{1,0}$ foi obtido o intervalo de concentração de 14,6 a 43,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio de $31,8 \pm 9,6 \mu\text{g m}^{-3}$. Já na fração $< MP_{2,5}$ o intervalo de concentração foi de 23,6 a 53,0 $\mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio de $39,6 \pm 9,1 \mu\text{g m}^{-3}$. Para $< MP_{10}$ o intervalo de concentração foi de 56,3 a 89,8 com valor médio de $71,4 \pm 10,9 \mu\text{g m}^{-3}$.

Tabela 7 - Concentração de $MP_{1,0}$, $MP_{2,5}$, MP_{10} ($\mu\text{g m}^{-3}$), média diária de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa (%) nos dias 10 a 19 de julho de 2012 estacionamento comercial, Londrina

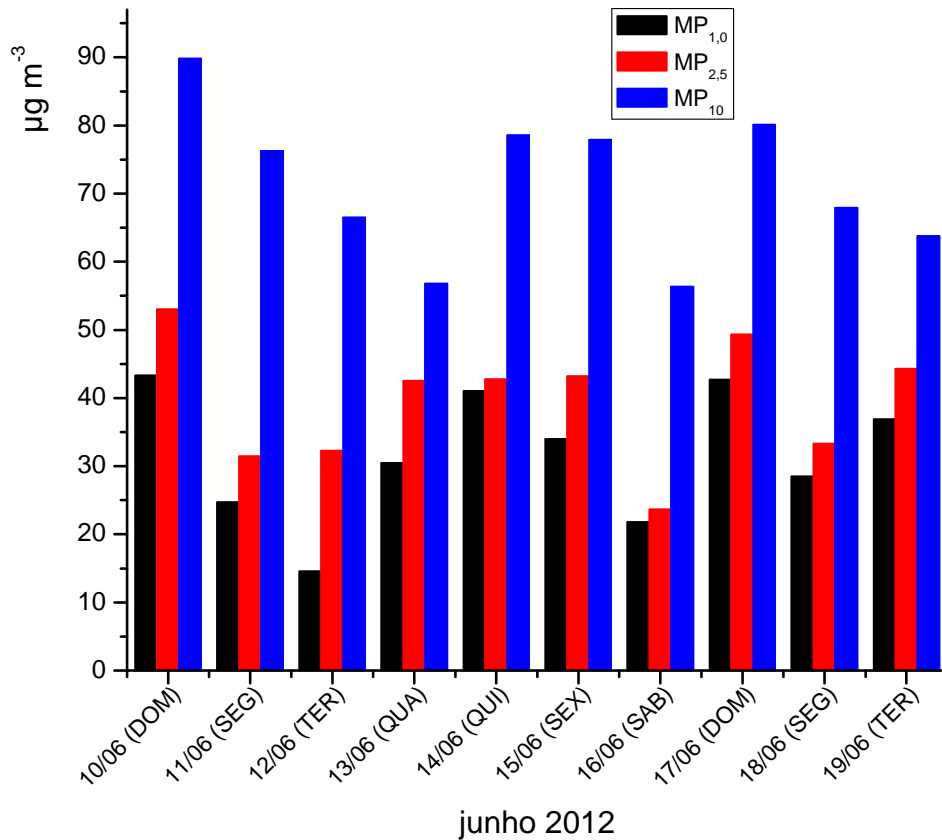
2012	$MP_{1,0}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	$MP_{2,5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MP_{10} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Temperatura média ($^{\circ}\text{C}$)	Umidade Rel. (%)
10/06 (DOM)	43,3	53,0	89,8	15,7	92,1
11/06 (SEG)	24,7	31,5	76,2	19,8	89,5
12/06 (TER)	14,6	32,3	66,5	19,4	91,4
13/06 (QUA)	30,5	42,1	56,8	18,2	89,6
14/06 (QUI)	41,0	42,8	78,6	15,9	95,8
15/06 (SEX)	33,9	43,2	77,9	15,6	87,9
16/06 (SAB)	21,8	23,6	56,3	18,3	86,9
17/06 (DOM)	42,7	49,3	80,1	19,4	83,2
18/06 (SEG)	28,5	33,3	67,9	17,8	89,7
19/06 (TER)	36,9	44,3	63,7	17,8	89,8
$\bar{x} \pm \sigma_n$	$31,8 \pm 9,6$	$39,6 \pm 9,1$	$71,4 \pm 10,9$	$17,8 \pm 1,6$	$89,6 \pm 3,3$

Fonte: Do próprio autor.

Na mesma tabela são apresentadas as temperaturas médias e umidade relativa diárias. A fração fina correspondeu a 55% da fração grossa enquanto que o $MP_{1,0}$ contribuiu com 80% em relação ao $MP_{2,5}$.

A figura 14 mostra o perfil diário das concentrações do MP no interior do estacionamento. Como na campanha C2, o perfil do MP_{10} se diferencia em alguns dias da fração fina do material particulado.

Figura 14 - Concentração material particulado $MP_{1,0}$; $MP_{2,5}$ e MP_{10} em $\mu\text{g m}^{-3}$ amostrados entre os dias 10 e 19 de junho de 2012 em estabelecimento comercial



Fonte: Do próprio autor.

5.1.4 Campanha C4 – Verão 2012

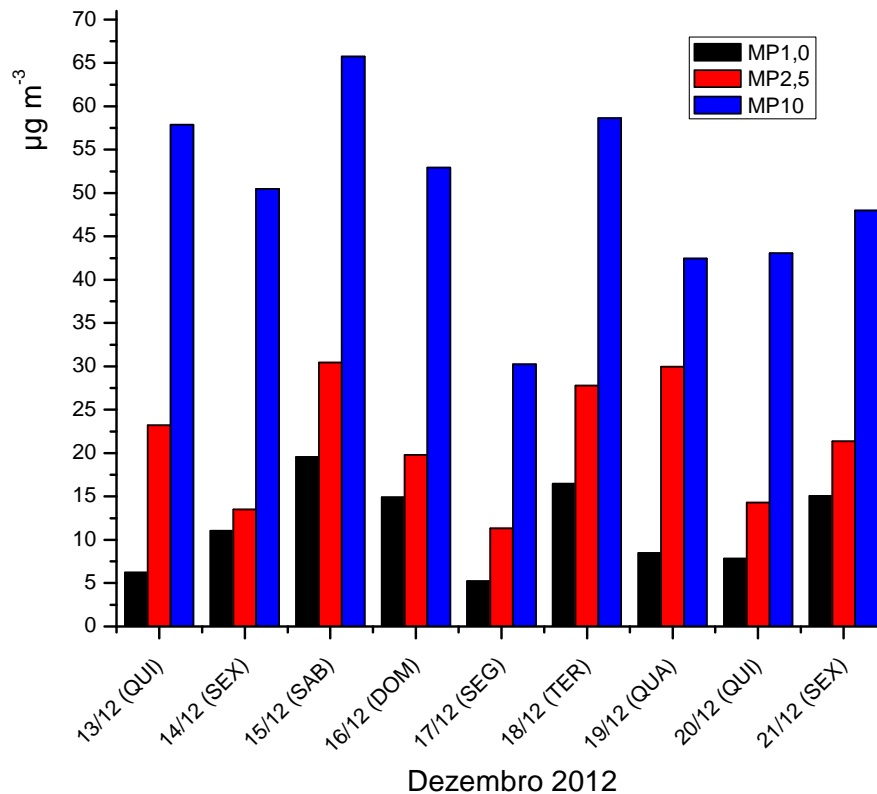
A tabela 8 e figura 15 mostram as concentrações diárias de $MP_{1,0}$, $MP_{2,5}$ e MP_{10} obtidas no ambiente interno estacionamento no período de 13 a 21 de dezembro de 2012. Foi obtido para $MP_{1,0}$ o intervalo de concentração de 5,2 a 19,6 $\mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio de $11,6 \pm 5,0 \mu\text{g m}^{-3}$. Para $MP_{2,5}$ o intervalo de concentração foi de 11,3 a 30,5 $\mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio de $21,3 \pm 7,2 \mu\text{g m}^{-3}$. Para MP_{10} o intervalo de concentração foi de 30,5 a 65,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio de $49,9 \pm 10,6 \mu\text{g m}^{-3}$. Em termos percentuais, a fração fina correspondeu a 43% da fração grossa enquanto o $MP_{1,0}$ contribuiu com 54% na fração fina.

Tabela 8 - Concentração de $MP_{1,0}$, $MP_{2,5}$, MP_{10} ($\mu\text{g m}^{-3}$), temperatura diária média ($^{\circ}\text{C}$) e umidade relativa (%), nos dias 13 a 21 de dezembro de 2012 em estabelecimento comercial (estacionamento)

2012	$MP_{1,0}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	$MP_{2,5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MP_{10} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Temperatura média ($^{\circ}\text{C}$)	Umidade Rel. (%)
13/12 (QUI)	6,2	23,2	57,9	24,8	80,4
14/12 (SEX)	11,1	13,5	50,6	23,2	90,7
15/12 (SAB)	19,6	30,5	65,7	22,8	92,1
16/12 (DOM)	14,9	19,8	52,9	23,6	91,2
17/12 (SEG)	5,2	11,3	30,3	21,3	94,0
18/12 (TER)	16,5	27,8	58,6	22,8	82,1
19/12 (QUA)	8,5	29,9	42,4	25,8	76,1
20/12 (QUI)	7,8	14,3	43,1	28,0	66,4
21/12 (SEX)	15,1	21,4	48,0	25,3	82,4
$\bar{x} \pm \sigma$	$11,6 \pm 5,0$	$21,3 \pm 7,2$	$49,9 \pm 10,6$	$24,2 \pm 2,0$	$83,9 \pm 9,0$

Fonte: Do próprio autor.

Figura 15 - Concentração material particulado $MP_{1,0}$; $MP_{2,5}$ e MP_{10} em $\mu\text{g m}^{-3}$ amostrados entre os dias 13 e 21 de dezembro de 2012 em estabelecimento comercial.



Fonte: Do próprio autor.

A variação das médias diárias para cada fração do MP pode ser demonstrada através do coeficiente de variação (ou de dispersão) isto é, o desvio padrão dos valores de concentração dividido pela média obtida (GOMISCEK et al., 2004). A variabilidade para todas as medidas em relação ao parâmetro de massa estão relacionados na tabela 9. A variabilidade nas concentrações diárias para as frações dos MP_{1,0}, MP_{2,5} e MP₁₀ foram em média similares com valores entre 25 e 30%. Diferente de estudos de variabilidade aplicados para concentrações de MP em ambientes externos com varias fontes de emissão (acima de 60% de variabilidade nos dados), o resultado deste trabalho implica na confiabilidade dos dados provenientes de fontes singulares (GOMISCEK et al., 2004).

Tabela 9 - Variabilidade nas concentrações de MP_{1,0}, MP_{2,5}, MP₁₀ (%) em 2011 e 2012 no estacionamento semi-fechado do estabelecimento comercial

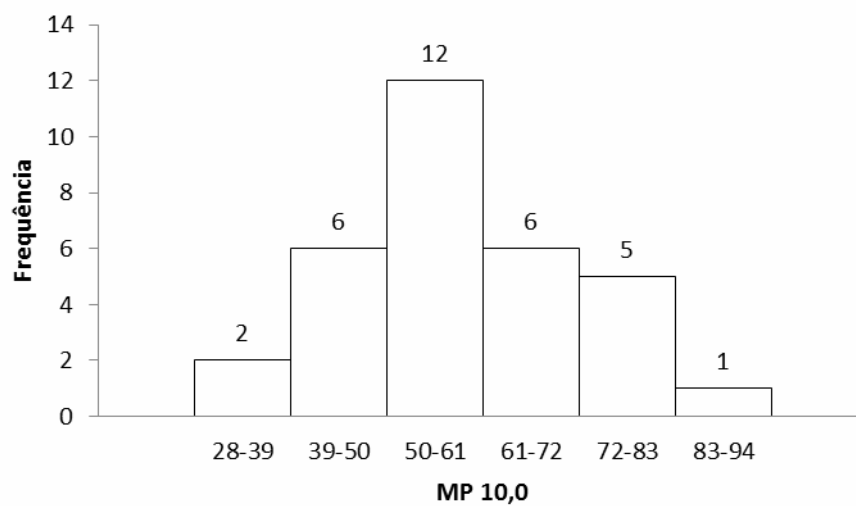
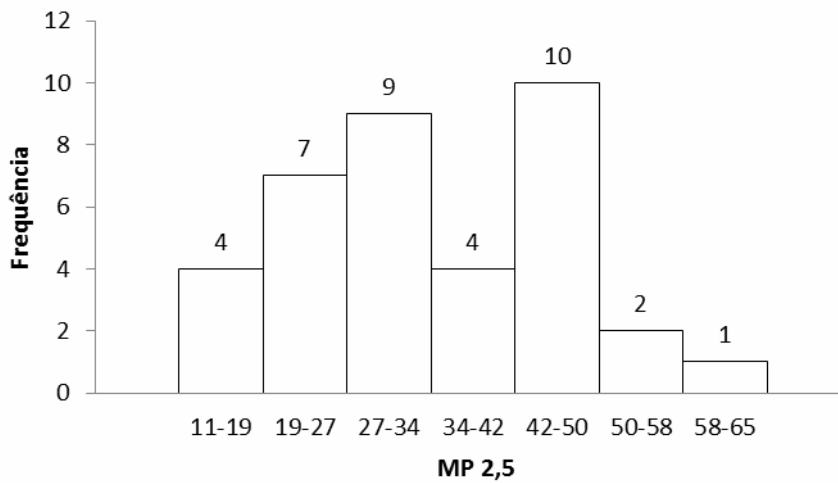
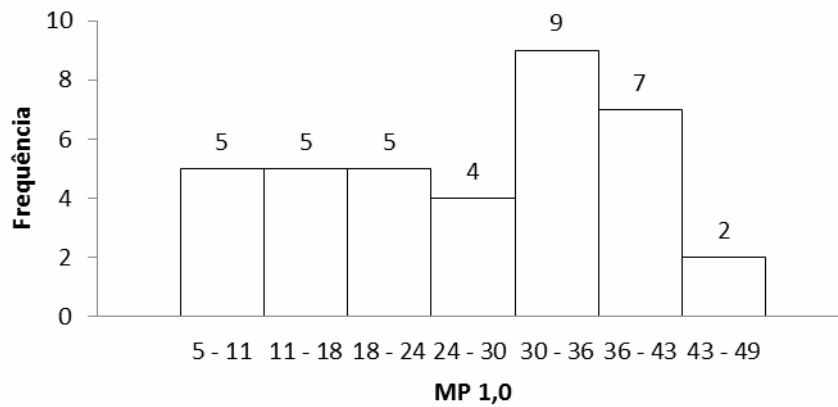
Campanha	MP _{1,0} (%)	MP _{2,5} (%)	MP ₁₀ (%)
C1	19 – 37 (24)	17 – 32 (25)	17 - 29 (23)
C2	17 – 39 (22)	27 – 95 (38)	18 – 45 (24)
C3	22 – 67 (30)	17 – 39 (23)	12 – 19 (15)
C4	26 – 96 (43)	25 – 63 (34)	16 – 34 (21)
$\bar{x} \pm \sigma_n$	30 ± 8	30 ± 7,6	25 ± 7,5

Fonte: Do próprio autor.

As emissões de MP de veículos em circulação incluem aquelas provenientes diretamente do escapamento e as emissões devido ao desgaste das peças dos veículos como freios, pneus, embreagem e as poeiras ressuspensas do solo. O MP que não provem das emissões do escapamento veicular contribuem principalmente na fração grossa do MP (MP_{2,5-10}), enquanto que as emissões do escapamento contribuem predominantemente na fração fina do MP (diâmetro aerodinâmico < 2,5 µm). No entanto não há uma distinção muito clara entre as duas fontes e assim a caracterização das emissões pode ser obtida através de algumas observações.

A distribuição de frequência das concentrações médias diárias para cada fração do MP durante as quatro campanhas realizadas pode ser observada na figura 16. No histograma cada fração tem um intervalo máximo característico: < MP_{1,0} em torno de 30 a 40 ng m⁻³; < MP_{2,5} no intervalo de 40 a 50 ng m⁻³ e < MP₁₀ entre 50 e 60 ng m⁻³.

Figura 16 - Distribuição de frequência das concentrações médias diárias de $MP_{1,0}$; $MP_{2,5}$ e MP_{10} .



Fonte: Do próprio autor.

A razão entre as massas (tabela 10) de $MP_{1,0}$, $MP_{2,5}$ e MP_{10} ($MP_{1,0}/MP_{2,5}$; $MP_{1,0}/MP_{10}$; $MP_{2,5}/MP_{10}$) permite obter a contribuição do material particulado fino em relação ao MP grosso. As razões e seus respectivos desvios padrão foram obtidos das médias diárias. O cálculo das razões pode ser considerado como a assinatura das emissões da frota veicular leve.

Tabela 10 - Razão $MP_{1,0}/MP_{2,5}$; $MP_{1,0}/MP_{10}$ e $MP_{2,5}/MP_{10}$, em junho e dezembro de 2011 e 2012 estacionamento de estabelecimento comercial em Londrina, Paraná

Dias	$MP_{1,0}/MP_{2,5}$	$MP_{1,0}/MP_{10}$	$MP_{2,5}/MP_{10}$
14/06 (TER)	0,66	0,38	0,57
16/06 (QUI)	0,70	0,54	0,77
18/06 (SAB)	0,89	0,61	0,69
20/06 (SEG)	0,82	0,63	0,76
22/06 (TER)	0,76	0,73	0,97
$\bar{x} \pm \sigma_n$	0,76 ± 0,09	0,58 ± 0,13	0,75 ± 0,14
14/12 (QUA)	0,92	0,33	0,36
15/12 (QUI)	0,95	0,65	0,69
16/12 (SEX)	1,11	0,61	0,55
17/12 (SAB)	1,03	0,71	0,69
18/12 (DOM)	1,96	0,96	0,49
19/12 (SEG)	2,57	1,12	0,44
20/12 (TER)	1,04	0,63	0,60
21/12 (QUA)	0,84	0,60	0,72
$\bar{x} \pm \sigma_n$	1,30 ± 0,62	0,70 ± 0,24	0,57 ± 0,13
10/06 (DOM)	0,82	0,48	0,59
11/06 (SEG)	0,79	0,32	0,41
12/06 (TER)	0,45	0,22	0,49
13/06 (QUA)	0,72	0,54	0,75
14/06 (QUI)	0,96	0,52	0,54
15/06 (SEX)	0,79	0,44	0,55
16/06 (SAB)	0,92	0,39	0,42
17/06 (DOM)	0,87	0,53	0,62
18/06 (SEG)	0,85	0,42	0,49
19/06 (TER)	0,83	0,58	0,69
$\bar{x} \pm \sigma_n$	0,80 ± 0,14	0,44 ± 0,11	0,55 ± 0,11
13/12 (QUI)	0,27	0,11	0,40
14/12 (SEX)	0,82	0,22	0,27
15/12 (SAB)	0,64	0,30	0,46
16/12 (DOM)	0,75	0,28	0,37
17/12 (SEG)	0,46	0,17	0,37
18/12 (TER)	0,59	0,28	0,47
19/12 (QUA)	0,28	0,20	0,71
20/12 (QUI)	0,55	0,18	0,33
21/12 (SEX)	0,70	0,31	0,45
$\bar{x} \pm \sigma_n$	0,60 ± 0,2	0,20 ± 0,1	0,40 ± 0,1

Fonte: Do próprio autor.

A fração fina representou uma parte substancial do MP₁₀ principalmente nas amostragens realizadas no inverno 2011 (75%). Já nas campanhas C2, C3 e C4 houve um decréscimo da contribuição do MP_{2,5} em relação ao MP₁₀ (40 a 57%). O aumento da umidade relativa do ar pode explicar esta diferença.

Variações nas concentrações do MP grosso em locais fechados podem ainda ser afetadas pelo tipo de pavimentação e limpeza local. A limpeza de vias podem reduzir 10% da poeira ressuspensa dos solos (SACKS et al., 2011). No entanto, esta informação não foi obtida ao longo das amostragens.

A razão MP_{1,0}/MP_{2,5} variou entre 60 e 80%, desconsiderando a campanha C2. São escassos os dados publicados sobre esta razão e aqueles já publicados apresentaram valores em torno de 80% para medidas realizadas em sítios urbanos e em diferentes estações do ano (GOMISCEK et al., 2004).

Comparados os perfis de concentração dos MP_{2,5} e MP₁₀ observa-se a mesma tendência em termos de massa para os dias de maior movimentação no estacionamento, enquanto que há diferenças nos perfis principalmente às segundas, quartas e quintas-feiras, quando há menor número de automóveis no interior do estacionamento. Comparação entre dados obtidos em diferentes lugares deve ser realizada com cautela, principalmente em ambientes urbanos onde fatores locais influenciam nas características do MP atmosférico.

Para o MP_{2,5}, Brito et al. (2013) encontraram para o túnel Jânio Quadros em São Paulo, onde a maioria da frota é composta por veículos leves, valores semelhantes ao deste trabalho, no intervalo de concentração 48,9 a 58,3 $\mu\text{g m}^{-3}$, com valor médio de 52,8 $\mu\text{g m}^{-3}$ e desvio de 2,9 $\mu\text{g m}^{-3}$.

Como é esperado, as concentrações do material particulado na fração inferior a 1,0 μm nas campanhas C1, C3 e C4 e parte da C2 foram menores em todos os dias de amostragem. Em geral as emissões de MP finos inferiores a 1,0 μm são provenientes de processos de combustão incluindo principalmente as emissões veiculares. Estas partículas apresentam tempos de vida mais longos conseqüentemente permanecendo mais tempo no ambiente e por sua vez causando maior impacto na saúde devido ao seu tamanho reduzido (GONZÁLES et al., 2011)

De acordo com os padrões de qualidade do ar da resolução do Conselho Nacional do meio Ambiente CONAMA 03, 1990 (BRASIL, 1990), as concentrações de MP₁₀ estão abaixo dos padrões exigidos na resolução que estabelece as concentrações máximas (150 $\mu\text{g m}^{-3}$) em 24 horas. Os valores apresentados para MP_{1,0} e MP_{2,5} estão acima do

permitido na maioria dos dias amostrados, considerando as legislações internacionais EPA ($35 \mu\text{g m}^{-3}$), World Health Organization (WHO), revisão de 2005, o $\text{MP}_{2,5}$ ($25 \mu\text{g m}^{-3}$) para a média de 24 horas e MP_{10} ($50 \mu\text{g m}^{-3}$) para a média de 24 horas (WHO, 2013). As frações finas ($< 1,0$ e $< 2,5 \mu\text{m}$) não possui legislação no Brasil,

5.2 METAIS

Os filtros encaminhados para Laboratório da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) foram extraídos e analisados para os metais As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn. Foram utilizados métodos da rotina do laboratório da CNEN sendo que foram empregados os limites de detecção e quantificação dos equipamentos.

Nas frações $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$ foram determinado Ba, Fe e Zn; no MP_{10} foram determinados Ba, Fe, Pb e Zn. Os demais metais não foram determinados por estarem abaixo do limite de detecção dos equipamentos.

A tabela 11 apresenta as concentrações diárias dos metais nas frações do MP obtidas nas amostras coletadas nos dias 15, 17 e 20 de dezembro 2011; 11, 16 e 19 de junho de 2012 e 15, 19 e 21 de dezembro 2012 no estacionamento.

Para a fração inferior a $\text{MP}_{1,0}$ foram obtidos os seguintes intervalos de concentração: Ba de $0,9$ a $7,7 \mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio de $3,9 \pm 2,4 \mu\text{g m}^{-3}$; Fe de $0,1$ a $0,2 \mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio de $0,1 \pm 0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ e Zn com intervalo de $0,4$ a $4,7 \mu\text{g m}^{-3}$ e valor médio de $1,9 \pm 1,5 \mu\text{g m}^{-3}$.

Para a fração inferior a $\text{MP}_{2,5}$ o intervalo de concentração para o Ba foi de $0,9$ a $2,1 \mu\text{g m}^{-3}$ e valor médio de $1,3 \pm 0,4 \mu\text{g m}^{-3}$; para o Fe foi obtido o intervalo de concentração de $0,1$ a $1,1 \mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio de $0,4 \pm 0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ e Zn com valores de $0,6$ a $4,1 \mu\text{g m}^{-3}$ e valor médio de $2,2 \pm 1,1 \mu\text{g m}^{-3}$.

Para a fração inferior a MP_{10} o intervalo de concentração Ba foi de $3,6$ a $16,8 \mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio de $9,3 \pm 3,9 \mu\text{g m}^{-3}$; Fe com valores de $2,3$ a $8,8 \mu\text{g m}^{-3}$ e valor médio de $4,2 \pm 2,0 \mu\text{g m}^{-3}$; Pb com intervalo de $0,1$ a $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ e valor médio de $0,2 \pm 0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ e finalmente o Zn com intervalo de concentração de $2,0$ a $4,1 \mu\text{g m}^{-3}$ e valor médio de $3,1 \pm 0,7 \mu\text{g m}^{-3}$.

As figuras 17 e 18 mostram as concentrações dos metais bário, ferro e zinco para a fração fina e a figura 19 apresenta a concentração de bário, ferro, chumbo e zinco para o material particulado inferior a MP_{10} para os dias analisados.

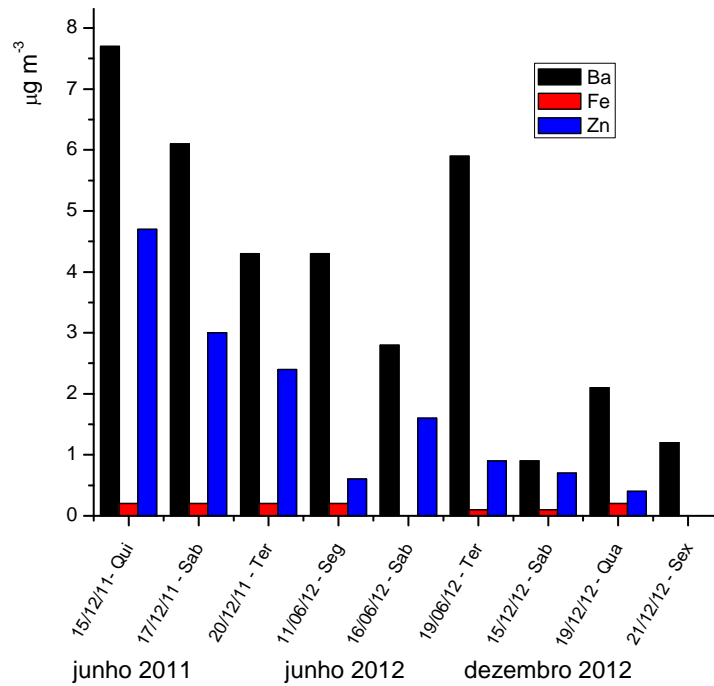
Tabela 11 - Concentração Ba, Fe e Zn encontrados no MP_{1,0} e MP_{2,5} e Ba, Fe, Pb e Zn encontrados no MP₁₀ em 2011 e 2012 no estacionamento de estabelecimento comercial em Londrina

	MP _{1,0} (µg m ⁻³)			MP _{2,5} (µg m ⁻³)			MP ₁₀ (µg m ⁻³)			
	Ba	Fe	Zn	Ba	Fe	Zn	Ba	Fe	Pb	Zn
15/12/11- Qui	7,7	0,2	4,7	1,3	0,5	0,6	8,5	2,9	0,2	2,0
17/12/11 - Sab	6,1	0,2	3,0	1,1	0,4	0,9	11,2	3,5	0,3	4,1
20/12/11 - Ter	4,3	0,2	2,4	1,5	0,4	1,8	16,8	8,8	0,3	3,2
11/06/12 - Seg	4,3	0,2	0,6	2,1	0,2	4,1	3,6	3,5	0,3	3,4
16/06/12 - Sab	2,8	<LQ	1,6	1,9	<LQ	2,4	10,0	4,3	0,2	3,4
19/06/12 - Ter	5,9	0,1	0,9	1,0	0,7	1,7	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.
15/12/12 - Sab	0,9	0,1	0,7	1,2	0,5	3,6	9,3	2,3	-	2,7
19/12/12 - Qua	2,1	0,2	0,4	0,9	<LQ	2,4	6,0	4,4	0,3	3,4
21/12/12 - Sex	1,2	< LQ	< LQ	1,1	1,1	2,7	9,0	3,9	-	2,4
$\bar{X} \pm \sigma_n$	3,9 ± 2,4	0,1 ± 0,1	1,9 ± 1,5	1,3 ± 0,4	0,4 ± 0,3	2,2 ± 1,1	9,3 ± 3,9	4,2 ± 2,0	0,3 ± 0,2	3,1 ± 0,7

N.R. = Não realizado; < LQ=Menor que o limite de quantificação

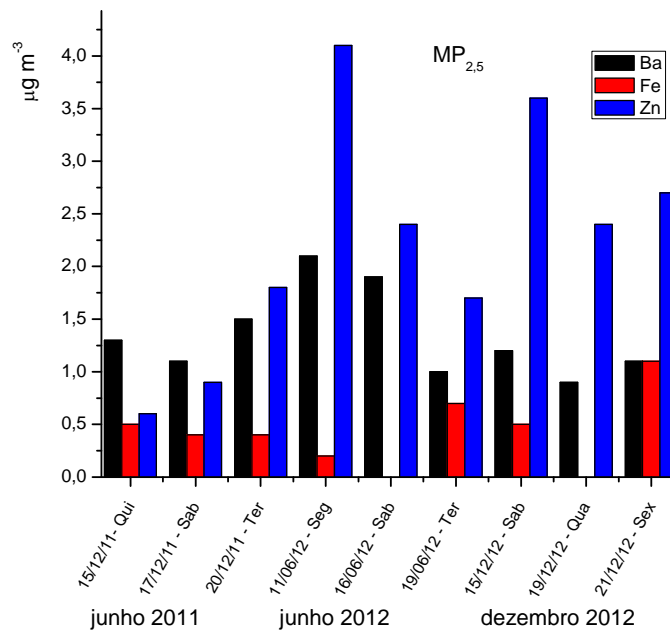
Fonte: Do próprio autor.

Figura 17 -Concentração de Ba, Fe, e Zn em $\mu\text{g m}^{-3}$ determinados no $\text{MP}_{1,0}$ nos dias 15, 17 e 20/12/2011 ; 11, 16 e 19/06/2012 e 15, 19 e 21/12/2012 em estacionamento de estabelecimento comercial em Londrina



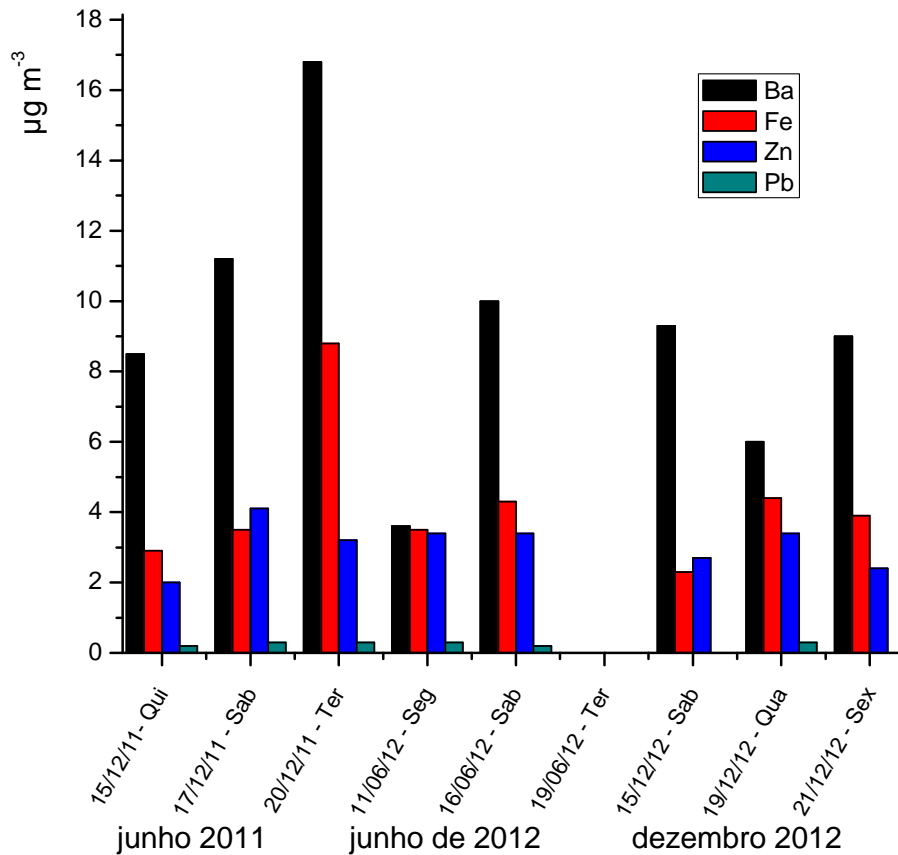
Fonte: Do próprio autor.

Figura 18 - Concentração Ba, Fe, e Zn em $\mu\text{g m}^{-3}$ determinados no $\text{MP}_{2,5}$ nos dias 15, 17 e 20/12/2011; 11, 16 e 19/06/2012 e 15, 19 e 21/12/2012 em estacionamento de estabelecimento comercial em Londrina



Fonte: Do próprio autor.

Figura 19 - Concentração Ba, Fe, Pb e Zn em $\mu\text{g m}^{-3}$ determinados no MP_{10} nos dias 15, 17 e 20/12/2011; 11, 16 e 19/06/2012 e 15, 19 e 21/12/2012 em estacionamento de estabelecimento comercial em Londrina



Fonte: Do próprio autor.

Harrison et al., (2012) mostrou que a distribuição por tamanho de metais traço são indicativos das fontes das partículas. A ressuspensão de MP acumulado e relacionadas ao desgaste veicular são as principais fontes para as emissões não provenientes do escapamento dos veículos (*non-exhaust emissions*) e o desgaste de pneus e dos freios contribuem nas frações fina e grossa, respectivamente. No entanto, Narvaez et al., (2008) reportou que as partículas provenientes de processos de abrasão contribuem significativamente na fração fina do MP. Neste trabalho, o bário foi determinado nas três frações de diâmetros aerodinâmicos $\text{MP}_{1,0}$, $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} . As concentrações de bário foram as mais elevadas entre os metais determinados principalmente na fração grossa. Este resultado indica a fricção mecânica e desgaste de freios como potencial fonte. Zn e Ba são tipicamente caracterizados como metais traço provenientes de *non-exhaust emissions*, porém, estes marcadores podem variar em função da frota veicular. O perfil da concentração de metais traço no MP de *non-exhaust emissions* é único para cada região e varia baseado em

parâmetros como o volume e padrão de tráfego, características da frota veicular, padrão de condução do veículo, clima e geologia da região (AMATO et al., 2011).

Um dos maiores problemas na análise de MP de *non-exhaust emissions* está na dificuldade em distinguir entre as emissões provenientes dos processos de abrasão/desgaste e as poeiras acumuladas pois, a composição química é normalmente similar (BUKOWIECKI et al., 2010). No caso das emissões no interior do estacionamento com frota veicular leve, o coeficiente de correlação obtido entre as concentrações de Ba nas frações grossa e fina foi de -0,70 indicando processos distintos de emissão. As emissões de desgaste podem depositar-se na superfície das vias e ressuspenderem-se subsequentemente na forma de MP grosso. O Ba tem muitas aplicações na indústria automotiva, incluindo a produção de borrachas, óleos lubrificantes, aditivos e síntese de combustível, e também já foi encontrado em amostras de gasolina (MONACI; BARGAGLI, 1997).

A concentração de Fe foi relativamente baixa na fração fina do MP e como é esperado, teve sua maior concentração ($4,2 \mu\text{g m}^{-3}$) na fração grossa. O Fe é característico do solo da região (tipo latossolo) que possui alta concentração de ferro na sua composição (Fe_2O_3 - >18% e <40%), (ARAUJO-JUNIOR et al., 2011).

A concentração de Zn encontrada nas frações grossa e fina tem como fonte a circulação veicular no local, através de abrasão dos pneus, uso das lonas e pastilhas de freios nas frenagens além da queima de combustíveis citados como fonte de zinco em estudos anteriores (KURA et al., 2013; UNITED STATES, 2005; PAULINO et al., 2010; LOYOLA et al., 2012). Segundo Fauser et al., 1999 óxido de zinco é adicionado para ativar a vulcanização na banda de rodagem dos pneus.

5.3 COMPOSTOS CARBONÍLICOS - CC

Na campanha C1 foram obtidas 56 amostras em duplicata, sendo reduzida a 28 pela junção dos cartuchos em série. Destas, 14 amostras foram coletadas em ambiente interno, 14 amostras em ambiente externo e ainda 14 brancos de campo. Na campanha C2 foram obtidas 32 amostras em duplicata, sendo reduzido a 16 pela junção das amostras em série e 10 brancos de campo. Em C3 foram obtidas 40 amostras em duplicata, sendo reduzido a 20 pela junção das amostras em série e 10 brancos de campo. Na campanha C4 foram obtidas 36 amostras em duplicata, sendo reduzido a 18 pela junção das amostras em série e 10 brancos de campo. Os valores de concentrações apresentados neste trabalho são valores médios diários das duplicata das amostras coletadas em paralelo.

Os valores da concentração dos compostos carbonílicos determinados nos cartuchos brancos foram utilizados para calcular o limite de detecção e quantificação sendo que o valor médio dos brancos para cada aldeído foi subtraído da concentração dos CC nas amostras.

Nas quatro campanhas de amostragem foi verificada a taxa de contaminação dos cartuchos Sepak-DNPH. A cada grupo de 10 cartuchos foram separados 2 cartuchos como branco de campo e analisados com os demais cartuchos amostrados.

Os cromatogramas representando a separação cromatográfica dos compostos carbonílicos do padrão, branco e amostra estão no Apêndice B. A tabela 12 apresenta os tempos de retenção dos CC analisados com as respectivas áreas relativas aos picos cromatográficos.

Os valores médios de concentração obtidos dos extratos dos cartuchos em branco para as quatro campanhas foram: $0,65 \pm 0,13 \mu\text{g mL}^{-1}$ de FA e $1,29 \pm 0,50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de AA.

Os limites de detecção foram $0,03 \pm 0,01 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $0,15 \pm 0,02 \mu\text{g mL}^{-1}$ para o FA e AA, respectivamente. Os limites de quantificação foram $0,09 \pm 0,02 \mu\text{g mL}^{-1}$ e $0,46 \pm 0,12 \mu\text{g mL}^{-1}$ para o FA e AA, respectivamente.

Para os demais CC os limites de detecção e limites de quantificação foram determinados através do valor ruído da linha de base, sendo que o limite de detecção variou no intervalo de 0,03 a 0,08 com valor médio de $0,05 \pm 0,01 \mu\text{g mL}^{-1}$ e limite de quantificação no intervalo de 0,09 a 0,24 com valor médio de $0,14 \pm 0,04 \mu\text{g mL}^{-1}$.

As tabelas 13 e 14 mostram os valores médios de concentração, desvio padrão, limite de detecção e limite de quantificação, obtidos dos extratos dos cartuchos brancos para os FA e AA, CC que foram identificados e determinados nos cartuchos brancos nas quatro campanhas.

Tabela 12 - Compostos carbonílicos e seus tempos de retenção característicos. Exemplo das áreas dos picos cromatográficos utilizados para obtenção da curva de analítica por CLAE/DAF

Tempo (min)	Compostos Carbonílicos	Área (mv ²)
9	Formaldeído (FA)	3400
5,9	Acetaldeído (AA)	2796
7,2	Acroleína (ACR)	4633
7,4	Acetona (ACT)	343
7,8	Propionaldeído (PRA)	2186
9,4	Crotonaldeído (CRA)	2023
10,2	Butyraldeído (BTA)	1877
11,4	Benzaldeído (BZA)	1451
11,9	Isovaleraldeído (IVA)	1563
12,3	Pentanal (PTA)	1575
12,9	o-Tolualdeído (OTA)	354
13,1	m-Tolualdeído (MTA)	1051
13,7	Hexanal (HXA)	1298
14,0	2,5-Dimetilbenzaldeído (DM)	1054

Fonte: Do próprio autor.

Tabela 13 - Valores médios de concentração, desvio padrão, limite de detecção e limite de quantificação obtidos dos extratos dos cartuchos branco para os FA e AA para as 4 campanhas

CC	$\mu\text{g mL}^{-1}$	C1	C2	C3	C4	$\bar{x} \pm \sigma$
		Jun/2011	Dez/2011	Jun/2012	Dez/2012	
Formaldeído (FA)	$[\bar{x}]$	0,58	0,72	0,69	0,61	0,65±0,07
	σ	0,12	0,18	0,09	0,12	0,13±0,04
	LD	0,03	0,02	0,03	0,04	0,03±0,01
	LQ	0,09	0,10	0,09	0,09	0,09±0,02
Acetaldeído (AA)	$[\bar{x}]$	1,26	1,32	1,27	1,30	1,29±0,03
	σ	0,53	0,48	0,47	0,51	0,50±0,03
	LD	0,15	0,14	0,15	0,16	0,15±0,02
	LQ	0,45	0,46	0,48	0,47	0,46±0,0,1

Fonte: Do próprio autor.

Tabela 14 - Limite de detecção e limite de quantificação obtidos dos extratos dos cartuchos branco para os demais compostos carbonílicos para as 4 campanhas.

CC ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	LD	LQ
Acroleína (ACR)	0,03±0,005	0,09±0,02
Acetona (ACT)	0,08±0,006	0,24±0,08
Propionaldeído (PRA)	0,05±0,003	0,15±0,02
Crotonaldeído (CRA)	0,04±0,003	0,12±0,02
Butiraldeído (BTA)	0,04±0,003	0,12±0,01
Benzaldeído (BZA)	0,05±0,005	0,15±0,02
Isovaleraldeído (IVA)	0,05±0,003	0,15±0,02
Pentanal (PTA)	0,04±0,005	0,12±0,01
o-Tolualdeído (OTA)	0,04±0,003	0,12±0,02
m-Tolualdeído (MTA)	0,04±0,004	0,12±0,02
Hexanal (HXA)	0,05±0,003	0,15±0,03
2,5-Dimetilbenzaldeído (DMA)	0,06±0,003	0,18±0,05

Fonte: Do próprio autor.

A tabela 15 mostra os intervalos, média e desvio padrão da concentração dos CC determinados nas amostras obtidas nos dois locais de amostragem e os limites de detecção e quantificação.

Tabela 15 - Intervalo de concentração, valores médios e desvio padrão médio dos CC obtidos nas amostras no interior e exterior do estacionamento comercial em junho de 2011.

CC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	AMBIENTE INTERNO		AMBIENTE EXTERNO	
	Intervalo	$\bar{x} \pm \sigma_n$	Intervalo	$\bar{x} \pm \sigma_n$
FA	2,01 – 6,21	4,58 ±1,42	1,67 – 5,35	3,71±1,36
AA	3,91 – 15,40	8,62±3,36	6,43 – 20,52	12,83±3,98
ACR	0,14 - 0,55	0,37±0,15	0,26 – 0,48	0,39±0,08
ACT	0,16 - 1,90	0,93±0,56	0,11 – 2,06	0,97±0,46
PRA	0,09 – 0,39	0,23±0,12	0,14 – 0,36	0,23±0,08
CRO	0,05 – 0,33	0,13±0,10	0,07 – 0,28	0,11±0,09
BZA	0,05 – 0,18	0,12±0,05	< LQ	< LQ
IVA	0,08 – 0,26	0,14±0,07	0,11 - 0,27	0,16±0,09
OTA	< LQ	< LQ	0,10 – 0,11	0,10±0,01

LQ = limite de quantificação, FA=formaldeído, AA=acetaldeído, ACR=acroleína, ACT=acetona, PRA=propionaldeído, CRA=crotonaldeído, BZA=benzaldeído, IVA=isovaleraldeído, OTA=orto-tolualdeído

Fonte: Do próprio autor.

Os perfis diários dos demais CC foram determinados nos dois ambientes: Para o ambiente interno, a concentração diária de FA foi de 2,01 a 6,21 $\mu\text{g m}^{-3}$, com valor médio de $4,58 \pm 1,42 \mu\text{g m}^{-3}$; para o ambiente externo, obteve-se 1,67 a 5,38 $\mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio de $3,71 \pm 1,36 \mu\text{g m}^{-3}$. A concentração de FA foi maior no ambiente interno na maioria dos dias, mostrando perfil inverso da concentração do AA entre os ambientes.

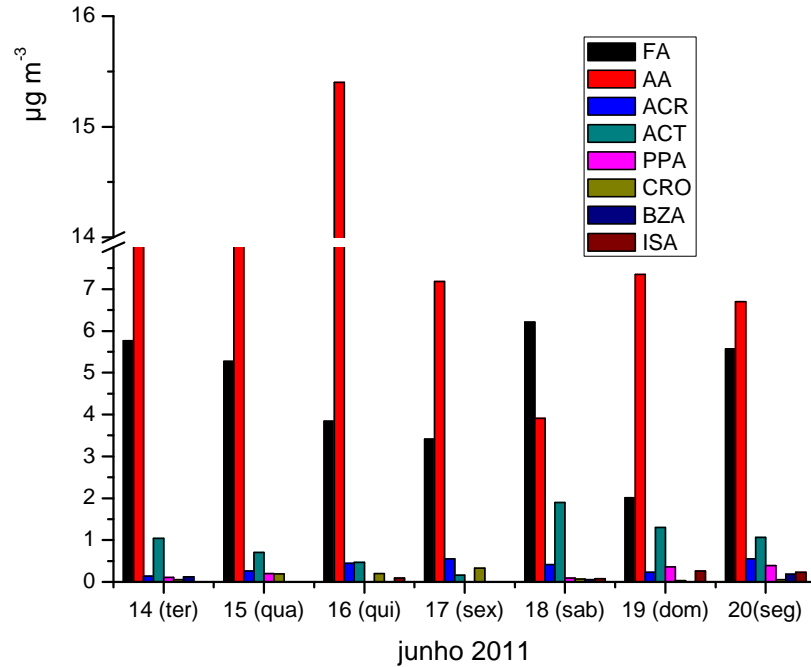
Para o ambiente interno a acetona ocorreu no intervalo de 0,16 a 1,90 $\mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio de $0,93 \pm 0,56 \mu\text{g m}^{-3}$. Para o ambiente externo o intervalo de concentração foi de 0,65 a 2,06 $\mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio de $0,97 \pm 0,46 \mu\text{g m}^{-3}$. Para o ambiente interno a acroleína ocorreu no intervalo de 0,14 a 0,55 $\mu\text{g m}^{-3}$, valor médio de $0,37 \pm 0,15 \mu\text{g m}^{-3}$ para o ambiente interno e intervalo de 0,26 a 0,48 $\mu\text{g m}^{-3}$, valor médio de $0,39 \pm 0,08 \mu\text{g m}^{-3}$ para o ambiente externo. Os demais CC determinados foram: propionaldeído, crotonaldeído, benzaldeído, isovaleraldeído, orto-tolualdeído no intervalo de 0,05 a 0,39 $\mu\text{g m}^{-3}$.

O dia da semana onde ocorreu a menor concentração foi no domingo (19 de junho) para a maioria dos compostos, devido a diminuição no fluxo de veículos, evidenciando assim a influência do fluxo veicular na emissão destes compostos.

As Figuras 20 e 21 mostram as concentrações diárias de CC para ambiente interno e externo respectivamente. O AA foi o aldeído encontrado em maior quantidade. Foram determinadas as concentrações no intervalo de 3,91 a 15,40 $\mu\text{g m}^{-3}$, com valor médio $8,62 \pm 3,36 \mu\text{g m}^{-3}$ para o ambiente interno e para o ambiente externo, o intervalo de concentração foi de 6,43 a 20,52 $\mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio de $12,83 \pm 3,98 \mu\text{g m}^{-3}$. Os perfis diários da concentração de AA nos dois ambientes foram semelhantes, provavelmente pela proximidade entre eles.

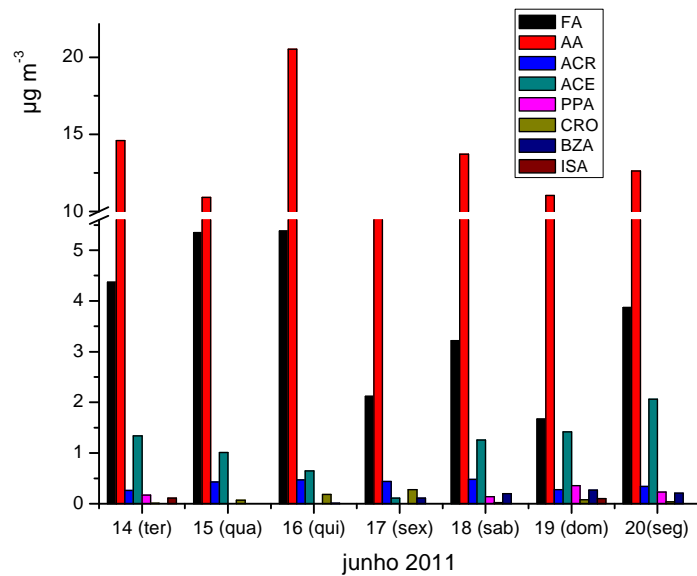
A figura 22a mostra a comparação entre as concentrações de FA e AA e figura 22b razão AA/FA para os dois ambientes. Para o ambiente interno foi obtido o intervalo de 0,62 a 4,01 com valor médio de 2,33. Para o ambiente externo entre 2,04 a 6,60 com valor médio de 3,85. A razão AA/FA >1 indica a predominância de fontes de origem antrópica. Estes valores são frequentemente obtidos no Brasil devido ao uso de etanol e gasool como combustível.

Figura 20 - Concentrações diárias dos CC em $\mu\text{g m}^{-3}$ amostrados dos dias 14 a 20 de junho de 2011 em ambiente interno (estacionamento) do estabelecimento comercial.



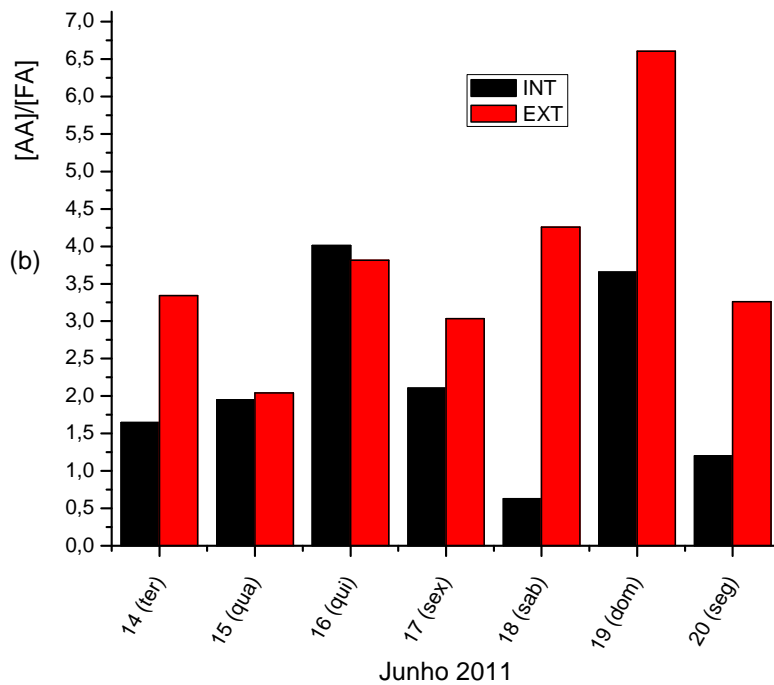
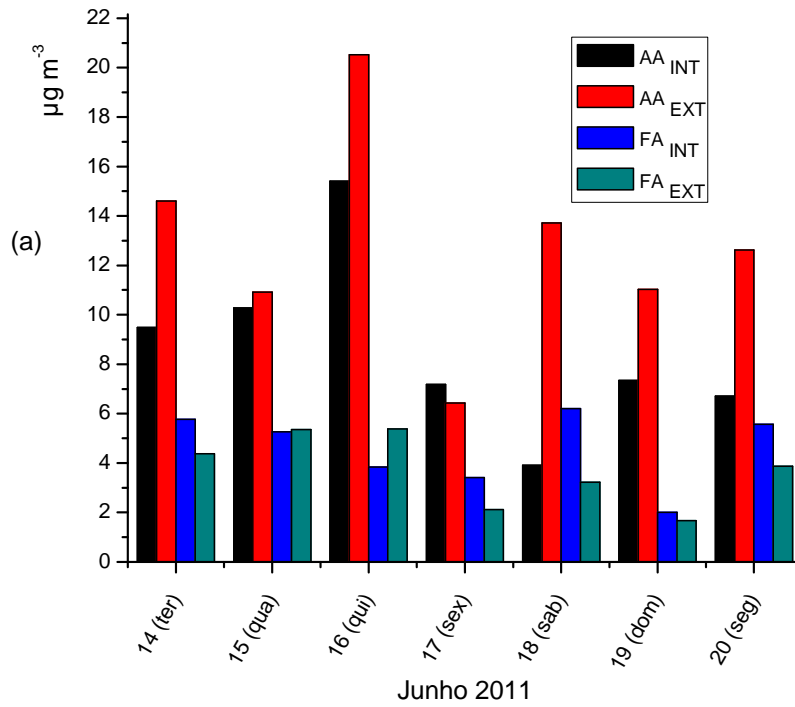
Fonte: Do próprio autor.

Figura 21 - Concentrações diárias dos CC em $\mu\text{g m}^{-3}$ amostrados dos dias 14 a 20 de junho de 2011 em ambiente externo do estabelecimento comercial



Fonte: Do próprio autor.

Figura 22 - a) Comparação das concentrações diárias de acetaldeído e formaldeído nos ambientes interno e externo b) Razão AA/FA interno e externo



Fonte: Do próprio autor.

A comparação da campanha de junho de 2011 com as demais campanhas deve ser feita com cautela, pois esta campanha foi realizada em local com maior ventilação, próximo à entrada de ar do estacionamento. Nesta campanha foi realizada a amostragem em ambiente interno e externo, como o objetivo de obtenção de uma assinatura da emissão veicular de CC em ambiente impactado principalmente por veículos leves utilizando gasool e etanol como combustível. Nas demais campanhas o local de amostragem interna foi alterado para melhor representar as características de local semifechado, e minimizar influências do ar externo

A tabela 16 mostra o intervalo de concentração, valores médios e desvio padrão médio dos CC analisados em dezembro de 2011, junho de 2012 e dezembro de 2012.

Tabela 16 - Intervalo de concentração, valores médios e desvio padrão médio dos CC analisados em dezembro de 2011, junho de 2012 e dezembro de 2012

CC		INTERVALO ($\mu\text{g m}^{-3}$)	$\bar{x} \pm \sigma_n$ ($\mu\text{g m}^{-3}$)
FA	(dez/2011)	3,39 – 15,46	$10,56 \pm 4,22$
	(jun/2012)	2,71 – 7,39	$4,81 \pm 1,82$
	(dez/2012)	3,78 – 16,56	$8,36 \pm 4,43$
AA	(dez/2011)	23,58 - 44,24	$29,85 \pm 7,53$
	(jun/2012)	5,91 – 18,13	$12,82 \pm 3,68$
	(dez/2012)	6,87 – 68,45	$37,43 \pm 19,81$
ACT	(dez/2011)	1,26 – 3,88	$2,84 \pm 0,75$
	(jun/2012)	0,71 – 3,13	$1,98 \pm 0,87$
	(dez/2012)	< LQ	< LQ

< LQ = Menor que limite de quantificação

Fonte: Do próprio autor.

O acetaldeído foi encontrado em maior quantidade nas três campanhas. Em C2, foram determinadas as concentrações diárias de AA no intervalo de 23,58 a 44,24 $\mu\text{g m}^{-3}$, com valor médio $29,85 \pm 7,53 \mu\text{g m}^{-3}$; concentração diária de FA foi de 3,39 a 15,46 $\mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio de $10,56 \pm 4,22 \mu\text{g m}^{-3}$; e concentração diária de ACT foi de 1,26 a 3,88 $\mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio de $2,84 \pm 0,75 \mu\text{g m}^{-3}$.

Em C3, foram determinadas as concentrações diárias de AA no intervalo de 5,91 a 18,13 $\mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio $12,82 \pm 3,68 \mu\text{g m}^{-3}$; concentração diária de FA foi de

2,71 a 7,39 $\mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio de $4,81 \pm 1,82 \mu\text{g m}^{-3}$ e a concentração diária de ACT foi de 0,71 a 3,13 $\mu\text{g m}^{-3}$ com valor médio de $1,98 \pm 0,87 \mu\text{g m}^{-3}$.

Em C4, foram determinadas as concentrações diárias de AA no intervalo de 6,87 a 68,45 $\mu\text{g m}^{-3}$, com valor médio $37,43 \pm 19,81 \mu\text{g m}^{-3}$, a concentração diária de FA de 3,78 a 16,56 $\mu\text{g m}^{-3}$, com valor médio de $8,36 \pm 4,43 \mu\text{g m}^{-3}$.

Com a troca do local de amostragem foram encontrados somente FA, AA e ACT, devido a menor influência da frota veicular da rodovia em frente a estabelecimento comercial, onde circulam veículos leves e pesados.

Concentrações de acetaldeído foram as mais altas em todas as campanhas, que correspondem a 60% e 73,2% de compostos gerais analisados. Nas terças-feiras foram encontrados valores mais elevados do que em outros dias, o que pode ser explicado pelo maior fluxo de veículos. O maior fluxo é de veículos é consequência das promoções realizadas pelo supermercado, motivando a maior visita ao local pelos consumidores e resultando, portanto, em maior número de veículos em circulação. Nas segundas-feiras foram observadas as menores concentrações de CC associando-se com o menor fluxo de consumidores.

Outro comportamento observado é que aos sábados e domingos, durante as campanhas C2 e C4 (verão), há aumento de acetaldeído, resultado de um maior fluxo de consumidores e, conseqüentemente de veículos, devido à temporada de férias em dezembro. No Brasil há aumento das vendas no fim do ano, especialmente de alimentos.

A concentração de FA e ACT não variou acentuadamente durante os dias amostrados.

A Figura 23, 24 e 25 mostram as concentrações diárias de CC amostrado nas três campanhas no ambiente interno do estacionamento.

Figura 23 - Concentrações diárias dos CC em $\mu\text{g m}^{-3}$ amostrados dos dias 14 a 21 de dezembro de 2011 em ambiente interno (estacionamento) do estabelecimento comercial

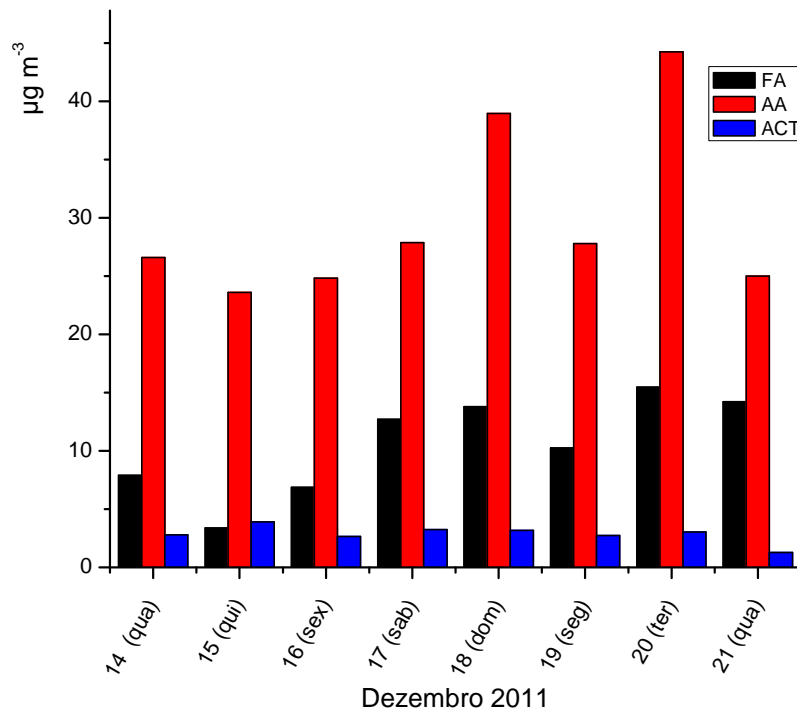
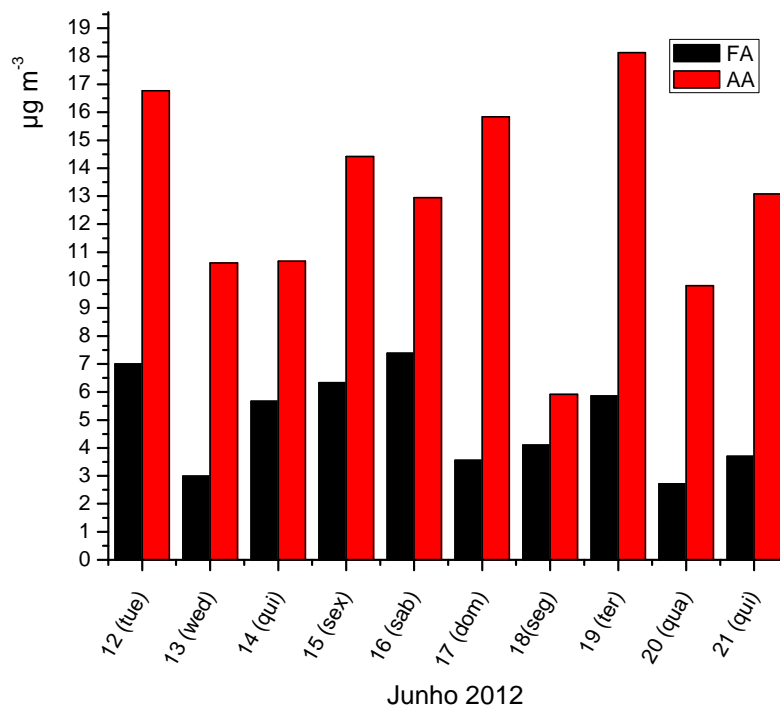
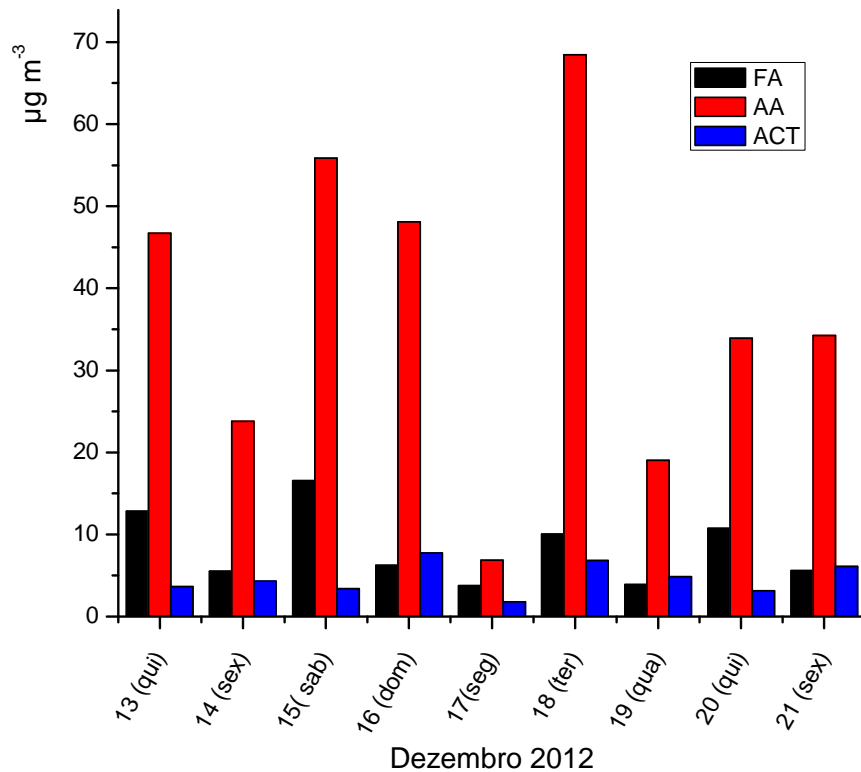


Figura 24 - Concentrações diárias dos CC em $\mu\text{g m}^{-3}$ amostrados dos dias 12 a 21 de junho de 2012 em ambiente interno (estacionamento) do estabelecimento comercial



Fonte: Do próprio autor.

Figura 25 - Concentrações diárias dos CC em $\mu\text{g m}^{-3}$ amostrados dos dias 13 a 21 de dezembro de 2012 em ambiente interno (estacionamento) do estabelecimento comercial

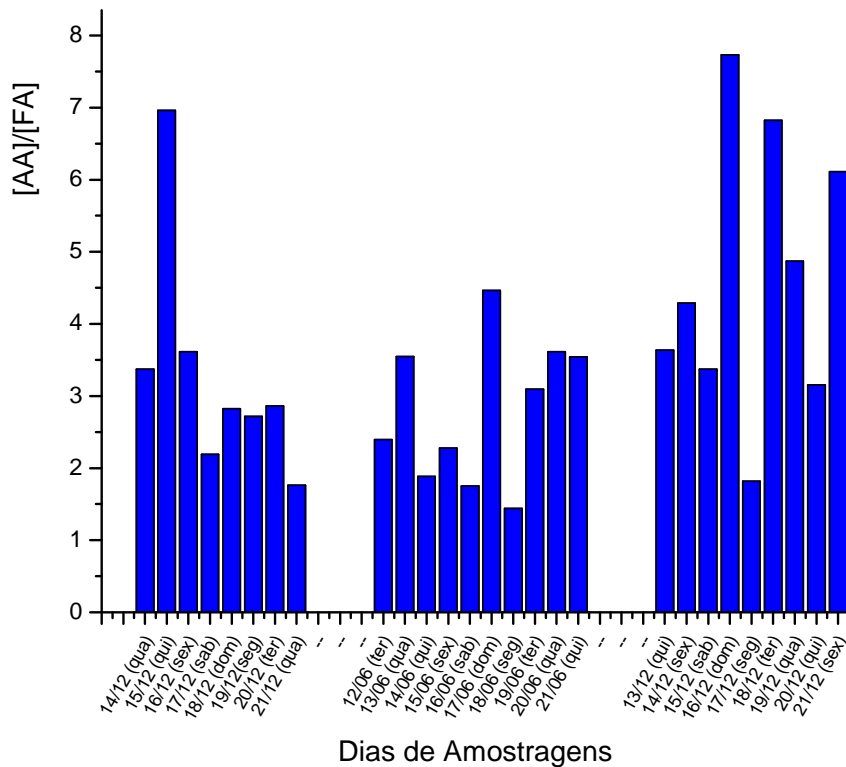


Fonte: Do próprio autor.

A Figura 26 mostra a razão AA/FA para as campanhas de dezembro de 2011, junho de 2012 e dezembro de 2012. Obteve-se a razão de média de $3,29 \pm 1,60$, $2,80 \pm 0,99$ e $4,65 \pm 1,92$ respectivamente para as três campanhas, caracterizando a maior contribuição da combustão do gasool e etanol como fonte potencial de emissão do acetaldeído no ar ambiente local. A razão AA/FA >1 indica a predominância de fontes de origem antrópica. Estes valores são frequentemente obtidos no Brasil devido ao uso de etanol e gasool como combustível (PINTO; SOLCI, 2002).

Como esperado, a contribuição de acetaldeído é maior do que o formaldeído, devido à mistura de combustível utilizada por veículos leves, que consistem em gasool e etanol. A mistura de etanol na gasolina e a possibilidade dos veículos bicombustíveis utilizarem o gasool ou etanol puro aumentam a emissão e consequente aumento na concentração de acetaldeído.

Figura 26 - Razão AA/FA para as campanhas de dezembro de 2011, junho de 2012 e dezembro de 2012.



Fonte: Do próprio autor.

5.4 HPA NA FASE GASOSA

Para a determinação dos HPA ao longo das campanhas C1, C3 e C4 (jun/2011, jun/2012 e dez/2012) foram obtidas 56 amostras sendo que as amostras em duplicata foram somadas na extração, obtendo-se 8 amostras e 1 branco para as campanhas C1, 8 amostras e 1 branco para a campanha de C4 e 9 amostras e 1 branco para a campanha de C3. No dia 14 de dezembro 2012 a amostra foi descartada durante a extração.

Os cromatogramas representando as análises por CLAE/DF do padrão, amostra e branco estão no Apêndice C.

Os limites de detecção médio das três campanhas (ng m^{-3}) para o método de análise por CLAE/DF e o teste de recuperação dos analitos (%) durante o processo de extração estão apresentado na tabela 17. O volume de ar amostrado utilizado na determinação dos limites de detecção e quantificação foi a média dos volumes de ar amostrados nas amostras diárias.

Tabela 17 - Limite de detecção e quantificação médios dos HPA (ng m^{-3}) para o método cromatográfico CLAE/DF e taxa de recuperação dos analitos (%)

HPA	L D (ng m^{-3})	L Q (ng m^{-3})	TR (%) \pm CV
Acenafteno (ACE)	0,02	0,07	87 \pm 9
Acenaftileno (ACF)	0,52	1,60	91 \pm 7
Antraceno (ANT)	0,03	0,09	88 \pm 8
Benzo(a)antraceno (BAA)	0,03	0,10	81 \pm 11
Benzo(a)pireno (BAP)	0,14	0,53	92 \pm 4
Benzo(b)fluoranteno (BBF)	0,04	0,13	76 \pm 12
Benzo(g,h,i)pirileno (BGP)	0,04	0,13	96 \pm 6
Benzo(k)fluorantreno (BKF)	0,04	0,13	84 \pm 6
Criseno (CRI)	0,03	0,10	92 \pm 4
Dibenzo(a,h)antraceno (DNA)	0,04	0,13	96 \pm 5
Fenantreno (FEN)	0,03	0,10	92 \pm 4
Fluoranteno (FLT)	0,16	0,56	79 \pm 7
Fluoreno (FLU)	0,17	0,56	87 \pm 6
Indeno(1,2,3-cd)pireno (IND)	0,04	0,13	97 \pm 6
Naftaleno (NAF)	0,04	0,13	96 \pm 6
Pireno (PIR)	0,03	0,09	99 \pm 5

LD=Limite de detecção, LQ= limite de quantificação TR=Taxa de Recuperação, CV=Coefficiente de variação

Fonte: Do próprio autor.

Os intervalos de concentração dos HPA determinados nas três campanhas de amostragem estão mostrados na tabela 18. O naftaleno não foi analisado em todas as campanhas, devido à contaminação nos cartuchos brancos. A campanha C1 foi realizada em lugar diferente das campanhas C3 e C4, sendo que neste local havia maior ventilação e localizava-se bem próximo ao ambiente externo e a exaustores. ACE e ACF, HPA com menores massas molares, não foram quantificados por apresentarem valores abaixo do limite de quantificação em C1.

O ACE em C3 foi determinado no intervalo de concentração de 17,2 a 82,5 ng m^{-3} , com valor médio de 40,5 ng m^{-3} e desvio padrão de 19,7 ng m^{-3} . Na campanha C4 foi obtido o intervalo de 62,5 a 479,2 ng m^{-3} , com valor médio de 310,2 ng m^{-3} desvio padrão de 181,7 ng m^{-3} .

O ACF foi encontrado no intervalo de 7,6 a 18,3 ng m^{-3} , com valor médio de 13,3 ng m^{-3} e desvio padrão de 3,7 ng m^{-3} e intervalo de 55,0 a 244,1 ng m^{-3} , com valor médio de 131,9 ng m^{-3} e desvio padrão de 57,8 ng m^{-3} nas campanhas de junho de 2012 e dezembro de 2012, respectivamente. A maior concentração de ACF ocorreu na campanha de dezembro 2012.

Entre os HPA com 3 anéis aromáticos, o FEN foi determinado na campanha C1 com intervalo de concentração de 12,7 a 72,4 ng m⁻³ com valor médio de 38,6 ng m⁻³, desvio padrão de 17,8 ng m⁻³; na campanha C3 foi obtido o intervalo de concentração de 4,3 a 9,7 ng m⁻³ com valor médio de 6,8 ng m⁻³ e desvio padrão de 3,2 ng m⁻³; na campanha C4 o intervalo de concentração foi de 19,0 a 33,2 ng m⁻³ com valor médio de 25,0 ng m⁻³ e desvio padrão de 4,1 ng m⁻³.

O ANT foi determinado na campanha C1 com intervalo de concentração de 2,2 a 34,1 ng m⁻³, valor médio de 18,6 ng m⁻³ e desvio padrão de 10,1 ng m⁻³. Na campanha C3 o ANT ficou abaixo do limite de quantificação. Já na campanha de dezembro de 2012 foi obtido o intervalo de concentração de 20,5 a 22,4 ng m⁻³, valor médio de 21,5 ng m⁻³ e desvio padrão de 0,6 ng m⁻³.

Em C1 foi determinado FLU no intervalo de concentração de 20,4 a 253,2 ng m⁻³, valor médio de 135,5 ng m⁻³ e desvio padrão de 65,8 ng m⁻³. Em C3 foram obtidos os valores no intervalo de concentração de 5,1 a 38,2 ng m⁻³, valor médio de 21,9 ng m⁻³ e desvio padrão de 12,2 ng m⁻³. Na campanha de dezembro de 2012 foi obtido o intervalo de concentração de 31,8 a 63,1 ng m⁻³, valor médio de 44,5 ng m⁻³ e desvio padrão de 9,9 ng m⁻³.

FLT e PIR, HPA com 4 anéis aromáticos, foram determinados nas campanhas de junho de 2011 e dezembro de 2012: 6,0 a 27,1 ng m⁻³, valor médio 19,3 ng m⁻³ e desvio padrão de 7,0 ng m⁻³ e 37,0 a 39,8 ng m⁻³, valor médio de 38,2 ng m⁻³, desvio padrão de 0,8 ng m⁻³, para as campanhas C1 e C4, respectivamente. PIR apresentou o intervalo de concentração de 4,3 a 5,1 ng m⁻³, valor médio de 4,7 ng m⁻³, desvio padrão de 0,3 ng m⁻³ e intervalo de concentração de 2,2 a 2,6 ng m⁻³, valor médio de 2,4 ng m⁻³, desvio padrão de 0,1 ng m⁻³, para as campanhas C1 e C4, respectivamente.

Tabela 18 - Intervalo de concentração de HPA na fase gasosa, valor médio e desvio padrão (ng m^{-3}) obtidos nas campanhas C1, C3 e C4 em ambiente interno do estacionamento, Londrina

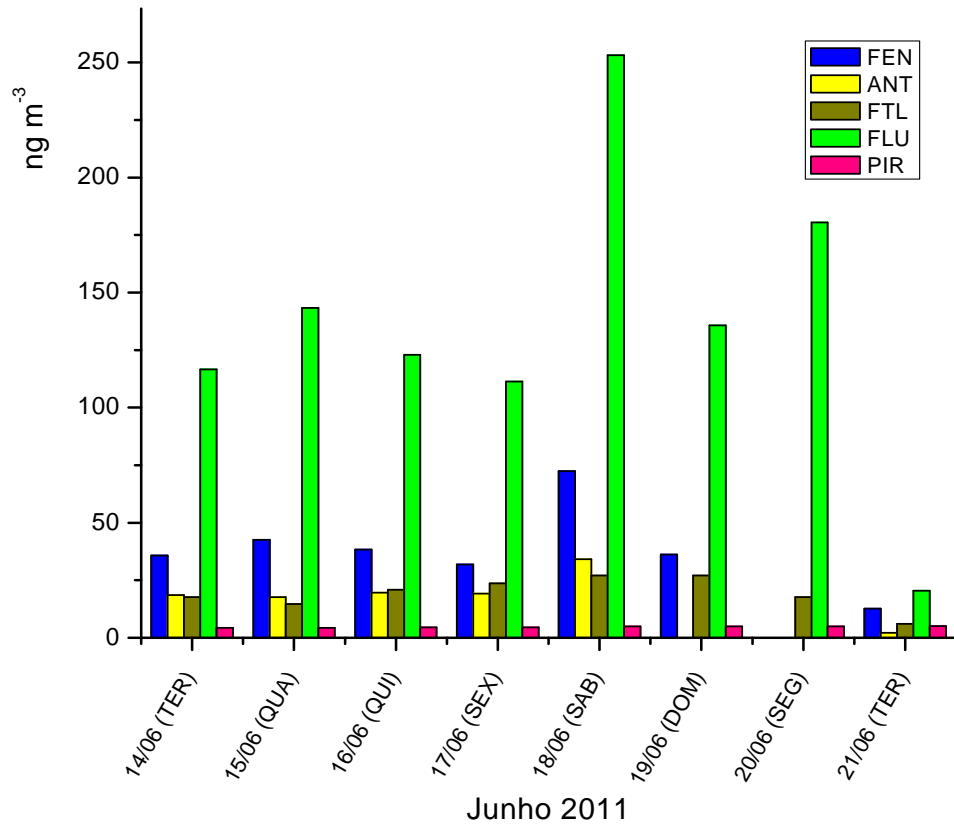
HPA	CAMPANHAS	INTERVALO (ng m^{-3})	$\bar{x} \pm \sigma n$ (ng m^{-3})
ACE	(jun/2011)	< LQ	< LQ
	(jun/2012)	17,2 - 82,5	40,5 \pm 19,7
	(dez/2012)	62,5 - 620,3	310,2 \pm 181,7
ACF	(jun/2011)	< LQ	< LQ
	(jun/2012)	7,6 - 18,3	13,4 \pm 3,7
	(dez/2012)	55,0 - 244,1	131,9 \pm 57,8
FLU	(jun/2011)	20,4 - 253,2	135,5 \pm 65,8
	(jun/2012)	5,1 - 38,2	21,9 \pm 12,2
	(dez/2012)	31,8 - 63,1	44,5 \pm 9,9
FEN	(jun/2011)	12,70- 72,4	38,6 \pm 17,8
	(jun/2012)	4,3 - 9,7	6,8 \pm 3,2
	(dez/2012)	19,0 - 33,2	25,0 \pm 4,1
ANT	(jun/2011)	2,2 - 34,1	18,6 \pm 10,1
	(jun/2012)	< LQ	< LQ
	(dez/2012)	20,6 - 22,4	21,5 \pm 0,6
FLT	(jun/2011)	6,0 - 27,1	19,3 \pm 7,0
	(jun/2012)	< LQ	< LQ
	(dez/2012)	37,0 - 39,8	38,2 \pm 0,8
PIR	(jun/2011)	4,3 - 5,1	4,7 \pm 0,3
	(jun/2012)	< LQ	< LQ
	(dez/2012)	2,2 - 2,6	2,4 \pm 0,12

LQ = Limite de quantificação; ACE – Acenafteno; ACF – Acenaftileno; FLU – Fluoreno; FEN– Fenantreno; ANT – Antraceno; FLT – Fluoranteno; PIR – Pireno;

Fonte: Do próprio autor.

A Figura 27 apresenta a concentração diária de HPA para a campanha junho de 2011, que foi realizada em local diferente das demais, com aproximadamente 20 metros de distância, próximo a abertura de ventilação e exaustores.

Figura 27 - Concentrações diárias dos HPA (ng m^{-3}) na fase gasosa obtidas entre os dias 14 a 21 de junho de 2011, no interior do estacionamento comercial, Londrina

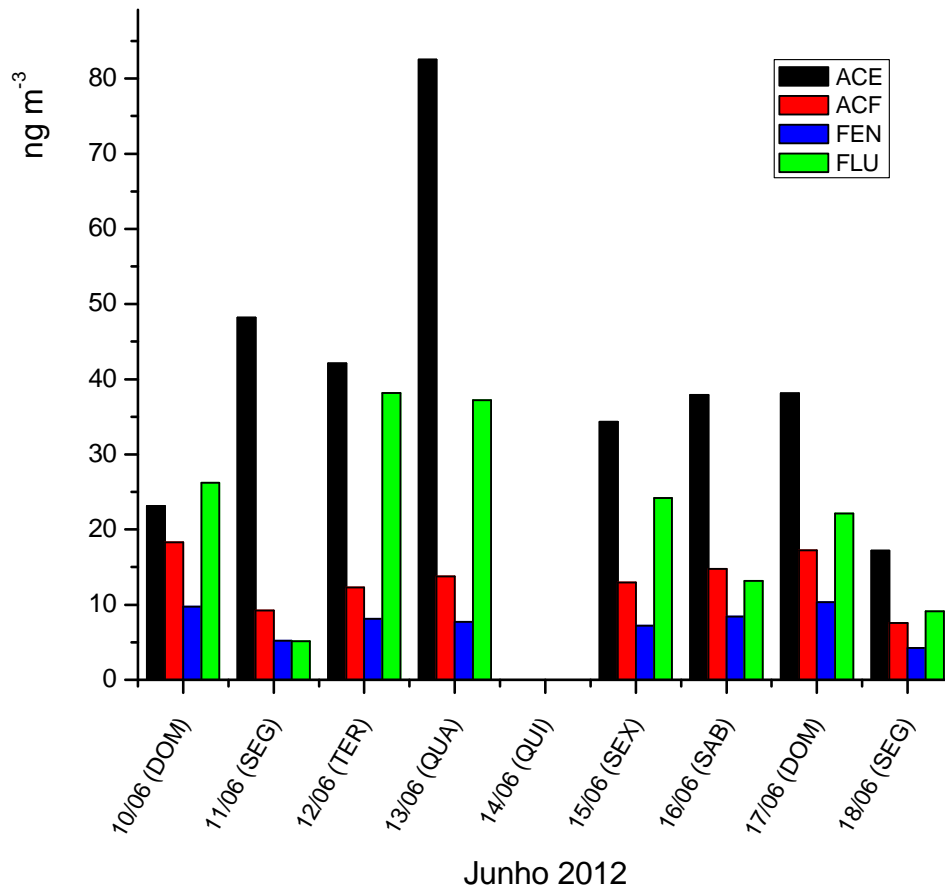


Fonte: Do próprio autor.

Foram quantificados cinco HPA (FEN, ANT, FTL, FLU E PIR). Observa-se que o FLU foi o HPA em maior abundância, principalmente no sábado, com a concentração de $253,2 \text{ ng m}^{-3}$ seguido do FEN ($72,4 \text{ ng m}^{-3}$).

A figura 28 apresenta a concentração diária de HPA determinados na campanha de junho de 2012.

Figura 28 - Concentrações diárias dos HPA (ng m^{-3}) obtidas entre os dias 10 a 18 de junho de 2012 no interior do estacionamento.

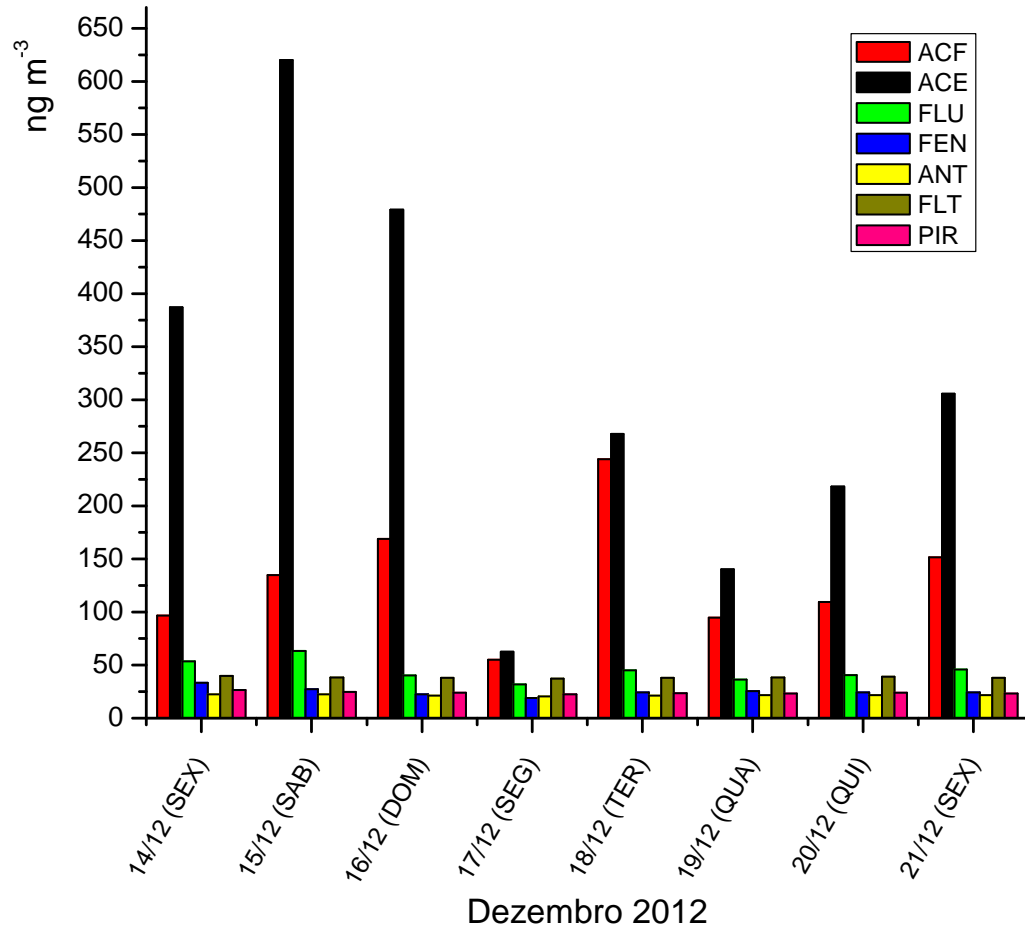


Fonte: Do próprio autor.

Na campanha C3 as amostragens foram realizadas em local mais interno do estacionamento. Houve uma alteração na predominância dos HPA sendo que foram determinados os de baixa massa molar em todos os dias amostrados como ACE, ACF, FEN e FLU. A amostra do dia 14 de junho de 2012 foi excluída durante o processo de extração. O ACE ($82,53 \text{ ng m}^{-3}$) ocorreu em maior concentração na maioria dos dias, seguido pelo FLU ($38,2 \text{ ng m}^{-3}$) e ACF ($18,3 \text{ ng m}^{-3}$).

A figura 29 apresenta a concentração diária de HPA obtidos na campanha de dezembro de 2012.

Figura 29 - Concentrações diárias dos HPA (ng m^{-3}) obtidas entre os dias 14 a 21 de dezembro de 2012.



Fonte: Do próprio autor.

Na campanha de dezembro de 2012 foram determinados sete HPA, ACE, ACF, FEN e FLU, ANT e PIR. ACE e ACF ocorreram em maior concentração que os demais sendo que o ACE contribuiu com maior concentração $620,3 \text{ ng m}^{-3}$ de HPA em todas as campanhas.

A emissão veicular de HPA, consideradas tóxicas para a saúde humana, foi investigada em ambientes como túneis e estações de transbordo em várias cidades brasileiras. Estes estudos apresentaram resultados sobre os HPA na fase particulada caracterizando emissões decorrentes do uso do diesel/biodiesel e de misturas combustíveis em uso no Brasil. Abrantes et al. (2009) investigaram emissões utilizando testes em motores veiculares utilizando um dinamômetro de chassi movidos a gasool e etanol anidro. Os resultados apresentados como taxa de emissão mostraram que a emissão de HPA mais leves foram predominantes, enquanto HPA de maior massa molar não foram detectados. Concluíram ainda que 92% dos HPA foram emitidos dos motores movidos a gasool.

Os resultados obtidos neste trabalho apresentam o perfil de poluentes emitidos de veículos leves que circularam no interior do estacionamento comercial. A concentração total de HPA diária variou entre 46,4 a 391,8 ng m⁻³ em C1 com o FLU correspondendo em média a 50% dos HPA determinados, seguido do FEN com 16% e do FTL com 9,6%, conforme tabela 19.

Tabela 19 - Concentrações diárias de HPA na fase gasosa amostradas em junho de 2011 (C1) em estacionamento de estabelecimento comercial em Londrina

Data	FEN	ANT	FTL	FLU	PIR	$\Sigma_{\text{Total(dia)}}$
14/06 (TER)	35,8	18,6	17,7	116,5	4,3	192,9
15/06 (QUA)	42,5	17,6	14,7	143,3	4,3	222,5
16/06 (QUI)	38,4	19,6	20,8	122,9	4,6	206,3
17/06 (SEX)	31,8	19,2	23,7	111,4	4,6	190,6
18/06 (SAB)	72,4	34,1	27,1	253,2	5,0	391,9
19/06 (DOM)	36,2	N.R.	27,1	135,9	5,0	204,1
20/06 (SEG)	N.R.	N.R.	17,7	180,4	5,0	203,1
21/06 (TER)	12,7	2,2	6,0	20,4	5,1	46,4
$\bar{x} \pm \sigma_n$	33,7 \pm 21,4	13,91 \pm 12,12	19,4 \pm 7,0	135,5 \pm 65,8	4,72 \pm 0,32	

N.R. = não realizado

Fonte: Do próprio autor.

Já na campanha C3, ocorrida em junho de 2012, a concentração total diária dos HPA variou entre 38,1 a 141,2 ng m⁻³. Nestes dados verifica-se que o ACF correspondeu a 49% dos HPA coletados seguidos da contribuição de FLU com 26% e ACE com 16% (tabela 20).

Tabela 20 - Concentrações diárias de HPA amostradas na fase gasosa em junho de 2012 (C3) em estacionamento de estabelecimento comercial em Londrina

Data	ACE	ACF	FEN	FLU	$\Sigma_{\text{Total (dia)}}$
10/06 (DOM)	18,3	23,1	9,74	26,2	77,4
11/06 (SEG)	9,21	48,2	5,21	5,13	67,8
12/06 (TER)	12,3	42,1	8,12	38,2	100,7
13/06 (QUA)	13,8	82,5	7,73	37,2	141,2
14/06 (QUI)	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.
15/06 (SEX)	13,0	34,3	7,22	24,2	78,7
16/06 (SAB)	14,8	37,9	8,41	13,2	74,3
17/06 (DOM)	17,2	38,1	10,3	22,1	87,8
18/06 (SEG)	7,6	17,2	4,26	9,1	38,1
$\bar{x} \pm \sigma_n$	11,8 \pm 5,6	35,9 \pm 22,8	6,78 \pm 3,19	19,5 \pm 13,6	

N.R. = não realizado

Fonte: Do próprio autor.

Em dezembro de 2012, na campanha C4 (tabela 21), a concentração diária total dos HPA variou de 228,2 a 908,9 ng m⁻³. Em termos percentuais, o ACE contribuiu em 54% do total de HPA seguido do ACF com 23%, FLU com 7,8% e o FLT com 6,6%.

Tabela 21 - Concentrações diárias de HPA amostradas na fase gasosa em dezembro de 2012 (C4) em estacionamento de estabelecimento comercial em Londrina

Data	ACE	ACF	FLU	FEN	ANT	FLT	PIR	$\Sigma_{\text{Total d}}$
14/12 (SEX)	387,3	96,8	53,6	33,2	22,2	39,8	2,6	635,4
15/12 (SAB)	620,3	135,0	63,1	27,7	22,4	38,4	2,5	908,9
16/12 (DOM)	479,2	169,0	40,0	22,4	21,2	37,8	2,4	772,1
17/12 (SEG)	62,5	55,0	31,8	19,0	20,6	37,0	2,3	228,2
18/12 (TER)	267,9	244,0	45,1	24,2	21,2	38,0	2,4	642,9
19/12 (QUA)	140,0	94,5	36,5	25,2	21,6	38,1	2,3	358,2
20/12 (QUI)	218,3	109,4	40,4	24,2	21,5	38,9	2,4	455,1
21/12 (SEX)	305,7	151,4	45,9	24,3	21,4	37,8	2,3	588,8
$\bar{X} \pm \sigma$	310,1±181,7	131,9±57,8	44,5±9,9	25,0±4,1	21,5±0,6	38,2±0,8	2,4±0,1	

Fonte: Do próprio autor.

Considerando a variabilidade nas contribuições dos diferentes HPA e as três campanhas realizadas, foram calculados os coeficientes de correlação linear de Pearson (r) entre os pares das espécies determinadas ao longo das campanhas de amostragem no interior do estacionamento comercial. Os valores estão demonstrados na tabela 23.

Correlações lineares significativas ocorreram entre FEN, ANT, FLT e FLU ($r = 0,68$ a $0,99$) na campanha C1. Na campanha C3, correlacionaram-se FEN e ACE ($r = 0,97$) e FEN e FLU ($r = 0,54$). Em C4, as correlações lineares foram significativas entre maior número de HPA, incluindo o PIR que nas campanhas C1 e C3 não foi significativo. O grupo FEN, ANT, FLT e PIR mostram correlações lineares elevadas ($r > 0,71$) exceto para o para FLT e FLU ($r = 0,56$). Sendo assim, com o objetivo de caracterizar as assinaturas das emissões da frota veicular leve em uso no Brasil, foram calculadas as razões de diagnóstico para os HPA acima significativamente correlacionados.

Tabela 22 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) entre os pares de HPA determinadas nas campanhas de amostragem C1, C3 e C4 no interior do estacionamento comercial

Junho de 2011 (C1)

	FEN	ANT	FTL	FLU	PIR
FEN	1	0,96	0,68	0,99	0,02
ANT		1	0,92	0,97	-0,08
FTL			1	0,69	0,03
FLU				1	0,11
PIR					1

Junho de 2012 (C3)

	ACE	ACF	FEN	FLU
ACE	1	0,05	0,97	0,46
ACF		1	0,08	0,46
FEN			1	0,54
FLU				1

Dezembro de 2012 (C4)

	ACE	ACF	FLU	FEN	ANT	FLT	PIR
ACE	1	0,37	0,84	0,48	0,68	0,36	0,57
ACF		1	0,26	-0,004	-0,01	-0,04	0,01
FLU			1	0,73	0,86	0,56	0,71
FEN				1	0,88	0,91	0,92
ANT					1	0,79	0,80
FLT						1	0,92
PIR							1

Fonte: Do próprio autor.

Razões de diagnóstico (RD) são as razões de pares definidos de compostos individuais e têm sido amplamente utilizadas como marcadores de diferentes categorias de fontes de HPA, principalmente para a distinção entre fontes pirogênicas e petrogênicas. Os HPA de massa molar similares são comumente escolhidos como indicadores porque as diferenças em volatilidade, solubilidade em água e adsorção são mínimas. (KUO et al., 2013) No entanto, é bem conhecido que diferentes condições de combustão pode causar substancial variabilidade na emissão e degradação de compostos individuais, o que pode prejudicar a aplicação de RD como uma ferramenta confiável. (KATSOYIANNIS; SWEETMAN; JONES, 2011) Por isso, é recomendável o cálculo de RD para HPA quando a fonte é nítida e as medidas são realizadas perto da fonte conhecida. Para obtenção dos RD como assinatura da atual frota veicular brasileira, foram escolhidas as razões $ANT/(FEN+ANT)$, FLT/PIR e $FLT/(FLT+PIR)$ que são usualmente utilizadas para indicação de emissões por combustão. Em C1

foram obtidas as razões FLT/PIR de 4,1 e ANT/(FEN+ANT) de 0,71; em C4 foram calculadas 3 RD: FLT/PIR com valor de 15,9; FLT/(FLT+PIR) com valor de 0,94 e ANT/(FEN+ANT) de 0,46.

Resultados de estudos realizados no Brasil em ambientes com fontes caracterizadas foram obtidos em túneis viários na cidade de São Paulo (BRITO et al., 2013; VASCONCELLOS et al., 2005). Foram reportados os HPA na fase particulada não possibilitando a comparação dos RD. Comparações com resultados obtidos em diferentes países não é recomendado devido à diferença na composição das misturas combustíveis. Em geral, as RD são melhores indicadores quando as amostras de ar são coletadas em locais receptores fortemente afetados por fontes específicas.

CONCLUSÃO

O perfil de poluentes emitidos por veículos leves pode ser considerado como único no Brasil devido ao uso singular de misturas combustíveis oxigenadas. Enquanto está bem estabelecido que a adição de etanol à gasolina altera positivamente as emissões de MP e CO, ainda são poucos os trabalhos que apresentam a assinatura das emissões não regulamentadas da frota veicular brasileira em condições ambientais reais. As concentrações de material particulado nas frações inferiores a $MP_{1,0}$, $MP_{2,5}$ e MP_{10} , de CC e de HPA nas fases gasosas foram determinadas em ambiente interno de um estacionamento comercial em Londrina nos meses de junho e dezembro de 2011 e 2012, da qual o ambiente é principalmente afetado por emissões de veículos leves.

As concentrações de MP_{10} foram maiores no inverno de 2012. A contribuição do $MP_{2,5}$ em relação ao MP grosso foi maior nos meses de 2011. Já nos meses de 2012 devido ao aumento da umidade relativa do ar ambiente ocorreu uma diminuição na fração do MP fino em relação ao MP_{10} , provavelmente devido à alteração na distribuição de tamanho das partículas em elevada umidade. O MP atmosférico no interior do estacionamento teve origem principalmente das emissões recentes dos veículos leves e das emissões devido ao desgaste das peças dos veículos, da ressuspensão de poeira do solo e com negligenciável contribuição de fontes externas ou de transporte de longas distâncias. As razões $MP_{2,5}/MP_{10}$ com valores entre 0,42 e 0,75 mostraram a variabilidade das emissões da frota e da contribuição de emissões consideradas fugitivas.

Os metais Ba, Fe e Zn foram identificados e quantificados nas frações grossa e fina. A concentração de Ba foi a mais elevada principalmente na fração grossa do MP e o cálculo do coeficiente de correlação aplicado mostrou possíveis fontes distintas de emissão. O Fe, característico de ressuspensão do solo, foi mais abundante na fração grossa do MP. O Zn, além da origem da combustão veicular, também pode ter sido originado por processo de abrasão em componentes dos veículos.

A amostragem de CC também ocorreu em ambiente externo em uma campanha. Os CC em fase gasosa em maior concentração foram FA, AA e ACT mostrando a influência direta da fonte identificável. A concentração de AA superou a de FA em todas as campanhas contribuindo com até 73% dos CC analisados. A razão AA/FA superior a 1,5 confirmou a contribuição da fonte veicular com misturas oxigenadas. No ambiente externo a concentração dos CC foi maior que no ambiente interno devido ao intenso fluxo de veículos na avenida adjacente ao estacionamento e por formação secundária através de processos

fotoquímicos. Por outro lado, apesar do número inferior de veículos que circulam no local interno, a concentração máxima dos CC para o ambiente interno foi de $154 \mu\text{g m}^{-3}$.

HPA considerados leves como ACE, ACF, FLU, FEN, ANT, FLT e PIR foram quantificados na fase gasosa. O ACE ocorreu em maior concentração, com até 54 % de contribuição em massa, seguido do ACF, FLU e FEN. Concentrações totais dos HPA medidas em um sábado chegaram a 909 ng m^{-3} . Correlações entre os pares dos HPA determinados ao longo das campanhas de amostragem apresentaram correlações lineares significativas indicando os mesmos processos de origem já que a decomposição por via fotoquímica não deve ocorrer no ambiente amostral, como também a varredura através de deposições úmidas. As razões $\text{ANT}/(\text{FEN}+\text{ANT})$, FLT/PIR e $\text{FLT}/(\text{FLT}+\text{PIR})$ apresentaram valores que com cautela podem ser comparados com resultados publicados para indicação de emissões por combustão. FLT/PIR (4,1 a 15,9), $\text{ANT}/(\text{FEN}+\text{ANT})$ (0,46 a 0,71) e $\text{FLT}/(\text{FLT}+\text{PIR})$ com valor de 0,94 podem ser indicados como assinatura da frota veicular com misturas oxigenadas.

Desta forma, espera-se que os resultados aqui apresentados venham a contribuir para a caracterização das emissões provenientes da frota veicular leve em uso no Brasil. A utilização do estacionamento como um laboratório potencial para a avaliação das emissões veiculares permitiu a obtenção da assinatura de poluentes não regulamentados em ambiente impactado por fontes móveis identificáveis.

REFERENCIAS

- ABRANTES, R.; ASSUNÇÃO, J. V.; HIRAI, E. Y. Emission of aldehydes from light duty diesel vehicles. **Revista Saúde Pública**, São Paulo, v. 39, p. 1-6, 2005.
- ABRANTES, R.; ASSUNÇÃO, J. V.; PESQUERO, C. R.; BRUNS, R. E.; NÓBREGA, R. P. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from gasohol and ethanol vehicles. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 43, p. 648-654, 2009.
- ALLEN, A. G.; NEMITZ, E.; SHI, J. P.; HARRISON, R. M.; GRRENWOOD, J. C. Size distribution of trace metals in atmospheric aerosols in the united kingdom. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 35, p. 4581-4591, 2001.
- AMATO, F.; VIANA, M.; RICHARD, A.; FURGER, M.; PRÉVÔT, A. S. H.; NAVA, S.; LUCARELLI, F.; BUKOVIECKI, N.; ALASTUEY, A.; RECHE, C.; MORENO, T.; PANDOLFI, M.; PEY, J.; QUEROL, X. Size and time-resolved roadside enrichment of atmospheric particulate pollutants. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Mainz, v. 11, p. 2917-2931, 2011.
- ANDERSON, L. G.; Ethanol fuel use in Brazil: air quality impacts. **Energy & Environmental Science**, London, v. 2, p. 1015-1037, 2009.
- ANDRADE, M. F.; MIRANDA, R. M.; FORNARO, A.; KERR, A.; OYAMA, B.; DE ANDRE, P. A.; SALDIVA, P. Vehicle emissions and PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities. **Air Quality, Atmosphere and Health**, Netherlands, v. 5, n. 1, p. 79–88, 2012.
- ANDRADE, M. V. A. S.; PINHEIRO, H. L. C.; PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B. Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, p. 1117-1131, 2002.
- ARAUJO-JUNIOR, C. F.; DIAS-JUNIOR, M. S.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALCÂNTARA, E. N. Capacidade de suporte de carga e umidade crítica de um latossolo induzida por diferentes manejos. **Revista Brasileira Ciências do Solo**, Viçosa, v. 35, p. 115-131, 2011.
- ARYAL, R.; KIM, A.; LEE, B. K.; KAMRUZZAMAN, M.; BEECHAM, S. Characteristics of atmospheric particulate matter and metals in industrial sites in Korea. **Environment and Pollution**, Toronto, v. 2, p. 10-21, 2013.
- BARONCELLI, F.; OLIVEIRA, L. S. ; PATACA, L. C. M. ; AFONSO, R. J. C. F.; Avaliação da potencialidade carconogênica das partículas inaláveis presentes na atmosfera da região central de Belo Horizonte. In: Seminário de automação e instrumentação aplicadas ao meio ambiente, 1999, Belo Horizonte. Automação e instrumentação aplicadas ao meio ambiente. **Belo Horizonte: ISA**, p. 48-57, 1999
- BRASIL. **Contribuição do Brasil para evitar a mudança do clima**. 2008. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/geesp/docs/livros_revistas/contribuicao_brasil_evitar_mudanca_clima.pdf>. Acesso em: 1 ago. 2012.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Avaliação do comportamento dos usuários de veículos Flex Fuel no consumo de combustíveis no Brasil**. Brasília: Empresa de Pesquisa Energética, 2013. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/Petroleo/Documents/DPG_Docs/EPE-DPG-SDB-001-2013-r0.pdf>. Acesso em: 18 mar. 2014.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Conama nº 3 de 1990**. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_1990_003.pdf>. Acesso em: 12 fev. 2013.

BRITO, J.; RIZZO, L. V.; HERCKES, P.; VASCONCELLOS, P. C.; CAUMO, S. E. S.; FORNARO, A.; YNOUE, R. Y.; ARTAXO, P.; ANDRADE, M. F. Physical-chemical characterisation of the particulate matter inside two road tunnels in the São Paulo metropolitan area. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Mainz, v. 13, p. 12199-12213, 2013.

BÜNGER, J.; KRAHL, J.; MUNACK, A.; RUSCHEL, Y.; SCHRODER, O.; EMMERT, B.; WESTPHAL, G.; MULLER, M.; HALLIER, E.; BRUNING, T. Strong mutagenic effects of diesel engine emissions using vegetable oil as fuel. **Archives of Toxicology**, New York, v. 81, p. 599-603, 2007.

BUKOWIECKI, N.; LIENEMANN, P.; HILL, M.; FURGER, M.; RICHARD, A., AMATO, F.; PRÉVÔT, A. S. H.; BALTENSPERGER, U.; BUCHMANN, B.; GEHRIG, R. PM10 emission factors for non-exhaust particles generated by road traffic in an urban street canyon and along a freeway in Switzerland. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 44, p. 2330-2340, 2010.

BURTSCHER, H.; Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. **Aerosol Science**, New York, v. 36, p. 896-932, 2005.

CARVALHO, L. C.; FREITAS, R. C. O. B.; CARVALHO, M. M.; FAVORETO, A. L.; GODOY, A. F. Cana-de-açúcar e álcool combustível: histórico, sustentabilidade e segurança energética. **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, v. 9, p. 530-542, 2013.

Catálogo SKC, 2011-2012

CHEN, L.; LIU, M.; XU, Z.; FAN, R.; TAO, J.; CHEN, D.; ZHANG, D.; XIE, D.; SUN, J. Variation trends and influencing factors of total gaseous mercury in the Pearl River DeltaA highly industrialised region in south China influenced by seasonal monsoons. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 77, p. 757-766, 2013.

CHUNG, P. R.; TZENG, C. T.; KE, M. T.; LEE, C. Y. Formaldehyde gas sensors: a review. **Sensors**, Lausanne, v. 13, p. 4468-4484, 2013.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Ficha de informação toxológica – Zinco**. 2012. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/Zinco.pdf>>. Acesso em: 1 ago. 2012.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. **Relatório material particulado inalável fino (MP2,5) e Grosso (MP2,5 – 10), na atmosfera da região metropolitana de São Paulo (2000 – 2006)**. São Paulo: Cetesb, 2008.

CORDEIRO, R.; LIMA-FILHO, E. C. A inadequação dos valores dos limites de tolerância biológica para a prevenção da intoxicação profissional pelo chumbo no Brasil. **Caderno Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 11, p. 177-186, 1995.

CRISTALE, J.; SILVA, F. S.; MARCHI, M. R. R. Development and application of GC-MS/MS method for simultaneous analysis of 17 HPAs in airborne particulate matter. **Eclética Química**, Araraquara, v. 33, p. 69-78, 2008.

DALLMANN, T. R.; MARTINI, S. J.; KIRCHSTETTER, T. W.; HERNDON, S. C.; ONASCH, T. B.; WOOD, E. C.; HARLEY, R. A. On-road measurement of gas and particle phase pollutant emission factors for individual heavy-duty diesel trucks. **Environmental Science & Technology**, Iowa, v. 46, p. 8511-8518, 2012.

DUAN, J.; TAN, J.; Atmospheric heavy metals and arsenic in China: situation, sources and control policies. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 74, p. 93-101, 2013.

DUTCHER, D. D.; STOLZENBURG, M. R.; THOMPSON, S. L.; MEDRANO, J. M.; GROSS, D. S.; KITTELSON, D. B.; MCMURRY, P. H. Emissions from ethanol-gasoline blends: a single particle perspective. **Atmosphere**, Downsview, v. 2, p. 182-200, 2011.

DUVALL, R. M.; NORRIS, G. A.; BURKE, J. M.; OLSON, D. A.; VEDANTHAM, R. WILLIAMS, R. Determining spatial variability in PM2.5 source impacts across Detroit, MI. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 47, p. 491-498, 2012.

FAJERSZTAJN, L.; VERAS, M.; BARROZO, L. V.; SALDIVA, P. Air pollution: a potentially modifiable risk factor for lung cancer. **Nature Reviews Cancer**, Potomac, v. 13, p. 674-678, 2013.

FANG, G. C.; HUANG, C. S. Atmospheric particulate and metallic elements (Zn, Ni, Cu, Cd and Pb) size distribution at three characteristic sampling sites. **Environmental Forensics**, Philadelphia, v. 12, p. 191-199, 2011.

FAUSER P, TJELL JC, MOSBAEK H, PILEGAARD K. Quantification of tire-tread particles using extractable organic zinc as tracer. **Rubber Chemistry and Technology** v. 72, 969–977, 1999.

FENG, Y.; MU, C.; ZHAI, J.; LI, J.; ZOU, T. Characteristics and personal exposures of carbonyl compounds in the subway stations and in-subway trains of Shanghai, China. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 183, p. 574-582, 2010.

FERREIRA, F. A. **Estudo da modificação da resina não iônica Amberlite XAD-7 com monoetanolamina (MEA) para retenção de espécies de S(IV)**. 2007. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo. 2007.

FERREIRA, T. M.; FORTI, M. C.; ALVALA, P. C. **Protocolo para coleta de material particulado atmosférico**. São José dos Campos: INPE, 2012.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS JUNIOR, J. N. **Chemistry of the upper and lower atmosphere**. San Diego: Academic Press, 2000.

FOUAD, M. A.; MASRY, A. CFD investigation of indoor air quality (IAQ) for office spaces. In: INTERNATIONAL CONFERENCE OF FLUID DYNAMICS, 11., 2013, Alexandria. **Proceedings...** Alexandria, 2013. Disponível em: <<http://www.icfd11.org/ICFD11/ICFD11-EG-4117.pdf>>. Acesso em: 14 maio 2014.

FREITAS, A. M.; SOLCI, M. C.; Caracterização do MP10 e MP2,5 e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. **Química Nova**, Sao Paulo, v. 32, n. 7, 1750-1754, 2009.

GAFFNEY, J. S.; MARLEY, N. A. The impacts of combustion on air quality and climate – From coal to biofuels and beyond. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 43, p. 23-36, 2009.

GEORGE, M. P.; KAUR, J. B.; ASHISH, S.; MISHRA, S. Delhi smog 2012: cause and concerns. **Pollution Effects & Control**, India, v. 1, p. 1-6, 2013.

GOMISCEK, B.; HAUCK, H.; STOPPERA, S.; PREINING, O. Spatial and temporal variations of PM1, PM2.5, PM10 and particle number concentration during the AUPHEP—project. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 38, p. 3917-3934, 2004.

GONZÁLEZ, Y.; RODRÍGUEZ, S.; GARCÍA, J. C. G.; TRUJILLO, J. L.; GARCÍA, R. Ultrafine particles pollution in urban coastal air due to ship emissions. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 45, p. 4907-4914, 2011.

GUARIEIRO, L. L. N.; GUARIEIRO, A. L. N. Vehicle emissions: what will change with use of biofuel? In: FANG, Z. (Ed.). **Biofuels: economy, environment and sustainability**. Croatia: Iva Simcic, 2013. p. 357-386. Disponível em: <<http://library.umac.mo/ebooks/b28046146.pdf>>. Acesso em: 14 maio 2014.

GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M. C.; Poluentes atmosféricos provenientes da queima de combustíveis fósseis e biocombustíveis: uma breve revisão. **Revista Virtual Química**, Niterói, v. 3, p. 434-445, 2011.

HARLIN, K.; SURRATT, K. **Analysis of PCBs, pesticides, and PAHs in air and precipitation samples: sample preparation procedures**, 1995. Disponível em: <<http://www.epa.gov/grtlakes/lmmb/methods/samprep2.pdf>>. Acesso em: 14 maio 2014.

HARRISON, R. M.; DALL'OSTO, M.; BEDDOWS, D. C. S.; THORPE, A. J.; BLOSS, W. J.; ALLAN, J. D.; COE, H.; DORSEY, J. R.; GALLAGHER, M.; MARTIN, C.; WHITEHEAD, J.; WILLIAMS, P. I.; JONES, R. L.; LANGRIDGE, J. M.; BENTON, A. K.; BALL, S. M.; LANGFORD, B.; HEWITT, C. N.; DAVISON, B.; MARTIN, D.; PETERSSON, K.; HENSHAW, S. J.; WHITE, I. R.; SHALLCROSS, D. E.; BARLOW, J. F.; DUNBAR, T.; DAVIES, F.; NEMITZ, E. G.; PHILLIPS, G. J.; HELFTER, C.; DI MARCO, C. F.; SMITH, S. Atmospheric chemistry and physics in the atmosphere of a developed megacity (London): an overview of the REPARTEE experiment and its conclusions. **Atmospheric Chemistry and Physics**, Mainz, v. 12, p.1-50, 2012.

HINDS, W. C. **Aerosol technology: properties, behavior and measurement of airborne particles**. 2. ed. New York: Wiley Interscience Publication, 1998.

HOBBS, P.V. **Introduction to atmospheric chemistry**. Cambridge: Univesity Press, 2000.

HODAN, W. M.; BARNARD, W. R.; **Evaluating the contribution of PM2.5 precursor gases and re-entrained road emissions to mobile source PM2.5 particulate matter emissions**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttnchie1/conference/ei13/mobile/hodan.pdf>>. Acesso em: 12 jun. 2013.

HU, T.; CAO, J. J.; SHEN, Z.; WANG, G.; LEE, S.;HO, K. Size differentiation of individual atmospheric aerosol during winter in xian, China. **Aerosol and Air Quality Research**, Taiwan, v. 12, p. 951-960, 2012a.

HU, X.; ZHANG, Y.; DING, Z.; WANG, T.; LIAN, H.; SUN, Y.; WU, J. Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM2.5 in Nanjing, China. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 57, p. 146-152, 2012b.

HUANG, S.; TU, J.; LIU, H.; HUA, M.; LIAO, Q.; FENG, J.; WENG, Z.; HUANG, G. Multivariate analysis of trace element concentration in the atmospheric deposition in the Yangtze River delta, East China. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 43, p. 5781-5790, 2009.

INSTITUTO PARANAENSE DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. **Anuário estatístico do estado do Paraná**. 2009. Disponível em: <http://www.ipardes.pr.gov.br/anuario_2009/index.html>. Acesso em: 14 maio 2014

JACOBSON, A. R.; FLETCHER, S. E. M.; GRUBER, N.; SARMIENTO, J. L.; GLOOR, M. A joint atmosphere-ocean inversion for surface fluxes of carbon dioxide: Methods and global-scale fluxes. **Global Biogeochemical Cycles**, Washington, v. 21, p. 1-13, 2007.

JAQUES, P. A., AMBS, J. L., GRANT, W. L.; SIOUTAS, C. Field evaluation of the differential TEOMmonitor for continuous PM2.5 mass concentrations. **Aerosol Science and Technology**, New York, v. 38, p. 49-59, 2004.

JARDIM, C. H. Relações entre temperatura, umidade relativa do ar e pressão atmosférica em área urbana: comparação horária entre dois bairros no município de São Paulo-SP. **Geografias**, Belo Horizonte, v. 7, p.128-142, 2011.

KATSOYIANNIS, A.; SWEETMAN, A. J.; JONES, K. C. PAH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: a critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 45, p. 8897-8906, 2011.

KAUR, S.; SENTHILKUMAR, K.; VERMA, K.; KUMAR, B.; KUMAR, S.; KATNORIA, J. K.; SHARMA, C. S. Preliminary analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in air particles (PM10) in amritsar, India: sources, apportionment, and possible risk implications to humans. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 65, p. 382-395, 2013.

KIM, K. H.; JAHAN, S. A.; KABIR, E.; BROWN, R. J. C. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PHAs) and their human health effects. **Environment Internacional**, Oxford, v. 60, p. 71 – 80, 2013.

KIM, K. H.; LEE, J.; JANG, M. S.; Metals in airborne particulate matter from the first and second industrial complex area of Taejon city, Korea. **Environmental Pollution**, Barking, v. 118, p. 41-51, 2002.

KIM, L. H.; KO, S. O.; JEONG, S.; YOON, J.; Characteristics of washed-off pollutants and dynamic EMCs in parking lots and bridges during a storm. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 376, p. 178-184, 2007.

KUO, Y. K.; CHIEN, P. S.; KUO, W. C.; WEI, C. T.; RAU, J. Y. Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbon emissions on gasoline and diesel dominated routes. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 185, p. 5749-5761, 2013.

KURA, B.; VERMA, S.; AJDARI, E.; IYER, A.; Growing public health concerns from poor urban air quality: strategies for sustainable urban living. **Computational Water, Energy, and Environmental Engineering**, Jordan, v. 2, p. 1-9, 2013.

LARA, L. L.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; CAMARGO, P. B.; VICTORIA, R. L.; FERRAZ, E. S. B. Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 39, p. 4627-4637, 2005.

LEVART, A.; VEBER, M.; Determination of aldehydes and ketones in air samples using cryotrapping sampling. **Chemosphere**, Oxford, v. 44, p. 701-708, 2001

LONDRINA. Prefeitura Municipal. **Perfil de Londrina**. 2013. Disponível em: <http://www.londrina.pr.gov.br/dados/images/stories/Storage/sec_planejamento/perfil/perfil_2013.pdf>; Acesso em: 1 out. 2013.

LOPES, D. J. S. **Determinação de fatores de emissão de gases de exaustão de veículos**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Ambiente) - Universidade de Aveiro, Aveiro, 2013.

LOYOLA, J.; ARBILLA, G.; QUITERIO, S. L.; ESCALEIRA, V.; MINHO, A. S. Trace metals in the urban aerosols of Rio de Janeiro city. **Journal of Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 23, p. 628-638, 2012.

MAGALHÃES, L. C.; NALINI JUNIOR, H. A.; LIMA, A. C.; COUTRIM, M. X. Determinação de metais traço no material particulado em suspensão em Ouro Preto, Minas Gerais. **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 519-523, 2010.

MARQUES, R.; SANTOS, E. S. Inhalable particulate matter network monitoring, law and health hazards, **Hygeia: revista brasileira de geografia médica e da saúde**, Uberlândia, v. 8, n. 14, p. 115-128, 2012.

MARQUEZINI, F. **Caracterização do material particulado atmosférico (MP1,0 e MP2,5) quanto ao conteúdo aniônico inorgânico em ambientes aberto e fechado**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2012.

MARTINS, L. D.; ANDRADE, M. F. Emission scenario assessment of gasohol reformulation proposals and ethanol use in the Metropolitan Area of São Paulo. **The Open Atmospheric Science Journal**, Switzerland, v. 2, p. 131-140, 2008.

MARTINS, L. D.; SILVA JUNIOR, C. R.; SOLCI, M. C.; PINTO, J. P.; SOUZA, D. Z.; VASCONCELLOS, P.; GUARIEIRO, A. L. N.; GUARIEIRO, L. L. N.; SOUSA, E. T.; ANDRADE, J. B. Particle emission from heavy-duty engine fuelled with blended diesel and biodiesel. **Environmental Monitoring and Assessment**, Netherlands, v. 184, n. 5, p. 2663–2676, 2012.

MARTINS, M. A. G. **Variação da composição e toxicidade do material particulado ao longo do dia na cidade de São Paulo**. 2010. Tese (Doutorado) - Faculdade de Medicina de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2010.

MASSEY, D. D.; KULSHRESTHA, A.; TANEJA, A. Particulate matter concentrations and their related metal toxicity in rural residential environment of semi-arid region of India. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 67, p. 278-286, 2013.

MASSEY, D.; KULSHRESTHA, A.; MASI, J.; TANEJA, A. Seasonal trends of PM₁₀, PM_{5,0}, PM_{2,5} & PM_{1,0} in indoor and outdoor environments of residential homes located in North-Central India. **Building and Environment**, Oxford, v. 47, p. 223-231, 2012.

MENEZES, E. W.; CATALUÑA, R. Amostragem do material particulado e fração orgânica volátil das emissões em motor ciclo diesel sem a utilização de túnel de diluição. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, p. 2027-2030, 2008.

MERRITT, P. M.; ULMET, V.; MCCORMICK, R. L.; MITCHELL, W. E.; BAUMGARD, K. J. Regulated and unregulated emissions comparison for three tier II non-road diesel engines operating on ethanol–diesel blends. **SAE International**, Warrendale, 2005.

MIÈGE, C.; DUGAY, J.; HENNION, M. C.; Optimization, validation and comparison of various extraction techniques for the trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 995, p. 87–97, 2003.

MIGLIAVACCA, D. M. **Estudo do processo de remoção de poluentes atmosféricos e utilização de bioindicadores na região metropolitana de Porto Alegre RS**. 2009. Tese (Doutorado em Ecologia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

MONACI, F.; BARGAGLI, R. Barium and other trace metals as indicators of vehicle emissions. **Water, Air, and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 100, p. 89-98, 1997.

MONTERO, L.; VASCONCELLOS, P. C.; SOUZA, S. R.; PIRES, M. A. F.; SANCHEZ-CCOYLLO, O.; ANDRADE, F.; CARVALHO, L. R. F. Measurements of atmospheric carboxylic acids and carbonyl compounds in São Paulo city. **Environmental Science and Technology Library**, Easton, v. 35, p. 3071-3081, 2001.

MULLEN, N. A.; RUSSEL, M. L. L.; LUNDEN, M. M.; SINGER, B. C. Investigation of formaldehyde and acetaldehyde sampling rate and ozone interference for passive deployment of Waters Sep-Pak XPoSure samplers. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 80, p. 184–189, 2013.

MYUNG, C. L.; PARK, S. Exhaust nanoparticle emissions from internal combustion engines: a review. **International Journal of Automotive Technology**, Korea, v. 13, p. 9-22, 2012.

NARVAEZ, R.; HOEPNER, L.; CHILLRUD, S.; YAN, B.; GARFINKEL, R.; WHYATT, R.; CAMANN, D.; PERERA, F.; KINNEY, P.; MILLER, R. Spatial and temporal trends of polycyclic aromatic hydrocarbons and other traffic-related airborne pollutants in New York city. **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 42, p. 7330-7335, 2008.

ONURSAL, B.; GAUTAM S. P. **Vehicular air pollution**: experiences from seven Latin American urban centers. Washington: The World Bank, 1997.

OSTRO, B. D.; HURLEY, S.; LIPSETT, M. J. Air pollution and daily mortality in the Coachella Valley, California: a study of PM10 dominated by coarse particles. **Environmental Research**, New York, v. 81, n. 3, p. 231-238, 1999.

PANT, P.; HARRISON, R. M. Critical review of receptor modelling for particulate matter: a case study of India. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 49, p. 1-12, 2012.

PARANÁ. Departamento de Trânsito do Paraná. **Frota do Paraná dobra em dez anos e chega a 6.159.417 veículos**. Disponível em: <<http://www.aen.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=78760>>. Acesso em: 21 jan. 2014.

PAULINO S. A.; QUITERIO, S. L.; ESCALEIRA, V.; ARBILLA, G.; Evolution of particulate matter and associated metal levels in the urban area of Rio de Janeiro, Brazil. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 84, p. 315-318, 2010.

PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B.; MIGUEL, A. H. Measurements of semivolatile and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in a bus station and an urban tunnel in Salvador, Brazil. **Journal of Environmental Monitoring**, Cambridge, v. 4, p. 558-561, 2002.

PERRINO, C. Atmospheric particulate matter. **Biophysics and Bioengineering Letters**, v. 3, n. 1, p. 35-42, 2010.

PIMENTEL, A. S.; ARBILLA, G. Simulação da química da atmosfera poluída por automóveis movidos a álcool. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, p. 252-260, 1997.

PINTO, J. P. **Formaldeído e acetaldeído na atmosfera urbana e rural da cidade de Londrina-Paraná**. 2002. Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) - Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2002.

PINTO, J. P. **O uso de cartuchos sep-pak para a amostragem de aldeídos atmosféricos e sua determinação por cromatografia líquida de alta eficiência**. 1995. Monografia (Especialização) - Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 1995.

PINTO, J. P.; SOLCI, M. C. Comparison of rural and urban atmospheric aldehydes in Londrina, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 18, p. 928-936, 2007.

PIO, C.; MIRANTE, F.; OLIVEIRA, C.; MATOS, M.; CASEIRO, A.; OLIVEIRA, C.; QUEROL, X.; ALVES, C.; MARTINS, N.; CERQUEIRA, M.; CAMÕES, F.; SILVA, H.; PLANA, F. Size-segregated chemical composition of aerosol emissions in urban road tunnel in Portugal. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 71, p. 15-25, 2013.

PIRES, M.; CARVALHO, L. R. F. Presença de compostos carbonílicos no ar em ambientes internos na cidade de São Paulo. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, p. 487-496, 1999.

POPE III, C. A.; DOCKERY, D. W. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. **Journal of the Air & Waste Management Association**, Pittsburgh, v. 56, n. 6, p. 709-742, 2006.

POSSANZINI, M.; DI PALO, V.; CECINATO, A. Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 36, p. 3195-3201, 2002.

QUITERIO, S. L.; ARBILLA, G.; ESCALEIRA, V.; SILVA, C. R. S.; WASSERMAN, M. A. Characterization of airborne trace metal distribution in baixada Fluminense, Rio de Janeiro, Brazil, by operational speciation. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 77, n. 1, p. 119-125, 2006.

RANCIÈRE, F.; DASSONVILLE, C.; RODA, C.; LAURENT, A. M.; MOULLEC, Y. L.; MOMAS, I. Contribution of ozone to airborne aldehyde formation in Paris homes. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 409, n. 20, p. 4480-4483, 2011.

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; GRIEKEN, R. V. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 42, p. 2895-2921, 2008.

SABORIT, J. M. D.; AQUILINA, N.; BAKER, S.; HARRAD, S.; MEDDINGS, C.; HARRISON, R. M. Determination of atmospheric particulate-phase polycyclic aromatic hydrocarbons from low volume air samples. **Analytical Methods**, Cambridge, v. 2, p. 231-242, 2010.

SACKS, J. D.; STANEK, L. W.; LUBEN, T. J.; JOHNS, D. O.; BUCKLEY, B. J.; BROWN, J. S.; ROSS, M. Particulate matter-induced health effects: who is susceptible? **Environmental Health Perspectives**, Environ, v. 119, p. 446-454, 2011.

SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R.; YNOUE, R. Y.; MARTINS, L. D. ASTOLFO, R.; MIRANDA, R. M.; FREITAS, E. D.; BORGES, A. S.; FORNARO, A.; FREITAS, H.; MOREIRA, A.; ANDRADE, M. F. Vehicular particulate matter emissions in road tunnels in São Paulo, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 149, p. 241-249, 2009.

SANTOS, J. V. S. Estudo de espécies metálicas presentes no material particulado emitido por motor de combustão operando com diesel e biodiesel e na atmosfera na área da baía de todos os santos. 2013. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador. 2013.

SAPKOTA, A.; BUCKLEY, T. J.; The mobile source effect on roadside 1,3-butadiene, benzene, and particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons associated at a tollbooth. **Journal of Air and Waste Management Association**, v. 53, p. 740-748, 2003.

SASSINE, M.; PICQUET-VARRAULT, B.; PERRAUDIN, E.; CHIAPPINI, L.; DOUSSIN, J. F.; GEORGE, C. A new device for formaldehyde and total aldehydes real-time monitoring. **Environmental Science Pollution Research**, Landsberg, v. 21, p. 1258-1269, 2014.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, N. S. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. Michigan: Wiley, 2006.

SILVA JUNIOR, C. R. Emissões atmosféricas decorrentes da combustão do diesel: aldeídos HPAs. 2009. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2009.

SKC, The Global Source for Sampling Instruments and Media, Catalogue, 2011-2012

SMITH, T. W.; AXON, C. J.; DARTON, R. C. The impact on human health of car-related air pollution in the UK, 1995 e 2005. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 77, p. 260-266, 2013.

SOLCI, M. C. Uso de amostradores com superfície quimicamente modificada para coleta por difusão de traços de compostos reativos na atmosfera, São Paulo. 1992. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo. 1992.

SOUZA, S. R. Ácidos carboxílicos na atmosfera de São Paulo: um estudo analítico e ambiental, São Paulo. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo. 1998.

TAKASUGA, T.; UMETSU, N.; MAKINO, T.; TSUBOTA, K.; SAJWAN, K. S.; SENTHILKUMAR, K. Role of temperature and hydrochloric acid on the formation of chlorinated hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons during combustion of paraffin powder, polymers, and newspaper. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 53, p. 8-21, 2007.

TAVARES JUNIOR, M.; PINTO, J. P.; SOUZA, A. L.; SCARMINIO, I. S.; SOLCI, M. C. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel engine in a bus station, Londrina, Brazil. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 38, p. 5039-5044, 2004.

UCHIYAMA, S.; AOYAG, S.; ANDO, M. Evaluation of a diffusive sampler for measurement of carbonyl compounds in air. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 38, p. 6319-6326, 2004.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Method 5506**: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons (PAH) by HPLC. 1998. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5506.pdf>>. Acesso em: 11 mar. 2013.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. Method IO-3.1 Selection, Preparation and Extraction of Filter Material. In: _____. **Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air**. 1999. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/inorganic/mthd-3-1.pdf>>. Acesso em: 11 mar. 2013.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Method TO-5**: method for the determination of aldehydes and ketones in ambient air using High Performance Liquid Chromatography (HPLC). 1984. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-5.pdf>>. Acesso em: 14 maio 2014.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. **Method TO-11A: Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC)[Active Sampling Methodology]**. In: _____. Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air. 2. ed. Cincinnati: Center for Environmental Research Information, 1999.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. Título. 2011. Disponível em: <<http://www.epa.gov/>>. Acesso em: 11 mar. 2013.

UNITED STATES. **Department of Health and Human Services. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)**. Atlanta: Agency For Toxic Substances And Disease Registry, 2009. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/csem/pah/docs/pah.pdf>>. Acesso em: 14 maio 2014.

UNITED STATES. Department of Health and Human Services. Potential for human exposure. In: _____. **Toxicological profile for zinc**. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2005. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp60-c6.pdf>>. Acesso em: 3 nov. 2013.

UNITED STATES. Department of Health and Human Services. **Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons**. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.pdf>>. Acesso em: 14 dez. 2012.

UNITED STATES. Department of Health and Human Services. **Toxicological profile for zinc**. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2005.

VASCONCELLOS, P. C.; ARTAXO, P. E.; CICCIOLO, P.; CECINATO, A.; BRANCALEONI, E.; FRATTONI, M. Determinação dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos presentes no material particulado da atmosfera amazônica. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, p. 384-393, 1998.

VASCONCELLOS, P. C.; CARVALHO, L. R. F.; POOL, C. S. Volatile organic compounds inside urban tunnels of São Paulo city, Brazil. **Journal of Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 16, p. 1210-1216, 2005.

VILLANUEVA, F.; COLMENAR, I.; MABILIA, R.; SCIPIONI, C.; CABANAS, B. Field evaluation of the Analyst_ passive sampler for the determination of formaldehyde and acetaldehyde in indoor and outdoor ambient air. **Analytical Methods**, New York, v. 5, p. 516-524, 2013.

WALTER, A.; GALDOS, M. V.; SCARPARE, F. V.; LEAL, M. R. L. V.; SEABRA, J. E. A.; CUNHA, M. P.; PICOLI, M. C. A.; OLIVEIRA, C. O. F. Brazilian sugarcane ethanol: developments so far and challenges for the future. **WIREs Energy and Environment**, v. 3, p. 70-79, 2014.

WANG, Q.; BI, X. H.; WU, J. H.; ZHANG, Y. F.; FENG, Y. C. Heavy metals in urban ambient PM10 and soil background in eight cities around China. **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrech, v. 185, p. 1473-1482, 2013.

WANG, X.; SATO, T.; XING, B.; TAMAMURA, S.; TAO, S. Source identification, size distribution and indicator screening of airborne traces metals in kanazawa, japan. **Journal of Aerosol Science**, New York, v. 36, p. 197-210, 2005.

WATERS, Waters Chromatography Catalog; Sample Preparation, 1998 – 1999.

WATSON, J. G.; CHOW J. C.; TROPP, R. J.; WANG, X.; KOHL, S. D.; CHEN, L. W. A. Standards and traceability for air quality measurements: flow rates and gaseous pollutants. **Journal of Metrology Society of India**, v. 28, p. 167-179, 2013.

WAYNE, R. P. **Chemistry of atmospheres**. Oxford: Second edition, 1991.

WEHNER, B.; PHILIPPIN, S.; WIEDENSOHLER, A.; SCHEER, V.; VOGT, R. Variability of non-volatile fractions of atmospheric aerosol particles with traffic influence. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 38, p. 6081-6090, 2004.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. Health effects of particulate matter policy implications for countries in eastern Europe, Caucasus and central Asia. 2013. Disponível em: <http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0006/189051/Health-effects-of-particulate-matter-final-Eng.pdf>. Acesso em: 28 mar. 2014.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Tobacco smoke and involuntary smoking. **IARC, Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans**, Lyon, v. 83, 2004. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol83/mono83.pdf>>. Acesso em: 14 dez. 2013.

YAN, F.; WINIKUL, E.; JUNG, S.; BOND, T. C.; STREETS, D. G. Global emission projections of particulate matter (PM): I. Exhaust emissions from on-road vehicles. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 45, p. 4830-4844, 2011.

YANG, H. H.; LIU, T. C.; CHANG, C. F.; LEE, E. Effects of ethanol-blended gasoline on emissions of regulated air pollutants and carbonyls from motorcycles. **Applied Energy**, London, v. 89, p. 281-286, 2012.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Trabalhos realizados durante o dyoutorado

Ia. Trabalhos publicados ligados ao tema

MARTINS, L. D.; SILVA JUNIOR, C. R.; SOLCI, M. C.; PINTO, J. P.; SOUZA, D. Z.; VASCONCELLOS, P.; GUARIEIRO, A. L. N.; GUARIEIRO, L. L. N.; SOUSA, E. T.; ANDRADE, J. B. Particle emission from heavy-duty engine fuelled with blended diesel and biodiesel. **Environmental Monitoring and Assessment**, Netherlands, v. 184, n. 5, p. 2663–2676, 2012.

PINTO, J. P.; MARTINS, L. D.; SILVA JR, C. R.; SABINO, F. C.; AMADOR, I. R.; SOLCI, M. C. Carbonyl concentrations from sites affected by emission from different fuels and vehicles. **Atmospheric Pollution Research**, Izmir, v. 5, 2014

Ib. Trabalho submetido ligado ao tema

PINTO, J. P.; MARTINS, L. D.; SABINO, F. C.; AMADOR, I. R. SOLCI, AMADOR, I. R.; SOLCI, M. C. Caracterização de MP_{2,5} e MP₁₀ em ar ambiente de estacionamento fechado de estabelecimento comercial em Londrina-Paraná. **Orbital The Electronic Journal of Chemistry**, Dourados, v. x, n. x, ano.

Ic. Trabalhos publicados em colaboração

GALVAN, D.O; ORIVES, J. R.; COPPO, R. L.; RODRIGUES, C. H F.; SPACINO, K. R.; PINTO, J. P.; BORSATO, D. Estudo da cinética de oxidação de biodiesel b100 obtido de óleo de soja e gordura de porco: determinação da energia de ativação **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 2, 2014.

VAREA, G. S.; OLIVEIRA, J. A. Y.; SUGAHARA, V. H. ; ITO, E. T.; PINTO, J. P.; TREVISAN, D.; RAMOS, H. J. O; MAGALHAES, D. M.; PEREIRA, L. F. P. Identificação de proteases produzidas pelo fungo entomopatogênico *Beauveria bassiana* (Bals) Vuill. Cepa CG432 previamente ativada em insetos vivos de broca do café (*Hypothenemus hampei*). **Semina Ciências Agrárias**, Londrina, v. 33, p. 3055-3068, 2012.

GALÃO, O. F.; PINTO, J. P.; BORSATO, D.; VISENTAINER, J. V.; CARRAO-PANIZZI, M. C. Artificial neural networks in the classification and identification of soybean cultivars by planting region. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 22, p. 142-147, 2011.

BARROS, I. B.; DANIEL, J. F. S.; PINTO, J. P.; REZENDE, M. I.; FERREIRA, D. T.; BRAZ FILHO, R. Phytochemical and Antifungal Activity of Anthraquinones and Root and Extracts of *Coccoloba moliis* on Phytopathogens. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 54, p. 537-541, 2011.

PINTO, J. P.; FERREIRA, D. T.; MONCADA, A. N.; FARCIO VILLARREAL, M.; HORNA, D. O. Actividad Biologica de *Plumbago scardens* L. sobre cepas

multidrogoresistente de *Mycobacterium tuberculosis* Actividad. **Boletín Latinoamericano y del Caribe de Plantas Medicinales y Aromáticas**, Chile, v. 10, p. 233-245, 2011.

FERREIRA, D. T.; PINTO, J. P.; DELGADO, G.; HORNA, D. O.; ALVARADO, J. C.; ROJAS, C. I. Actividad inhibitoria de plantas in vitro de *Drosera capillaris* sobre *Mycobacterium tuberculosis*. **Revista Peruana de Biología**, Lima, v. 17, p. 353-358, 2010.

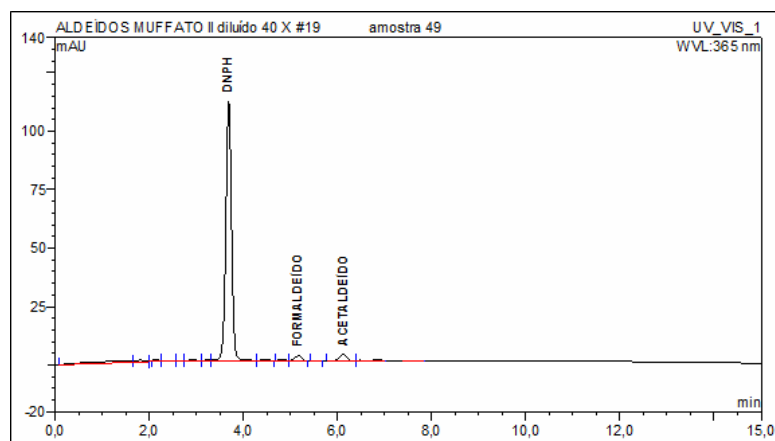
BORSATO, D.; PINTO, J. P.; MOREIRA, I.; BARBOSA, M. M.; NOBREGA, M. Análise físico-química de diesel interior em mistura com biodiesel. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, v. 32, p. 187-192, 2010.

CUSTÓDIO, D. L.; BURGO, R. P.; MORIEL, B.; BARBOSA, A. M.; REZENDE, M. I.; DANIEL, J. F. S.; PINTO, J. P.; BIANCHINI, E.; FARIA, T. J. Antimicrobial activity of essential oils from *pimenta pseudocaryophyllus* and *Tynanthus micranthus*. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Curitiba, v. 53, p. 1363-1369, 2010.

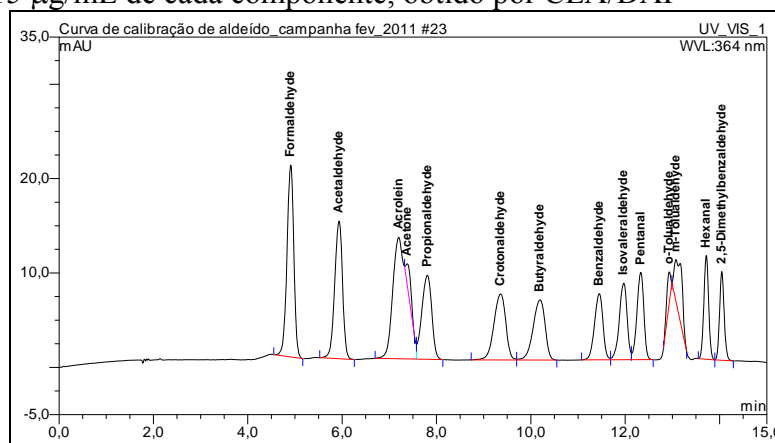
FERREIRA, D. T.; LONNI, A. A. S. G.; DANIEL, J. F. S.; RIBEIRO, G. S.; ARAUJO, N. R.; BARROS, I. B.; FIDELIS, Q. C.; PINTO, J. P. Toxicity, antioxidant activity and phytochemical characterization of *Coccoloba mollis* roots and leaves. **Semina Ciências Exatas e Tecnológicas**, Londrina, v. 31, p. 101-106, 2010.

APÊNDICE B

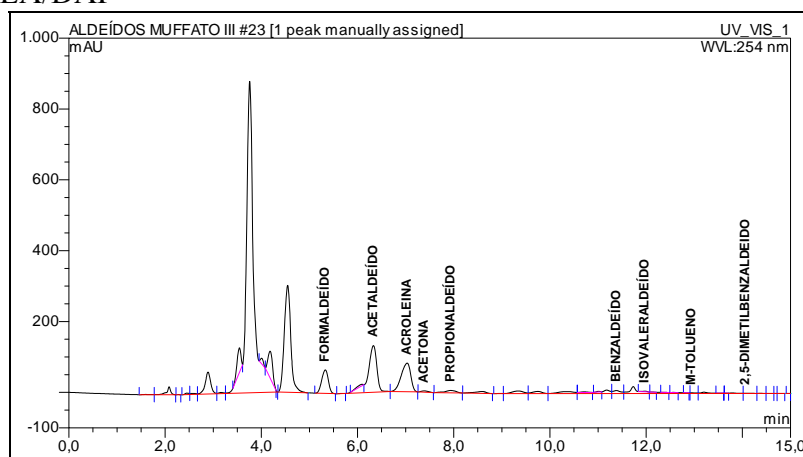
Cromatograma: Cartucho branco de campo para análise de compostos carbonílicos, obtido por CLA/DAF



Cromatograma: Padrão Compostos carbonílicos da concentração 0,15 µg/mL de cada componente, obtido por CLA/DAF

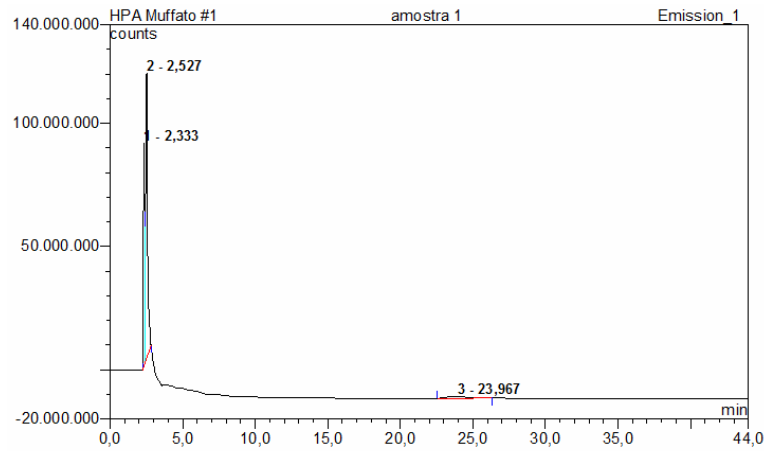


Cromatograma: Amostra 23 de compostos carbonílicos amostrado no dia 15 de junho representando as demais amostras, obtido por CLA/DAF

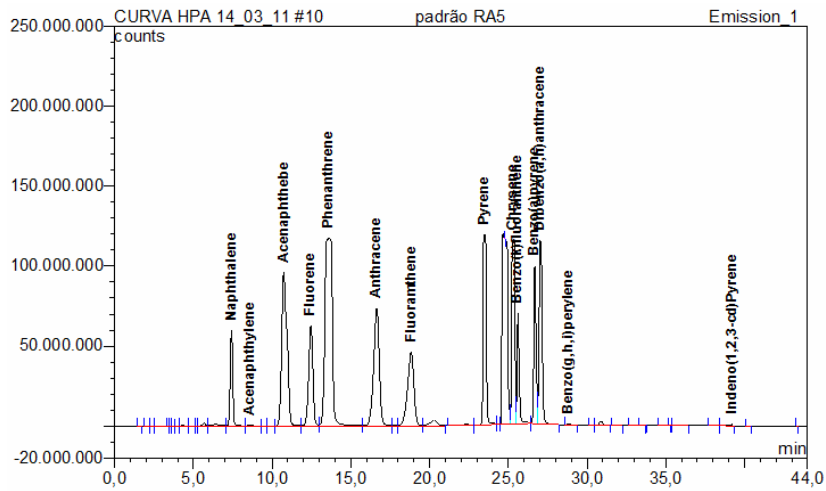


APÊNDICE C

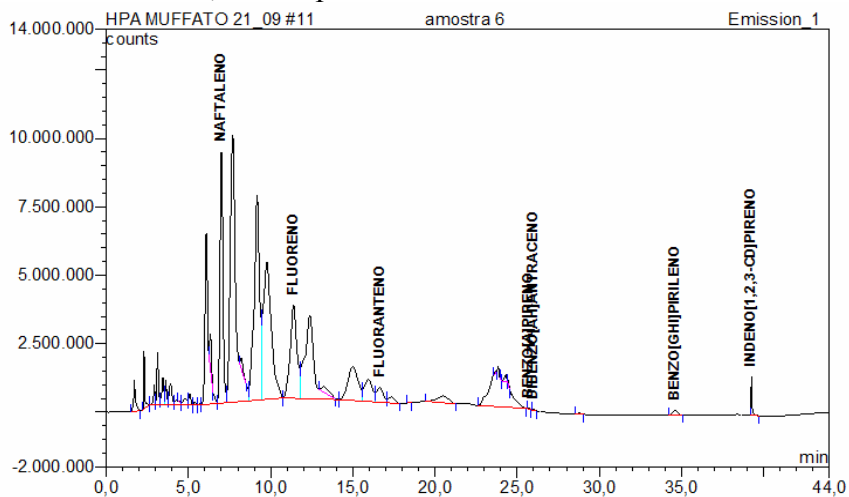
Cromatograma: Cartucho XAD-2 “branco de campo” obtido por CLAE/DF



Cromatograma: Padrão de Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos contendo a mistura dos 16 HPA prioritários da EPA, obtido por CLAE/DF



Cromatograma: Amostra de Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos HPA, obtido por CLAE/DF



ANEXOS

ANEXO A

Certificado de análise do MIX padrão de CC



110 Benner Circle
Bellefonte, PA 16823-8812
Tel: (800)356-1688
Fax: (814)353-1309

Certificate of Analysis

FOR LABORATORY USE ONLY-READ MSDS PRIOR TO USE.

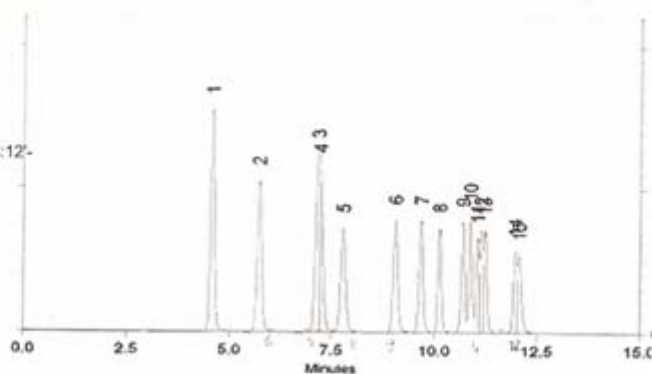
Catalog No.: 31808 Lot No.: A064874

Description: Aldehydes/Ketones DNPH Standard

Expiration Date: December 2011 Storage: Freezer

Elution Order	Compound	CAS #	Percent Purity ²	Concentration ³ (weight/volume)	Percent Uncertainty ⁴
1	Formaldehyde-DNPH	1081-15-8	14.3%	14.979 ug/ml	+/-0.04 %
2	Acetaldehyde-DNPH	1019-57-4	19.6%	14.994 ug/ml	+/-0.04 %
3	Acrolein-DNPH	888-54-0	23.8%	14.994 ug/ml	+/-0.04 %
4	Acetone DNPH	1567-89-1	24.4%	15.006 ug/ml	+/-0.04 %
5	Propionaldehyde-DNPH	725-00-8	24.4%	15.006 ug/ml	+/-0.04 %
6	Crotonaldehyde-DNPH	1527-96-4	28%	15.050 ug/ml	+/-0.04 %
7	Butyraldehyde-DNPH	1527-98-6	28.6%	15.015 ug/ml	+/-0.04 %
8	Benzaldehyde-DNPH	1157-84-2	37%	14.985 ug/ml	+/-0.04 %
9	Isovaleraldehyde-DNPH	2256-01-1	32.3%	15.020 ug/ml	+/-0.04 %
10	Pentanal-DNPH	2057-84-3	32.3%	15.020 ug/ml	+/-0.04 %
11	o-Tolualdehyde-DNPH	1773-44-0	40%	15.000 ug/ml	+/-0.04 %
12	m-Tolualdehyde-DNPH	2880-05-9	40%	15.000 ug/ml	+/-0.04 %
13	p-Tolualdehyde-DNPH	2571-00-8	40%	15.000 ug/ml	+/-0.04 %
14	Hexanal-DNPH	1527-97-5	35.7%	14.994 ug/ml	+/-0.04 %
15	2,5-Dimethylbenzaldehyde-DNPH	152477-96-8	43%	15.050 ug/ml	+/-0.04 %
Solvent:		Acetonitrile	75-05-8	99%	

Column: 150mm x 4.6mm
Ultra C18 5 um (cat.#
Flow Rate: 1 ml/min.
Mobile Phase A: Water
Mobile Phase B: Acetonitrile
Mobile Phase G: 60%B:7-70%B:9-90%B:12-
Det. Type: Wavelength: 365nm



John L. Schmitt
John L. Schmitt - QA Analyst

Date Passed: 12/29/2008 Balance: 1128360905

Manufactured under Restek's ISO 9001-2000
Registered Quality System
Certificate #FMB0397

- 1 Expiration date of the unopened ampule stored at recommended temperature.
2 Purity was determined by one or more of the following techniques: GC/FID, HPLC, GC/ECD, GC/MS. Value rounded to the nearest LOWER whole percentage. In addition to detectors listed above, chemical identity and purity are confirmed using one or more of the following: MS, DSC, solid probe MS, GC/FPD, GC/NPD, GC/TC, FTIR, melting point, refractive index, and Karl Fisher. See data pack or contact Restek for further details.
3 Based upon gravimetric preparation with balance calibration verified using NIST traceable weights (seven mass levels).
4 Percent uncertainty based upon balance AND ASTM Class A volumetric glassware accuracy.

ANEXO B

Certificado de analise dos Hidrocarbonetos Policíclicos aromáticos (HPA)



110 Benner Circle
 Bellefonte, PA 16823-8812
 Tel: (800)356-1688
 Fax: (814)353-1309

FOR LABORATORY USE ONLY-READ MSDS PRIOR TO USE.

Catalog No.: 31455 Lot No.: A054272
 Description: 610 PAH Calibration Mix B
 Expiration Date¹: September 2014 Storage: Room Temperature
 Handling: Warm & Sonicate prior to use

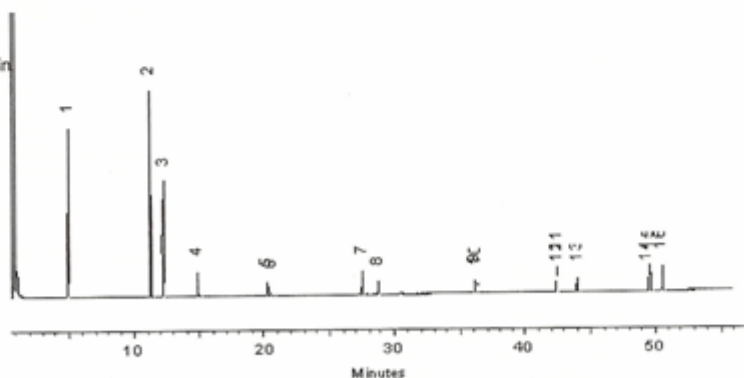
Certificate of Analysis

Elution Order	Compound	CAS #	Percent Purity ²	Concentration ³ (weight/volume)	Percent Uncertainty ⁴
1	Naphthalene	91-20-3	99%	1,000.000 ug/ml	+/-0.05 %
2	Acenaphthylene	208-96-8	99%	2,000.000 ug/ml	+/-0.05 %
3	Acenaphthene	83-32-9	99%	1,000.000 ug/ml	+/-0.05 %
4	Fluorene	86-73-7	99%	200.000 ug/ml	+/-0.05 %
5	Phenanthrene	85-01-8	99%	100.000 ug/ml	+/-0.05 %
6	Anthracene	120-12-7	97%	100.000 ug/ml	+/-0.05 %
7	Fluoranthene	206-44-0	98%	200.000 ug/ml	+/-0.05 %
8	Pyrene	129-00-0	98%	100.000 ug/ml	+/-0.05 %
9	Benz(a)anthracene	56-55-3	99%	100.000 ug/ml	+/-0.05 %
10	Chrysene	218-01-9	99%	100.000 ug/ml	+/-0.05 %
11	Benzo(b)fluoranthene	205-99-2	99%	200.000 ug/ml	+/-0.05 %
12	Benzo(k)fluoranthene	207-08-9	99%	100.000 ug/ml	+/-0.05 %
13	Benzo(a)pyrene	50-32-8	99%	100.000 ug/ml	+/-0.05 %
14	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	193-39-5	99%	100.000 ug/ml	+/-0.05 %
15	Dibenz(a,h)anthracene	53-70-3	99%	200.000 ug/ml	+/-0.05 %
16	Benzo(g,h,i)perylene	191-24-2	99%	200.000 ug/ml	+/-0.05 %

Solvent: Methylene Chloride/Methanol (50:50) 75-09-2/67-56-1 99%

Column: 30m x .25mm x .5um
 Rtx-5 (cat.#10238)
 Carrier Gas: hydrogen @ 40 cm/sec
 Temp. Program: 100°C to 330°C @ 4°C/min

Inj. Temp: 250°C
 Det. Temp: 330°C
 Det. Type: FID



Diane Shaffer
 Diane Shaffer - QA Analyst

Balance 1113372841



Manufactured under Restek's ISO
 9001 Registered Quality System
 Certificate #FM0397

¹ Expiration date of the unopened ampul stored at recommended temperature.

² Purity was determined by one or more of the following techniques: GC/FID, HPLC, GC/ECD, GC/MS. Value rounded to the nearest LOWEST whole percentage. In addition to detectors listed above, chemical identity and purity are confirmed using 1 or more of the following: MS, DSC, solid probe MS, GC/FPD, GC/NPD, GC/TC, FTIR, melting point, refractive index, and Karl Fisher. See data pack or contact Restek for further details.

³ Based upon gravimetric preparation with balance calibration verified using NIST traceable weights (seven mass levels).

⁴ Percent Uncertainty based upon balance AND ASTM Class Avolumetric glassware accuracy.