



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

CARLOS ROBERTO DA SILVA JÚNIOR

**EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DECORRENTES DA
COMBUSTÃO DO DIESEL: ALDEÍDOS E HPAs**

Londrina
2009

CARLOS ROBERTO DA SILVA JÚNIOR

**EMISSÕES ATMOSFÉRICAS DECORRENTES DA
COMBUSTÃO DO DIESEL: ALDEÍDOS E HPAS**

Dissertação apresentada ao Programa de
Mestrado em Química de Recursos Naturais
do Departamento de Química da
Universidade Estadual de Londrina.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Solci

Londrina
2009

**Catálogo na publicação elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da Universidade Estadual de Londrina.**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

S586e Silva Júnior, Carlos Roberto da.
Emissões atmosféricas decorrentes da combustão do diesel :
aldeídos HPAs / Carlos Roberto da Silva Júnior. – Londrina,
2009.
92 f. : il.

Orientador: Maria Cristina Solci.

Dissertação (Mestrado em Química dos Recursos Naturais) –
Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas,
Programa de Pós-Graduação em Química de Recursos Naturais,
2009.

Inclui bibliografia.

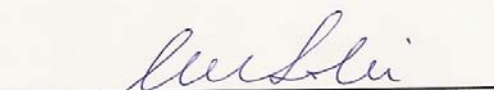
1. Química atmosférica – Teses. 2. Compostos carbonílicos

CARLOS ROBERTO DA SILVA JÚNIOR

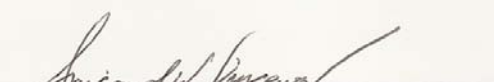
**EMISSIONES ATMOSFÉRICAS DECORRENTES DA
COMBUSTÃO DO DIESEL: ALDEÍDOS E HPAS**

Dissertação apresentada ao Programa de
Mestrado em Química de Recursos Naturais
do Departamento de Química da
Universidade Estadual de Londrina.

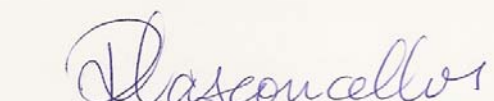
COMISSÃO EXAMINADORA



Profa. Orientadora Dra. Maria Cristina Solci
Universidade Estadual de Londrina



Profa. Dra. Sonia Maria Nobre Gimenez
Universidade Estadual de Londrina



Profa. Dra. Pérola de Castro Vasconcellos
Universidade de São Paulo

Londrina, 23 de abril de 2009

**À Deus pelo Dom da Vida, a meus pais
Carlos e Nilce como também a todos os
meus familiares e amigos.**

AGRADECIMENTO

Agradeço a minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Maria Cristina Solci não só pela constante orientação neste trabalho, mas sobretudo pela sua amizade, paciência, compreensão e acima de tudo, pela confiança em mim depositada para realização deste trabalho.

Ao técnico Ms. Jurandir Pereira Pinto por toda colaboração, ajuda e amizade dada durante todo este período (2007-2009).

Ao professor Dr. Jailson Bittencourt de Andrade pelo suporte e colaboração dada nas coletas realizadas em Londrina e nas análises realizadas em seu laboratório, Laboratório de Pesquisa em Química – LPQ, em Salvador/BA.

As doutorandas Aline Lefol Nani Guarieiro e Lilian Lefol Nani Guarieiro por toda ajuda dada para realização das análises cromatográficas realizadas no LPQ – UFBA/Salvador e toda hospitalidade e amizade dadas no período em que estive em Salvador/BA.

A técnica Eliane Teixeira Sousa do LPQ pela ajuda dada nas análises cromatográficas de HPAs.

Aos colegas Ms. Adriana de Marques Freitas e IC Camila Bernardes do Nascimento pela ajuda no preparo do material utilizado nas coletas de compostos carbonílicos e nas coletas realizadas no terminal em julho de 2008.

Ao CNPq, Capes e Fundação Araucária pelo fomento financeiro.

A todos os meus familiares, em especial aos meus pais Carlos e Nilce por todo apoio e motivação sem os quais não realizaria nada em minha vida.

A todos os amigos e colegas pela força e companherismo durante mais esta jornada de nossas vidas.

Gostaria de agradecer também a todas as pessoas que contribuíram de uma forma ou de outra para conclusão deste trabalho.

Muito obrigado à todos!

“Só existem dois dias no ano em que nada pode ser feito. Um se chama ontem e o outro se chama amanhã, portanto, hoje é o dia certo para amar, acreditar, fazer e, principalmente, viver!”
Dalai Lama

SILVA JÚNIOR, Carlos Roberto da. **Emissões atmosféricas decorretes da emissão do diesel**: aldeídos e HPAs. 2009. 92f. Dissertação (Mestrado em Química de Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

RESUMO

Neste trabalho, determinou-se a concentração i) 21 compostos carbonílicos (CC) no ar atmosférico – formaldeído, acetaldeído, acetona, acroleína, propanal, butanal, butanona, (*E*)-but-2-enal, isobutenal, benzaldeído, isopentanal, pentanal, *o*-tolualdeído, *p*-tolualdeído, *m*-tolualdeído, hexanal, 2,5-dimetilbenzaldeído, heptanal, octanal, etilhexanona e decanal; ii) partículas suspensas em diferentes tamanhos utilizando os impactadores Sioutas, NanoMOUDI, MP10 *low-vol* e o ciclone MP2,5; iii) 16 HPAs – naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fluoranteno, fenantreno, antraceno, fluoreno, pireno (PYR), benzo[*a*]antraceno (BAA), criseno (CRY), benzo[*b*]fluoranteno (BBF), benzo[*k*]fluoranteno (BKF), benzo[*a*]pireno (BAP), dibenzo[*a,h*]antraceno (DBA), benzo[*g,h,i*]perileno (BGP) e indeno[1,2,3-*cd*]pireno (IND) – associados as partículas suspensas coletados pelo impactador Sioutas; todos decorrentes da combustão do diesel/biodiesel (B3) no Terminal Central de Ônibus Urbano de Londrina no período de 03 a 24 de julho de 2008. Foram coletados 14 amostras diárias (24 horas de coleta) de CC utilizando cartuchos Sep- Pak C18 impregnados com 2,4-difenilhidrazina. Posteriormente os CC foram extraídos utilizando acetonitrila, sendo suas concentrações determinadas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). A concentração média obtida para os CC totais foi 12,76±2,19 ppbv. As maiores concentrações encontradas foram para acetaldeído (concentração média 6,90 ppbv), formaldeído (2,53 ppbv) e acetona (1,14 ppbv). Nas análises gravimétricas, coletaram-se 12 amostras diárias utilizando o impactador Sioutas, composto por 4 estágios de impactação e um pós-filtro. A variação na concentração de MP foi de 2,1 a 34,1 $\mu\text{g m}^{-3}$; a concentração total média obtida foi 49,6 $\mu\text{g m}^{-3}$. O material particulado assim obtido foi extraído com acetonitrila e verificou-se a emissão e distribuição por tamanho de HPAs no MP. Dos 16 HPAs investigados, acenaftileno não foi detectado pela técnica utilizada. Os compostos PYR, BAA, CRY, BBF, BKF, BAP, DBA, BGP e IND foram encontrados associados as diferentes frações MP com as respectivas concentrações médias 0,024±0,066, 0,039±0,062, 0,049±0,063, 0,043±0,057, 0,012±0,019, 0,022±0,036, 0,071±0,148, 0,014±0,030 e 0,057±0,104 ng m⁻³. Quanto a distribuição por tamanho, os compostos BBF, BKF, BAP, IND e BGP foram encontrados predominantemente nas partículas finas e os compostos BAA, CRY e DBA semelhantemente nas partículas finas e grossas. Coletaram-se também 3 amostras de MP utilizando o impactador Sioutas com 168 horas de coleta, as concentrações obtidas nestas condições foram equivalentes as encontradas em 24 horas. Coletaram-se três amostras utilizando o impactador NanoMOUDI, a concentração total média obtida foi de 44,0 $\mu\text{g m}^{-3}$. Foram obtidos 19 amostras de MP2,5 e MP10 com concentrações médias de 16,4±7,6 $\mu\text{g m}^{-3}$ e 58,9±20,6 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Obteve-se assim, o perfil de emissão dos compostos investigados provenientes da queima do B3 em ambiente com pouca circulação de ar.

Palavras-chave: Biodiesel. HPAs. Compostos carbonílicos. Material particulado. Distribuição por tamanho.

SILVA JÚNIOR, Carlos Roberto da. **Current atmospheric emissions of the combustion of the diesel: Aldehydes and PAHs.** 2009. 92f. Dissertação (Mestrado em Química de Recursos Naturais) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

ABSTRACT

In this work, we determined the concentrations of i) 21 carbonyl compounds (cc) in the atmospheric air – formaldehyde, acetaldehyde, acetone, acrolein, propanal, butanal, butanone, crotonaldehyde, isobutanal, benzaldehyde, isopentanal, pentanal, *o*-tolualdehyde, *m*-tolualdehyde, *p*-tolualdehyde, hexanal, 2,5-dimethylbenzaldehyde, heptanal, octanal, ethylhexanone and decanal; ii) suspended particles in different sizes using the impactors Sioutas, NanoMOUDI, PM10 low-vol and the PM2,5 cyclones; 16 PAHs – naphthalene, acenaphthene, acenaphthylene, fluoranthene, phenanthrene, anthracene, fluorene, pyrene (PYR), benzo[a]anthracene (BAA), chrysene (CRY), benzo[b]fluoranthene (BBF), benzo[k]fluoranthene (BKF), benzo[a]pyrene (BAP), dibenz[ah]anthracene (DBA), benzo[ghi]perylene and indene[1,2,3-cd]pyrene (IND) - associated the suspended particles collected by the impactor Sioutas; all current of the combustion of the diesel/biodiesel in the central terminal of urban bus of Londrina in the period from July 3 to 24, 2008. 14 daily (24 hour of collection) samples of cc were collected using cartridges Sep-pak C18 impregnated with 2,4-DNPH. Later the cc were extracted using acetonitrile, being their certain concentrations for High performance liquid chromatography (HPLC). The medium concentration obtained for the total cc was $12,76 \pm 2,19$ ppbv. The largest found concentrations went to acetaldehyde (medium concentration 6,90 ppbv), formaldehyde (2,53 ppbv) and acetone (1,14 ppbv). In the analyses gravimetrys, 12 daily samples were collected using the impactor Sioutas, composed by 4 impactors fragmentation and a powders filter. The variation in the concentration of PM was from 2,1 to 34,1 $\mu\text{g m}^{-3}$, the total medium obtained concentration was 49,6 $\mu\text{g m}^{-3}$. The material particulate obtained like this was extracted with acetonitrile and it was verified the emission and distribution by size of PAHs in PM. Of 16 investigated PAHs, acenaphthylene was not detected for the used technique. The compositions PYR, BAA, CRY, BBF, BKF, BAP, DBA, BGP and IND were found associates the different fractions PM with the respective medium concentrations $0,024 \pm 0,066$, $0,039 \pm 0,062$, $0,049 \pm 0,063$, $0,043 \pm 0,057$, $0,012 \pm 0,019$, $0,022 \pm 0,036$, $0,071 \pm 0,148$, $0,014 \pm 0,030$ and $0,057 \pm 0,104$ ng m^{-3} . As the distribution for size, the compositions BBF, BKF, BAP, IND and BGP were found predominantly likely in the fine particles and the compositions BAA, CRY and DBA in the fine and thick particles. They were also collected 3 samples of PM using the impactor Sioutas with 168 hours of collection, the concentrations obtained in these conditions were equivalent found them in 24 hours. Three samples were collected using the impactor NanoMOUDI, the total medium obtained concentration was of 44,0 $\mu\text{g m}^{-3}$. They were obtained 19 samples of PM2,5 and PM10 with medium concentrations of $16,4 \pm 7,6$ $\mu\text{g m}^{-3}$ and $58,9 \pm 20,6$ $\mu\text{g m}^{-3}$, respectively. It was obtained like this, the profile of emission of the compositions investigated coming of the it burns of B3 in atmosphere with little circulation of air.

Key words: Biodiesel. PAHs. Carbonyl Compounds. Particulate matter. Distribution for size.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura química e fórmula molecular dos 21 compostos carbonílicos Investigados.....	21
Figura 2 – Reação que ocorre entre a 2,4-DNPH e os CC no ar atmosférico (PINTO, 2002)	22
Figura 3 – Estrutura química e fórmula molecular dos 16 HPAs investigados.....	27
Figura 4 – Piso inferior do Terminal Urbano de Londrina	32
Figura 5 – Sistema de amostragem de compostos carbonílicos.....	34
Figura 6 – Impactador em cascata Sioutas. a. – Cortes retangulares precisos e visão interna do amostrador; b. – Visão geral e; c. – Equipamentos montados no local da amostragem	38
Figura 7 – Impactador em cascata Nano Moudi	39
Figura 8 – Impactador MP ₁₀ <i>low-vol</i>	40
Figura 9 – Ciclone MP _{2,5} – (URG corp.)	41
Figura 10 – Equipamentos utilizados na campanha de amostragem realizada no terminal entre os dias 3 e 24 de julho de 2008.....	41
Figura 11 – Extração dos HPAs dos filtros amostrados pelo Sioutas. a. – Filtro amostrado. b. e c. – Recorte da área de impactação do filtro. d. – Material utilizado (tesoura, pinça e frascos).....	42
Figura 12 – Concentrações diárias de FA e AA obtidas nos ciclos de amostragem em julho de 2008.....	46
Figura 13 – Concentração média dos CC no ar atmosférico amostrados em julho de 2008	49
Figura 14 – Concentração diária dos 21 CC no ar do terminal no período de 03 a 17 de julho de 2008	50
Figura 15 – <i>Soma das concentrações diárias dos 21 CC investigados no ar do terminal em julho de 2008.....</i>	<i>54</i>
Figura 16 – Razão de acetaldeído/formaldeído no ar do terminal impactado por emissões de diesel/biodiesel (B3)	55
Figura 17 – Filtros amostrados pelo impactador Sioutas em 168 horas de coleta	56

Figura 18 – Perfil diário das emissões de MP pelos diferentes estágios do Sioutas. a. – Nos ciclos de amostragem; b. – Nos estágios do impactador	57
Figura 19 – Concentração média obtida nos diferentes estágios do Sioutas	58
Figura 20 – Soma das concentração diárias de MP obtido pelo Sioutas	59
Figura 21 – Emissão de MP obtida pelo Sioutas em 168 horas de amostragem	59
Figura 22 – Perfis de concentração obtidos pelo NanoMOUDI.....	61
Figura 23 – Perfis de concentração de MP ₁₀ e MP _{2,5}	62
Figura 24 – Concentrações médias dos nove HPAs associados ao MP encontrados nos diferentes estágio e pós-filtro do Sioutas.....	65
Figura 25 – HPAs associados ao MP no estágio A do Sioutas (2,5 a 10 μ m).....	66
Figura 26 – HPAs associados ao MP no estágio B do Sioutas (1,0 a 2,5 μ m).....	67
Figura 27 – HPAs associados ao MP no estágio C do Sioutas (0,5 a 1,0 μ m).....	68
Figura 28 – HPAs associados ao MP no estágio D do Sioutas (0,25 a 0,5 μ m).....	69
Figura 29 – HPAs associados ao MP no pós-filtro do Sioutas (<0,25 μ m).....	70
Figura 30 – Distribuição por tamanho dos HPAs no MP	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições cromatográficas utilizadas nas determinações dos extratos de CC obtidos no Terminal Urbano de Londrina em julho de 2008	35
Tabela 2 – Concentrações das soluções-padrão utilizadas para obtenção das curvas de calibração de CC	36
Tabela 3 – Programção do detector de fluorescência na análise de HPAs	43
Tabela 4 – Resultados obtidos nas análises cromatográficas dos padrões dos CC	44
Tabela 5 – Intervalo de concentração (ppbv), valor médio (ppbv) e desvio-padrão (ppbv) dos CC no terminal	45
Tabela 6 – Resultados obtidos nas análises cromatográficas dos padrões dos CC	47
Tabela 7 – Intervalos de concentração (ppbv), valores médios (ppbv) e desviopadrão (ppbv) dos CC no terminal.....	48
Tabela 8 – Curvas de calibração, tempo de retenção, LD e LQ e porcentagem de recuperação dos HPAs obtidos pelo método cromatográfico	63
Tabela 9 – Concentração máxima encontrada, média e desvio-padrão dos HPAs obtidos nos extratos de MP	64
Tabela 10 – Massa molecular e log da pressão de vapor dos oito HPAs encontrados nos diferentes estágios do Sioutas (MIGUEL <i>et al.</i> , 2004).....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,4-DNPH	2,4-dinitrofenilhidrazina
AA	Acetaldeído
ACE	Acenafteno
ACF	Acenaftileno
ANT	Antraceno
B0	100% diesel – 0% biodiesel
B2	98% diesel – 2% biodiesel
B3	97% diesel – 3% biodiesel
B5	95% diesel – 5% biodiesel
B10	90% diesel – 10% biodiesel
B20	20% diesel – 80% biodiesel
B50	50% diesel – 50% biodiesel
B75	25% diesel – 75% biodiesel
B100	0% diesel – 100% biodiesel
BA	Bahia
BAA	Benzo[<i>a</i>]antraceno
BAP	Benzo[<i>a</i>]pireno
BBF	Benzo[<i>b</i>]fluoranteno
BKF	Benzo[<i>k</i>]fluoranteno
BGP	Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno
CG-EM	Cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CMTU	Companhia Municipal de Trânsito e Urbanização
CRY	Criseno
DAD	Detector com arranjo de foto-diodo
DBA	Dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno
Dom	Domingo
EPA	Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental – US)
FA	Formaldeído
FLU	Fluoreno

FLU	Fluorescência
FLT	Fluoranteno
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC	High performance liquid chromatography
IND	Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pireno,
LACA	Laboratório de Análises dos Componentes do Ar
LD	Limite de detecção
LPQ	Laboratório de Pesquisa em Química
LQ	Limite de quantificação
MP	Material particulado
NAF	Naftaleno
NIOSH	The National Institute for Occupational Safety and Health
ND	Não detectado
OMS	Organização Mundial de Saúde (WHO – World Health Organization)
PHE	Fenantreno
PTS	Partículas totais em suspensão
PYR	Pireno
qua	Quarta-feira
qui	Quinta-feira
sab	Sábado
seg	Segunda-feira
sex	Sexta-feira
ter	Terça-feira
UEL	Universidade Estadual de Londrina
UFBA	Universidade Federal da Bahia
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UV	Ultravioleta
USP	Universidade de São Paulo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	16
2.2 ESTUDOS SOBRE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS NO BRASIL – COMPOSTOS CARBONÍLICOS E HPAS	17
2.3 ÓLEO DIESEL	18
2.4 BIODIESEL.....	19
2.5 COMPOSTOS CARBONÍLICOS	20
2.5.1 Método Analítico para Determinação de Compostos Carbonílicos na Atmosfera	21
2.6 MATERIAL PARTICULADO.....	23
2.6.1 Propriedades Físicas do Material Particulado	24
2.7 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	26
2.7.1 Propriedades Físicas dos HPAs.....	28
2.7.2 Metodologias de Amostragem, Extração e Análise dos HPAs	28
3 OBJETIVOS	30
4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	31
4.1 DESCRIÇÃO DO LOCAL DE AMOSTRAGEM.....	31
4.2 COMPOSTOS CARBONÍLICOS	32
4.2.1 Preparo dos Cartuchos Amostradores.....	33
4.2.2 Preparo das Armadilhas de Ozônio.....	33
4.2.3 Montagem dos Conjuntos Amostradores.....	34
4.2.4 Extração e Análise dos Compostos Carbonílicos	34
4.3 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA.....	36
4.3.1 Impactador em Cascata Sioutas.....	37
4.3.2 Impactador em Cascata NanoMOUDI	38
4.3.3 Impactador MP10 <i>low-vol</i>	39
4.3.4 Ciclone MP2,5	40

4.4	HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	42
4.4.1	Extração e Análise dos HPAs	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
5.1	COMPOSTOS CARBONÍLICOS	44
5.1.1	Intercalibração LPQ/UFBA <i>versus</i> LACA/UEL.....	44
5.1.2	Perfil dos Compostos Carbonílicos Provenientes da Emissão de combustíveis no Terminal.....	46
5.1.3	Resultados das Emissões de Formaldeído e Acetaldeído no Terminal em 2002 e 2008 (Diesel <i>versus</i> Diesel/Biodiesel B3)	55
5.2	ANÁLISE GRAVIMÉTRICA E DE HPAS	56
5.2.1	Perfil de Material Particulado Proveniente da Emissão de Combustíveis no Terminal	56
5.2.2	Perfil dos HPAs Provenientes da Emissão de Combustíveis no Terminal e sua Distribuição por Tamanho	62
5.2.3	Resultados das Emissões de HPAS no Terminal (Diesel <i>versus</i> Diesel/Biodiesel).....	73
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	75
	REFERENCIAS.....	78
	APÊNDICES	82
	APÊNDICE A - Preparo da solução padrão de CC pelo LPQ/UFBA.	83
	APÊNDICE B - Reagentes, soluções, materiais e equipamentos.....	85
	ANEXOS	88
	ANEXO A - Certificado de Análise da Mistura Padrão dos 15 compostos carbonílicos.	89
	ANEXO B - Cromatogramas dos Padrões de CC.....	90
	ANEXO C - Certificado de Análise da Mistura Padrão dos 16 HPAs	92

1 INTRODUÇÃO

No século XX, houve um crescimento significativo dos meios de produção, que apresentaram, entre outras características, um acentuado comprometimento com o desequilíbrio do planeta. O uso cada vez maior de fontes móveis de poluição resultou no aumento da demanda de combustíveis fósseis. A crescente industrialização dos países desenvolvidos e em desenvolvimento, com a implantação de pólos industriais, associados ao aumento das populações, e a exagerada concentração urbana determinaram o agravamento, cada vez maior, da qualidade do ar (SALGADO, 2003).

A avaliação da qualidade do ar pode ser efetuada a partir de pelo menos dois enfoques. O primeiro é estritamente legal, objetivando verificar se a qualidade do ar satisfaz as exigências da legislação em vigor; o segundo enfoque é de avaliação sob abordagem técnico-científico-social, que visa proteger os seres vivos da exposição aos poluentes não legislados de origem antrópica ou natural (TAVARES JÚNIOR, 2003).

Com o aumento da quantidade de veículos automotores de combustão interna (gasolina, álcool e diesel) nos grandes centros urbanos, as intensidades dos efeitos da poluição atmosférica sobre a população se agravaram, sendo observado desde então, a busca intensa pela minimização da quantidade de emissões com a busca de combustíveis menos poluentes, motores com maior rendimento e o uso de catalisadores.

De acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), em todo mundo pelo menos três milhões de pessoas (a maioria delas na Ásia) morrem 2 prematuramente a cada ano por causa dos efeitos da poluição do ar, uma média de 8.200 mortos por dia (MILLER JÚNIOR, 2007).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A atmosfera constitui o principal meio de transporte e depósito para os compostos orgânicos e inorgânicos emitidos por fontes naturais ou antrópicas (LOPES; DE ANDRADE, 1996). Deste modo, é necessário que se façam avaliações da qualidade do ar em ambientes urbanos abertos e fechados, para poder identificar e classificar estes compostos e para que medidas de controle de emissões sejam estabelecidas para o bem estar da população e equilíbrio do meio ambiente.

Segundo a Resolução CONAMA nº. 03 de 28 de julho de 1990, entende-se por poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou característica em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora e prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

O conceito de poluição atmosférica inclui, portanto, atividades humanas e/ou atividades naturais que levam a modificação da atmosfera.

As origens naturais incluem o pó removido por ventos da superfície da Terra, incêndios florestais, erupções vulcânicas, substâncias químicas orgânicas voláteis liberadas por algumas plantas, decomposição de vegetais e rajadas provenientes do mar. A maioria das fontes naturais de poluição do ar é espalhada e, exceto pela erupção vulcânica e por alguns incêndios em florestas, raramente atinge níveis nocivos (MILLER JÚNIOR, 2007).

Já a maioria dos poluentes exteriores advindos de atividades humanas nas áreas urbanas de hoje entra na atmosfera em decorrência de queima de combustíveis fósseis em usinas elétricas e em indústrias (origens estacionárias) e em veículos motorizados (origens móveis). Os poluentes antrópicos podem atingir níveis nocivos, sobretudo em áreas urbanas onde há concentração de pessoas, carros e atividades industriais.

Esses poluentes são classificados em duas categorias, os poluentes primários, que são emitidos diretamente na atmosfera. Os exemplos incluem fuligem e monóxido de carbono. Já na atmosfera, alguns poluentes primários podem reagir com um outro ou com os componentes básicos do ar para formar novos poluentes, chamados poluentes secundários (MILLER JÚNIOR, 2007).

2.2 ESTUDOS SOBRE EMISSÕES ATMOSFÉRICAS NO BRASIL – COMPOSTOS CARBONÍLICOS E HPAS

Vários estudos realizados no Brasil investigaram as emissões de poluentes decorrentes da queima de combustíveis fósseis e biomassa em áreas urbanas e remotas (VASCONCELLOS *et al.*, 1998; DE ANDRADE *et al.*, 1995; PINTO; SOLCI, 2007; VASCONCELLOS *et al.*, 2003).

Como exemplos de emissões de compostos carbonílicos (CC) provenientes da queima de combustíveis, temos DE ANDRADE *et al.* (1995) que investigou as concentrações de formaldeído (FA) e acetaldeído (AA) em ar atmosférico e associados a material particulado (MP) em terminal urbano de ônibus e túnel localizados na cidade de Salvador – BA. Os aldeídos em fase gasosa foram coletados utilizando cartuchos Sep-Pak C₁₈ impregnados com 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH). Os aldeídos associados ao MP foram coletados por amostradores *hi-vol*. As concentrações máximas obtidas em ar atmosférico foram de 109 e 167 $\mu\text{g m}^{-3}$, para FA e AA, respectivamente. As concentrações de FA e AA associados ao MP foram respectivamente, 0,028 e 0,055 $\mu\text{g m}^{-3}$. Observou-se neste caso, que mesmo esta pequena concentração na fase particulada é muito maior que a estimada com base em um simples equilíbrio entre aldeído dissolvido no filme aquoso associado ao MP, à concentração do aldeído em fase gasosa e as respectivas constantes de Henry. Pinto e Solci (2007) investigaram os níveis de FA e AA no terminal central de ônibus urbano (verão), no centro (verão e inverno) e em área rural (inverno) na cidade de Londrina – PR. Nas coletas, foram utilizados cartuchos Sep-Pak C₁₈ impregnados com 2,4-DNPH. As concentrações médias obtidas para FA e AA foram respectivamente, 7,94 e 1,26 ppbv no terminal central;

4,11 e 3,02 ppbv no centro (verão); 5,07 e 5,72 ppbv no centro (inverno); 0,98 e 0,43 ppbv em área rural.

Estudos de emissões de CC provenientes da combustão da mistura diesel/biodiesel também têm sido realizados.

Guariero *et al.* (2008) investigou a emissão de CC provenientes da combustão do diesel/biodiesel. Utilizando cartuchos Sep-Pak C₁₈ impregnados com 2,4-DNPH, foram coletados os compostos FA, AA, acroleína, propanal, butanal – decorrentes da queima dos combustíveis B0 (100% diesel, 0% biodiesel), B2, B5, B10, B50 e B75 em dinamômetro. Observou-se neste caso, uma redução de 40%, em média, na emissão dos CC conforme variou a composição do combustível (do B2 para o B100), exceto para formaldeído e acroleína. Os índices menores de CC foram encontrados quando utilizada a mistura B50.

Corrêa e Arbilla (2007), utilizando cartuchos Sep-Pak C₁₈ impregnados com 2,4-DNPH, verificaram a emissão de sete CC – FA, AA, acroleína, acetona, propanal, butanal e benzaldeído – decorrentes da combustão das misturas B2, B5, B10 e B20 em dinamômetro. Foram observados, neste caso, redução na emissão de benzaldeído (-3,4%); para os demais compostos, ocorreu um aumento significativo (35% FA, 15,8% AA, 22% acroleína + acetona, 10% propanal, 26% butanal) na emissão conforme aumentou a porcentagem de biodiesel no diesel (B2 – B20).

Os exemplos de emissões de HPAs são muitos, entre eles, podemos citar as determinações em áreas remotas de HPAs e hidrocarbonetos saturados associados ao MP decorrentes da combustão de biomassa na atmosfera amazônica (VASCONCELLOS *et al.*, 1998). Em área urbana, temos as medidas de HPAs associados ao MP na região metropolitana de São Paulo (VASCONCELLOS *et al.*, 2003).

2.3 ÓLEO DIESEL

O óleo diesel é um combustível derivado do petróleo constituído por, predominantemente, hidrocarbonetos alifáticos contendo de 9 a 28 átomos de carbono na cadeia. Durante o processo de produção, o diesel é destilado em

temperaturas na faixa de 160 a 410°C. O diesel contém ainda outros compostos que porventura destilam na mesma faixa de temperatura, tais como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados alquílicos. Outra característica importante do diesel é o alto teor de enxofre, que varia de 0,1 a 0,5%. Comercialmente, a composição do diesel varia muito, devido a diferentes origens do petróleo utilizado como matéria-prima e diferentes processos de refino. Além disso, a qualidade do diesel tem mudado constantemente desde sua introdução no mercado como combustível (BRAUN *et al.*, 2003).

Os motores diesel são máquinas básicas que geram energia para veículos utilizados principalmente em aplicações que precisem de elevada potência, o que inclui ônibus, grandes caminhões, tratores e máquinas para mineração e dragagem (BRAUN *et al.*, 2003).

2.4 BIODIESEL

Biodiesel é um combustível biodegradável derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos tais como o craqueamento, a esterificação ou pela transesterificação. Pode ser produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais, existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, tais como mamona, dendê (palma), girassol, babaçu, amendoim, pinhão manso e soja, dentre outras.

O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel de petróleo em motores ciclodiesel automotivos (de caminhões, ônibus, tratores, etc.) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc.). Pode ser usado puro ou misturado ao diesel em diversas proporções. A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100 (BIODISEL, disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/>>). Segundo a Lei nº. 11.097, de 13 de janeiro de 2005, biodiesel é um “biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil”.

Desde 01 de janeiro de 2008, através da resolução do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) nº. 02 de 13 de março de 2008, ficaram estabelecidos o percentual mínimo de 3% em volume obrigatório de adição de biodiesel em óleo diesel comercializado ao consumidor final.

O B3 é o nome da mistura de 97% de óleo diesel derivado do petróleo e 3% de biodiesel e é obrigatório em todos os postos que revendem óleo diesel, que estão sujeitos à fiscalização relativa ao cumprimento dessas normas. A adição de 3% de biodiesel ao diesel de petróleo não exige alteração nos motores e os veículos que utilizam o B3 têm garantia de fábrica assegurada pela Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (Anfavea) (BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP, disponível em: <<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>>).

2.5 COMPOSTOS CARBONÍLICOS

Os compostos carbonílicos (CC) são de crítica importância na química atmosférica como produtos de oxidação fotoquímica de hidrocarbonetos e como precursores de radicais livres, ozônio e nitrato de peroxiacetila (PAN).

Diversos CC incluindo formaldeído, acetaldeído e acroleína têm recebido atenção por serem irritantes aos olhos, tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos. Em desrespeito a sua importância, estes não são monitorados frequentemente por órgãos governamentais (GROSJEAN *et al.*, 1996).

Estes compostos são emitidos para atmosfera por fontes primárias, que incluem emissões da vegetação natural, plantas industriais, incineradores e automóveis, assim como secundárias, que são as vias de foto-oxidação de metano, isopreno, e outros biogênicos e hidrocarbonetos antropogênicos (DE ANDRADE *et al.*, 1995).

A Figura 1 mostra a estrutura química e a fórmula molecular dos 21 CC investigados neste trabalho.

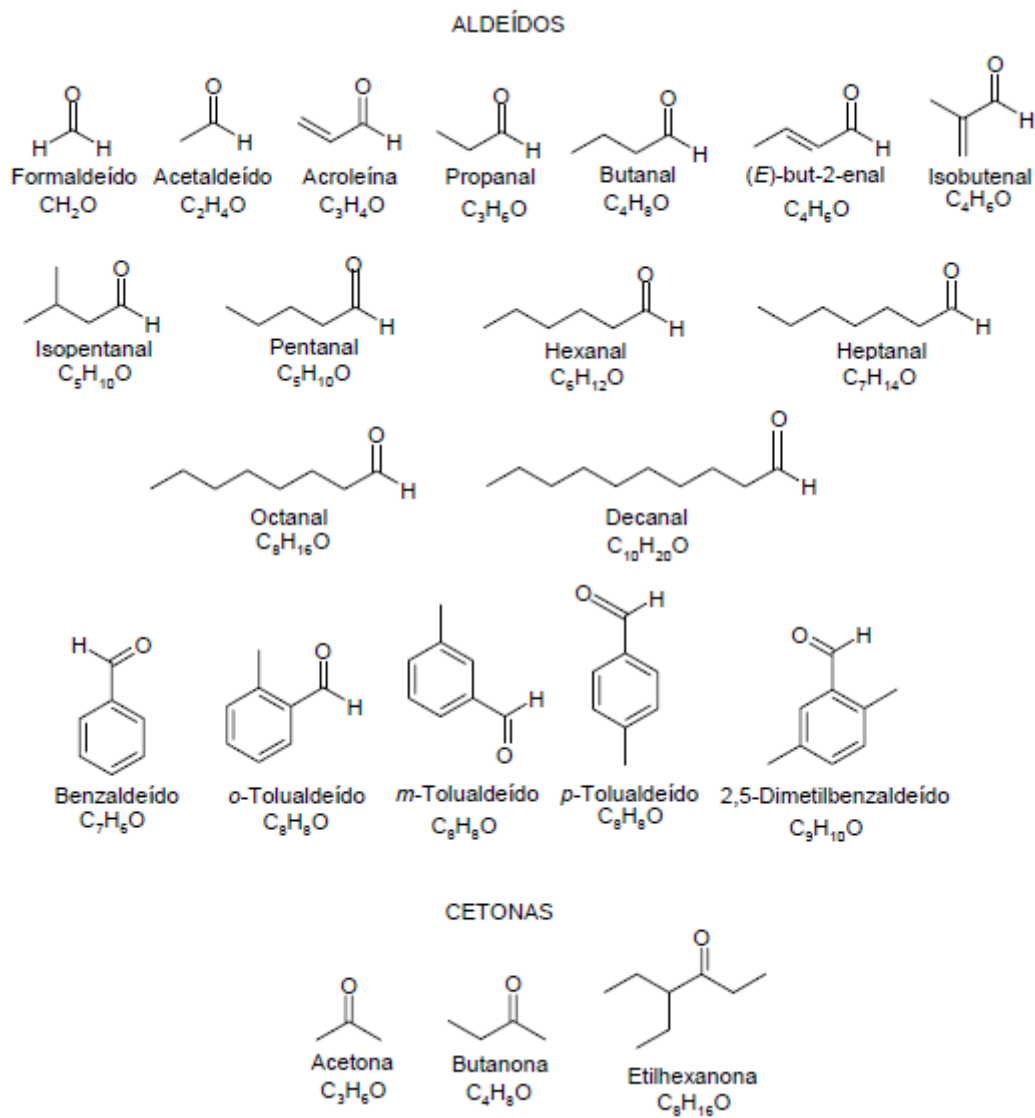


Figura 1 - Estrutura química e fórmula molecular dos 21 compostos carbonílicos investigados.

2.5.1 Método Analítico para Determinação de Compostos Carbonílicos na Atmosfera

O método utilizado para determinação dos 21 CC na atmosfera baseia-se na pré-concentração e derivatização destes em cartuchos contendo adsorventes sólidos (sílica funcionalizada – C₁₈), impregnada com o reagente 2,4-DNPH em meio ácido. Estes compostos reagem com o reagente originando as carbonil-hidrazonas que são extraídas e separadas por cromatografia líquida de alta

eficiência (CLAE) e detecção, por espectroscopia de absorção UV-Visível (PINTO; SOLCI, 2007). Este método já está descrito e bem estabelecido no meio científico, sendo considerado método padrão utilizado pelo EPA para determinação de formaldeído (OLIVA, 2006).

A concentração dos CC é dependente das condições climáticas (vento, umidade, radiação solar, temperatura, etc.). A radiação solar resulta em alto nível de atividade fotoquímica, como resultados têm-se um aumento nos níveis de alguns CC (PINTO, 2002).

A reação que ocorre entre a 2,4-DNPH e os CC é apresentada na Figura 2 a seguir:

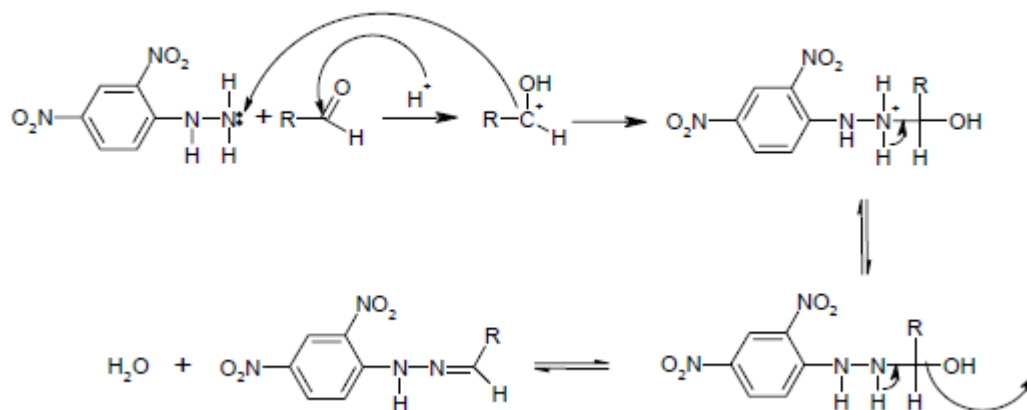


Figura 2 - Reação que ocorre entre a 2,4-DNPH e os CC no ar atmosférico (PINTO, 2002).

Os cartuchos amostradores ou microcolunas C₁₈ 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 da Waters® oferecem excelente recuperação do analito e possuem vantagens quando comparados com outras técnicas de amostragem para análise de CC. Possibilitam longo período de amostragem, fácil extração da amostra, alta resolução em aplicação com cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e excelente capacidade de quantificação em proporções abaixo de partes por bilhão (ppb) (PINTO, 2002).

2.6 MATERIAL PARTICULADO

Material particulado são partículas finas de sólidos ou líquidos que se encontram suspensas no ar, em geral invisíveis, individualmente, a olho nu.

Coletivamente, contudo, pequenas partículas muitas vezes formam uma neblina que restringe a visibilidade. As partículas suspensas em uma dada massa de ar não são todas do mesmo tamanho ou forma e tampouco apresentam a mesma composição química (BAIRD, 2002).

A emissão de partículas totais em suspensão (TSP) e, conseqüentemente, os níveis ambientais de material particulado, especialmente em áreas industrializadas e em grandes centros urbanos, têm diminuído substancialmente em países e regiões que implementaram programas voltados ao controle da poluição do ar. Era de se esperar que estes programas de medições prevenissem os efeitos à saúde associados às partículas. Todavia, desde os anos 80, os estudos epidemiológicos publicados relatam associações entre mortalidade e morbidade e níveis ambientais de partículas do tipo fino (KOCH, 2000).

A composição e o comportamento das partículas aerodispersas estão relacionados aos gases ambientais. O aerossol é definido como uma suspensão de partículas sólidas ou líquidas no ar, e inclui ambas as partículas e todos os componentes da fase vapor ou gás do ar. Entretanto, o termo aerossol é, geralmente, usado para se referir unicamente às partículas em suspensão. As partículas ainda podem ser sólidas ou líquidas, ou a mistura de ambas.

O MP pode ser primário e secundário. O primeiro é composto por materiais emitidos diretamente na atmosfera (poeiras carregadas pelo vento, sais marinhos, poeiras de rodovias, partículas geradas mecanicamente e por combustão). A concentração de partículas primárias depende de sua taxa de emissão, transporte e dispersão, bem como da taxa de remoção da atmosfera. As secundárias são formadas por vapores condensados pela reação química, envolvendo precursores da fase gasosa ou de outros processos (US-EPA, 1996).

Os precursores de formação secundária podem resultar na formação de novas partículas ou na adição de novas partículas às previamente existentes.

A origem pode ser antrópica ou natural. As antrópicas resultam da atividade humana, e, quanto à origem, podem ser fixas ou móveis, enquanto que as naturais são as carregadas pelos ventos sem a interferência do homem.

O MP encontrado na atmosfera é uma mistura de materiais orgânicos, inorgânicos e biológicos, com composição que pode variar significativamente, dependendo da localização da fonte de emissão.

2.6.1 Propriedades Físicas do Material Particulado

A poluição atmosférica particulada é uma mistura de partículas sólidas, líquidas ou sólidas e líquidas suspensas no ar. É representada por uma mistura de substâncias orgânicas e inorgânicas. Estas partículas suspensas variam em tamanho, forma, composição e origem. As partículas líquidas constituem juntas às sólidas, os aerossóis. Os níveis ambientais de concentração de massa são medidos em microgramas por metro cúbico ($\mu\text{g m}^{-3}$) e os atributos de tamanho são, geralmente, medidos em diâmetro aerodinâmico.

As propriedades aerodinâmicas das partículas estão associadas à composição química, origem, transporte e remoção do ar, e à deposição no trato respiratório (WHO, 2000). O diâmetro aerodinâmico depende da densidade da partícula, e corresponde ao tamanho de uma esfera de densidade de 1 g cm^{-3} , com as mesmas características aerodinâmicas. As partículas com o mesmo tamanho e forma, mas diferentes densidades possuem diferentes diâmetros aerodinâmicos (FIERRO, 2000; WHO, 2000).

Ao se descrever a distribuição das partículas no ar, além da concentração de massa, deve-se informar a distribuição por tamanho das partículas (WORLD BANK GROUP, 1998).

O termo "partículas totais em suspensão" (PTS) implica a utilização de procedimentos gravimétricos para determinar a concentração de matéria particulada suspensa (PANYACOSIT, 2000). As PTS incluem partículas de vários tamanhos, e parte delas suficientemente grandes para não serem introduzidas no trato respiratório humano. Por esta razão, não é um bom indicador da relação exposição-saúde (WORLD BANK GROUP, 1998).

O limite superior para PTS é de 45 μm em diâmetro nos Estados Unidos, e até 160 μm na Europa (WORLD BANK GROUP, 1998).

Amostragens e padrões definidos para PTS foram usados nos Estados Unidos até 1987. Vários países do Leste e Europa Central, América Latina e Ásia realizam monitoramento e possuem padrões definidos para as medições de PTS.

A maior parte da literatura faz menção ao material particulado e utiliza os termos MP10, MP2,5, partículas grosseiras, finas e ultrafinas.

Com a evolução das metodologias para a análise de dados, e o desenvolvimento de equipamentos mais sofisticados, as atenções têm sido direcionadas, nos últimos anos, às partículas finas.

Alguns países, como o Brasil, Japão e Filipinas, passaram a adotar o MP10. As partículas que são, em geral, inferiores a 10 μm de diâmetro, são as mais relevantes em termos de efeitos à saúde humana, e são referidas como partículas inaláveis (PANYACOSIT, 2000).

A *Environmental Protection Agency* (EPA) e outras agências regulamentam o controle ambiental utilizando MP2,5 e MP10, e referem-se, respectivamente, às partículas com diâmetros aerodinâmicos de 2,5 μm e 10 μm (HEI PERSPECTIVES, 2002).

As partículas encontradas no ar apresentam tamanho amplamente variável desde aproximadamente 0,005 até 100 μm de diâmetro aerodinâmico, ou seja, do tamanho de apenas alguns átomos até a espessura do fio de cabelo humano (HEI PERSPECTIVES, 2002).

Partículas com diâmetro aerodinâmico de 10 μm , ou menos, são denominadas MP10, e consistem de uma fração "fina" (partículas com diâmetro aerodinâmico de 2,5 μm ou menos) e de uma fração "grosseira" (partículas com diâmetro aerodinâmico entre 2,5 e 10 μm). As partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 μm são chamadas MP2,5, e são hábeis, têm a capacidade de penetrar nas regiões mais profundas do trato respiratório do que as partículas "grosseiras".

Cerca de 1% do MP10 é respirável (pode penetrar até nas áreas pulmonares em que ocorrem as trocas gasosas), enquanto que 80% do MP2,5 é respirável (US-EPA, 1996).

Outros pesquisadores têm definido categorias levando em consideração o tamanho das partículas de diferentes maneiras. A distribuição das

partículas medidas no ar urbano engloba três tipos principais, com base no diâmetro aerodinâmico: o "tipo núcleo" (menores de cerca de 0,1 μm), "tipo acumulação" (entre 0,1 e 1 μm) e "tipo grosseiro" (maiores de 1 μm). Outras definições destas partículas em estudos sobre efeitos e regulamentações referem-se, também, às "partículas ultrafinas", inferiores a cerca de 0,1 μm de diâmetro aerodinâmico, correspondendo em tamanho às partículas do "tipo núcleo"; e às "partículas finas", inferiores a 1 μm de diâmetro aerodinâmico, contendo todas as partículas dos tipos núcleo e acumulação (HEI Perspectives, 2002).

A composição química do material particulado é determinada após análise de amostras coletadas, e a complexidade do material depende da origem das fontes de emissão, da diversidade das fontes antrópicas e naturais, e das condições meteorológicas na região considerada.

2.7 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

A queima de combustíveis fósseis gera um maior número de produtos de combustão que somente dióxido de carbono e água. A combustão incompleta gera monóxido de carbono, material particulado, óxidos de nitrogênio e de enxofre, e uma complexa mistura de compostos orgânicos como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) (BRIMBLECOMBE, 1996).

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) é uma classe de compostos orgânicos complexos que contém carbono e hidrogênio na forma de anéis com dois ou mais anéis benzênicos fundidos (RAVINDRA *et al.*, 2008). HPAs também podem conter anéis aromáticos adicionais fundidos não benzênicos como é mostrado na Figura 3. Estas substâncias, bem como seus derivados nitrados e oxigenados, têm ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais (PEREIRA NETTO *et al.*, 2000).

Os HPAs são emitidos por diversas fontes de combustão e estão presentes na atmosfera em fase vapor ou adsorvidos em material particulado (LOPES; DE ANDRADE, 1996).

Os HPAs são de grande interesse ambiental, em virtude do seu potencial tóxico, mutagênico e carcinogênico, sendo os que apresentam de 4 a 6 anéis aromáticos altamente mutagênicos e carcinogênicos, enquanto os de 2 e 3 anéis aromáticos são menos mutagênicos e altamente tóxicos (CAVALCANTE *et al.*, 2007).

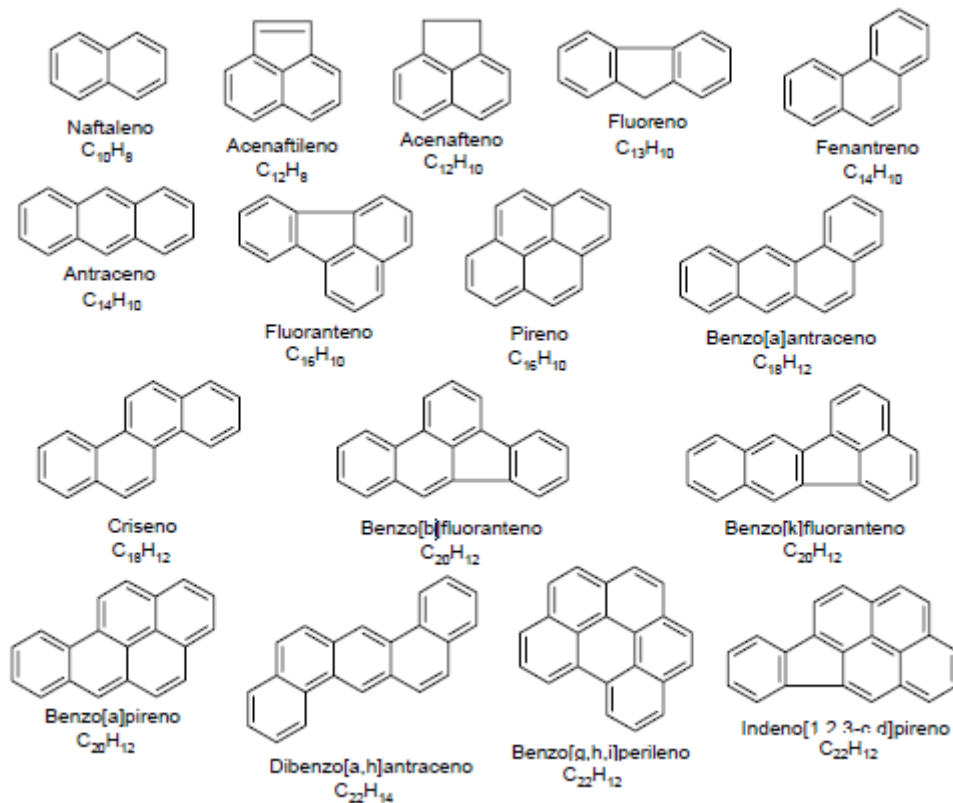


Figura 3 - Estrutura química e fórmula molecular dos 16 HPAs investigados.

Estes tipos de compostos são introduzidos no ambiente por fontes naturais e antrópicas (CAVALCANTE *et al.*, 2007; SISINNO *et al.*, 2003). Dentre suas inúmeras fontes, podem ser citadas os processos de combustão de material orgânico (particularmente à exaustão de motores a diesel ou gasolina) (PRYČEK *et al.*, 2004; PEREIRA NETTO *et al.*, 2000) a queima de carvão, as fotocopiadoras, a exaustão de plantas de incineração de rejeitos, a fumaça de cigarro, além de vários processos industriais como, por exemplo, a produção de alumínio e a gaseificação do coque, etc. (PEREIRA NETTO *et al.*, 2000).

A composição e a complexidade das misturas de HPAs dependem das fontes emissoras. Em geral, essas misturas são bastante complexas, contêm uma grande variedade de HPAs em diferentes níveis de concentração (PEREIRA NETTO *et al.*, 2000).

Uma das principais fontes de emissão antrópica de HPAs em ar ambiente é a queima de combustíveis fósseis. Nesta perspectiva, é de interesse investigar a potencialidade das emissões deste recurso natural, principalmente quando utilizado em ambientes que possam intervir na saúde da população.

2.7.1 Propriedades Físicas dos HPAs

Entre as propriedades físicas mais importantes, temos a pressão de vapor do HPA, que determina a sua distribuição ambiental entre ar, água, solo e também, entre as fases gasosa e aerossol na atmosfera. A solubilidade em água também afeta a sua distribuição entre ar, água e solo apesar dos baixos coeficientes de solubilidade dos HPAs em água pura. A grande variação nas faixas de pressão de vapor é refletida no fato de que, no ar ambiente, a 25°C, o naftaleno existe virtualmente (100%) na fase vapor enquanto o benzo[a]pireno e outros HPA de 5 ou mais anéis estão predominantemente adsorvidos em MP atmosférico. Os HPAs de pressão de vapor intermediária (3 e 4 anéis) estão distribuídos em ambas as fases.

A solubilidade dos HPAs em água é geralmente muito baixa, contudo a oxidação a espécies mais polares pode ser acelerada pelo aumento da solubilidade em água (LOPES; DE ANDRADE, 1996).

2.7.2 Metodologias de Amostragem, Extração e Análise dos HPAs

Os HPAs e outros compostos orgânicos semi-voláteis, existem no ar como vapor ou adsorvidos em material particulado. A razão de distribuição vaporpartícula é controlada pela pressão de vapor e pela concentração total de partículas em suspensão (LOPES; DE ANDRADE, 1996).

Entre os coletores para material particulado, o impactador em cascata é especialmente útil quando o objetivo é a coleta de acordo com o tamanho da partícula. Contudo, apresenta a desvantagem de exigir um maior tempo de amostragem devido à baixa velocidade do fluxo de ar. Neste sistema, os aerossóis são desviados da direção do fluxo de ar pelas forças inerciais e colidem com os obstáculos onde são coletados. Os impactadores em cascata têm pelo menos dois estágios constituídos de dispositivos mecânicos arranjados em série. O material particulado é depositado sobre um filtro inerte que é armazenado adequadamente até a hora da extração e análise (LOPES; DE ANDRADE, 1996).

O material particulado coletado sobre o filtro constitui o principal material ou amostra do ar ambiente utilizada na quantificação de HPAs. O procedimento básico de fracionamento e pré-concentração envolve, em primeira etapa, a extração do material particulado com diclorometano, em aparelho soxhlet, ou a utilização do processo de extração por sonicação usando solventes como diclorometano ou acetonitrila, seguido de filtração. O extrato é então analisado e a identificação dos componentes e quantificação é feita geralmente através de CLAE em fase reversa ou por cromatografia de gás acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) (LOPES; DE ANDRADE, 1996).

3 OBJETIVOS

- Caracterizar a emissão de poluentes decorrentes da combustão do B3 diesel/biodiesel.
- Verificar a presença e a concentração de 21 compostos carbonílicos no ar atmosférico no terminal central de ônibus urbano.
- Caracterizar a emissão de partículas e sua distribuição por tamanho.
- Verificar a presença e concentração de 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no material particulado em diferentes frações de tamanho.
- Verificar a distribuição por tamanho dos HPAs no material particulado.
- Relacionar os dados obtidos em julho de 2008 com resultados de outros trabalhos realizados anteriormente no mesmo local.
- Adquirir um inventário sobre a emissão de compostos carbonílicos, material particulado e HPAs considerando a frota veicular em uso.

4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A seguir, serão apresentados os métodos utilizados para amostragem, extração e análise de compostos carbonílicos, material particulado e HPAs, assim como, a descrição do local de amostragem.

4.1 DESCRIÇÃO DO LOCAL DE AMOSTRAGEM

O município de Londrina é o segundo mais populoso do estado do Paraná e o terceiro maior do Sul do Brasil, com uma população estimada em 505.184 habitantes. A densidade demográfica do Município é de 299,22 habitantes km⁻² e com 235.457 veículos automotores. A zona urbana de Londrina é de 164,33 Km² e a zona de expansão urbana é de 80,68 Km², totalizando 245,01 Km² (LONDRINA, 2008).

Situado entre 23°08'47" e 23°55'46" de Latitude Sul e entre 50°52'23" e 51°19'11" a Oeste de Greenwich, o Município de Londrina ocupa 1.650,8 km², cerca de 1% da área total do Estado do Paraná. A altitude da área urbana central da cidade é de 608 m (na Catedral Metropolitana). O clima de Londrina é subtropical úmido, com chuvas em todas as estações, podendo ocorrer secas no período de inverno. A temperatura média do mês mais quente é, geralmente, superior a 25,5°C e a do mês mais frio, inferior a 16,4°C (LONDRINA, 2008).

A amostragem foi realizada do Terminal Central de Ônibus Urbano de Londrina, localizado na região central da cidade, por onde passam mais de 100.000 pessoas nos dias úteis. O terminal é formado por dois pisos, sendo o piso superior aberto com livre circulação de ar e o piso inferior, ambiente semi-fechado com pouca circulação de ar, sendo este escolhido para realização das coletas (Figura 4). Por este local, passam cerca de 52.000 pessoas nos dias úteis, 38.000 aos sábados e 27.000 aos domingos e feriados. A circulação diária no piso inferior dos ônibus nos dias da semana, sábado e domingo é de 945 linhas em 85 veículos, 702 linhas em 46 veículos e 540 linhas em 29 veículos, respectivamente, segundo

levantamento realizado no local com apoio da Companhia Municipal de Trânsito e Urbanização (CMTU).



Figura 4 - Piso inferior do Terminal Urbano de Londrina.

A amostragem foi realizada no período de 03 a 24 de julho de 2008 e contou com a participação da Universidade Estadual de Londrina (UEL), Universidade Federal da Bahia (UFBA), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e Universidade de São Paulo (USP).

A temperatura no local e no período de amostragem variou entre 18 e 26°C com média de 21,4°C. A umidade relativa do ar variou entre 11% e 40% com média de 27,6%.

4.2 COMPOSTOS CARBONÍLICOS

A seguir, serão apresentados os métodos de preparação dos cartuchos coletores, o preparo das armadilhas de ozônio, a montagem dos conjuntos amostradores, e o método de extração e análise dos CC.

4.2.1 Preparo dos Cartuchos Amostradores

Inicialmente, purificou-se por recristalização a 2,4-DNPH pesando-se 2,0 g do reagente, aquecendo-se em álcool *n*-butilico e adicionando-se 50 mg de carvão ativo. Filtrou-se a solução resultante ainda quente retendo-se assim o carvão ativo, deixou-se esfriar até recristalização. Filtrou-se novamente a solução para a retirada da 2,4-DNPH e estocou-se o recristalizado em dessecador até secagem.

Para impregnação dos cartuchos, utilizou-se 500 µL de solução 0,2% de 2,4-DNPH em solução 1% de H₃PO₄ em acetonitrila. O excesso de solvente foi retirado passando-se ar limpo e seco através dos cartuchos utilizando o conjunto de frascos lavadores em série contendo iodeto de potássio como anti-oxidante e sílica-gel como secante.

Guardaram-se os cartuchos revestidos a 4°C em frascos de polietileno com tampa com rosca hermeticamente fechados e vedados com fita Teflon®, sendo seis destes, escolhidos para serem utilizados para o teste em branco.

4.2.2 Preparo das Armadilhas de Ozônio

Foram preparados filtros impregnados com solução de iodeto de potássio, para captura de ozônio. Deste modo, preparou-se solução saturada dissolvendo-se 0,1 g de iodeto de potássio em 700 µL de água destilada, em seguida, filtros de celulose de 37 mm foram imersos nesta solução e levados a estufa até a secagem. Os filtros secos foram condicionados em porta-filtros de 37 mm, vedados com fita Teflon® e mantidos a 4°C até a amostragem.

4.2.3 Montagem dos Conjuntos Amostradores

Foram montados dois conjuntos de amostradores que operaram em paralelo contendo, filtro impregnado com solução saturada de iodeto de potássio, dois cartuchos impregnados com 2,4-DNPH, orifício crítico para controle de vazão em 1 L min⁻¹ (Figura 5), gasômetro e bomba de diafragma. Os conjuntos foram utilizados por 14 ciclos de 24 horas do dia 3 (quinta-feira) ao dia 17 (quinta-feira) de julho de 2008.

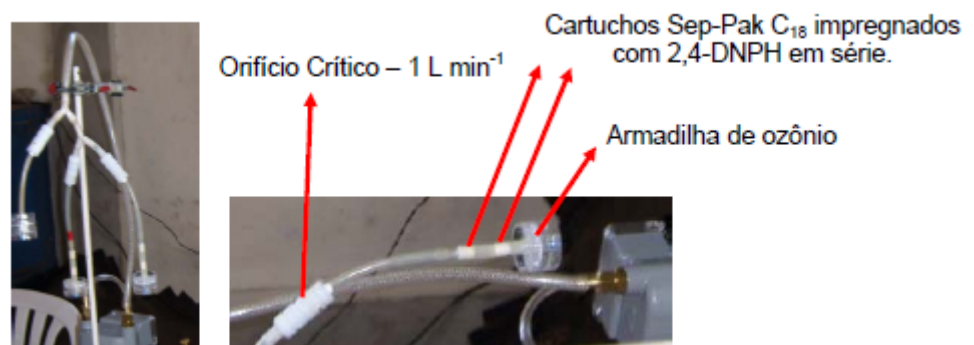


Figura 5 - Sistema de amostragem de compostos carbonílicos.

4.2.4 Extração e Análise dos Compostos Carbonílicos

Os compostos carbonílicos amostrados foram extraídos com 2 mL de acetonitrila e os extratos mantidos sob refrigeração a 4°C em frascos vedados com fita Teflon® até análise.

Para análise, utilizou-se a cromatografia líquida de alta eficiência em distintas condições (Tabela 1) sendo realizadas no LPQ (Laboratório de Pesquisa em Química/UFBA) e LACA (Laboratório de Análises dos Componentes do Ar/UDEL).

Tabela 1 - Condições cromatográficas utilizadas nas determinações dos extratos de CC obtidos no Terminal Urbano de Londrina em julho de 2008.

	Método A	Método B	Método C
Laboratório	LPQ/UFBA		LACA/UDEL
Método	Cromatografia a líquido de alta eficiência		
Equipamento	HPLC-UV-DAD, Agilent, Série 1100		SHIMADZU LC-10AD
Coluna	X-Terra MS (5 μ m, 2,1x250 mm)		ODS-C ₁₈ , Metasil (5 μ m, 4,6x250 mm)
Deteção	Espectrofotométrica com arranjo de fotodiodos – DAD		
λ / nm	365, 245, 245-900		365, 260, 400
Fase móvel	Acetonitrila/Água – Gradiente: 0 a 30 min, 40% para 100% de acetonitrila e de 30 a 33 min, 100% de acetonitrila	Acetonitrila/Água – Gradiente: 0 a 25 min, de 35% para 60% de acetonitrila e de 25 a 30 min, de 60% a 100% de acetonitrila	Acetonitrila/Água – Isocrática: 60:40 (ACN:H ₂ O)
Vazão / mL min ⁻¹	0,25	0,25	1,00
Injeção	10 μ L / automática	10 μ L / automática	20 μ L / manual
Temperatura do Forno	Ambiente		40 °C

Para quantificação dos compostos de interesse, foi utilizado o método de calibração externa. A partir de uma solução padrão estoque 30 μ g mL⁻¹ (Padrão A) contendo 15 CC (FA, AA, acroleína, acetona, propanal, butanona, butanal, (*E*)-but-2-enal, isobutenal, benzaldeído, hexanal, heptanal, octanal, etilhexanona e decanal) preparados no LPQ (descrição do preparo deste padrão no apêndice A) e de uma solução padrão certificada de 15 μ g mL⁻¹ da marca Supelco (Padrão B, certificado no anexo A), contendo 15 CC (FA, AA, acroleína, acetona, propanal, butanal, (*E*)-but-2-enal, benzaldeído, isopentanal, pentanal, *o*-tolualdeído, *m*-tolualdeído, *p*-tolualdeído, hexaldeído e 2,5-dimetilbenzaldeído), foram preparados por diluição uma série de soluções-padrão, conforme apresentado na Tabela 2. Com os valores obtidos, foram construídas as curvas de calibração.

Tabela 2 - Concentrações das soluções-padrão utilizadas para obtenção das curvas de calibração de CC.

Padrão A / $\mu\text{g mL}^{-1}$	Padrão B / $\mu\text{g mL}^{-1}$
0,005	0,015
0,010	0,030
0,025	0,075
0,050	0,150
0,100	0,450
0,125	0,750
0,250	---
0,500	---

4.3 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Para amostragem de material particulado, foram utilizados cinco conjuntos de amostradores, sendo compostos por impactador em cascata Sioutas, impactador em cascata NanoMOUDI, impactador MP10 *low-vo* e ciclone MP2,5.

Todos os filtros de membrana utilizados nesta amostragem passaram por um pré-tratamento, onde foram imersos em água destilada e levados à estufa por uma hora a 80°C. Em seguida os filtros foram deixados em dessecador.

A análise gravimétrica foi realizada pela diferença no peso do filtro amostrado e do filtro limpo. Cada filtro permaneceu 24 horas antes da pesagem em dessecador para controle de umidade. Os filtros amostrados foram pesados 24 horas após a amostragem. Para pesagem, utilizou-se a microbalança Mettler Toledo, AX26.

Após a pesagem, os filtros foram vedados em placas de petri e antidos a 4°C até extração e análise. Foram separados três filtros de cada tipo para realização de “teste em branco”.

4.3.1 Impactador em Cascata Sioutas

O Sioutas (Figura 6) da SKC Inc. é um impactador em cascata miniaturizado, que consiste em quatro estágios de impactação e um pós-filtro que permite a coleta e a separação de partículas do ar em quatro faixas de tamanho. A vazão utilizada é de 9,0 L min⁻¹ e a pressão total que atravessa o amostrador é de 2,7 kPa. O peso total dele é de aproximadamente 150 g, sendo fácil transportar e utilizar (SIOUTAS *et al.*, 2003; SIOUTAS *et al.*, 2002).

Partículas com diâmetro aerodinâmico entre 0,25 e 10 µm são aceleradas em cortes retangulares precisos (Figura 6.a) e coletadas em filtros de membrana de 25 mm feitos em substratos com fibras de quartzo, alumínio ou Teflon (0,5 µm de poro). Partículas menores que 0,25 µm são coletadas em filtros de membrana de 37 mm, feitos de fibras quartzo ou Teflon (2,0 µm de poro) (SIOUTAS *et al.*, 2003).

As partículas são separadas nas seguintes faixas de tamanho (diâmetro aerodinâmico), menores do que 0,25 µm (pós-filtro); entre 0,25 e 0,5 µm (estágio D); entre 0,5 e 1,0 µm (estágio C); entre 1,0 e 2,5 µm (estágio B); e entre 2,5 e 10 µm (estágio A) (SIOUTAS *et al.*, 2002).

Para coleta, foram montados dois sistemas de amostragem (Figura 6.c) contendo cada, impactador em cascata Sioutas, válvula de agulha para controle da vazão em 9 L min⁻¹, gasômetro, bomba de diafragma e *timer* digital. Um dos sistemas verificou a emissão diária (24 horas de coleta) de material particulado no terminal do dia 05 ao dia 17 de julho e o outro operou em paralelo com o impactador NanoMOUDI, em período de 168 horas (7 dias) de coleta no período de 03 e 24 de julho de 2008.

Foram utilizados nestes sistemas, 15 conjuntos de membranas contendo cada, quatro filtros de membrana de fibras de Teflon de 25 mm e um filtro de fibra de Teflon com 37 mm, previamente tratados. Os filtros amostrados em ciclos diários (24 horas) foram utilizados para extração e análise de HPAs.

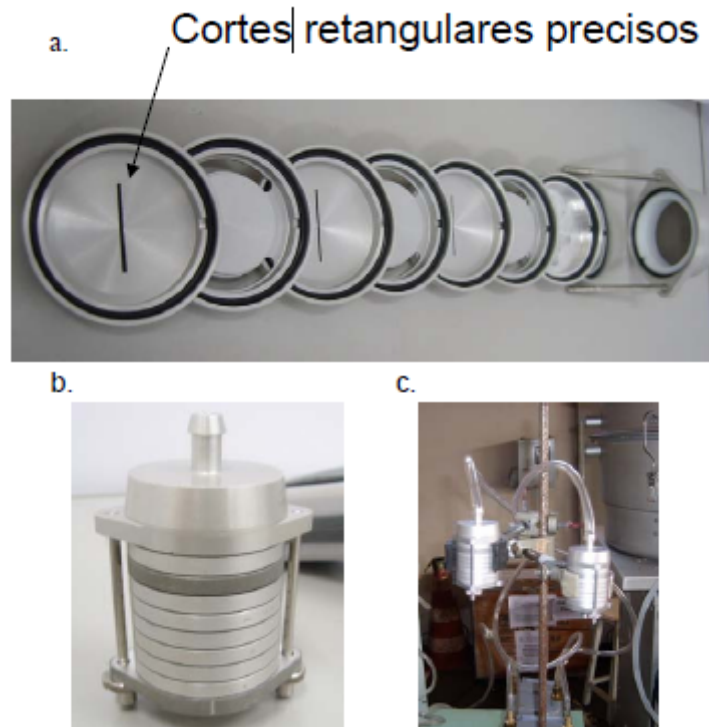


Figura 6 - Impactador em cascata Sioutas. a. – Cortes retangulares precisos e visão interna do amostrador; b. – Visão geral e; c. – Equipamentos montados no local da amostragem.

4.3.2 Impactador em Cascata NanoMOUDI

O NanoMOUDI (Figura 7), Applied Physics, é um impactador em cascata de alta precisão utilizado para amostragem e fracionamento por tamanho de partículas utilizadas em análise gravimétrica e química. É composto por 13 estágios de impactação e um pós-filtro.

O ar atmosférico é acelerado por orifícios precisos que fracionam o material particulado nas seguintes faixas de tamanho, menores que $0,01 \mu\text{m}$, (pós-filtro); entre $0,01$ e $0,018 \mu\text{m}$ (estágio M); entre $0,018$ e $0,032 \mu\text{m}$ (estágio L); entre $0,032$ e $0,056 \mu\text{m}$ (estágio K); entre $0,056$ e $0,1 \mu\text{m}$ (estágio J); entre $0,1$ e $0,18 \mu\text{m}$ (estágio I); entre $0,18$ e $0,32 \mu\text{m}$ (estágio H); entre $0,32$ e $0,56 \mu\text{m}$ (estágio G); entre $0,56$ e $1,0 \mu\text{m}$ (estágio F); entre $1,0$ e $1,8 \mu\text{m}$ (estágio E); entre $1,8$ e $3,2 \mu\text{m}$ (estágio D); entre $3,2$ e $5,6 \mu\text{m}$ (estágio C); entre $5,6$ e $10 \mu\text{m}$ (estágio B); e entre 10 e $18 \mu\text{m}$ (estágio A) (NanoMOUDI Impactors).

O impactador opera com vazão de 10 L min⁻¹, o material particulado amostrado é depositado em filtros de membrana de 47 mm feitos em fibra de Teflon.

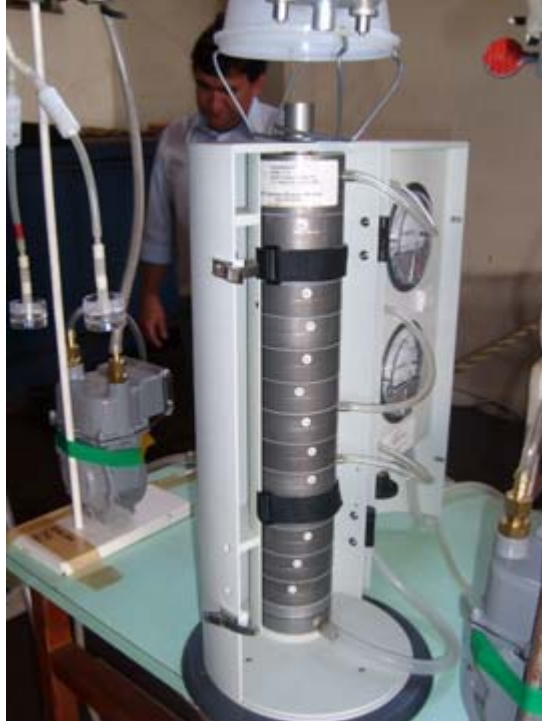


Figura 7 - Impactador em cascata NanoMoudi.

O impactador é utilizado para estudos e monitoramento de emissões atmosféricas ambientais, análise e monitoramento de emissões de diesel, estudos sobre higiene ocupacional, entre outros (NanoMOUDI Impactors).

Para amostragem, utilizou-se o impactador NanoMOUDI e bomba de diafragma específica em 3 ciclos de amostragem entre os dias 3 e 24 de julho de 2008. Cada ciclo de amostragem teve duração de 168 horas (7 dias).

4.3.3 Impactador MP10 *low-vol*

O impactador MP₁₀ *low-vol* (Figura 8), ZUF – Universidade de Frankfurt, Alemanha, separa e coleta o material particulado em uma faixa de tamanho denominada MP₁₀. Utiliza uma vazão de 20 L min⁻¹ e o material é coletado sobre filtros de membrana de 47 mm.

Para amostragem, o sistema contou com impactador MP₁₀ *low-vol*, válvula de agulha para controle da vazão em 20 L min⁻¹, gasômetro e bomba de diafragma. Este sistema foi utilizado para verificar a emissão diária de MP₁₀ decorrente de emissões do diesel, ele operou por 19 ciclos de 24 horas de coleta entre os dias 03 e 21 de julho de 2008.



Figura 8 - Impactador MP₁₀ low-vol

4.3.4 Ciclone MP_{2,5}

Ciclones são amostradores de partículas seletivos por tamanho, que criam um movimento de ar circular. Este movimento circular separa as partículas grossas das finas (CYCLONES, URG Corp.).

O ciclone MP_{2,5} (Figura 9), URG corp., separa a fração de partículas denominada MP_{2,5} e as armazena em filtros de membrana. Trabalha a uma vazão de 10 L min⁻¹ e utiliza filtro de fibra de quartzo de 47 mm.

Para amostragem, o sistema utilizou ciclone MP_{2,5}, rotâmetro para controle da vazão em 10 L min⁻¹ e bomba de diafragma. Ele foi utilizado por 19 ciclos diários (24 horas) entre os dias 03 e 21 de julho de 2008.



Figura 9 - Ciclone MP2,5 – (URG corp.).

A Figura 10 mostra todos os equipamentos utilizados nas amostragens entre os dias 3 e 24 de julho de 2008 no Terminal Urbano de Londrina.

Nesta amostragem, também se utilizou um MP₁₀ *hi-vol*, Energética Ind., filtros impregnados para amostragem de SO₃ e cartuchos impregnados para amostragem de NO_x.



Figura 10 - Equipamentos utilizados na campanha de amostragem realizada no terminal entre os dias 3 e 24 de julho de 2008.

4.4 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

4.4.1 Extração e Análise dos HPAs

O MP foi extraído dos filtros de teflon amostrados pelo Sioutas em 24 horas de coleta, adicionando-se 100 μ L de acetonitrila, grau HPLC, sobre a área de impactação (recortada) do filtro (Figura 11), em seguida, estes foram sonicados por 30 minutos. O extrato obtido foi centrifugado por 10 minutos para sedimentação de qualquer sólido em suspensão que pudesse entupir a coluna utilizada. Os extratos foram mantidos a 4°C até análise.

Os extratos assim obtidos foram utilizados nas análises de HPAs.

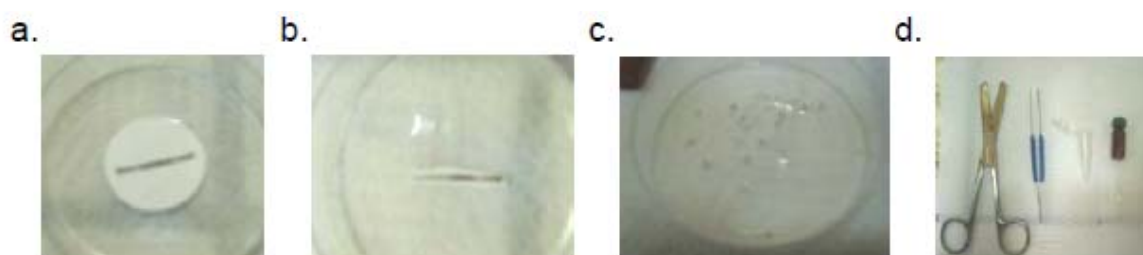


Figura 11 - Extração dos HPAs dos filtros amostrados pelo Sioutas. a. – Filtro amostrado. b. e c. – Recorte da área de impactação do filtro. d. – Material utilizado (tesoura, pinça e frascos).

Para análise dos HPAs, utilizou-se a CLAE, realizada no LPQ/UFBA. O cromatógrafo utilizado para análise das emissões diárias foi o HPLC-UV-FLU, Perkin Elmer, Série 200. A coluna utilizada foi a LC-PAH (5 μ m, 2,1x250 mm), Supelcosil. O sistema gradiente utilizou como fase móvel a mistura A (35% acetonitrila e 65% água) e o solvente B (100% acetonitrila) com a seguinte programação: de 0 a 20 min, 90% para a 0% da mistura A; de 20 a 32,5 min, 0% da mistura A; de 32,5 a 35,5 min, de 0% a 93% da mistura A. A vazão utilizada foi de 0,5 mL min⁻¹ e a injeção foi 20 μ L em modo manual. A detecção foi por fluorescência, a programação do detector encontra-se na Tabela 3.

Tabela 3 - Programação do detector de fluorescência na análise de HPAs.

Tempo / min	Comprimento de onda de Excitação (nm)	Comprimento de onda de Emissão (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	244	480
35,5	244	480

Para quantificação dos compostos de interesse, utilizou-se o método de calibração externa. A partir de uma solução estoque na concentração de 10 µg mL⁻¹ de padrão certificado da marca Supelco (Anexo C) contendo a mistura dos 16 HPAs investigados (naftaleno / NAF, acenaftileno / ACE, acenafteno / ACF, fluoreno / FLU, fenantreno / PHE, antraceno / ANT, fluoranteno / FLT, pireno / PYR, benzo[*a*]antraceno / BAA, criseno / CRY, benzo[*b*]fluoranteno / BBF, benzo[*k*]fluoranteno / BKF, benzo[*a*]pireno / BAP, indeno[1,2,3-*cd*]pireno / IND, dibenzo[*a,h*]antraceno / DBA, benzo[*g,h,i*]perileno / BGP) preparou-se por diluição uma série de soluções-padrão nas concentrações de 0,1, 0,4, 0,8, 2,0, 4,0, 8,0, 10,0 µg L⁻¹.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 COMPOSTOS CARBONÍLICOS

A seguir são apresentados os resultados obtidos na intercalibração entre LPQ e LACA, os perfis diários de emissões dos CC provenientes da combustão do combustível B3 no terminal e a relação entre os resultados obtidos no terminal em 2002 e 2008.

5.1.1 Intercalibração LPQ/UFBA *versus* LACA/UFL

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para formaldeído e acetaldeído utilizando os métodos cromatográficos A e C. Os limites de detecção foram determinados considerando o limite de detecção analítico (método cromatográfico) e do nível de hidrazonas contaminantes nos cartuchos amostradores determinados pelo teste em branco. Os valores dos limites de detecção (LD) foram calculados considerando três vezes o erro padrão da intersecção da reta dividido pelo coeficiente da variável X e os limites de quantificação (LQ) considerando dez vezes o erro padrão da intersecção da reta dividido pelo coeficiente da variável X.

Tabela 4 - Resultados obtidos nas análises cromatográficas dos padrões dos CC.

Carbonílicos	TR / min	Curva de calibração	R ²	LD / µg L ⁻¹	LQ / µg L ⁻¹
Formaldeído – LPQ	10,74	$Y = 3409,70 \times X - 2,134$	0,9947	18,5	61,5
Formaldeído – LACA	4,27	$Y = 843309,02 \times X - 6196,16$	0,9996	19,7	65,6
Acetaldeído – LPQ	13,21	$Y = 2078,10 \times X - 7,842$	0,9999	5,1	17,0
Acetaldeído - LACA	4,94	$Y = 660598,74 \times X - 6077,79$	0,9999	18,8	62,7

A identificação e quantificação dos compostos de interesse foram feitas pelo tempo de retenção no comprimento de onda de maior absorção, 365 nm.

Os valores das concentrações médias dos compostos carbonílicos encontrados nos “cartuchos branco” foram subtraídos das concentrações obtidas nos cartuchos das amostras.

As concentrações finais de todos os CC foram obtidas da seguinte maneira, pela soma das concentrações obtidas nos cartuchos em série; pela média das concentrações totais obtidas nos conjuntos em paralelo.

Nas análises realizadas no LPQ, obteve-se para FA, com retenção em 10,74 min, LD de 18,5 µg L-1 e LQ de 61,5 µg L-1. Para AA, com retenção em 13,21 minutos, obteve-se LD de 5,1 µg L-1 e LQ 17,0 µg L-1. Já as análises realizadas no LACA, obteve-se para FA, retido em 4,27 minutos, LD de 19,7 µg L-1 e LQ de 65,6 µg L-1. Para acetaldeído, com retenção em 4,94 minutos, encontrou-se LD de 19,7 µg L-1 e LQ de 62,7 µg L-1. O coeficiente de determinação da reta R2 mostrou-se superior a 0,99 em todos os casos apresentados.

A Tabela 5 apresenta o quadro geral com os intervalos de concentração, os valores médios e os desvios-padrão obtidos nas amostras coletadas no terminal central de ônibus urbano de Londrina em julho de 2008.

Tabela 5 - Intervalo de concentração (ppbv), valor médio (ppbv) e desvio-padrão (ppbv) dos CC no terminal.

Carbonílicos	Mínimo / ppbv	Máximo / ppbv	Média / ppbv	Desvio-padrão / ppbv
Formaldeído – LPQ	1,90	3,17	2,53	0,44
Formaldeído – LACA	1,82	5,18	3,72	0,95
Acetaldeído – LPQ	4,97	11,04	6,90	1,56
Acetaldeído – LACA	4,98	10,68	6,89	1,57

A concentração de FA variou entre 1,9 e 3,17 ppbv, com média de $2,53 \pm 0,44$ ppbv e entre 1,82 e 5,18 ppbv, com média de $3,72 \pm 0,95$ ppbv; o AA variou entre 4,97 e 11,04 ppbv, com média de $6,90 \pm 1,56$ ppbv e entre 4,98 e 10,68 ppbv, com média de $6,89 \pm 1,57$ ppbv nas análises realizadas no LPQ e LACA, respectivamente. A concentração média de FA diminuiu 32% quando analisados no

LPQ comparados com o LACA, enquanto que a concentração média de AA mostrou-se equivalente entre os dois laboratórios. Os diferentes resultados para o formaldeído indicam que há a necessidade de investigação sobre a estabilidade das amostras ao longo do tempo.

A Figura 12 mostra a concentração diária de FA e AA nos ciclos de amostragem.

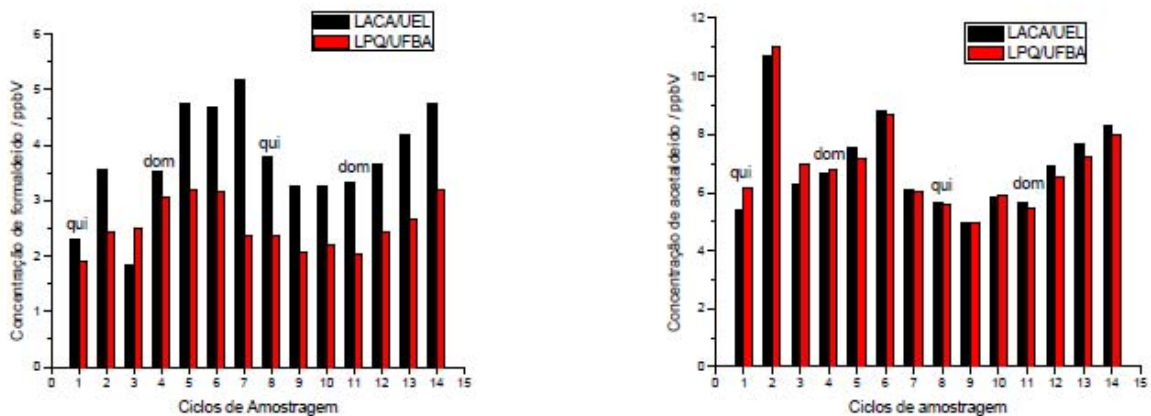


Figura 12 - Concentrações diárias de FA e AA obtidas nos ciclos de amostragem em julho de 2008.

As análises realizadas nos dois laboratórios apresentam o mesmo perfil diário para o FA e AA. A concentração máxima do FA ocorreu no sétimo ciclo de amostragem (09/07, qua) e a mínima no terceiro ciclo (05/07, sab). Para AA, a concentração máxima obtida foi no segundo ciclo (04/07, sex), e a mínima no nono ciclo (11/07, sex), em ambos os laboratórios.

5.1.2 Perfil dos Compostos Carbonílicos Provenientes da Emissão de combustíveis no Terminal

A Tabela 6 apresenta os dados obtidos na análise cromatográfica utilizando os métodos A e B. O método A foi utilizado para separação e quantificação de FA, AA, propanal, butanona, butanal, (*E*)-but-2-enal, isobutenal,

benzaldeído, isopentanal, pentanal, *o*-tolualdeído, *p*-tolualdeído, *m*-tolualdeído, 2,5-dimetilbenzaldeído, hexanal, heptanal, octanal, etilhexanona e decanal. O método B foi utilizado para separação e quantificação de acetona e acroleína.

Tabela 6 - Resultados obtidos nas análises cromatográficas dos padrões dos CC.

Carbonílicos	TR / min	Curva de calibração	R ²	LD / $\mu\text{g L}^{-1}$	LQ / $\mu\text{g L}^{-1}$
Formaldeído	10,74	$Y = 3409,70 \times X - 2,134$	0,9947	18,5	61,5
Acetaldeído	13,21	$Y = 2078,10 \times X - 7,842$	0,9996	5,1	17,0
Propanal	16,55	$Y = 1167,40 \times X - 4,010$	0,9998	3,6	11,8
Butanona	18,11	$Y = 1493,50 \times X - 6,218$	0,9995	5,4	17,9
Butanal	18,98	$Y = 290,61 \times X - 8,221$	0,9605	60,1	200,2
(<i>E</i>)-but-2-enal + Isobutenal	19,25	$Y = 4093,00 \times X - 3,488$	0,9999	1,5	5,0
Benzaldeído	21,10	$Y = 732,81 \times X - 1,134$	0,9981	12,9	42,9
Isopentanal	21,32	$Y = 859,95 \times X - 2,049$	0,9998	8,8	29,3
Pentanal	21,70	$Y = 777,51 \times X - 1,956$	0,9998	10,2	33,8
<i>o</i> -Tolualdeído	22,15	$Y = 344,84 \times X - 0,235$	0,9998	8,1	26,9
<i>m</i> -Tolualdeído + <i>p</i> -Tolualdeído	22,37	$Y = 1113,00 \times X - 1,153$	0,9999	7,1	23,5
Hexanal	24,01	$Y = 2657,20 \times X - 4,189$	0,9999	2,5	8,3
2,5-Dimetilbenzaldeído	24,40	$Y = 192,35 \times X - 2,410$	0,9987	5,2	17,2
Heptanal	26,16	$Y = 795,79 \times X - 3,471$	0,9996	5,3	17,7
Octanal	27,46	$Y = 805,93 \times X - 2,065$	0,9998	3,0	10,1
Etilhexanona	28,16	$Y = 619,47 \times X - 3,142$	0,9995	5,7	19,2
Decanal	31,66	$Y = 574,20 \times X - 1,998$	0,9993	7,0	24,4
Acetona	25,06	$Y = 1762,5 \times X - 10,897$	0,9995	1,7	5,6
Acroleína	25,47	$Y = 11885,81 \times X - 13,092$	0,9998	3,2	10,6

O método A não separou acroleína e propanona, (*E*)-but-2-enal e isobutenal assim como *m*-tolualdeído e *p*-tolualdeído. A identificação e quantificação dos compostos de interesse foi através do tempo de retenção no comprimento de onda de maior absorção, 365 nm. O LD e LQ e concentração final dos compostos de interesse foram calculados conforme descrito anteriormente. No anexo B encontram-se os cromatogramas obtidos nas análises dos Padrões A e B.

Os valores de LD e LQ foram inferiores a faixa de concentração obtida nas amostras, sendo apenas para alguns casos, amostras com concentrações inferiores ao limite de quantificação. Nenhuma amostra apresentou concentração abaixo do limite de detecção. Os compostos (*E*)-but-2-enal e isobutenal foram identificados e quantificados juntos, assim como *m*-tolualdeído e *p*-tolualdeído. Acroleína e acetona foram separadas utilizando o método B.

O coeficiente de determinação da reta, R_2 , foi superior a 0,99 nas curvas de calibração obtidas, exceto para o butanal, que apresentou R_2 igual a 0,96. O LD variou entre 1,5 e 60,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o LQ variou entre 5,0 e 200,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os compostos (*E*)-but-2-enal + isobutenal e butanal, respectivamente.

Na Tabela 7 apresenta-se o quadro geral dos intervalos de concentração, o valor médio e o desvio-padrão dos compostos carbonílicos gasosos encontrados na campanha de amostragem realizada no terminal.

Tabela 7 - Intervalos de concentração (ppbv), valores médios (ppbv) e desvio-padrão (ppbv) dos CC no terminal.

Compostos carbonílicos	Mínimo / ppbv	Máximo / ppbv	Média / ppbv	Desvio-padrão / ppbv
Formaldeído	1,90	3,17	2,53	0,44
Acetaldeído	4,97	11,04	6,90	1,56
Propanal	0,22	0,45	0,32	0,07
Butanona	ND	0,06	0,02	0,02
Butanal	ND	0,42	0,07	0,14
(<i>E</i>)-But-2-enal + Isobutenal	ND	0,04	0,02	0,01
Benzaldeído	0,07	0,12	0,10	0,02
Isopentanal	ND	0,03	0,01	0,01
Pentanal	0,03	0,07	0,05	0,01
<i>o</i> -Tolualdeído	ND	0,44	0,16	0,11
<i>m</i> -Tolualdeído + <i>p</i> -Tolualdeído	0,34	1,29	0,77	0,26
2,5-Dimetilbenzaldeído	0,35	0,68	0,51	0,12
Hexanal	ND	0,06	0,02	0,02
Heptanal	ND	0,11	0,01	0,01
Octanal	ND	0,10	0,02	0,01
Etilhexanona	ND	0,02	0,01	0,01
Decanal	0,01	0,06	0,04	0,02
Acetona	0,37	2,09	1,14	0,56
Acroleína	ND	ND	---	---

A variação de FA foi de 1,90 a 3,17 ppbv com média de $2,53 \pm 0,44$ ppbv; AA variou de 4,97 a 11,04 ppbv com média de $6,90 \pm 1,56$ ppbv; acetona variou entre 0,37 e 2,09 ppbv com média de $1,14 \pm 0,56$ ppbv; *m*-tolualdeído + *p*-tolualdeído variou entre 0,34 e 1,29 ppbv com média de $0,77 \pm 0,26$ ppbv. Os demais compostos apresentaram concentração abaixo de 1,0 ppbv. Butanona, butanal, (*E*)-but-2-enal + isopentanal, *o*-tolualdeído, hexanal, octanal, etilhexanona não foram encontrados em algumas amostras. Acroleína não foi identificada em nenhuma amostra. A Figura 13 apresenta o valor médio obtido para cada CC com o desvio padrão.

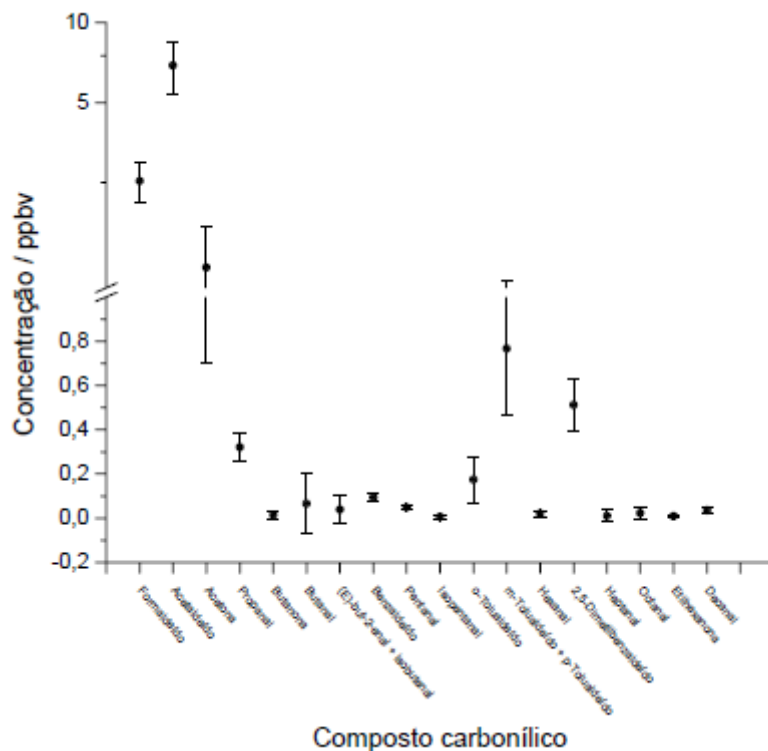
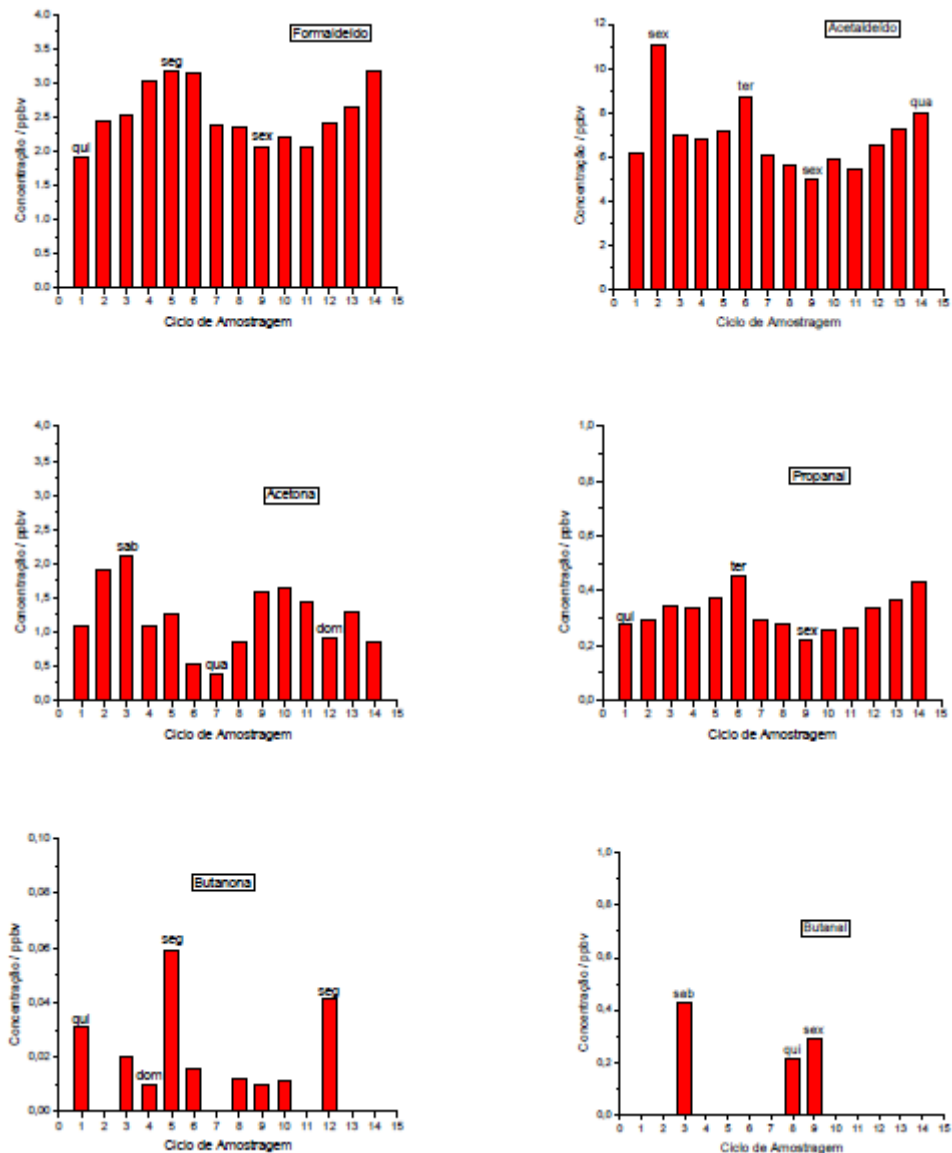


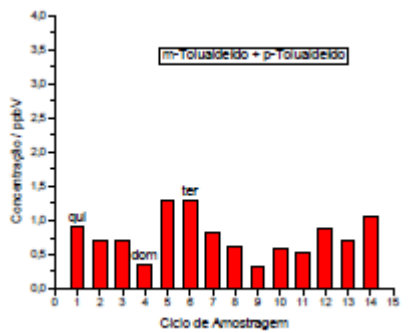
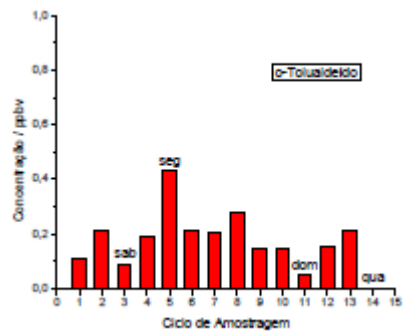
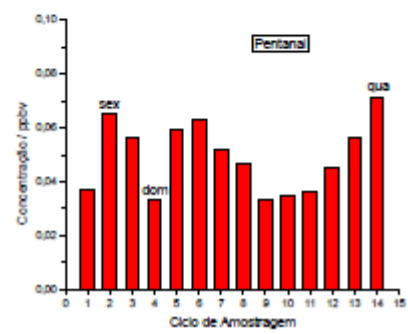
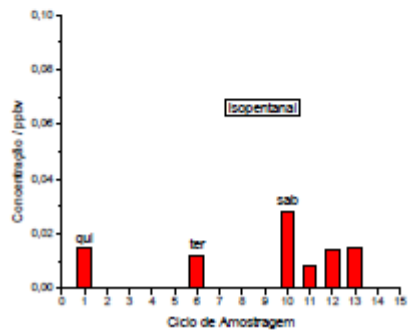
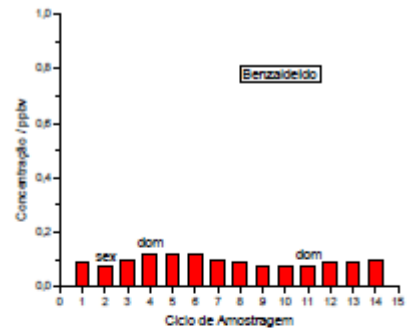
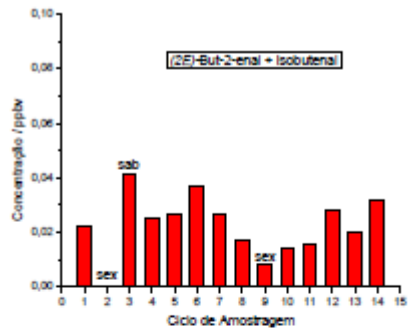
Figura 13 - Concentração média dos CC no ar atmosférico amostrados em julho de 2008.

FA, AA e acetona apresentaram concentrações médias maiores que 1,0 ppbv. Propanal, benzaldeído, *o*-tolualdeído, *m*-tolualdeído + *p*-tolualdeído e 2,5-dimetilbenzaldeído apresentaram concentração média entre 0,1 e 1,0 ppbv. Butanona, butanal, (*E*)-but-2-enal + isobutenal, isopentanal, pentanal, hexanal, heptanal, octanal, etilhexanona e decanal apresentaram concentrações médias abaixo de 0,1 ppbv.

A concentração média dos aldeídos alifáticos (FA, AA, propanal, butanal, isopentanal, pentanal, hexanal, heptanal, octanal e decanal) foi de $1,26 \pm 2,37$ ppbv; para as cetonas (acetona, butanona e etilhexanona) a média foi $0,52 \pm 0,67$ ppbv; para os CC insaturados (acroleína, (*E*)-but-2-enal + isobutenal), o valor médio foi $0,02 \pm 0,01$ ppbv; para os CC aromáticos (benzaldeído, *o*-tolualdeído, *p*-tolualdeído + *m*-tolualdeído e 2,5-dimetilbenzaldeído) o valor médio foi $0,39 \pm 0,32$ ppbv. 45

A Figura 14 apresenta as concentrações encontradas para os CC identificados e quantificados nos ciclos diários de amostragem.





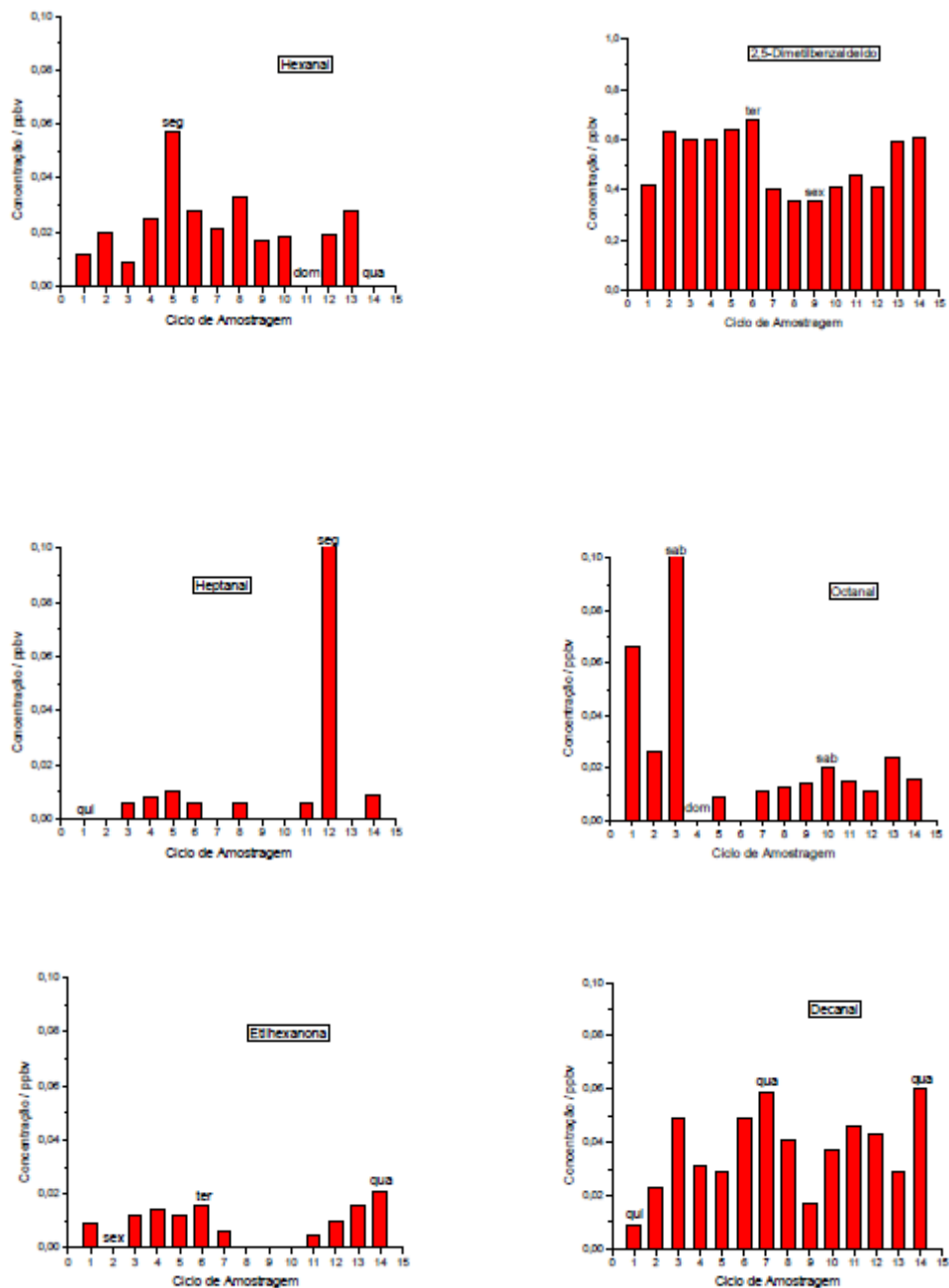


Figura 14 - Concentração diária dos 21 CC no ar do terminal no período de 03 a 17 de julho de 2008.

FA, AA, acetona, propanal, benzaldeído, pentanal, *m*-tolualdeído + *p*-tolualdeído, 2,5-dimetilbenzaldeído e decanal foram identificados e quantificados em todos os ciclos de coleta.

Butanona, (*E*)-but-2-enal + isobutenal, isopentanal, pentanal, hexanal, heptanal, octanal, etilhexanona e decanal apresentaram concentrações em níveis traço (menores que 0,1 ppbv).

A concentração mínima de FA ocorreu no primeiro ciclo de amostragem (03/07, qui) e a máxima no décimo quarto (16/07, qua); AA apresentou concentração mínima do nono ciclo (11/07, sex) e máxima no segundo (04/07, sex); acetona apresentou concentração mínima no sétimo ciclo (09/07, qua) e máxima no terceiro (05/07, sab); propanal apresentou concentração mínima no nono ciclo e máxima no sexto (08/07, ter); butanona não foi detectada em cinco ciclos de amostragem e apresentou concentração máxima no quinto ciclo (07/07, seg); butanal foi detectado apenas no terceiro, oitavo e nono ciclos de amostragem (05, 08 e 09 de julho); (*E*)-but-2-enal + isobutenal não foi detectado no segundo ciclo e apresentou concentração máxima no terceiro; benzaldeído apresentou concentração mínima no nono ciclo e máxima no quinto; isopentanal foi detectado em apenas seis amostras, tendo concentração máxima no décimo ciclo (12/07, sab); pentanal apresentou concentração mínima no quarto ciclo (06/07, dom) e máxima no décimo quarto; *o*-tolualdeído não foi detectado no décimo quarto ciclo e apresentou concentração máxima no quinto; *m*-tolualdeído + *p*-tolualdeído apresentou concentração mínima no nono ciclo e máxima no quinto; hexanal não foi detectado em dois ciclos de amostragem e apresentou concentração máxima no quinto ciclo; 2,5-dimetilbenzaldeído apresentou concentração mínima no nono ciclo e máxima no sexto; heptanal não foi detectado em 6 ciclos tendo concentração máxima no décimo segundo ciclo (14/07, seg); octanal não foi detectado em dois ciclos e a apresentou concentração máxima no terceiro ciclo; etilhexanona não foi detectada em quatro ciclos tendo concentração máxima no décimo quarto ciclo; decanal apresentou concentração mínima no primeiro ciclo e máxima no décimo quarto. Não foram observadas variações significativas na concentração dos compostos carbonílicos entre os dias da semana e finais de semana.

Os perfis diários de emissões do FA, AA, propanal e 2,5-dimetilbenzaldeído apresentaram semelhança entre si. Os demais compostos não apresentaram semelhança nos perfis diários de emissões.

A Figura 15 apresenta a soma diária das concentrações dos 21 CC investigados.

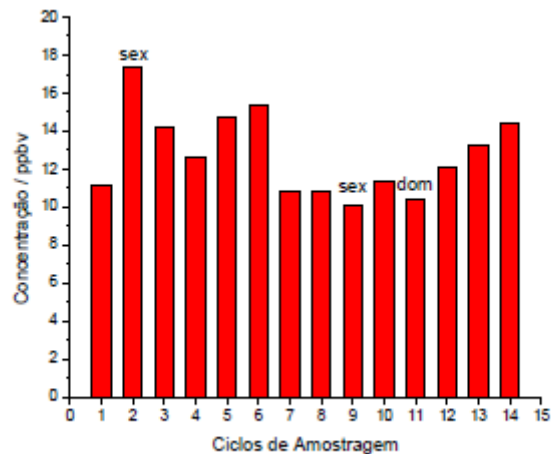


Figura 15 - Soma das concentrações diárias dos 21 CC investigados no ar do terminal em julho de 2008.

A variação na concentração obtida pela soma das concentrações diárias dos 21 CC investigados foi de 10,14 a 17,41 ppbv com média de $12,76 \pm 2,19$ ppbv. A concentração mínima ocorreu no nono ciclo de amostragem (11/07, sex) e a concentração máxima foi encontrada no segundo ciclo de coleta (04/07, sex). O perfil obtido pela soma diária das emissões dos 21 CC totais apresentou semelhança com os perfis diários obtidos para FA, AA, propanal e 2,5-dimetilbenzaldeído.

A Figura 16 apresenta a razão acetaldeído/formaldeído obtida nas amostragens realizadas no terminal.

As razões das concentrações formaldeído/acetaldeído ou acetaldeído/formaldeído têm sido usadas para analisar dados de série temporais considerando individualmente as estações do ano com suas características diárias. A razão acetaldeído/formaldeído tem sido utilizada para identificar possíveis fontes considerando que valores superiores a 1,0 mostram a contribuição predominante de emissão direta, por exemplo, emissões veiculares; valores inferiores a 1,0 sugerem a predominância de processos fotoquímicos *in situ* na formação de aldeídos (PINTO, 2002).

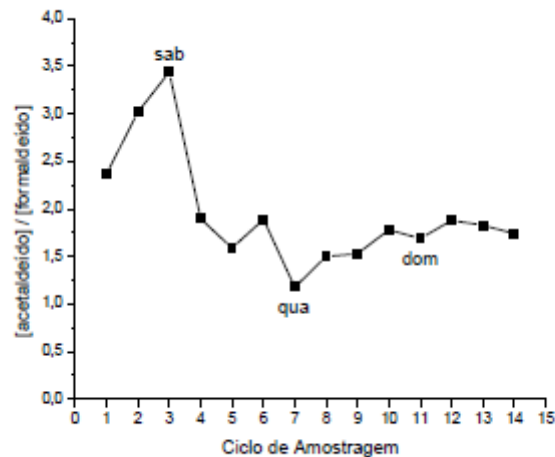


Figura 16 - Razão de acetaldeído/formaldeído no ar do terminal impactado por emissões de diesel/biodiesel (B3).

Utilizaram-se as concentrações obtidas nas análises cromatográficas dos extratos de CC realizadas no LACA/UJEL para obtenção da razão AA/FA. A variação da razão acetaldeído/formaldeído foi de 1,50 (10/07, qui) a 3,44 (05/07, sab). Obteve-se a razão média de $1,95 \pm 0,61$ caracterizando a maior contribuição da combustão do diesel/biodiesel (B3) como fonte potencial de emissão direta, para formaldeído e acetaldeído no ar ambiente local.

5.1.3 Resultados das Emissões de Formaldeído e Acetaldeído no Terminal em 2002 e 2008 (Diesel *versus* Diesel/Biodiesel B3)

Segundo Pinto e Solci (2007) que realizaram amostragens de FA e AA na área urbana, rural e terminal central de ônibus urbano de Londrina, a concentração média, no terminal, obtida para FA foi de 7,94 ppbv e para AA foi de 1,26 ppbv em coletas realizadas no período de 16 a 29 de janeiro de 2002. A razão média acetaldeído/formaldeído foi de 0,16, caracterizando, em 2002, a maior contribuição da combustão do diesel como fonte potencial de emissão direta de formaldeído.

Em 2008, considerando períodos diferentes do ano, as coletas realizadas no período de 03 a 17 de julho obtiveram a concentração média de 2,53 ppbv para FA e de 6,90 ppbv para AA, sendo observado, uma diminuição na emissão de FA e um aumento na emissão de AA. A razão média acetaldéido/formaldéido foi de 1,95, considerando a combustão do combustível B3 (diesel/biodiesel) como principal fonte de emissão de acetaldéido e formaldéido no terminal.

5.2 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA E DE HPAS

A seguir serão apresentados os resultados obtidos na análise gravimétrica de MP, os perfis de emissões de HPAs associado ao MP em diferentes tamanhos e a sua distribuição por tamanho.

5.2.1 Perfil de Material Particulado Proveniente da Emissão de Combustíveis no Terminal

A Figura 17 mostra os filtros de 25 e 37 mm amostrados pelo Sioutas no terminal em período de 168 horas de amostragem.



Figura 17 - Filtros amostrados pelo impactador Sioutas em 168 horas de coleta.

A impactação de MP nos estágios do Sioutas é na forma de uma fina linha reta (Figura 17). A principal vantagem apresentada pelo impactador ao coletar partículas desta forma é a possibilidade de recorte da área de impactação sendo, neste caso, extração do MP para posterior análise realizada com menor quantidade de solvente (SIOUTAS *et al.*, 2002; SIOUTAS *et al.*, 2003).

A Figura 18 apresenta o perfil diário de concentração de MP pelos diferentes estágios de impactação do Sioutas.

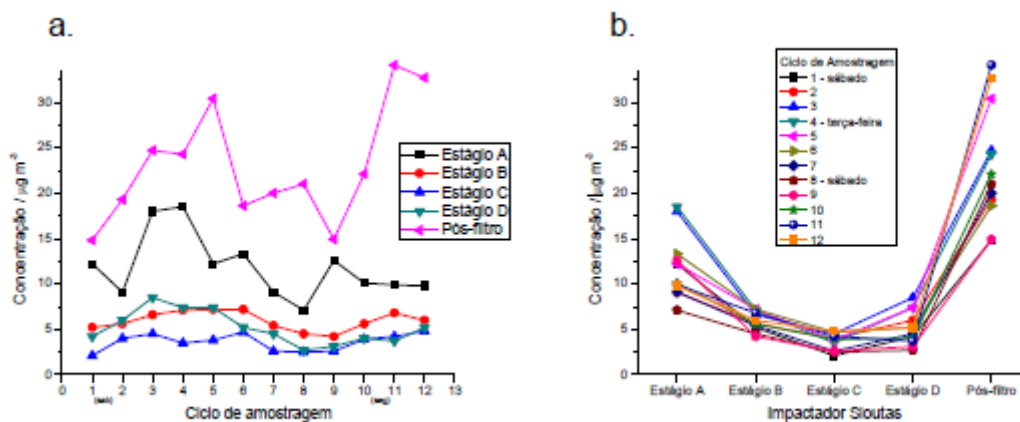


Figura 18 - Perfil diário das emissões de MP pelos diferentes estágios do Sioutas. a. – Nos ciclos de amostragem; b. – Nos estágios do impactador.

A variação de MP no estágio A foi de 7,1 $\mu\text{g m}^{-3}$ (12/07, sab, ciclo 8) a 18,5 $\mu\text{g m}^{-3}$ (08/07, ter, ciclo 4); no estágio B, a variação foi de 4,2 $\mu\text{g m}^{-3}$ (13/07, dom, ciclo 9) a 7,2 $\mu\text{g m}^{-3}$ (10/07, qui, ciclo 6); no estágio C, a variação foi de 2,1 $\mu\text{g m}^{-3}$ (05/07, sab, ciclo 1) a 4,8 $\mu\text{g m}^{-3}$ (16/07, qua, ciclo 12); no estágio D, a variação foi de 2,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ (ciclo 8) a 8,5 $\mu\text{g m}^{-3}$ (07/07, seg, ciclo 3); no pós-filtro, a variação foi de 14,8 $\mu\text{g m}^{-3}$ (ciclo 1) a 34,1 $\mu\text{g m}^{-3}$ (15/07, ter, ciclo 11).

Observou-se que não há semelhança entre os estágios de impactação e o pós-filtro do Sioutas nos perfis diários de emissão de MP (Figura 18.a), no entanto apresentam a mesma tendência (Figura 18.b). A concentração do estágio A é maior que o estágio B; a de B é maior que do estágio C; a de C é menor que o estágio D; a de D é menor que os estágios A e em alguns casos de B; todos a.

b. os estágios de impactação apresentam concentrações menores que o pós-filtro ($<0,25 \mu m$).

A Figura 19 apresenta o valor médio obtido em cada estágio de impactação do Sioutas.

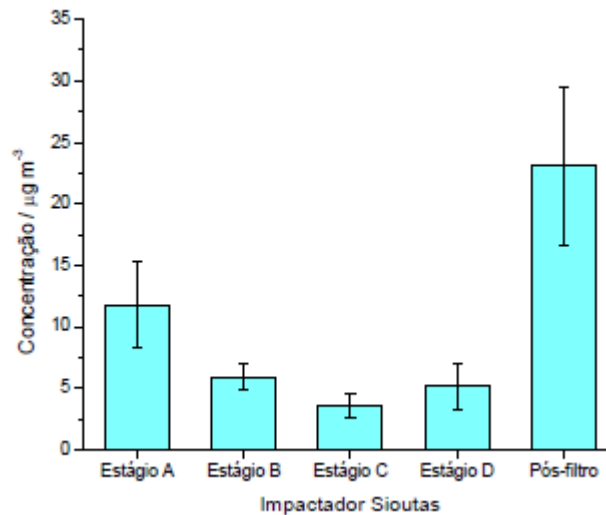


Figura 19 - Concentração média obtida nos diferentes estágios do Sioutas.

A concentração média de MP no estágio A do Sioutas foi de $11,8 \pm 3,5 \mu g m^{-3}$; no estágio B foi de $6,0 \pm 1,0 \mu g m^{-3}$; no estágio C foi de $3,6 \pm 0,9 \mu g m^{-3}$; no estágio D foi de $5,2 \pm 1,8 \mu g m^{-3}$; no pós-filtro foi de $23,1 \pm 6,4 \mu g m^{-3}$.

Os valores médios apresentados na Figura 19 seguiram a mesma tendência observada na Figura 18.b.

A Figura 20 apresenta a soma das concentrações diárias obtidas nos quatro estágios impactação e pós-filtro do Sioutas.

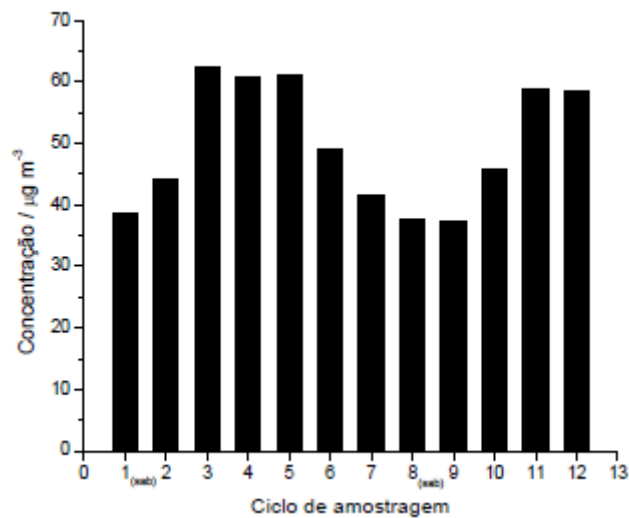


Figura 20 - Soma das concentrações diárias de MP obtidas pelo Sioutas.

O valor da soma das concentrações diárias de MP obtido pelo Sioutas variou entre $37,4 \mu\text{g m}^{-3}$ (12/07, sab, ciclo 8) e $62,3 \mu\text{g m}^{-3}$ (07/07, seg, ciclo 3); a concentração média obtida pela soma das concentrações diárias do MP foi de $49,6 \pm 10,0 \mu\text{g m}^{-3}$. O perfil de emissão diária da soma das concentrações de MP total não apresenta semelhança com os perfis obtidos nos estágios individuais e pós-filtro.

A Figura 21 apresenta os resultados obtidos pelo impactador Sioutas em períodos de 168 horas.

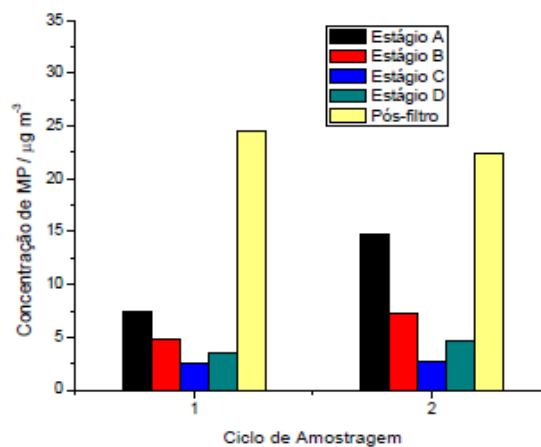


Figura 21 - Emissão de MP obtida pelo Sioutas em 168 horas de amostragem.

A concentração média obtida no estágio A em 168 horas de amostragem foi de $11,1 \mu\text{g m}^{-3}$; no estágio B, $6,1 \mu\text{g m}^{-3}$; no estágio C, $2,7 \mu\text{g m}^{-3}$; no estágio D, $4,1 \mu\text{g m}^{-3}$; no pós-filtro, $23,5 \mu\text{g m}^{-3}$. A valor obtido pela soma das concentrações de MP nos diferentes estágios e pós-filtro foi de $42,9 \mu\text{g m}^{-3}$ no ciclo 1 (10 a 17 de julho) e de $51,7 \mu\text{g m}^{-3}$ no ciclo 2 (17 a 24 de julho).

As concentrações de MP obtidas nos estágios e no pós-filtro do Sioutas nas coletas realizadas em 168 horas foram equivalentes ao encontrado em períodos de 24 horas. O valor da soma das concentrações obtidas nos estágios e pós-filtro do Sioutas em 168 horas também foi equivalente ao amostrado em períodos de 24 horas.

Na coleta realizada entre os dias 3 e 10 de julho, a bomba de diafragma utilizada apresentou superaquecimento com grande perda de rendimento, o que comprometeu a amostragem para este impactador no período. O MP obtido neste período foi utilizado em testes de extração e os dados gravimétricos foram desconsiderados.

A Figura 22 apresenta os resultados obtidos com o impactador NanoMOUDI nos ciclos de amostragem realizados.

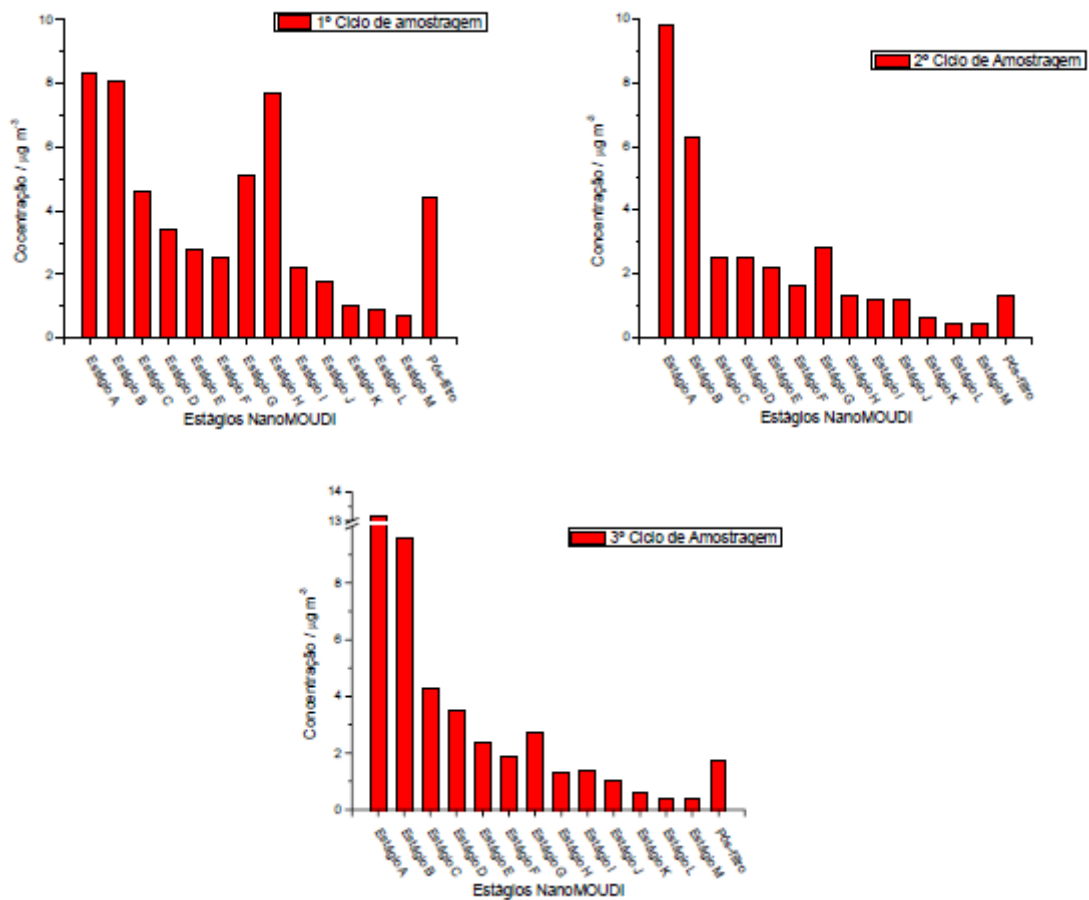


Figura 22 - Perfis de concentração obtidos pelo NanoMOUDI.

As concentrações médias obtidas nos ciclos de amostragens foram de $3,8 \pm 2,7 \mu\text{g m}^{-3}$ no período de 03 a 10 julho (ciclo 1); $2,6 \pm 2,6 \mu\text{g m}^{-3}$ no período de 10 a 17 de julho (ciclo 2); $3,2 \pm 3,7 \mu\text{g m}^{-3}$ no período de 17 a 24 de julho. Os valores obtidos pelas somas das concentrações obtidas pelos diferentes estágios e pós-filtro do NanoMOUDI nos ciclos de amostragem foram de $53,5 \mu\text{g m}^{-3}$ no ciclo 1; $34,1 \mu\text{g m}^{-3}$ no ciclo 2; $44,4 \mu\text{g m}^{-3}$ no ciclo 3, com valor médio de $44,0 \mu\text{g m}^{-3}$.

Observou-se um aumento significativo nas concentrações de MP nos estágios G e H no ciclo 1 de coleta, afastando-se da tendência apresentada pelo impactador NanoMOUDI (estágios). O estágio G também apresentou um pequeno aumento nas concentrações de MP, nos ciclos 2 e 3, diferenciando-os da tendência apresentada.

A Figura 23 apresenta os perfis diários de MP₁₀, coletados com o MP₁₀ (*low-vo*) e de MP_{2,5}, coletados com o ciclone MP_{2,5}.

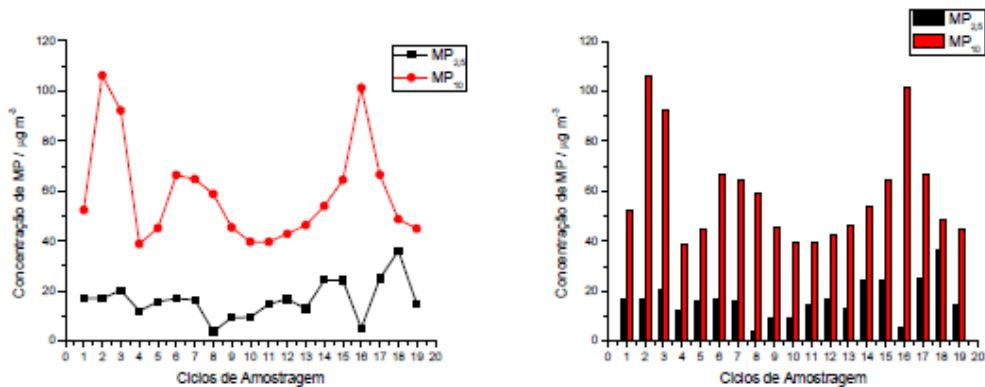


Figura 23. Perfis de concentração de MP10 e MP2,5.

A concentração de MP2,5 variou de $3,7 \mu\text{g m}^{-3}$ (10/07, qui, ciclo 8) e $36,1 \mu\text{g m}^{-3}$ (20/07, dom, ciclo 18) com valor médio de $16,4 \pm 7,6 \mu\text{g m}^{-3}$; a concentração de MP10 variou entre $38,8 \mu\text{g m}^{-3}$ (06/07, dom, ciclo 4) e $106,2 \mu\text{g m}^{-3}$ (04/07, sex, ciclo 2) com valor médio de $58,9 \pm 20,6 \mu\text{g m}^{-3}$.

O perfil diário de MP2,5 não apresentou semelhança com o perfil diário de MP10. Os perfis diários de MP2,5 e MP10 não apresentaram diferença significativa entre os dias da semana, sábado e domingo.

5.2.2 Perfil dos HPAs Provenientes da Emissão de Combustíveis no Terminal e sua Distribuição por Tamanho

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos para os 16 HPAs investigados utilizando o método de cromatografia líquida. Os limites de detecção foram determinados considerando o limite de detecção analítico (método cromatográfico) e do nível de HPAs contaminantes nos filtros de membrana determinados pelo teste em branco. Os valores dos limites de detecção (LD) foram calculados considerando três vezes a concentração mínima detectada para todos os compostos presentes na solução padrão e os limites de quantificação (LQ) considerando dez vezes a concentração mínima detectada.

O teste de recuperação foi realizado em triplicata adicionando-se 50 µL de solução padrão certificada em área do filtro recorda (Figura 16.b) equivalente à área de extração utilizada. Esperou-se um tempo equilíbrio de 2 horas, e se fez a extração e análise seguindo a mesma metodologia empregada nas amostras.

Tabela 8 - Curvas de calibração, tempo de retenção, LD e LQ e porcentagem de recuperação dos HPAs obtidos pelo método cromatográfico.

HPAs	TR / min	Curva analítica	R ²	LD / µg L ⁻¹	LQ / µg L ⁻¹	% Recup.
Naftaleno	10,85	$Y = 189764 \times X + 575446$	0,9934	3,0	9,0	78,9±4,7
Acenaftileno	13,41	$Y = 217220 \times X + 84472$	0,9985	3,0	9,0	28,1±3,0
Acenafteno	---	---	---	---	---	---
Fluoreno	13,92	$Y = 230317 \times X + 60271$	0,9977	3,0	9,0	49,6±0,6
Fenantreno	15,15	$Y = 234939 \times X + 184333$	0,9983	3,0	9,0	69,1±3,8
Antraceno	16,46	$Y = 640584 \times X + 176576$	0,9990	3,0	9,0	63,4±3,9
Fluoranteno	17,68	$Y = 63512 \times X + 54598$	0,9980	5,0	15,0	86,4±4,4
Pireno	18,58	$Y = 26006 \times X + 35051$	0,9958	5,0	15,0	86,5±5,9
Benzo[a]antraceno	21,62	$Y = 219881 \times X + 211540$	0,9957	0,4	1,2	90,3±1,9
Criseno	22,42	$Y = 358439 \times X + 140168$	0,9981	0,4	1,2	90,3±1,9
Benzo[b]fluoranteno	24,64	$Y = 226178 \times X + 299458$	0,9987	0,4	1,2	84,1±5,6
Benzo[k]fluoranteno	25,83	$Y = 1,0E^6 \times X + 765023$	0,9961	0,4	1,2	82,1±4,0
Benzo[a]pireno	26,90	$Y = 386405 \times X + 176392$	0,9981	0,4	1,2	80,2±6,5
Dibenzo[a,h]antraceno	28,74	$Y = 37983 \times X + 37566$	0,9961	1,0	3,0	77,4±5,5
Benzo[g,h,i]pireno	29,80	$Y = 671312 \times X + 89734$	0,9872	1,0	3,0	76,5±8,2
Indeno[1,2,3-cd]pireno	31,01	$Y = 65393 \times X + 41949$	0,9953	1,0	3,0	75,9±3,6

Os coeficientes de determinação da reta, R², foram superiores a 0,99 para as curvas de calibração obtidas para os padrões de HPAs, exceto para BGP, que obteve R² igual a 0,9872. O LD do método variou entre 0,4 e 5,0 µg L⁻¹ e o LQ variou entre 1,2 e 15,0 µg L⁻¹. A porcentagem de recuperação foi superior a 50%, exceto para ACE e FLU.

A identificação e quantificação dos compostos de interesse foram feitas pelo tempo de retenção. Os valores das concentrações médias dos HPAs

encontrados nos “filtros de membrana branco” foram subtraídos das concentrações obtidas nos filtros das amostras. As concentrações dos HPAs foram determinadas pelo fator de resposta, obtidos diariamente nas análises cromatográficas. O composto ACF não foi detectado pelo método empregado.

A Tabela 9 apresenta o quadro geral com a concentração máxima obtida, o valor médio e desvio padrão dos nove HPAs encontrados nos extratos.

Tabela 9 - Concentração máxima encontrada, média e desvio-padrão dos HPAs obtidos nos extratos de MP.

HPAs	Máximo / ng m ⁻³	Média / ng m ⁻³	Desvio-padrão / ng m ⁻³
Pireno	0,275	0,024	0,066
Benzo[<i>a</i>]antraceno	0,236	0,039	0,062
Criseno	0,226	0,049	0,063
Benzo[<i>b</i>]fluoranteno	0,262	0,043	0,057
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno	0,074	0,012	0,019
Benzo[<i>a</i>]pireno	0,174	0,022	0,036
Dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno	0,541	0,071	0,148
Benzo[<i>g,h,i</i>]pireno	0,388	0,014	0,030
Indeno[1,2,3- <i>cd</i>]pireno	0,148	0,057	0,104

As variações nas concentrações dos compostos PYR, BAA, CRY, BBF, BKF, BAP, DBA, BGP e IND foram, respectivamente, de níveis não detectáveis até 0,275, 0,236, 0,226, 0,074, 0,174, 0,541, 0,355 e 0,148 ng m⁻³.

As concentrações médias obtidas para PYR, BAA, CRY, BBF, BKF, BAP, DBA, BGP e IND foram, respectivamente, 0,024±0,066, 0,039±0,062, 0,049±0,063, 0,043±0,057, 0,012±0,019, 0,022±0,036, 0,071±0,148, 0,014±0,030 e 0,057±0,104 ng m⁻³.

A Figura 24 apresenta os valores médios dos nove HPAs encontrados nos diferentes estágios e pós-filtro do Sioutas.

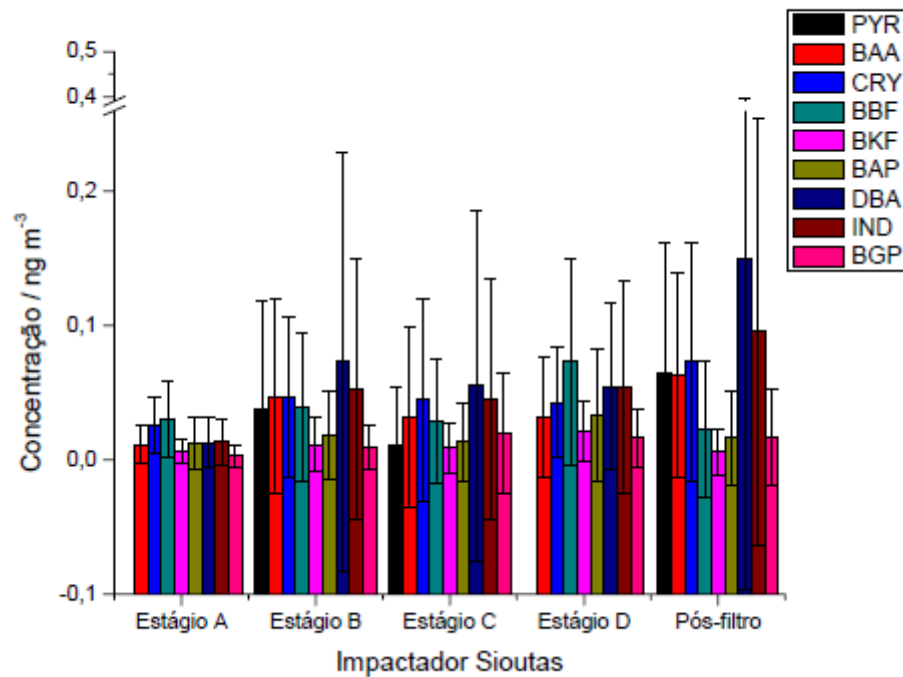


Figura 24 - Concentrações médias dos nove HPAs associados ao MP encontrados nos diferentes estágio e pós-filtro do Sioutas.

As concentrações médias de PYR, BAA, CRY, DBA e IND foram mais significativas no pós-filtro; para BBF, BKF e BAP foram observadas no estágio D; e a de BGP no estágio C. O composto PYR não foi encontrado nos estágios A e D.

As concentrações dos HPAs encontrados foram, em geral, mais significativas no pós-filtro, assim como as concentrações de MP (Figura 18).

A Figura 25 apresenta os resultados obtidos para HPAs associados ao MP no estágio A do Sioutas.

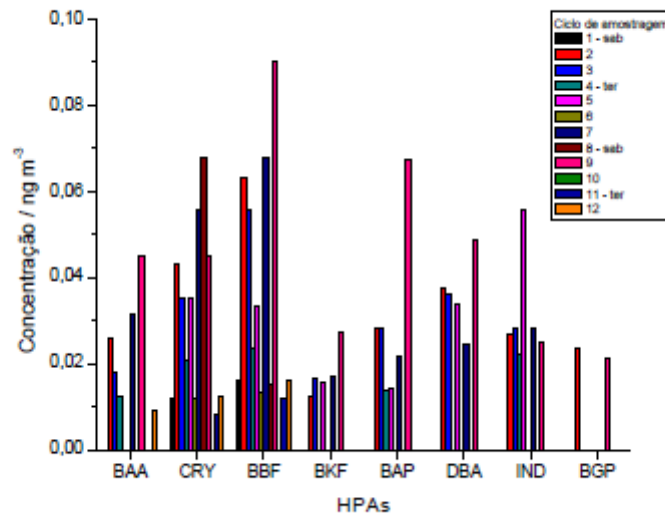


Figura 25 - HPAs associados ao MP no estágio A do Sioutas (2,5 a 10 µm)

A concentração mais significativa de BAA foi de 0,045 ng m⁻³ (13/07, dom, ciclo 9) e a concentração média foi de 0,012±0,015 ng m⁻³; para CRY, foi 0,068 ng m⁻³ (12/07, sab, ciclo 8) com média de 0,029±0,021 ng m⁻³; para BBF, foi 0,068 ng m⁻³ (11/07, sex, ciclo 7) com média de 0,034±0,028 ng m⁻³; para BKF, foi 0,027 ng m⁻³ (ciclo 9) com média de 0,007±0,009 ng m⁻³; para BAP, foi 0,067 ng m⁻³ (ciclo 9) com média de 0,014±0,020 ng m⁻³; para DBA, foi 0,049 ng m⁻³ (ciclo 9) com média de 0,015±0,019 ng m⁻³; para IND, foi 0,055 ng m⁻³ (09/07, qua, ciclo 5) com média de 0,015±0,018 ng m⁻³; para BGP, foi 0,024 ng m⁻³ (06/07, dom, ciclo 2) com média de 0,004±0,009 ng m⁻³.

A média da soma das concentrações diárias encontradas dos oito HPAs encontrados (Figura 25) foi de 0,131±0,121 ng m⁻³. O perfil diário dos oito HPAs encontrados não apresentam semelhanças entre si e com a concentração de MP obtida em 24 horas de coleta, para o estágio A do Sioutas (Figura 18).

Foram detectados no dia 09/07 (qua, ciclo 5) nas concentrações de 0,354 e 0,051 ng m⁻³, os compostos ACE e PHE. No dia 14/07 (seg, ciclo 10) não foram detectados nenhum dos HPAs para este estágio do Sioutas.

A Figura 26 apresenta os resultados dos HPAs associados ao MP encontrados no estágio B do Sioutas.

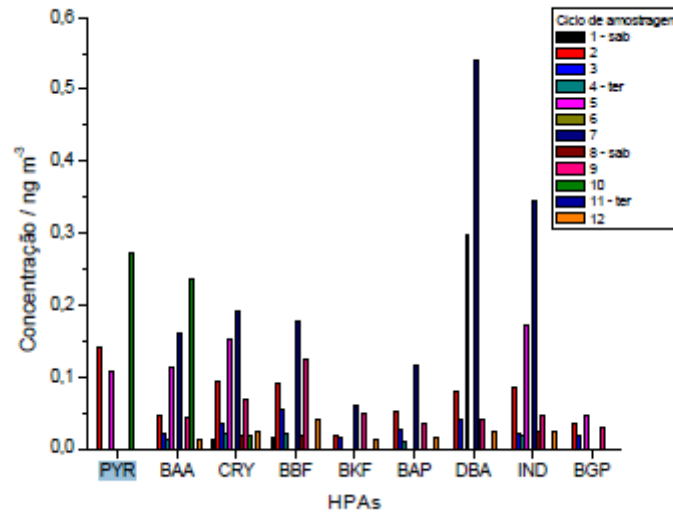


Figura 26 - HPAs associados ao MP no estágio B do Sioutas (1,0 a 2,5 μm).

Os compostos PYR e BAA apresentaram maiores concentrações, 0,272 e 0,236 ng m^{-3} , no dia 14/07 (seg, ciclo 10) e concentrações médias de $0,037 \pm 0,082$ e $0,047 \pm 0,072$ ng m^{-3} , respectivamente. Os compostos CRY, BBF, BKF, BAP, DBA e IND apresentaram maiores concentrações, 0,193, 0,178, 0,061, 0,115, 0,540 e 0,346 ng m^{-3} no dia 11/07 (sex, ciclo 7) e concentrações médias de $0,047 \pm 0,060$, $0,040 \pm 0,055$, $0,011 \pm 0,020$, $0,018 \pm 0,032$, $0,073 \pm 0,156$ e $0,053 \pm 0,097$ ng m^{-3} , respectivamente. BGP apresentou maior concentração, 0,046 ng m^{-3} dia 09/07 (qua, ciclo 5) com média de $0,009 \pm 0,016$ ng m^{-3} .

A média da soma das concentrações diárias obtidas para os nove HPAs encontrados foi de $0,336 \pm 0,458$ ng m^{-3} . Os perfis diários de emissão dos HPAs não apresentaram semelhança entre si ou com a concentração de MP obtida no estágio B do Sioutas (Figura 18).

Dia 06/07 (dom, ciclo 2) foram detectados NAF e PHE com concentrações de 0,065 e 0,064 ng m^{-3} , respectivamente. Dia 09/07 (qua, ciclo 5) foi detectado FLT na concentração de 0,326 ng m^{-3} , no dia 11/07 (sex, ciclo 7) foi detectado FLU na concentração de 0,038 ng m^{-3} e dia 14/07 (seg, ciclo 10) foi detectado PHE na concentração de 0,063 ng m^{-3} . No dia 15/07 (ter, ciclo 11) não foram detectados nenhum dos HPAs investigados neste estágio do Sioutas.

A Figura 27 apresenta os resultados dos HPAs associados ao MP no estágio C do Sioutas.

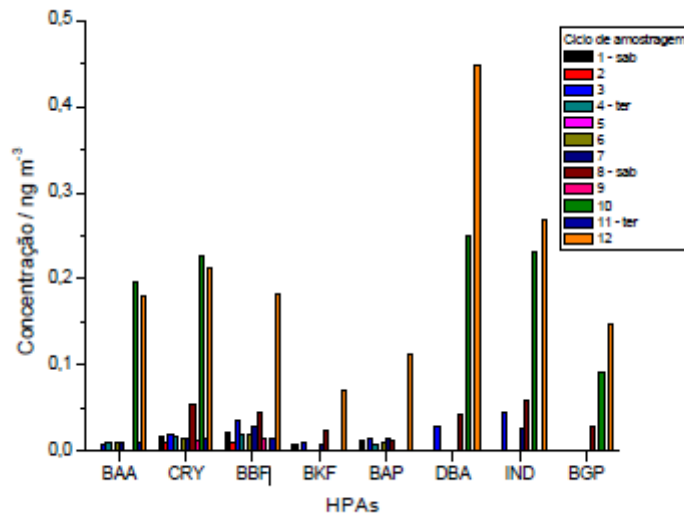


Figura 27 - HPA5 associados ao MP no estágio C do Sioutas (0,5 a 1,0 μm).

As concentrações mais significativas de BAA (0,197 ng m⁻³) e CRY (0,226 ng m⁻³) foram observadas no dia 14/07 (seg, ciclo 10), as concentrações médias foram, $0,032 \pm 0,067$ e $0,045 \pm 0,075$ ng m⁻³, respectivamente. Para BBF (0,182 ng m⁻³), BKF (0,071 ng m⁻³), BAP (0,115 ng m⁻³), DBA (0,447 ng m⁻³), IND (0,270 ng m⁻³) e BGP (0,148 ng m⁻³) as maiores concentrações foram observadas no dia 16/07 (qua, ciclo 12), os valores médios obtidos foram $0,029 \pm 0,046$, $0,009 \pm 0,019$, $0,013 \pm 0,030$, $0,055 \pm 0,131$, $0,045 \pm 0,089$ e $0,019 \pm 0,045$ ng m⁻³, respectivamente.

Dia 06/07 (dom, ciclo 2) foram identificados NAF e PHE nas concentrações de 0,065 e 0,064 ng m⁻³; dia 09/07 (qua, ciclo 5) foi encontrado FLT (0,326 ng m⁻³); dia 10/07 (seg, ciclo 10) encontrou-se PYR (0,272 ng m⁻³); dia 11/07 encontrou-se FLU (0,038 ng m⁻³); dia 14/07 foi encontrado PHE (0,063 ng m⁻³). Dia 15/07 (ter, ciclo 11) não foram detectados nenhum dos HPA5 investigados para este estágio.

A média da soma das concentrações diárias dos oito HPA5 identificados foi de $0,336 \pm 0,458$ ng m⁻³. Os compostos BAA, CRY, DBA, IND e BGP apresentaram tendências semelhantes de emissões nos dias 14 e 16/07 (ciclos 10 e 12). Os demais compostos não apresentaram semelhanças entre os perfis de emissão.

A Figura 28 apresenta os resultados obtidos para os HPAs associados ao MP no estágio D do Sioutas.

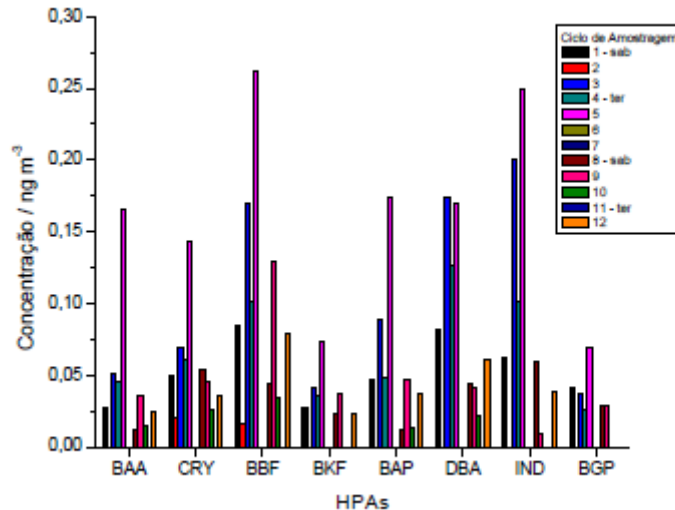


Figura 28 - HPAs associados ao MP no estágio D do Sioutas (0,25 a 0,5 µm).

O dia 09/07 (qua, ciclo 5) apresentou a concentração mais significativa dos compostos BAA (0,166 ng m⁻³), CRY (0,143 ng m⁻³), BBF (0,262 ng m⁻³), BKF (0,074 ng m⁻³), BAP (0,174 ng m⁻³), DBA (0,169 ng m⁻³), IND (0,250 ng m⁻³) e BGP (0,070 ng m⁻³) com valores médios de 0,032±0,044, 0,042±0,041, 0,073±0,077, 0,021±0,022, 0,033±0,049, 0,054±0,062, 0,054±0,080 e 0,016±0,022 ng m⁻³, respectivamente.

Dia 13/07 (dom, ciclo 9) foram detectados ACE (0,032 ng m⁻³) e FLU (0,050 ng m⁻³). Dia 15/07 (ter, ciclo 11) os HPAs não foram identificados.

Os ciclos 1, 3, 4 e 5 apresentaram semelhanças nos perfis diários de emissão dos oito HPAs encontrados. Os demais não apresentaram semelhanças entre si.

A Figura 29 apresenta os resultados dos HPAs associados ao MP coletados pelo pós-filtro do Sioutas.

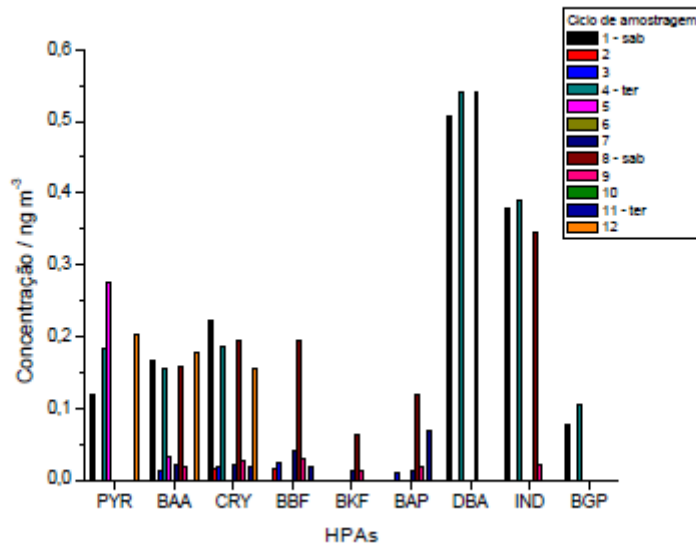


Figura 29 - PAs associados ao MP no pós-filtro do Sioutas (<0,25 μm).

O composto PYR apresentou concentração mais significativa de 0,275 ng m⁻³ no dia 09/07 (qua, ciclo 5) e valor médio de 0,065±0,097 ng m⁻³; BAA foi 0,177 ng m⁻³ no dia 16/07 (qua, ciclo 12) com média de 0,063±0,076 ng m⁻³; os compostos CRY, BBF, BKF e BAP apresentaram concentrações mais significativas de 0,194, 0,194, 0,064 e 0,120 ng m⁻³, e com valores médios de 0,073±0,088, 0,023±0,051, 0,006±0,017 e 0,016±0,035 ng m⁻³, respectivamente; DB, IND e BGP apresentaram concentrações significativas de 0,541, 0,388 e 0,106 ng m⁻³, no dia 08/07 (ter, ciclo 4), com médias de 0,150±0,246, 0,096±0,159 e 0,017±0,035 ng m⁻³, respectivamente.

Dia 09/07 (qua, ciclo 5) foi detectado FLT (0,214 ng m⁻³) e dia 12/05 (sab, ciclo 8), FLU (0,037 ng m⁻³). Dia 10/07 (qui, ciclo 6) não foram detectados nenhum HPA investigados para este estágio.

A concentração total média dos nove HPAs encontrados foi de 0,509±0,647 ng m⁻³. Não houve semelhança entre as emissões diárias dos HPAs nesta fração do MP amostrado pelo Sioutas.

As somas de todas as concentrações diárias dos HPAs (4 estágios e pós-filtro) variaram entre 0,08 ng m⁻³ (10/07, qui, ciclo 6) a 3,64 ng m⁻³ (09/07, qua, ciclo 5) com valor médio de 1,78±1,01 ng m⁻³.

A influência da temperatura pode ser significativa na adsorção ou absorção de determinado HPA em frações particuladas específicas. A distribuição dos HPAs nas frações particuladas é influenciada, além da pressão de vapor de cada HPA, pela afinidade do HPA em adsorver ou absorver nas partículas, baseando-se em suas características físicas: tamanho e composição química (VENKATARAMAN *et al.*, 1999). A Tabela 10 apresenta a massa molecular e o $\log p^{\theta}_L$ a 293K dos oito HPAs encontrados nos diferentes estágios do Sioutas.

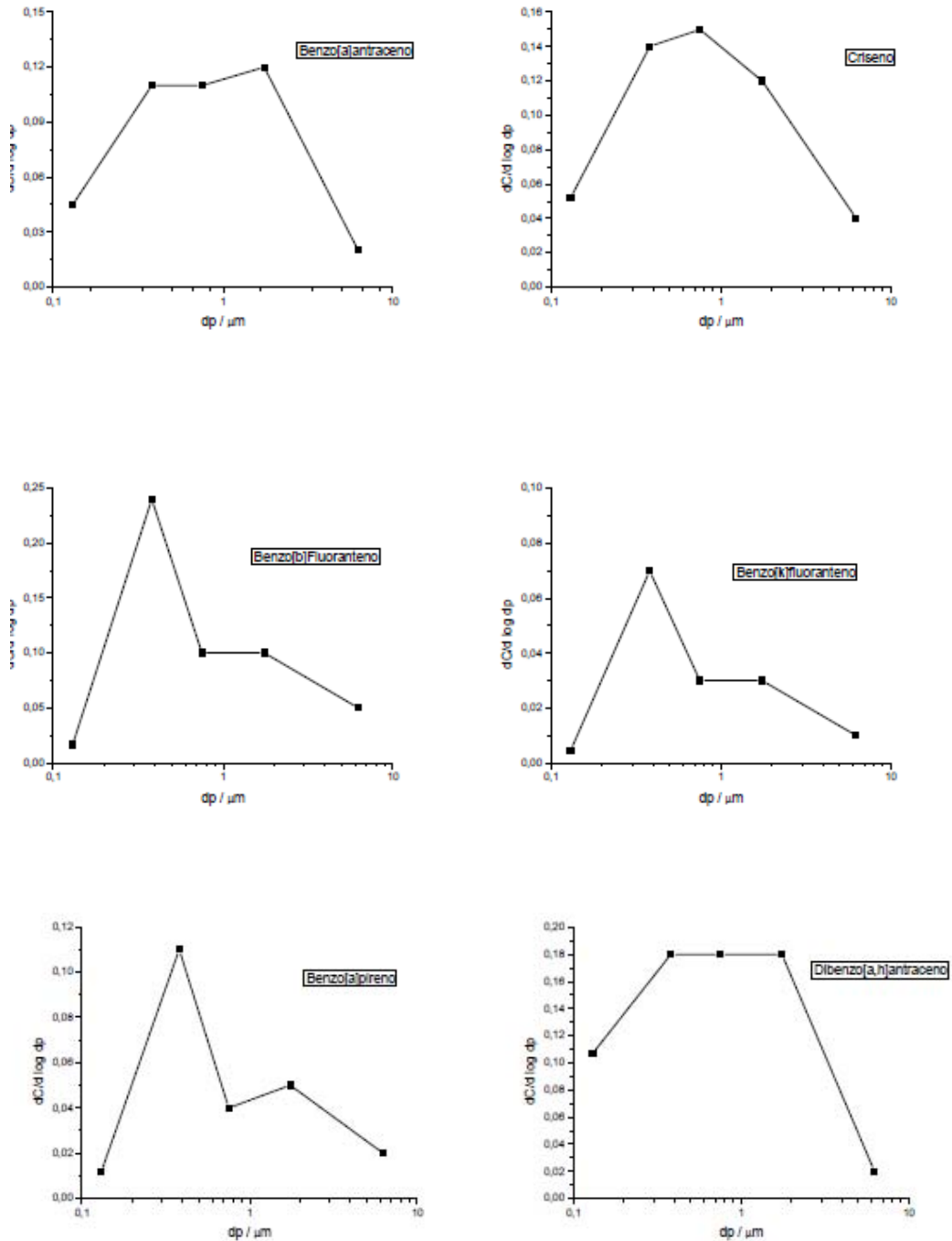
Tabela 10 - Massa molecular e log da pressão de vapor (Pa) dos oito HPAs encontrados nos diferentes estágios do Sioutas (MIGUEL, *et al.*, 2004).

HPAs	Massa molecular	$\log p^{\theta}_L$ (293 K)
BAA	228	-3,22
CRY	228	-3,97
BGP	276	-4,65
BAP	252	-4,67
BBF	252	-4,99
BKF	252	-5,39
DBA	278	-7,04
IND	276	Não avaliado.

Offenberg e Baker (2002) verificaram que o particionamento de compostos de altas pressões de vapor, com valores de $\log p^{\theta}_L$ (293 K) na faixa de 1,57 a -2,06, é enriquecido nas partículas maiores, onde há o processo de adsorção juntamente com o de absorção (partículas finas: 0,1 a 2 μm), enquanto que a distribuição de compostos de baixas pressões de vapor, com valores de $\log p^{\theta}_L$ (293K) na faixa de -3,22 a -7,04, favorece a pequenas partículas, onde ocorre o processo de adsorção (partículas ultrafinas: 0,01 a 0,1 μm).

MIGUEL *et al.* (2004) agrupou os compostos com $\log p^{\theta}_L$ entre -3,22 e -7,04 no grupo de compostos menos voláteis, sendo neste caso, que os oito HPAs encontrados estão inclusos neste grupo (Tabela 10).

A Figura 30 apresenta a distribuição por tamanho dos oito HPAs encontrados no MP coletados pelos diferentes estágios de impactação do Sioutas.



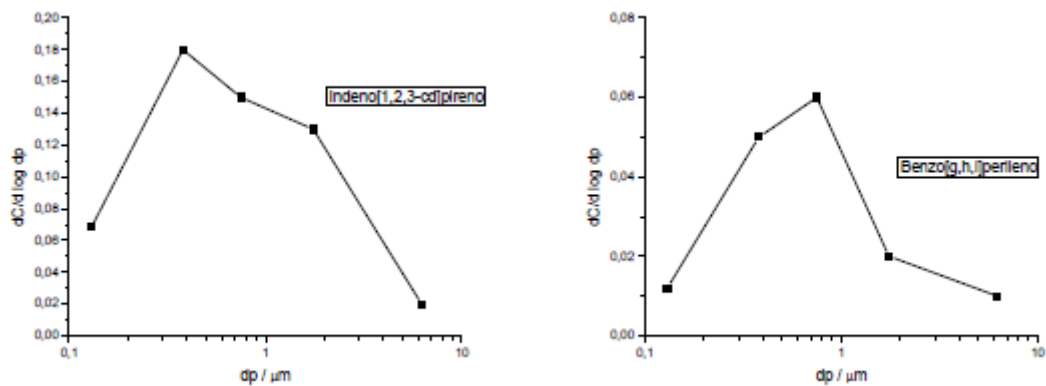


Figura 30 - Distribuição por tamanho dos HPAs no MP.

Os compostos BBF ($\log p_L^\theta$ -4,99), BKF ($\log p_L^\theta$ -5,39), BAP ($\log p_L^\theta$ -4,67), IND ($\log p_L^\theta$ – não avaliado) e BGP ($\log p_L^\theta$ -4,65) estão presentes predominantemente nas partículas finas (menores que 1,0 μm). Os compostos BAA ($\log p_L^\theta$ -3,22) CRY ($\log p_L^\theta$ -3,97) e DBA ($\log p_L^\theta$ -7,04) estão presentes semelhantemente nas partículas finas como nas partículas grossas (maiores que 1,0 μm).

5.2.3 Resultados das Emissões de HPAS no Terminal (Diesel *versus* Diesel/Biodiesel)

Tavares Júnior (2003) verificou a emissão de HPAs em ar ambiente do terminal no período de 16 a 29 de janeiro de 2002. Ele se baseou no método 5515 da NIOSH (filtros de Teflon® de 37 mm contendo uma resina adsorvente, XAD-2). Dos 16 HPAs investigados, 10 foram encontrados (NAF, ACE, ACF, FLU, PHE, ANT, FLT, PYR e BAA). As concentrações obtidas variaram de 1,4 a 348 $ng\ m^{-3}$. Os compostos encontrados em maiores concentrações foram PHE (348 $ng\ m^{-3}$), FLU (140,2 $ng\ m^{-3}$) e NAF (97,7 $ng\ m^{-3}$). As concentrações obtidas para os HPAs neste período apresentaram diminuição nos finais de semana (principalmente domingo) comparados aos dias úteis, coincidindo com a diminuição do tráfego no interior do terminal.

Ferraz (2005) verificou a emissão e distribuição de HPAs associados ao MP em diferentes frações de tamanho. Utilizando um impactador em cascata do tipo Berner de seis estágios, foram realizadas coletas no período de 21 a 26 de maio de 2004. Dos 16 HPAs investigados, 11 compostos foram encontrados (NAF, ACE, ACF, FLU, PHE, ANT, FLT, PYR, BAA, CRY e BBF). As somas das concentrações dos HPAs diários encontrados variaram entre 95,34 ng m⁻³ e 1127 ng m⁻³. As espécies encontradas em maiores concentrações foram NAF (concentração média 251,4 ng m⁻³), ACF (116,9 ng m⁻³) e CRY (109,8 ng m⁻³).

Em 2008, verificou-se a emissão e distribuição de HPAs associados ao MP em diferentes frações de tamanho, utilizando um impactador em cascata de 4 estágios, Sioutas. Os perfis diários foram realizados no período de 05 a 17 de julho de 2008. Dos 16 HPAs investigados, nove foram encontrados (PYR, BAA, CRY, BBF, BKF, BAP, DBA, IND e BGP). As somas das concentrações dos HPAs obtidos neste período variaram entre 0,08 e 3,64 ng m⁻³. Os compostos encontrados em níveis mais significativos foram DBA (0,541 ng m⁻³) e BGP (0,388 ng m⁻³).

Os resultados obtidos nos três trabalhos sobre HPAs realizados no terminal foram diferentes entre si. Os métodos utilizados para amostragem, extração e análise dos HPAs realizados foram distintos, dificultando a comparação ou relação de seus resultados.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As concentrações de CC, MP e HPAs presentes na atmosfera, principalmente em locais com pouca circulação de ar, necessitam de constante monitoramento devido ao grande potencial toxicológico, carcinogênico e mutagênico inerentes.

Em estudo inédito, foram monitorados no Terminal Central de Ônibus Urbano de Londrina, 21 compostos carbonílicos; material particulado fino, ultrafino e nanométrico; 16 HPAs associados ao MP e sua distribuição nas diferentes frações de MP.

Na intercalibração entre laboratórios, as concentrações de formaldeído encontradas no LPQ apresentaram uma diminuição de 32% em relação às análises realizadas no LACA. As concentrações de acetaldeído foram equivalentes entre os dois laboratórios.

Dos 21 CC investigados, acroleína não foi encontrada em nenhuma amostra. A variação na concentração dos CC foi de níveis não detectáveis (butanona, butanal, (*E*)-but-2-enal + isobutenal, isopentanal, *o*-tolualdeído, hexanal, heptanal, octanal e etilhexanona) a 11,04 ppbv (acetaldeído). A média da soma das concentrações diárias dos CC foi de $12,76 \pm 2,19$ ppbv. O perfil diário de emissão de FA, AA, propanal, 2,5-dimetilbenzaldeído e da soma das concentrações diárias de CC apresentaram semelhanças entre si.

A razão média acetaldeído/formaldeído foi igual a $1,95 \pm 0,61$, caracterizando assim a assinatura do processo de combustão do diesel/biodiesel 75 B3) como fonte potencial de emissão direta, para formaldeído e acetaldeído no ar ambiente local.

As concentrações médias de MP obtidas pelos estágios e pós-filtro do Sioutas foram $11,8 \pm 3,5$ $\mu\text{g m}^{-3}$ (estágio A); $6,0 \pm 1,0$ $\mu\text{g m}^{-3}$ (estágio B); $3,6 \pm 0,9$ $\mu\text{g m}^{-3}$ (estágio C); $5,2 \pm 1,8$ $\mu\text{g m}^{-3}$ (estágio D); $23,1 \pm 6,4$ $\mu\text{g m}^{-3}$ (pós-filtro). A média da soma das concentrações diárias obtidas foi de $49,6 \pm 10,0$ $\mu\text{g m}^{-3}$.

Os perfis diários de emissão de MP obtidos pelos estágios e pós-filtro do Sioutas não apresentaram semelhanças entre si, mas todos apresentaram a mesma tendência entre os estágios de impactação.

As concentrações de MP coletados pelo Sioutas em períodos 24 e 168 horas de amostragem foram coerentes entre si.

A soma das concentrações obtidas pelo NanoMOUDI foi de 53,5 $\mu\text{g m}^{-3}$ no ciclo 1; 34,1 $\mu\text{g m}^{-3}$ no ciclo 2; 44,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ no ciclo 3, com valor médio de 44,0 $\mu\text{g m}^{-3}$.

As concentrações médias de MP_{2,5} e MP₁₀ foram, respectivamente, 16,4 \pm 7,6 $\mu\text{g m}^{-3}$ e 58,9 \pm 20,6 $\mu\text{g m}^{-3}$. O perfil diário de MP_{2,5} não apresentou semelhança com o perfil diário de MP₁₀.

Quanto aos HPAs associados ao MP, nove compostos (PYR, BAA, CRY, BBF, BKF, BAP, DBA, BGP e IND) foram identificados e quantificados nos diferentes estágios e pós-filtro do Sioutas.

As concentrações médias obtidas para PYR, BAA, CRY, BBF, BKF, BAP, DBA, BGP e IND foram, respectivamente, 0,024 \pm 0,066, 0,039 \pm 0,062, 0,049 \pm 0,063, 0,043 \pm 0,057, 0,012 \pm 0,019, 0,022 \pm 0,036, 0,071 \pm 0,148, 0,014 \pm 0,030 e 0,057 \pm 0,104 ng m⁻³ entre os estágios de impactação e pós-filtro do Sioutas.

Quanto à distribuição por tamanho, os compostos BBF, BKF, BAP, IND e BGP estão presentes predominantemente nas partículas finas (menores que 1,0 μm). Os compostos BAA, CRY e DBA estão presentes semelhantemente nas partículas finas como nas partículas grossas (maiores que 1,0 μm).

Entre os anos de 2002 e 2008, ocorreram mudanças significativas nas condições do terminal, como a retirada de todo o comércio e lanchonetes existentes no local. Outra mudança significativa é o desligamento dos motores dos veículos no período em que eles permanecem parados no terminal (entre 10 e 15 minutos).

Ocorreu neste período também a renovação da frota veicular, que tem atualmente veículos novos com novas tecnologias de motores e catalisadores.

Mudanças também ocorreram na composição dos combustíveis, sendo em 2002, utilizado apenas o óleo diesel. Em 2008, o diesel deu lugar ao combustível B3, não tendo ainda dados que possam ser comparados.

Ineditamente, este trabalho contribui para o aumento das informações sobre as emissões em ar ambiente de compostos carbonílicos, material particulado e HPAs decorrentes da combustão do combustível B3 (3% biodiesel / 97% diesel).

Monitoramentos ainda precisam ser realizados no terminal para que se possa criar um banco de dados onde, possam ser observadas as mudanças na emissão de poluentes decorrentes da combustão do diesel/biodiesel e também das melhorias realizadas na estrutura física e instalações do terminal ao longo do tempo.

REFERENCIAS

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BRIMBLECOMBE, P. **Air Composition & Chemistry**. 2.ed. Cambridge: Great Britain, University Press, 1996.

BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). Disponível em:
<<http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp>>. Acesso em: 14 fev. 2008

BIODISEL. Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. Disponível em:
<<http://www.biodiesel.gov.br/>>. Acesso em: 14 fev. 2009.

BRASIL. Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. **Diário Oficial**, Brasília, DF, p. 8, 14 de janeiro de 2005. Seção 1.

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

BRASIL. Resolução CNPE nº 2, de 13 de março de 2008. Estabelece em três por cento, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final. **Diário Oficial**, Brasília, DF, 14 de março de 2008.

BRAUN, S.; APPEL, L. G.; SCHMAL, M.. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel: a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 472-482, 2003.

CAVALCANTE, R. M.; FILHO, N. S. M.; VIANA, R. B.; OLIVEIRA, I. R. N.; NASCIMENTO, R. F.; SILVEIRA, E. R.; FREIRE, G. S. S.. Utilização da extração em fase sólida (SPE) na determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em matrizes aquosas ambientais. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 560-564, 2007.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G.. Carbonyl emissions in diesel and biodiesel exhaust. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 769-775, 2008.

CYCLONES – URG Corp. Disponível em:
<<http://www.urgcorp.com/cyclones/how.html>>. Acesso em: 10 janeiro 2009.

DE ANDRADE, J. B.; PINHEIRO, H. L.C.; ANDRADE, M. V.. The formaldehyde and acetaldehyde content of atmospheric aerosol. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 6, n.3, p. 287-290, 1995.

FERRAZ, W. H. S. **Determinação cromatográfica de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no material particulado atmosférico coletado**

com impactador em cascata. 2005. 80 p. Dissertação (Mestrado em Química de Recursos Naturais) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

FIERRO, M. **Particulate matter.** 2000. Disponível em:
<http://swehsc.pharmacy.arizona.edu/coep/air_quality/particulate_matter.pdf>.
Acesso em: 15 fev. 2008.

GROSJEAN, E.; GROSJEAN, D.; FRASER, M. P.; CASS, G. R.. Air quality model evaluation data for organics. 2. C₁-C₁₄ carbonyls in Los Angeles Air. **Environ. Sci. Technol.**, v. 30, n. 9, p. 2687-2703, 1996.

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

HEI PERSPECTIVES. **Undertanding the health effects of components of the particulate matter mix: progress and next steps.** Boston, 2002.

KOCH, M. **Airborne fine particulates in the environment a review of health effect studies, monitoring data and emissions inventories.** Laxenburg, Austria: IIASA, 2000.

LONDRINA. **Perfil do Município de Londrina – 2008.** Disponível em:
<http://home.londrina.pr.gov.br/planejamento/perfil/perfil_2008/perfil2008.zip>.
Acesso em: 9 jan. 2009.

LOPES, W. A.; DE ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, v. 18, n. 5, p. 497-516, 1996.

MIGUEL, A. H.; EIGUREN-FERNANDEZ, A.; JAQUES, P. A.; FROINES, J. R.; GRANT, B. L.; MAYO, P. R.; SIOUTAS, C. Seasonal variation of the particle size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and of major aerosol species in Claremont, Califórnia. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 3241-3251, 2004.

MILLER JR, T. **Ciência ambiental.** São Paulo: Thomson Learning, 2007.

NanoMOUDI Impactors. Disponível em:
<http://www.appliedphysicsusa.com/nanoMOUDI_cascade_impactors.html>. Acesso em: 20 jan. 2009.

OLIVA, S. T. **Estudos atmosféricos de formaldeído, acetaldeído e metanol na floresta amazônica.** 2006. 196 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

OFFENBERG, J. H.; BAKER, J. E.. The influence of aerosol size and organic carbon content on gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 1205-1220, 2002.

PANYACOIST, L. **A review of particulate matter and health: focus on developing countries**. Laxenburg, Austria: IIASA, 2000.

PEREIRA NETTO, A. D.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J.. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 765-773, 2000.

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

PINTO, J. P.; SOLCI, M. C.. Comparison of Rural and urban atmospheric aldehydes in Londrina, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 18, n. 5, p. 928-936, 2007.

PRYČEK, J.; CIGANEK, M.; SIMEK, Z.. Development of an analytical method for polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives. **Journal of Chromatography A**, n. 1030, p. 103-107, 2004.

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

SALGADO, P. E. T. Informações gerais ecotoxicológicas de material Particulado - **Caderno de Referência Ambiental**. v. 14, Salvador: Centro de Recursos Ambientais – CRA, 2003.

SIOUTAS, C.; SINGH, M.; MISRA, C.. Field evaluation of a personal cascade impactor sampler (PCIS). **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 4781-4793, 2003.

SIOUTAS, C.; MISRA, C.; SINGH, M.; SHEN, S.; HALL, P. M.. Development and evaluation of a personal cascade impactor sampler (PCIS). **Journal of Aerosol Science**, v. 33, p. 1027-1047, 2002.

SISINNO, C. L. S.; PEREIRA NETTO, A. D.; REGO, E. C. P.; LIMA, G. S. V. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em resíduos sólidos industriais: uma avaliação preliminar do risco potencial de contaminação ambiental e humana em áreas de disposição de resíduos. **Caderno de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 2, mar-abr, p. 671-676, 2003.

TAVARES JÚNIOR, M. **Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em ar ambiente de terminal de ônibus em Londrina – Paraná**. 2003. Dissertação (Mestrado em Química de Recursos Naturais) – Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina.

VASCONCELLOS, P. C.; ARTANO, 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**, v. 21, n. 4, p. 385-393, 1998.

VASCONCELLOS, P. C.; ZACARIAS, D.; PIRES, M. A. F.; POOL, C. S.; CARVALHO, L. R.F.. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan área of São Paulo city, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 3009-3018, 2003.

VENKATARAMAN, C.; THOMAS, S.; KULKARNI, P.. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons gas/particle partitioning to urban aerosols. **Journal of Aerosol Science**, Mumbai, v. 30, p. 759-770, 1999.

US-EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Effects on materials. In: Air quality criteria for particulate matter. 1996.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air quality guidelines for Europe**. Copenhagen, 2000.

WORLD BANK GROUP. Pollution and abatement handbook. **Airborne particulate matter**.1998. p. 201-207.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Preparo da solução padrão de CC pelo LPQ/UFBA.

· Em erlenmeyer de 100 mL dissolveu-se 0,8 g de 2,4-DNPH (PA) em 4 mL de ácido sulfúrico concentrado (PA), pela adição lenta deste último. Em seguida, acrescentou-se, lentamente e sob agitação, 6 mL de água ultra-pura. À solução quente, adicionou-se lentamente e também sob agitação, 20 mL de etanol grau HPLC.

· A solução de cada composto carbonílico foi preparada dissolvendo-se 1,0 g do composto em 50 mL de etanol (HPLC). A esta solução, foi adicionada à solução de 2,4-DNPH recém preparada e deixou-se a mistura resultante em repouso por cerca de 30 minutos, à temperatura ambiente. A mistura foi filtrada e os cristais de 2,4-DNPH₀ foram submetidos a processos de recristalização.

· A recristalização das 2,4-DNPH₀ foi feita dissolvendo-se os cristais inicialmente obtidos em 60 mL de etanol (HPLC) previamente aquecido. Quando houve solubilização imediata da 2,4-DNPH₀ sólida, acrescentou-se água ultra-pura (no máximo 5 mL) até o ponto de turbidez.

· Na preparação da hidrazona de propanal foi necessário adicionar mais 35 mL de etanol aquecido aos 60 mL iniciais. As soluções, ainda quentes, foram filtradas a vácuo, utilizando-se filtros Whatman # 41 e os recipientes contendo os filtrados foram fechados com parafilm® ou filme plástico e deixados em repouso, à temperatura ambiente, até completar a recristalização (cerca de 12 horas). As 2,4-DNPH₀ foram filtradas com filtro Whatman 41, secas em dessecador a vácuo e protegidas da luz e, finalmente, estocadas em recipientes bem fechados, devidamente identificados.

· Foram sintetizadas as hidrazonas dos seguintes compostos carbonílicos: formaldeído, acetaldeído, acroleína, propanona, propanal, butanona, butanal, (*E*)-but-2-enal, isobutenal, benzaldeído, hexanal, heptanal, octanal, etilhexanona e decanal.

· Preparo das soluções padrões das hidrazonas: inicialmente, preparou-se uma solução padrão estoque com concentração em torno de 30 μ g mL⁻¹.

1, em acetonitrila (HPLC), de todas as hidrazonas disponíveis. Para isso, as hidrazonas sintetizadas foram pesadas, em balança analítica com precisão de 0,01 mg e, em seguida, foram dissolvidas em acetonitrila (HPLC), aferindo-se o volume final em balão volumétrico. As concentrações reais de cada composto foram obtidas a partir das massas pesadas das hidrazonas e já foram expressas como o respectivo composto carbonílico, evitando assim, a aplicação de fatores de correção nos cálculos finais.

APÊNDICE B

Reagentes, soluções, materiais e equipamentos

Reagentes

- 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH), SIGMA, PA.
- Acetonitrila, J. BAKER, HPLC.
- Acetonitrila, FISHER, HPLC.
- Ácido Fosfórico (H_3PO_4), REAGEN, PA.
- Água destilada (ultra-pura).
- Álcool n-butílico, MERCK, PA.
- Carvão ativo, REAGEN, PA.
- Iodeto de potássio, MERCK, PA.
- Sílica-gel, REAGEN, PA.

Soluções

- Solução 0,2% de 2,4-DNPH (Preparo: dissolveu-se 0,2% de 2,4-DNPH em solução 1% de H_3PO_4 em acetonitrila).
- Solução saturada de iodeto de potássio (Preparo: dissolveu-se 0,1 g de iodeto de potássio em 700 μ L de água destilada).
- Solução padrão, 30 μ g mL⁻¹ de compostos carbonílicos contendo: formaldeído, acetaldeído, acroleína, acetona, propanal, butanona, butanal, (*E*)-but-2-enal, isobutenal, benzaldeído, hexanal, heptanal, octanal, etilhexanona e decanal (Preparo: apêndice A).
- Solução padrão certificada, 15 μ g mL⁻¹, de compostos carbonílicos da marca Supelco (certificado de análise no Anexo A) contendo: formaldeído, acetaldeído, acroleína, acetona, propanal, (*E*)-but-2-enal, benzaldeído, isopentanal, pentanal, *o*-tolualdeído, *m*-tolualdeído, *p*-tolualdeído, hexaldeído e 2,5-dimetilbenzaldeído.

- Solução padrão certificada, 10 μ g mL⁻¹, SUPELCO (certificado de análise no anexo C) contendo a mistura dos 16 HPAs investigados (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno).

Materiais

- Cartuchos Sep-Pak C₁₈, WATERS®.
- Micropipetas Eppendorf, Research (100-1000 μ L; 20-100 μ L e 1-20 μ L).
- Filtros de membrana de celulose, 37 mm, SKC.
- Filtro de Membrana de Teflon®, 25, 37 e 47 mm, SKC.
- Filtro de Membrana de Quartzo, SKC.
- Fita de Teflon®.
- Frascos de reação Eppendorf, 2 mL.
- Frascos de vidro de 2 e 5 mL.
- Porta-filtros, 37 e 47 mm, SKC.
- Válvula de agulho, para controle de vazão em 9 L min⁻¹ e 20 L min⁻¹.
- Orifício crítico de 1 L min⁻¹.
- Suportes, tripés e garras.
- Microcoluna cromatográfica, X-TERRA – MS (5 μ m, 2,1x250 mm).
- Microcoluna cromatográfica, SUPELCOSIL – LC-PAH (5 μ m, 2,1x250 mm).
- Coluna cromatográfica METASIL – ODS-C₁₈ (5 μ m, 4,6x250 mm).
- Placas de petri.
- Impactador em Cascata Sioutas, SKC.

- Impactador em cascata NanoMOUDI, APPLIED PHYSICS.
- Impactador MP₁₀ *low-vol*, ZUF – Universidade de Frankfurt – Alemanha.
- Ciclone MP_{2,5}, URG Corp.
- Gasômetro G0,6, LAO.
- Gasômetro G1,6, METERFABRIEK SCHLUMBERGER.
- Timer digital RTST/20, COEL.
- Rotâmetros.
- Tesoura ABC STAINLESS, L79-S4.
- Pinça MILLIPORE.
- Seringa de 20 e 50 μ L, HAMILTON.

Equipamentos

- Balança Micro-analítica, METTLER TOLEDO, modelo AX26.
- Balança Semi-analítica, GEHAKA, modelo BG-2000.
- Bombas de diafragma FANEM, ALLEGRO, MARCONI e NEUBERGER.
- Cromatógrafo a Líquido HPLC-UV-DAD, AGILENT, Série 1100.
- Cromatógrafo a Líquido HPLC, SHIMADZU, LC-10AD.
- Cromatógrafo a Líquido HPLC-UV-FLU, PERKIN ELMER, Série 200.
- Ultrassom Ultrasonic Cleaner 1440D, ODONTOBRAS.
- Termo-higrômetro MAX-MIN, THERMO HYGRO.
- Centrifuga Excelsa 2, FANEM.

ANEXOS

ANEXO A

Certificado de Análise da Mistura Padrão dos 15 compostos carbonílicos.

<i>Certificate of Analysis</i>							
DESCRIPTION: T011/EP-6A Aldehyde/Ketone-							
CATALOG NO.: 47289-0		MFG. DATE: NOV 2008					
LOT NO.: 18-34557		EXP. DATE: NOV 2008					
SOLVENT: ACETONE/HEXANE							
ANALYTE (1)	CAS NO.	PURITY (2)	RELATIVE	FUNCTIONAL	ANALYTICAL	STD. DEV.	LOT NO.
			GRAVIMETRIC CONC., mg/ml (3)	GRAVIMETRIC CONC., mg/ml	CONC., ug/ml (4)		
ACETALDEHYDE-2,4-DMSO	1019-57-6	99.9 (a)	76.130	14.33	14.08	+/- 0.02	1884991
ACETONE-2,4-DMSO	1547-69-1	99.9 (a)	61.522	15.01	15.02	+/- 0.03	1884991
ACROLEIN-2,4-DMSO	888-54-0	99.9 (a)	63.111	14.99	14.68	+/- 0.03	1887175
BENZALDEHYDE-2,4-DMSO	1127-64-2	99.9 (a)	48.160	15.03	15.09	+/- 0.03	1884999
BUTYRALDEHYDE-2,4-DMSO	1527-58-8	99.7 (a)	52.186	14.91	15.03	+/- 0.01	1885127
CROTONALDEHYDE-2,4-DMSO	1527-56-4	99.9 (a)	53.594	15.03	15.03	+/- 0.02	1884999
FORMALDEHYDE-2,4-DMSO	1087-15-8	99.9 (a)	105.096	15.01	15.06	+/- 0.01	1882113
HEXANALDEHYDE-2,4-DMSO	1527-27-5	99.5 (a)	42.821	15.01	15.07	+/- 0.01	1884139
ISOVALERALDEHYDE-2,4-DMSO	2256-01-1	99.1 (a)	46.388	15.01	14.83	+/- 0.01	1887589
N-HEXANALDEHYDE-2,4-DMSO	2882-09-9	99.4 (a)	37.381	15.03	14.81	+/- 0.02	1884529
O-HEXANALDEHYDE-2,4-DMSO	1773-64-0	99.7 (a)	37.486	14.98	15.02	+/- 0.01	1884502
P-HEXANALDEHYDE-2,4-DMSO	2575-00-8	99.1 (a)	37.594	15.03	15.07	+/- 0.05	1884501
PROPIONALDEHYDE-2,4-DMSO	725-00-8	99.9 (a)	61.522	15.03	15.14	+/- 0.02	1883541
VALERALDEHYDE-2,4-DMSO	1067-84-3	99.8 (a)	46.322	14.99	14.82	+/- 0.01	1884516
2,3-DIMETHYLBENZALDEHYDE-2,4-D	192477-96-8	99.9 (a)	35.132	15.01	15.14	+/- 0.01	1884518

(1) listed in alphabetical order.
 (2) determined by GC-FID unless otherwise noted.
 (a) HPLC UV-silica
 (3) NIST traceable weights are used to verify balance calibration with the preparation of each lot. Concentration of analyte in solution is ug/ml +/- 0.5%, uncertainty based upon balance and Class A analytical glassware. Weights are corrected for analytes less than 99% pure.
 (4) Determined by chromatographic analysis against an independently prepared reference lot. Mean of replicate injections. Analytical values are within +/- 1% of weight concentrations; +/- 1% for gases.

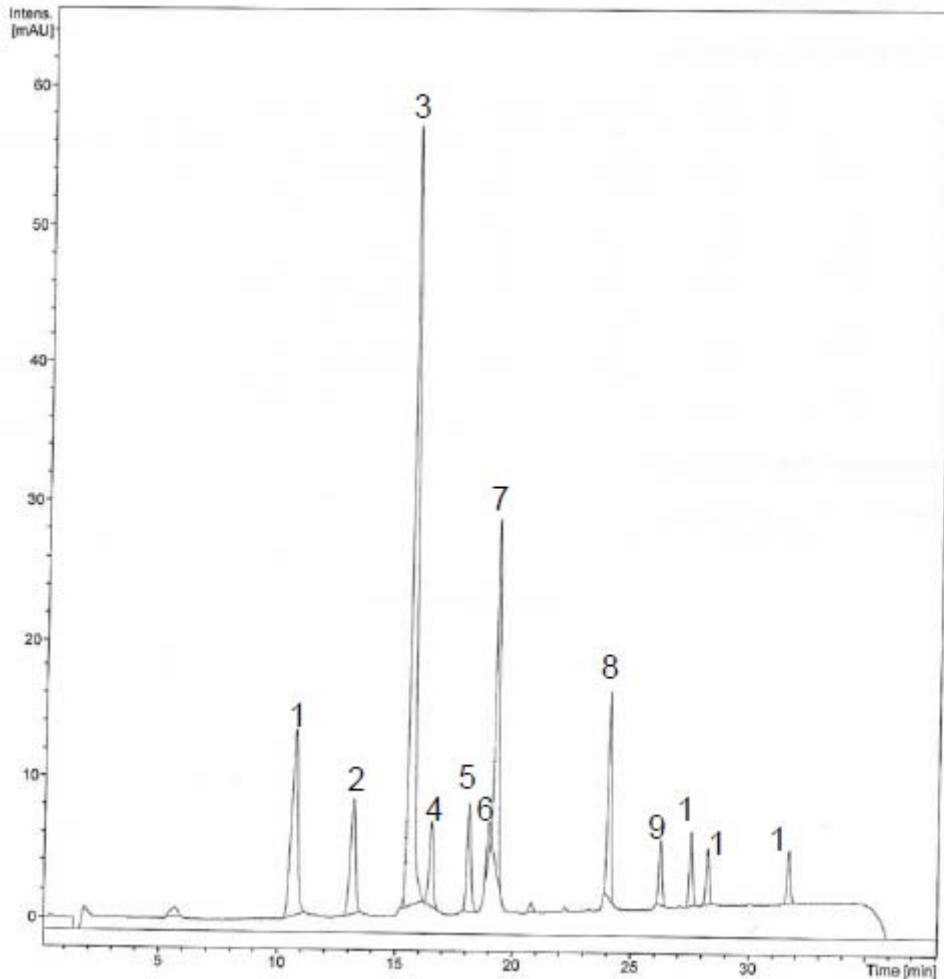

 Elwood Doughty
 Quality Control Supervisor

Supelco warrants that its products conform to the information contained in this publication. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. Please see the latest catalog or order invoice and packing slip for additional terms and conditions of sale.

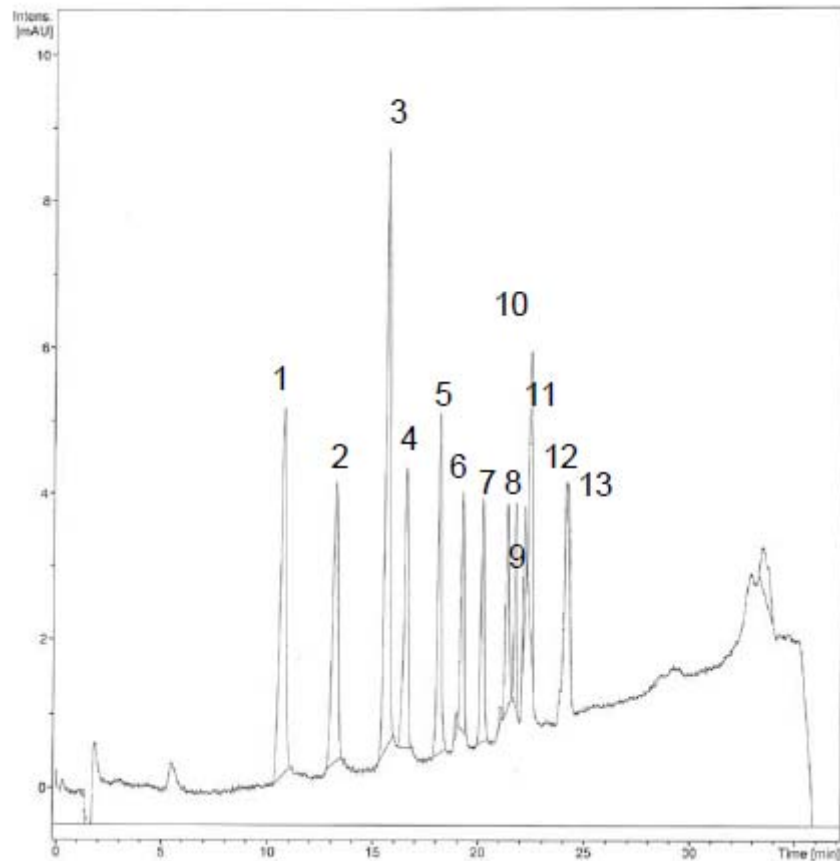

 3821000 Harbor Point
 Bellefonte, PA 16823-0248 USA
 Phone (717) 539-3441

ANEXO B

Cromatogramas dos Padrões de CC



Separação cromatográfica de uma solução padrão contendo 14 compostos carbonílicos preparados pelo LPQ/UFBA (padrão diluído, 365 nm) (1-formaldeído, 2-acetaldeído, 3-acroleína+propanona, 4-propanal, 5-butanona, 6-butanal, 7-(*E*)-but-2-enal+isobutenal, 8-hexanal, 9-heptanal, 10-octanal, 11-etilhexanona e 12-decanal).



Separação cromatográfica da solução padrão contendo 15 compostos carbonílicos da marca Supelco (padrão diluído, 365 nm) (1-formaldeído, 2-acetaldeído, 3-acroleína+propanona, 4-propanal, 5-butanal, 6-(*E*)-but-2-enal, 7-benzaldeído, 8- isopentanal, 9-pentanal, 10-*o*-tolualdeído, 11-*m*-tolualdeído+*p*-tolualdeído, 12hexanal e 13-2,5-dimetilbenzaldeído).

ANEXO C

Certificado de Análise da Mistura Padrão dos 16 HPAs

<i>Certificate of Analysis</i>							
DESCRIPTION: PAF Calibration Mix							
CATALOG NO.: 47940-0				MFG DATE: May-2007			
LOT NO.: LB40492				EXPIRATION DATE: May-2010			
SOLVENT: ACETONITRILE							
ANALYTE (1)	CAS NUMBER	PERCENT PURITY (2)	WEIGHT (3) CONCENTRATION	ANALYTICAL (4)	STD DEV	SUPELCO LOT NO	
ACENAPHTHENE	83-32-9	99.9	10.00	9.97 +/-	0.010	LB00490	
ACENAPHTHYLENE	200-96-8	99.7	10.02	9.97 +/-	0.013	LB44342	
AMTRACENE	120-12-7	99.0	10.04	10.00 +/-	0.035	LB20343	
BENZO (A) ANTHRACENE	56-55-1	98.1 (a)	10.04	10.02 +/-	0.021	LB27620	
BENZO (A) PYRENE	50-12-8	99.1 (a)	10.00	10.02 +/-	0.021	LB47815	
BENZO (B) FLUORANTHENE	205-99-2	99.3	10.00	9.99 +/-	0.029	LB30034	
BENZO (B, K, I) PERYLENE	191-20-2	98.3	10.04	9.96 +/-	0.004	LB35430	
BENZO (K) FLUORANTHENE	207-08-9	99.5	10.04	10.00 +/-	0.011	LB36740	
CHRYSENE	210-01-9	99.2	10.03	9.99 +/-	0.040	LB22573	
DIBENZO (A, H) ANTHRACENE	53-70-3	99.4	10.04	10.05 +/-	0.084	LB40120	
FLUORANTHENE	206-44-0	99.5	10.00	10.03 +/-	0.092	LB36331	
FLUORENE	84-73-7	99.6	10.04	9.99 +/-	0.018	LB04936	
INDENO (1,2,3-CD) PYRENE	133-19-5	98.7	10.04	9.97 +/-	0.059	LB29182	
INDYHALENE	31-20-3	99.9	10.00	10.00 +/-	0.018	LB47923	
PHENANTHRENE	85-01-8	99.9	10.01	10.00 +/-	0.011	LB44258	
PYRONE	129-00-0	96.6	10.02	10.02 +/-	0.044	LB74472	

(1) Listed in alphabetical order.

(2) Determined by capillary GC-FID, unless otherwise noted.
a) HPLC UV-254NM

(3) NIST traceable weights are used to verify balance calibration with the preparation of each lot. Concentration of analyte in solution is ug/ml +/- 0.5%, uncertainty based upon balance and Class A volumetric glassware. Weights are corrected for analytes less than 99% pure.

(4) Determined by chromatographic analysis against an independently prepared reference lot. Mean of replicate injections.


Elwood Doughty
Quality Control Supervisor

Supelco warrants that its products conform to the information contained in this publication. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. Please see the latest catalog or order invoice and packing slip for additional terms and conditions of sale.

SUPELCO
605 North Harrison Road
Bellefonte, PA 16823-0046 USA
Phone (814) 339-3441