



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

CENTRO INTERDISCIPLINAR DE ENERGIA E AMBIENTE



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA E AMBIENTE

TESE DE DOUTORADO

**DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS E ÁCIDOS
HIDROXIALQUILSULFÔNICOS ASSOCIADOS AO MATERIAL PARTICULADO
MP_{2,5} E MP₁₀ DA ESTAÇÃO DA LAPA EM SALVADOR - BA**

INGRID MARCELA MELO CARDOZO

Orientador: Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade

Orientador: Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira

Co-Orientadora: Prof. Dra. Lílian Lefol Nani Guarieiro

Salvador-Ba

2025

INGRID MARCELA MELO CARDOZO

**DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS E ÁCIDOS
HIDROXIALQUILSULFÔNICOS ASSOCIADOS AO MATERIAL PARTICULADO
MP_{2,5} E MP₁₀ DA ESTAÇÃO DA LAPA EM SALVADOR - BA**

Orientador: Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade

Orientador: Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira

Co-Orientadora: Prof. Dra. Lílian Lefol Nani Guarieiro

Tese de doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Energia e Ambiente da Universidade
Federal da Bahia, como parte dos
requisitos exigidos para obtenção do
título de doutor em Energia e Ambiente.

Salvador-Ba

2025

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Melo Cardozo, Ingrid Marcela
DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS CARBONÍLICOS E ÁCIDOS
HIDROXIALQUILSULFÔNICOS ASSOCIADOS AO MATERIAL
PARTICULADO MP2,5 E MP10 DA ESTAÇÃO DA LAPA EM
SALVADOR - BA / Ingrid Marcela Melo Cardozo. --
Salvador, 2025.
185 f. : il

Orientador: Jailson Bittencourt de Andrade.
Coorientador: Pedro Afonso de Paula Pereira.
Tese (Doutorado - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENERGIA E AMBIENTE) -- Universidade Federal da Bahia,
CENTRO INTERDISCIPLINAR DE ENERGIA E AMBIENTE
(CIEnAm), 2025.

1. Material particulado atmosférico. 2. Compostos
carbonílicos. 3. Ácidos hidroxialquilsulfônicos. 4.
Poluição urbana. I. Bittencourt de Andrade, Jailson.
II. de Paula Pereira, Pedro Afonso . III. Título.



TERMO DE APROVAÇÃO

INGRID MARCELA MELO CARDOZO

Determinação de Compostos Carbonílicos e Ácidos Hidroxialquilsulfônicos Associados ao Material Particulado MP2, 5 e MP10 da Estação da Lapa em Salvador – BA

Tese aprovada como requisito para obtenção do grau de Doutor em Energia e Ambiente, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade – Orientador _____
Universidade Federal da Bahia – UFBA.

Prof. Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira - Co-Orientador _____
Universidade Federal da Bahia – UFBA.

Profa. Dr. Lilian Lefol Nani Guarieiro – Co-Orientadora _____
Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI-CIMATEC.

Profa. Dr. Maria Elisabete Machado - Examinadora interna _____
Universidade Federal da Bahia – UFBA.

Prof. Dr. Madson Moreira Nascimento - Examinador externo _____
Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI-CIMATEC.

Prof. Dr. Jorge Fernando Silva - Examinador externo _____
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia – UFRB.

Prof. Dr. Wilson A. Lopes - Examinador interno _____
Universidade Federal da Bahia – UFBA.

Salvador, 12 de fevereiro de 2025

*Dedico esta tese, com muito carinho, a toda minha família,
em especial, a meus pais, irmão, sobrinho e ao meu
amor Henry Cruz.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me permitir o dom da vida, por iluminar meu caminho e me outorgar sabedoria e fortaleza para superar cada dificuldade e poder alcançar uma nova vitória.

Quando chega o final de mais um objetivo; é impossível não agradecer a meus pais Jimmy e Patricia, e a meu irmão Leonardo quem desde o início compreenderam minha partida, e me apoiaram e incentivaram dia a dia. Este logro não fosse possível sem vocês, muito obrigada por sempre acreditar em mim os AMO, e sim esta conquista é de vocês também.

A meu esposo Henry, quem me acompanho na reta final, sempre compreendendo meus sorrisos e lágrimas, dando forças e me ajudando a cumprir este sono.

A toda minha família em especial a minha preciosa avó Hilda, meu sobrinho Lucas, tias e tios por todo carinho, apoio e confiança em todos os momentos.

A minha prima Angélica, Doriedson, Betty, Salustiano, Tuca, Margot, Dani; pelo carinho e por ser minha família nestes anos, me abraçando e auxiliando nesta etapa da minha vida.

Eliane minha mãe brasileira um obrigado é pequeno para agradecer quanto você fez por mim, graças por SEMPRE estar aí e não se preocupar só por meu crescimento acadêmico. Brendinha minha irmã de coração, graças por compartilhar sua maravilhosa mãe.

A minha amiga incondicional Rose, obrigada pelos conselhos, pela boa energia e por me ajudar nos momentos mais complexos, você se tornou uma irmã para a vida.

Agradeço eterna e imensamente a meu orientador Professor Dr. Jailson B. de Andrade, por aceitar-me como sua estudante, pela dedicação, paciência e conhecimentos compartilhados. Em particular agradeço haver confiado e não ter desistido de mim para a realização deste Doutorado. A sua orientação foi fundamental na realização deste trabalho e ao senhor muito muito obrigada por outorgar-me está maravilhosa experiência.

A meu Co-Orientador Professor Dr. Pedro Afonso de Paula Pereira, e Professora e Co-Orientadora Dra. Lílian Lefol Nani Guarieiro, pela importante orientação e colaboração desde o primeiro até o último dia da realização deste trabalho; além de todo apoio, incentivo, conselhos, compreensão, amizade e muitos aprendizados.

A Professora Dra. Maria Elisabete Machado, Professora Dra. Gisele Olímpio da Rocha, e o Professor Dr. Silvio Cunha pela amizade, ajuda e conselhos.

A minha família do CIEnAm e do LPQ, pela colaboração, paciência e por todos os momentos difíceis e importantes vividos neste período; em especial, a Melisse, Madson, Caio, Pedro e Nathe. Pelo apoio, amizade e força diária; pelo incentivo e conhecimentos compartilhados, sem vocês ao meu lado não tinha sido possível chegar ao final com sucesso.

A todos os professores e servidores do Programa de Pós-Graduação do CIEnAm - UFBA.

A FAPESB, pelo auxílio financeiro.

A Universidade Federal da Bahia, pelo ensino público, gratuito e de qualidade.

A todas as pessoas que de distintas maneiras contribuíram para o fechamento desta etapa.

SUMARIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVOS.....	4
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	5
2.1 ATMOSFERA TERRESTRE	5
2.2 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA.....	7
2.2.1 Principais Fontes de Poluição do Ar.....	11
2.2.2 Poluição Veicular	14
2.2.3 Emissões Provenientes da Queima de Combustíveis Fósseis	17
2.2.4 Frota Veicular do Brasil.....	18
2.3 COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS.....	20
2.3.1 Combustíveis Renováveis.....	22
2.3.2 Biocombustíveis.....	23
2.3.3 Matérias Primas para Obtenção do Biodiesel.....	24
2.3.4 Produção de Biodiesel	28
2.3.5 Propriedades do Biodiesel	31
2.4 LEGISLAÇÃO RELACIONADA A EMISSÕES VEICULARES	34
2.5 MATERIAL PARTICULADO.....	50
2.5.1 Formação do Material Particulado.....	51
2.5.2 Características e Classificação do Material Particulado	53
2.5.3 Composição Química do Material Particulado.....	56
2.5.4 Distribuição por Tamanho de Partícula	58
2.5.5 Emissão de Material Particulado	63
2.5.6 Efeitos do Material Particulado para a Saúde.....	65
2.6 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS.....	70
2.6.1 Compostos Carbonílicos	71
2.6.2 Compostos Carbonílicos Sob a Forma de Ácidos Hidroxialquilsulfônicos em Material Particulado.....	73
2.6.3 Extração de Compostos Carbonílicos em Material Particulado	77
2.6.4 Determinação de Compostos Carbonílicos	78
2.6.5 Reações de Derivatização para Compostos Carbonílicos.....	79
2.6.6 Efeitos à Saúde.....	82

2.6.7 Estudos de Poluentes Presentes nas Emissões Veiculares	83
2.7 MÉTODOS DE AMOSTRAGEM DE MATERIAL PARTICULADO	85
2.7.1 Amostradores de Baixo Volume – Low Vol	85
2.7.2 Amostradores Acoplados a Dinamômetros Automotivos	87
2.7.3 Amostradores de Grande Volume - Hi Vol	89
2.8 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS, ASSOCIADOS AO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO.	90
2.8.1 Cromatografia em Fase Gasosa	91
2.8.2 Cromatografia Líquida	91
3. PARTE EXPERIMENTAL	92
3.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS	92
3.1.1 Equipamentos	92
3.1.2 Reagentes e Solventes	92
3.1.3 Padrões	93
3.1.4 Soluções Padrão e de Trabalho	93
3.1.5 Filtros	93
3.1.6 Coluna Cromatográfica	94
3.1.7 - Vidrarias	94
3.1.8 Outros Materiais	94
3.2 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS	95
3.2.1 Condições Cromatográficas para Análise de CC e CC Sob a Forma de AHAS.....	95
3.3 ANÁLISES QUÍMICAS	96
3.4 MÉTODO CROMATOGRÁFICO	97
3.4.1 Precisão Instrumental	97
3.4.2 Limite de Detecção e Limite de Quantificação	97
3.4.3 Curva Analítica	98
3.5 AMOSTRAGEM DE MATERIAL PARTICULADO (MP _{2,5} e MP ₁₀)	99
3.5.1 Local de Amostragem	100
3.5.2 Processo de Coleta de Amostras	101
3.6 PROCEDIMENTOS DE EXTRAÇÃO	103
3.6.1 Purificação da 2,4 DNPH por Recristalização	103
3.6.2 Extração e Reação com 2,4 DNPH para CC Presentes em Amostras MP _{2,5} e MP ₁₀	104

3.6.3 Extração de CC Sob a Forma AHAS em Amostras MP _{2,5} e MP ₁₀ Seguida de Reação com 2,4 DNPH	105
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	106
4.1 PARÂMETROS DO MÉTODO	106
4.2 CONCENTRAÇÕES DE CC EM AMOSTRAS MP _{2,5} e MP ₁₀ SOB A FORMA LIVRE E LIGADA (AHAS)	109
5. CONCLUSÕES.....	126
6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	128
7. REFERÊNCIAS	128
ANEXOS.....	156

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da atmosfera terrestre (MARTINS et al., 2003)	6
Figura 2. Emissões de gases de efeito estufa pela queima de combustíveis no setor energia no estado da Bahia. (ESTADO DA BAHIA, 2024)	15
Figura 3. Emissões de GEE por subcategoria emissora da categoria Transportes	16
Figura 4. Emissões de GEE por subcategoria emissora da categoria Produção de combustíveis	16
Figura 5. Evolução da Frota de Veículos no Brasil (CNM. 2023)	19
Figura 6. Quantidade da frota de Veículos no Brasil (CNM. 2023).	20
Figura 7. Consumo de energia para o setor de transportes no Brasil	21
Figura 8. Plantas de biodiesel no Brasil em operação no 2022 (TIBURCIO et al., 2023) .	27
Figura 9. Reação de triglicerídeos no processo de transesterificação para produzir ésteres metílicos como combustível biodiesel (PEREIRA et al., 2002)	29
Figura 10. Produção de biodiesel	31
Figura 11. Escala Ringelmann	35
Figura 12. Material particulado e sua dinâmica atmosférica (FALCON et al., 2016)	53
Figura 13. Características das partículas atmosféricas de acordo com seu tamanho (FERNANDES, 2018)	54
Figura 14. Representação da concepção de MP oriundo da queima do diesel (BRAUN, 2004)	63
Figura 15. Doenças após a exposição ao MP	67
Figura 16. Regiões do sistema respiratório onde pode se instalar/depositar o MP (FALCON, 2016)	68
Figura 17. Estrutura de compostos carbonílicos	71
Figura 18. Fontes e destruição de Compostos Carbonílicos na atmosfera (LIU et al., 2022)	72
Figura 19. Reação de formação de uma base de Schiff	73
Figura 20. Formação de ácido hidroxialquilsulfônico	74
Figura 21. Hidrólise básica do aduto e formação das hidrazonas	74
Figura 22. Reação de compostos carbonílicos utilizando 2,4-DNPH como agente derivatizante	79
Figura 23. Esquema do impactador em cascata (LOPES., 2007)	86
Figura 24. Desenho esquemático do amostrador tipo NanoMoudi	87

Figura 25. Esquema do amostrador de grande volume (AGV) Hi-Vol (LOPES., 2007)	90
Figura 26. Cromatograma de mistura padrão de 16 CC obtidos por UFLC-DAD	96
Figura 27. Procedimento de extração de CC em MP _{2,5} e MP ₁₀	105
Figura 28. Procedimento de extração de CC sob a forma de AHAS em MP _{2,5} e MP ₁₀	106
Figura 29. Somatório das concentrações dos CC sob a forma livre vs ligada no MP ₁₀ no ano 2005.	112
Figura 30. Somatório das concentrações dos CC sob a forma livre vs ligada no MP _{2,5} e MP ₁₀ no ano 2010.....	113
Figura 31. Somatório das concentrações da acroleína + acetona sob a forma livre vs ligada no MP _{2,5} e MP ₁₀ no ano 2010	113
Figura 32. Somatório das concentrações dos CC no MP ₁₀ no ano 2005 vs 2010.....	114
Figura 33. Série histórica do crescimento de ônibus em Salvador (IBGE, 2024).....	116
Figura 34. Comparação das concentrações dos CC sob a forma livre e ligada AHAS no MP ₁₀ no ano 2005 por dia de amostragem.....	118
Figura 35. Comparação das concentrações da acroleína + acetona e formaldeído sob a forma livre e ligada AHAS no MP ₁₀ no ano 2005 por dia de amostragem	119
Figura 36. Comparação das concentrações dos CC sob a forma livre e ligada AHAS no MP ₁₀ no ano 2010 por dia de amostragem.....	120
Figura 37. Comparação das concentrações da acroleína + acetona e formaldeído sob a forma livre e ligada AHAS no MP ₁₀ no ano 2010 por dia de amostragem	121
Figura 38. Comparação das concentrações dos CC sob a forma livre e ligada AHAS no MP _{2,5} no ano 2010 por dia de amostragem	121
Figura 39. Comparação das concentrações da acroleína + acetona, formaldeído e benzaldeído sob a forma livre e ligada no MP _{2,5} no ano 2010 por dia de amostragem. ..	122
Figura 40. Somatório das concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ dos CC livres no MP _{2,5} e MP ₁₀ no ano 2010	123
Figura 41. Somatório das concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ dos CC ligados no MP _{2,5} e MP ₁₀ no ano 2010.	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Níveis recomendados de AQG de 2021 e diretrizes de qualidade do ar	11
Tabela 2. Fontes, características e efeitos dos principais poluentes regulamentados na atmosfera (CETESB, 2024b)	13
Tabela 3. Potencial de matéria prima para biodiesel em cada país (ZHANG et al., 2019) ..	26
Tabela 4. Especificação do Biodiesel (ANP.2023).....	33
Tabela 5. Limites de emissão (g/kWh) (BRASIL, 2008)	40
Tabela 6. Padrões de Qualidade do Ar (CONAMA, 2024).....	42
Tabela 7. Níveis de atenção, alerta e emergência para poluentes e suas concentrações (CONAMA, 2024).....	42
Tabela 8. Limites máximos de emissão de poluentes por categoria de veículos, da Fase PROCONVE L7 (BRASIL, 2018).....	45
Tabela 9. Limites máximos de emissão de poluentes corporativo para veículos da fase PROCONVE L8 (BRASIL, 2018).....	46
Tabela 10. Níveis de emissão para veículos da Fase PROCONVE L8 (BRASIL, 2018) ..	47
Tabela 11. Limites máximos de emissão de poluentes para veículos pesados de uso rodoviário, da Fase PROCONVE P8 (BRASIL, 2018)	48
Tabela 12. Limite de emissões para veículos pesados Euro VI (WILLIAMS et al., 2016) ..	50
Tabela 13. Fontes dominantes e compostos presentes nas partículas de nucleação, acumulação e grossa (Santos, 2014).....	56
Tabela 14. Composição das partículas (FALCON, 2016).....	57
Tabela 15. Classes de compostos orgânicos encontrados nos materiais particulados atmosféricos (ALVES, 2005).....	61
Tabela 16. Estrutura dos CC suas respectivas hidrazonas e CC ligados (sob a forma de AHAS).....	75
Tabela 17. Agentes derivatizantes empregados na determinação de CC (SZULEJKO et al., 2015).	81
Tabela 18. Tempos de retenção no detector DAD dos compostos carbonílicos	97
Tabela 19. Condições estabelecidas no sítio de amostragem LAPA 2005 MP ₁₀	99
Tabela 20. Condições estabelecidas no sítio de amostragem LAPA 2010 MP _{2,5}	100
Tabela 21. Condições estabelecidas no sítio de amostragem LAPA 2010 MP ₁₀	100
Tabela 22. Parâmetros do método da curva 1	107
Tabela 23. Parâmetros do método da curva 2	108

Tabela 24. Faixa e média $\pm$ desvio padrão das concentrações de CC livres e CC ligados AHAS, nas amostras de MP_{2,5} e MP₁₀ no ano 2010..... 110

Tabela 25. Faixa e média $\pm$ desvio padrão das concentrações de CC livres e CC ligados AHAS, nas amostras de MP₁₀ no ano 2005..... 111

LISTA DE ABREVIATURAS

CC Compostos Carbonílicos

CONAMA Conselho Nacional de Meio Ambiente

MP Material particulado

MP_{2,5} Material Particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 µm

MP₁₀ Material Particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 10 µm

MPA Material particulado atmosférico

2,4-DNPH 2,4-dinitrofenilidrazina

AHAS Ácidos hidroxialquilsulfônicos

UFLC Cromatografia Líquida Ultra Rápida

DAD Detector arranjo de diodos

HPA Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

OMS Organização Mundial da Saúde

IARC Agência Internacional de Pesquisa em Câncer

DPOC Doença pulmonar obstrutiva crônica

CID Doença cardíaca isquêmica

AQG Diretrizes Globais de Qualidade do Ar

CETESB Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

PTS Partículas Totais em Suspensão

Mt Milhões de toneladas

MCI Motores de combustão interna

PAN Nitratos de peroxiacetila

AOS Aerossóis orgânicos secundários

EPE Empresa de Pesquisa Energética

ABIOVE Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais

CNPE Conselho Nacional de Política Energética

CONTRAN Conselho Nacional de Trânsito

EPA Agência de Proteção Ambiental

SISNAMA Sistema Nacional do Meio Ambiente

PRONAR Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar

PROCONVE Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores

IBAMA Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

PBT Peso bruto total

PROMOT Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares

PNPB Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

RVEP Relatórios de valores de emissão da produção

NMHC Hidrocarbonetos não metano

THC Hidrocarbonetos totais

GNV Gás natural veicular

WHTC World Harmonized Transient Cycle

WHSC World Harmonized Stationary Cycle

WNTE World Harmonized Not to Exceed

IQAR Índice de Qualidade do Ar

ONU Organização das Nações Unidas

SCR Sistema de Redução por Catálise Seletiva

LCVM Licença para Uso da Configuração de Veículo ou Motor

Da Diâmetro aerodinâmico

PTS Partículas totais em suspensão

PF Partículas finas

PUF Partículas ultrafinas

NBR Normas Brasileiras Regulamentadoras

MO Material orgânico

COV Compostos orgânicos voláteis

CG Cromatografia gasosa

CL Cromatografia líquida

PCI Produtos de combustão incompleta

FL Fluorescência

EM Espectrometria de massas

ACN Acetonitrila

LD Limite de detecção

LQ Limite de quantificação

AGV Amostrador de grande volume

RESUMO

O material particulado atmosférico (MPA) é um dos principais poluentes urbanos, composto por partículas sólidas e líquidas suspensas na atmosfera, emitidas por fontes veiculares e industriais. Este estudo investigou compostos carbonílicos (CC), tanto na forma livre quanto ligados a enxofre (ácidos hidroalquil-sulfônicos - AHAS), em amostras de MPA com tamanho de partícula de 2,5µm e 10µm coletadas no subsolo da estação da Lapa, em Salvador - Ba, em 2005 e 2010, utilizando cromatografia líquida ultra rápida com detector de arranjo de diodos (UFLC-DAD). A metodologia analítica demonstrou boas figuras de mérito para a determinação de 16 CC. Nas amostras de MP₁₀ foram quantificados 13 CC, sob a forma livre e ligada AHAS, e para o MP_{2,5} foram quantificados 14 CC na forma livre e 13 CC na forma ligada AHAS. O crotonaldeído só foi quantificado no MP_{2,5}, e o heptanal e ciclohexanona não foram determinados. As maiores concentrações foram obtidas para a soma acetona + acroleína, enquanto as menores foram para a soma isobutiraldeído + butiraldeído. Tanto em 2005 quanto em 2010, de maneira geral os CC estavam em maiores concentrações na forma livre, à exceção da soma de acetona + acroleína, que foram maiores sob a forma ligada AHAS. Nos anos 2005 e 2010 as concentrações de CC no MP₁₀, mostraram aumento em 2010. As maiores concentrações dos CC, foram na segunda-feira, sob a forma livre e ligada, nos dois tamanhos de partícula estudados. Os resultados destacam a relevância dos CC livres e ligados (AHAS) devido à sua toxicidade e carcinogenicidade. Este estudo representa uma contribuição significativa para a química ambiental, reforçando a necessidade de regulamentação de CC no MPA e a adoção de políticas públicas para melhorar a qualidade do ar e mitigar riscos à saúde.

Palavras-chave: material particulado atmosférico, compostos carbonílicos, ácidos hidroalquil-sulfônicos, poluição urbana.

ABSTRACT

Atmospheric particulate matter (APM) is one of the main urban pollutants, composed of solid and liquid particles suspended in the atmosphere, emitted by vehicular and industrial sources. This study investigated carbonyl compounds (CC), both in free form and bound to sulfur (hydroxyalkylsulfonic acids - HASA), in APM samples with particle sizes of 2.5 μm and 10 μm collected in the subsoil of the Lapa station, in Salvador - Bahia, in 2005 and 2010, using ultrafast liquid chromatography with a diode array detector (UFLC-DAD). The analytical methodology demonstrated good figures of merit for the determination of 16 CC. In the MP_{10} samples, 13 CC were quantified, in the free and bound form HASA, and for the $\text{MP}_{2.5}$, 14 CC were quantified in the free form and 13 CC in the bound form HASA. Crotonaldehyde was only quantified in $\text{PM}_{2.5}$, and heptanal and cyclohexanone were not determined. The highest concentrations were obtained for the sum of acetone + acrolein, while the lowest were for the sum of isobutyraldehyde + butyraldehyde. In both 2005 and 2010, CC were generally in higher concentrations in the free form, with the exception of the sum of acetone + acrolein, which were higher in the bound form HASA. In the years 2005 and 2010, CC concentrations in PM_{10} showed an increase in 2010. The highest concentrations of CC were on Monday, in the free and bound forms, in both particle sizes studied. The results highlight the relevance of free and bound CC (HASA) due to their toxicity and carcinogenicity. This study represents a significant contribution to environmental chemistry, reinforcing the need for CC regulation in the APM and the adoption of public policies to improve air quality and mitigate health risks.

Keywords: atmospheric particulate matter, carbonyl compounds, hydroxyalkylsulfonic acids, urban pollution.

1. INTRODUÇÃO

O progresso nos padrões de vida da humanidade tem feito com que o desenvolvimento dos países e da economia aumente rapidamente a demanda dos meios de transporte, que uma vez atendida, reflete em um aumento da frota de veículos e consequentemente em um aumento exponencial do consumo de energia global (AZAD et al., 2016).

Os combustíveis fósseis desempenham um papel importante na mobilidade, e sua disponibilidade será um grande problema no futuro próximo (CALISKAN, 2017); sendo crucial reduzir seu consumo já que os recursos petrolíferos são limitados por natureza e estão a esgotar-se dia a dia (RAO et al., 2015).

Os motores a diesel, são difusamente utilizados em múltiplas áreas, especialmente nas indústrias automobilística e agrícola, sendo os mais desejáveis já que transformam energia química em energia mecânica (HÜRDOGAN et al., 2017); e possuem excelentes propriedades em termos de consumo de combustível, resistência e conversão de energia (ELSANUSI et al., 2017).

O problema atual é que quase todos os países estão sofrendo, com as emissões da combustão de diesel e biodiesel, que liberam diversos poluentes na atmosfera, incluindo material particulado (MP), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e seus derivados, compostos carbonílicos (CC), óxidos de nitrogênio (NOx), monóxido de carbono (CO), entre outros. Esses compostos, além de afetarem a saúde pública, podem reagir quimicamente na atmosfera, formando poluentes secundários e contribuindo para a poluição atmosférica e o aquecimento global (Manzato et al., 2024).

O MP tem sido estudado para entender melhor seus impactos nocivos (Hudda et al., 2010). As substâncias que podem provocar ou aumentar a toxicidade do MP, são aldeídos, cetonas, HPAs, e seus derivados nitrados (nitro-PAHs) e oxigenados

(quinonas) entre outros (Guariero et al., 2011; Saborit et al., 2013; Casal et al., 2014). Neste contexto, estes compostos são componentes chaves para a maior compreensão dos possíveis efeitos biológicos do material particulado sobre a saúde humana.

Os CC, podem ser emitidos para a atmosfera a partir de uma grande variedade de fontes naturais e antropogênicas, e são poluentes atmosféricos ubíquos distribuídos entre as fases gasosa, particulada e aquosa (CHANG et al., 2014b); estes poluentes causam problemas em diversos aspectos da qualidade de vida da população, principalmente na saúde, podendo causar ou agravar doenças como: asma e bronquite (HOSEINI et al., 2017).

Outro problema é que o diesel tem enxofre, que é a principal causa da chuva ácida afetando o ar limpo e de boa qualidade, o que traz efeitos perigosos para os seres humanos, assim como para outras espécies, sendo mais notável em áreas urbanas, graças à quantidade significativa de veículos automotores diesel (ACHARYA et al., 2017). Sabe-se que alguns CC reagem com espécies S(IV) produzindo ácidos hidroxialquilsulfônicos (AHAS), sendo importante determiná-los, pois eles podem ser considerados como bons rastreadores de processos heterogêneos.

Para resolver estas questões e substituir o papel do combustível convencional, satisfazendo a demanda de petróleo, bem como minimizando a poluição (OTHMAN et al., 2017), várias pesquisas foram feitas em diferentes países procurando meios alternativos de combustíveis renováveis e ecologicamente corretos. Entre várias alternativas de combustíveis, os óleos vegetais e seus derivados são amplamente preferidos em motores de combustão interna (AMEER et al., 2009).

Segundo (ATABANI et al., 2013), os óleos não comestíveis e gorduras animais são geralmente usados para produzir biodiesel de segunda geração. Portanto, o biodiesel produzido a partir de óleo não comestível tem atraído mais atenção nos últimos anos porque não compete com alimentos como o biodiesel de primeira

geração, que é produzido a partir de óleo comestível (AZAD et al., 2016).

Geralmente, o biodiesel é o monoéster alquílico de ácidos graxos de cadeia longa produzidos a partir de matérias-primas adequadas (ELSANUSI et al., 2017); não apresenta conteúdo aromático e tem maior teor de oxigênio do que o petrodiesel (CHEN et al., 2017a). O uso de biodiesel puro requer modificações em todos os motores a diesel disponíveis na indústria.

Para tanto, o biodiesel puro deve ter um processo de transesterificação, para reduzir sua alta viscosidade (CHHABRA et al., 2017). Vários estudos foram realizados para determinar o desempenho do biodiesel em motores a diesel, e eles apresentaram bons resultados, com um desempenho estável do motor, similar aos motores diesel tradicionais (RASHED et al., 2016). O uso de biodiesel e misturas de biodiesel em motores a diesel leva a uma combustão mais completa e a uma redução de produtos de combustão incompleta (CHANG et al., 2014b).

Levando em consideração que o tema é de elevada importância e que ainda as pesquisas sobre a produção de biodiesel e sobre a influência do biodiesel nas emissões de poluentes orgânicos tóxicos, aumentaram devido à demanda de combustíveis alternativos, e que, estas pesquisas ainda são relativamente escassas (MWANGI et al., 2015), no presente trabalho foi feita uma avaliação temporal de CC e ácidos hidroxialquilsulfônicos associados ao MPA em um grande centro urbano (estação LAPA), e com base nos resultados, foi realizado um análise em relação à os dias e anos de coleta.

1.1 OBJETIVOS

Objetivo Geral

Avaliar a presença e a evolução temporal das concentrações de compostos carbonílicos, tanto na forma livre quanto na forma de ácidos hidroxialquilsulfônicos (AHAS), associados ao material particulado atmosférico (MP_{2,5} e MP₁₀), coletado no subsolo do maior terminal rodoviário de Salvador - BA (Estação Lapa), utilizando a técnica de Cromatografia Líquida Ultra Rápida acoplada a um detector de arranjo de diodos (UFLC/DAD).

Objetivos Específicos

- ❖ Otimizar um método para quantificar compostos carbonílicos livre e sob a forma de ácidos hidroxialquilsulfônicos (AHAS) no material particulado por UFLC / DAD.
- ❖ Determinar as hidrazonas dos compostos carbonílicos na forma livre e sob a forma de ácidos hidroxialquilsulfônicos (AHAS) associados ao MP₁₀ coletado em 2005 e MP_{2,5} e MP₁₀ coletado em 2010, através de análise por UFLC / DAD.
- ❖ Comparar as concentrações de compostos carbonílicos, sob suas diferentes formas (livre e AHAS), entre os dias e anos de coleta, avaliando possíveis correlações com fatores como a circulação veicular e características das amostras.
- ❖ Analisar a evolução temporal das concentrações dos compostos carbonílicos no material particulado, destacando a influência de variáveis como a frota veicular, envelhecimento dos combustíveis e mudanças nas emissões ao longo dos anos estudados.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ATMOSFERA TERRESTRE

A atmosfera terrestre é uma delicada camada de ar que envolve o planeta terra, constituída principalmente, por nitrogênio, oxigênio, gás carbônico, entre outros gases. Esta camada é fundamental para a proteção dos seres vivos de agressões externas, sendo uma das funções manter a temperatura estável. Além disso, é o principal meio de transporte e depósito para os compostos químicos orgânicos e inorgânicos emitidos por fontes naturais ou antropogênicas (resultantes da ação/atividade humana) os quais estão basicamente em duas fases: gasosa (incluindo vapor) e particulada (incluindo sólidos e líquidos em suspensão) (LOPES et al., 1996).

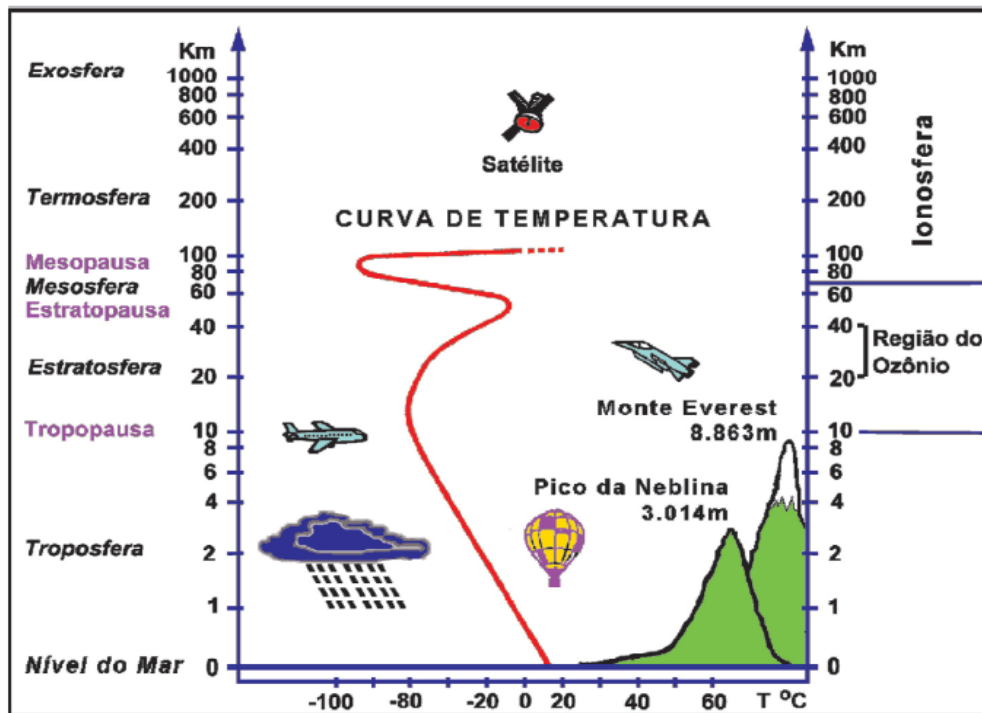
A atmosfera terrestre divide-se em camadas de acordo com a variação da temperatura. Figura 1.

- A troposfera é a camada de maior importância para os seres vivos, possibilitando a respiração, já que é a mais próxima da superfície terrestre, cuja altitude varia entre 18 km nos trópicos, 12 km em latitudes médias e 6 a 8 km nos polos. Nesta camada a temperatura decresce à medida que aumenta a altitude; e devido à subida do ar quente, se concentra de 85 a 90% da massa total de ar. Além disso, na troposfera acontecem várias reações químicas, e a maioria dos fenômenos climáticos, como chuva, granizo e nevoeiro.
- A estratosfera é a camada seguinte que vai até uma altitude de aproximadamente 50 km. Nesta camada, a temperatura tem um aumento gradual positivo, onde se encontra cerca de 90% do ozônio contido na atmosfera, sendo o responsável pela filtração da radiação ultravioleta de alta

energia, proveniente da luz solar. Esta camada é bastante estável, devido ao ar movimenta-se horizontalmente.

- A camada mais fria da atmosfera é a mesosfera, onde a temperatura diminui com o aumento da altitude, que vai até cerca de 90 km. Nesta camada também existem importantes mecanismos de transporte vertical de massa.
- A termosfera apresenta altas temperaturas à medida que aumenta a altitude, sendo a difusão molecular um importante mecanismo de separação gravitacional de espécies, de acordo com sua massa molar.
- A última camada da atmosfera terrestre é a exosfera e representa a transição entre a atmosfera e o espaço sideral, nela as temperaturas podem atingir os 1000° C.

Figura 1. Representação da atmosfera terrestre (MARTINS et al., 2003)



2.2 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

De acordo com a resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) nº506, de 5 de julho de 2024, entende-se como poluente atmosférico: qualquer forma de matéria em quantidade, concentração, tempo ou outras características, que tornem ou possam tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade (CONAMA 2024).

Os poluentes têm uma variedade de propriedades físicas e químicas; se eles excedem a capacidade natural do ambiente de dissipá-los, diluí-los ou absorvê-los, podem atingir concentrações perigosas, sendo que seus efeitos podem variar, com riscos mais elevados ocasionando doenças com o aumento das temperaturas.

Dependendo da composição do ar este pode ter efeitos no clima, alterando ou esgotando os nutrientes no solo e nos cursos de água, danificando as florestas e plantações, além de danificar ícones culturais, como monumentos e estátuas (NUNEZ, 2024).

Estes danos não são só locais, pois, as partículas podem percorrer longas distâncias, através das fronteiras nacionais, ao longo de escalas de tempo, afetando pessoas distantes de sua fonte original. Por exemplo, as principais áreas de origem da poeira mineral são as regiões áridas do norte da África, Península Arábica, Ásia Central e Oriental.

A poeira do Saara pode contribuir mais do que 60% da concentração total de material particulado (MP₁₀) nos países mediterrâneos e no Oriente Médio durante um forte evento de poluição por poeira. Isso pode levar a excedências do valor médio diário do MP₁₀ (WHO, 2021).

A poluição do ar, segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), é o maior risco de saúde ambiental do mundo, com uma ampla gama de resultados negativos, associados a enormes custos para a sociedade (KETZEL et al., 2022).

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), classificou a poluição do ar exterior como cancerígeno para humanos (Grupo I) já que depois de analisar minuciosamente existem provas suficientes de que a exposição à poluição atmosférica exterior causa câncer do pulmão (Grupo 1). Eles também notaram uma associação positiva com um risco aumentado de câncer de bexiga. Além disso, o material particulado, foi avaliado separadamente e também foi classificado como cancerígeno para os seres humanos (Grupo 1).

A avaliação da IARC revelou um risco crescente de câncer do pulmão com níveis crescentes de exposição a partículas e à poluição atmosférica. Embora a composição da poluição atmosférica e os níveis de exposição possam variar dramaticamente entre locais, as conclusões do Grupo de Trabalho aplicam-se a todas as regiões do mundo (IARC, 2013).

Os principais fatores da poluição atmosférica, tem sido a revolução industrial, a economia em rápido desenvolvimento, a urbanização, o uso crescente de combustíveis, a demanda por eletricidade e as atividades de mineração, sendo mais intensa e severa em algumas regiões do mundo.

Três episódios de poluição do ar ocorreram no século XX: O primeiro ocorreu no Vale do rio Meuse, no leste da Bélgica, numa zona industrial com diversas fontes de poluição do ar. Em dezembro de 1930, uma combinação de baixa temperatura, neblina e baixa velocidade do vento resultou na falta de dispersão do ar, e a consequência foi vista como um grande acúmulo de poluentes atmosféricos gasosos e particulados no Vale. Tendo como consequência 6.000 casos de óbitos, afetando majoritariamente idosos e indivíduos com doenças cardíacas e pulmonares preexistentes (PHALEN et al., 2013).

O segundo incidente ocorreu em outubro de 1948, em Donora, PA, EUA, no Vale do rio Monongahela, altamente industrializado, este caso iniciou com ar frio persistente e neblina pesada e tinha odor pungente irritante de dióxido de enxofre; foram atribuídas de 18 a 20 mortes ao episódio (PHALEN et al., 2013).

O terceiro representou o mais grave desastre de poluição do ar e ocorreu em Londres durante 4 dias em dezembro de 1952, no Vale do Tâmesa, com ar frio e estagnado, neblina densa e um rápido acúmulo de ar cheio de fuligem como resultado de uma inversão térmica.

Aproximadamente 4.000 mortes ocorreram durante esse período as causas das mortes incluíram pneumonia, bronquite e doenças cardíacas. Antes do episódio, os níveis de partículas eram em média equivalentes a $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de ar, e os níveis de dióxido de enxofre eram em média de 0,15 ppm. Durante o episódio, os níveis de partículas acumuladas aumentaram para $4.500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e o nível de dióxido de enxofre atingiu um substancial de 1,3 ppm (LING et al., 2009).

Após destes eventos, os cientistas começaram a estudar as diferentes patologias ou danos causados pela poluição do ar; mostrando que a preexistência de doença cardiopulmonar em indivíduos com idade de ≥ 45 anos e durante a infância, foi uma condição importante em 80% dos óbitos (PHALEN et al., 2013).

A poluição do ar provocou 8,1 milhões de mortes em todo o mundo em 2021; o número corresponde a 12% do total de óbitos ocorridos no período, segundo o relatório Estado do Ar Global 2024. Além disso, pela análise da organização de pesquisa Health Effects Institute, HEI, em parceria com o Fundo da ONU para a Infância, Unicef, cerca de 169,4 mil crianças com menos de cinco anos perderam a vida devido à poluição do ar no período examinado.

Enquanto ao Brasil, aumento em mais de 10% nas exposições ao ozônio ambiental na última década, ao lado de países como Índia, Nigéria e Paquistão. Acima de 90%

do total global das mortes por poluição do ar são provocadas pelas chamadas $MP_{2,5}$ (ONU, 2024).

Avaliações globais da poluição do ar ambiente sugerem entre 4 e 9 milhões de mortes anualmente e centenas de milhões de anos de vida saudável perdidos, com a maior carga de doenças atribuível observada em países de baixa e média renda (VOHRA et al., 2021). Até o momento, fortes evidências mostram relações causais entre a exposição à poluição do ar, material particulado ($MP_{2,5}$), e a mortalidade por todas as causas, bem como infecções agudas do trato respiratório inferior, doença pulmonar obstrutiva crônica (DPOC) doença cardíaca isquêmica (CID), câncer de pulmão e acidente vascular cerebral (COHEN et al., 2017).

Um crescente corpo de evidências também sugere relações causais para diabetes tipo II e impactos na mortalidade neonatal por baixo peso ao nascer e gestação curta. Estima-se agora que a carga de doenças atribuíveis à poluição do ar está competindo com outros grandes riscos globais para a saúde, como dieta não saudável e tabagismo, e está entre os cinco principais dos 87 fatores de risco na avaliação global (MURRAY et al., 2020).

A exposição à poluição do ar pode aumentar a incidência e a mortalidade por um número maior de doenças do que as consideradas atualmente, como Alzheimer e outras doenças neurológicas (PETERS et al., 2019).

Além disso, a poluição do ar também leva a impactos econômicos relacionados à saúde, pois tais impactos surgem por meio primeiro, de custos de saúde humana, são aqueles relacionados à incidência de doenças e mortalidade e são estimados por uma abordagem de disposição a pagar; e o segundo é devido à perda de produtividade do trabalho.

Um relatório do Banco Mundial estimou que no ano 2021 o custo dos danos à saúde causados pela contaminação atmosférica ascendeu a US\$ 8,1 bilhões por ano, o

que equivale a 6,1% do produto interno bruto (PIB) mundial (World Bank Group, 2021).

A poluição também impacta a agricultura, edificações e esculturas. Além disso, há custos associados às mudanças climáticas relacionadas à poluição do ar e à degradação ambiental. A poluição do ar é agora reconhecida como a maior ameaça ambiental à saúde e ao bem-estar humanos.

Na Tabela 1 apresenta as novas diretrizes Globais de Qualidade do Ar (AQG), para os seguintes poluentes: $MP_{2,5}$, MP_{10} , ozônio, dióxido de nitrogênio, dióxido de enxofre e monóxido de carbono (WHO, 2021).

Tabela 1. Níveis recomendados de AQG de 2021 e diretrizes de qualidade do ar

Poluente	Tempo médio	Diretriz de qualidade do ar de 2005	Nível AQG 2021
$MP_{2,5} \mu g/m^3$	Anual	10	5
	24 horas ^a	25	15
$MP_{10} \mu g/m^3$	Anual	20	15
	24 horas ^a	50	45
$O_3 \mu g/m^3$	Alta temporada ^b	-	60
	8 horas ^a	100	100
$NO_2 \mu g/m^3$	Anual	40	10
	24 horas ^a	-	25
$SO_2 \mu g/m^3$	24 horas ^a	20	40
$CO mg/m^3$	24 horas ^a	-	4

^a 99 por cento (3 - 4 dias de excedência por ano)

^b Média da máxima diária de 8 horas das principais concentrações de O_3 em seis meses consecutivos com as maiores concentrações de O_3 .

2.2.1 Principais Fontes de Poluição do Ar

As diferentes fontes de poluição do ar podem ser classificadas assim:

- **Fontes fixas:** se caracterizam por serem estacionárias, tais como as plantas de energia, que queimam carvão; as indústrias químicas e de extração ou

processamento de minérios; aquelas onde são usados solventes; refinarias de petróleo; fundições de metais; produtoras de cimento; lavanderias e fábricas em geral.

- **Fontes móveis:** são responsáveis em grande parte pela contribuição para as emissões de óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e monóxido de carbono na atmosfera urbana, como resultado das emissões de automóveis e caminhões movidos a gasolina e diesel, além de fontes móveis não rodoviárias (por exemplo, embarcações marítimas e aeronaves).
- **Fontes naturais:** são resultantes de processos que ocorrem naturalmente com animais e vegetação, como por exemplo, as emissões por incêndios, erupções vulcânicas, aerossóis marinhos e a erosão do solo; como também as atividades agropecuárias, incluindo a criação intensiva de gado, o qual produz metano e amônia, além da queima de resíduos agrícolas e desperdícios orgânicos a céu aberto, os quais liberam para a atmosfera compostos nocivos, tais como furanos, metano e MP (Fontes de Poluição Atmosférica).

A origem dos contaminantes se distinguem em dois tipos: os primários, provenientes diretamente de fontes de emissão, como o chumbo, monóxido de carbono, óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e MP; e os originados no ar pela interação de dois ou mais contaminantes primários, que são chamados de contaminantes secundários, sendo aerossóis sólidos ou líquidos finamente dispersos, milhares de gases e misturas de partículas, que podem ser resultado das transformações químicas de poluentes gasosos, com diferentes tamanhos, formas e composições altamente variáveis, ocorridas na atmosfera (CETESB, 2024a)

Independentemente da fonte de poluentes atmosféricos, as condições meteorológicas desempenham um papel significativo na formação e transporte de gases e partículas (STANEK et al., 2019). Na Tabela 2, são apresentados os principais poluentes na atmosfera com as características, fontes principais e efeitos

no meio ambiente (CETESB, 2024b).

Tabela 2. Fontes, características e efeitos dos principais poluentes regulamentados na atmosfera (CETESB, 2024b)

Poluente	Características	Fontes Principais	Efeitos Gerais no Ambiente
Partículas Totais em Suspensão PTS	Partículas de material sólido ou líquido que ficam suspensas no ar na forma de neblina, aerossol, fumaça, fuligem. Com tamanho até 50 micra.	Processos industriais e veículos motorizados, poeira de rua ressuspensa, queima de biomassa. Fontes naturais como pólen e aerossol marinho.	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade, contaminação do solo e da água por deposição e provocam a sujeira em residências, edifícios e monumentos de arte.
Partículas Inaláveis MP ₁₀ e Fumaça FMC	Partículas de material sólido ou líquido que ficam suspensas no ar na forma de neblina, aerossol, fumaça, fuligem. Com tamanho até 10 micra.	Processos de combustão (indústria e veículos), outros processos industriais, solo ressuspensão, e aerossóis secundários (partículas que se formam na atmosfera pela reação de gases).	Irritação e alteração da função respiratória e cardiovascular. Danos à vegetação e redução de visibilidade.
Partículas Inaláveis Finas MP _{2,5}	Partículas de material sólido ou líquido que ficam suspensas no ar na forma de neblina, aerossol, fumaça, fuligem. Com tamanho até 2,5 micra.	Processos de combustão (indústria e veículos), outros processos industriais, e aerossóis secundários formados na atmosfera por reação de gases.	Penetram profundamente no aparelho respiratório atingindo os alvéolos, alterando as funções respiratórias. Provocam redução de visibilidade
Dióxido de Enxofre SO ₂	Gás incolor, com forte odor, oxida-se a SO ₃ facilmente dando origem ao ácido sulfúrico. Reagem formando os sulfatos secundários.	Resulta principalmente da queima de combustíveis que contém enxofre, como óleo diesel, óleo combustível industrial e gasolina.	É agressivo ao trato respiratório, sendo um dos componentes da chuva ácida. Reduz a visibilidade ao se transformar em sulfato.
Monóxido de Carbono CO	Gás incolor e inodoro.	Resulta da queima incompleta de combustíveis, sendo a principal a queima de combustíveis automotores.	Combina com a hemoglobina do sangue dificultando o transporte do oxigênio.
Ozônio O ₃	Gás incolor e inodoro nas concentrações ambientais.	Não é emitido diretamente para atmosfera. Produzido fotoquimicamente pela reação de óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos na presença	É agressivo ao sistema respiratório. Provoca danos à vegetação.

		de luz solar.	
Chumbo Pb	Metal que quando presente na atmosfera externa se encontra na forma de material particulado.	Principal fonte são as reprocessadoras de chumbo que fornecem matéria prima para o fabrico de baterias de automóveis.	O chumbo é um componente tóxico, com atuação principalmente no sistema nervoso central.
Dióxido de Nitrogênio NO ₂	Gás marrom avermelhado com forte odor.	Formado em todos os processos de combustão. Destaca-se a queima de combustível em veículos pesados e também proveniente de processos industriais.	Afeta a saúde provocando irritação no sistema respiratório. Forma ácido nítrico componente da chuva ácida. Forma nitratos secundários, particulado. Reage com compostos orgânicos e é fundamental em processos fotoquímicos formando o ozônio.

2.2.2 Poluição Veicular

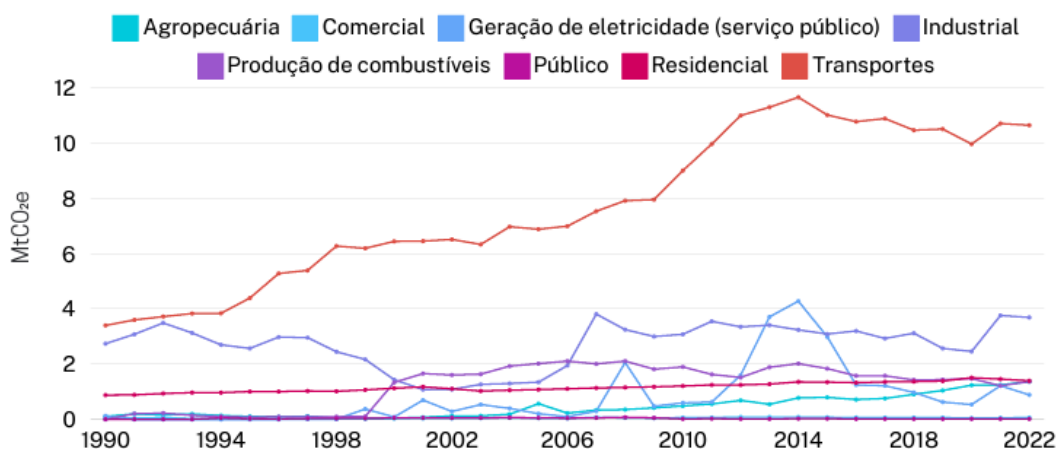
No Inventário de Gases de Efeito Estufa do Estado da Bahia publicado em 2024, o setor de energia ocupa a 3ª posição como o maior emissor de GEE na Bahia. Este setor contempla emissões resultantes da queima de combustíveis fósseis em atividades que exigem força motriz ou calor. Essas atividades incluem o transporte, a produção industrial e a geração de energia elétrica.

As emissões pela queima de combustíveis representam uma das principais fontes dentro do setor de energia, essas emissões ocorrem a partir da queima de combustíveis fósseis como óleo diesel, gasolina, carvão e óleo combustível para geração de energia elétrica, transporte, produção industrial e outras atividades econômicas.

Como pode se observar na Figura 2, ao longo do período de 1990 a 2022, as emissões pela queima de combustíveis cresceram de forma significativa, principalmente na atividade de transporte, que continua a ser o maior contribuinte para as emissões no setor. Em 2022, o transporte rodoviário foi responsável por 10,64 MtCO₂e (tonelada métrica equivalente de dióxido de carbono MtCO₂e),

demonstrando a alta dependência de combustíveis fósseis para transporte de cargas e passageiros (ESTADO DA BAHIA, 2024).

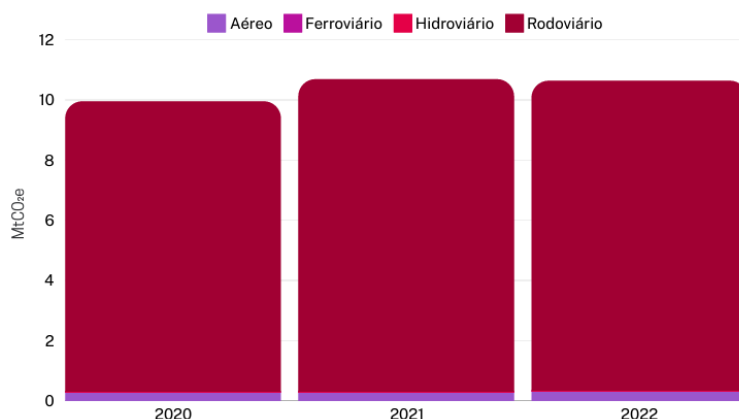
Figura 2. Emissões de gases de efeito estufa pela queima de combustíveis no setor energia no estado da Bahia. (ESTADO DA BAHIA, 2024).



As emissões na categoria de transportes também variam conforme os tipos de combustíveis utilizados. O transporte aéreo, por exemplo, utiliza gasolina de aviação e querosene de aviação, enquanto o transporte ferroviário é movido principalmente a diesel e, em menor grau, a biodiesel. De mesmo modo, o transporte hidroviário é majoritariamente dependente do diesel.

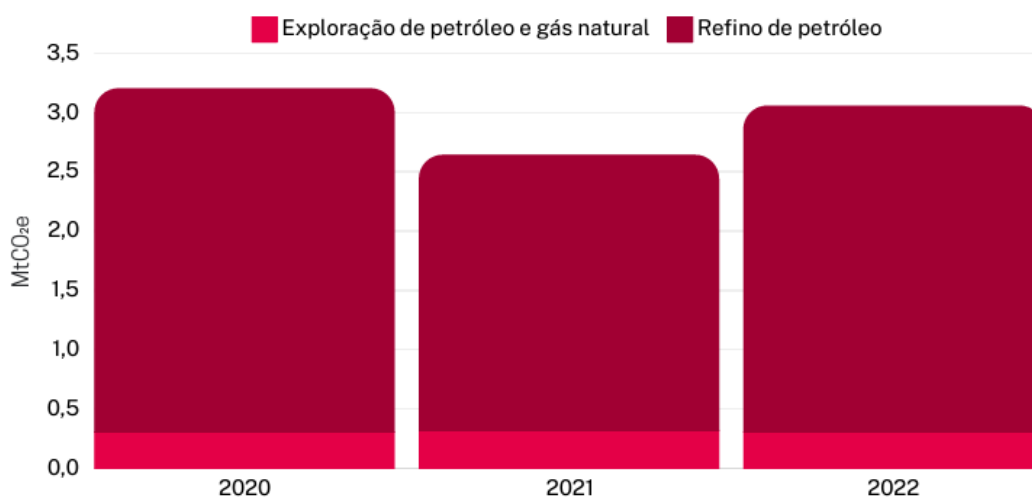
No transporte rodoviário, a diversidade é ainda maior, com o uso de álcool anidro e hidratado, diesel, biodiesel, gás natural seco e gasolina automotiva. O transporte rodoviário se destaca como a maior fonte de emissões nesta categoria. Em 2020, foram emitidas 9,63 MtCO₂e, subindo para 10,37 MtCO₂e em 2021, com uma leve redução para 10,28 MtCO₂e em 2022. Isso reflete a alta dependência do transporte terrestre, principalmente por veículos de carga e passageiros, no estado Figura 3 (ESTADO DA BAHIA, 2024).

Figura 3. Emissões de GEE por subcategoria emissora da categoria Transportes



Na produção de combustíveis nos três anos de amostragem, o refino de petróleo destacou-se como a maior emissora dentro desta categoria. A exploração de petróleo e gás natural também contribuiu para as emissões de GEE, embora em menor escala, sugerindo uma possível redução nas operações de exploração ou uma melhoria na eficiência dos processos utilizados Figura 4 (ESTADO DA BAHIA, 2024).

Figura 4. Emissões de GEE por subcategoria emissora da categoria Produção de combustíveis



2.2.3 Emissões Provenientes da Queima de Combustíveis Fosséis

Dentre as fontes de poluentes emitidos para a atmosfera pode-se destacar, como uma das principais e mais importantes, os motores de combustão interna (MCI) de veículos, sendo que as emissões podem ocorrer pelo escapamento (emissões diretas) ou podem ser de natureza evaporativa, aparecendo durante o uso e/ou repouso do veículo. São influenciadas por vários fatores, dentre os quais podem ser destacados: a composição do combustível, tecnologia do motor, porte, tipo de uso e idade do veículo (BRAUN et al., 2004). O estudo do comportamento destas emissões é cada vez mais necessário para compreender melhor a origem, classificação, e seus efeitos sobre a saúde humana e o meio ambiente.

Os poluentes primários emitidos diretamente pelo escapamento são, principalmente, CO_2 , CO, NO_x , HPA, MP, SO_x e álcoois. A interação desses poluentes com outros eventualmente presentes e com a radiação solar pode gerar poluentes secundários, como O_3 , H_2SO_4 , HNO_3 , compostos orgânicos diversos, nitratos de peroxiacetila (PAN), entre outros. Alguns desses podem ser mais nocivos para o ambiente do que os poluentes primários, além de afetar a saúde (GUARIEIRO et al., 2017).

Uma pesquisa desenvolvida pela Universidade da Califórnia em Berkeley, caracterizou a composição química, distribuição de massa e potencial de formação de aerossóis orgânicos secundários (AOS) das emissões de veículos a gasolina e diesel, e concluíram que a exaustão do diesel é sete vezes mais eficiente na formação de aerossóis do que a exaustão da gasolina. No entanto, ambas as fontes são importantes para a qualidade do ar; dependendo do uso de combustível de cada região, o diesel é responsável por 65% a 90% dos AOS derivada de veículos; os quais são responsáveis de danos à saúde humana, além de agravar o aquecimento global (GENTNER et al., 2012).

Os motores ciclo diesel são amplamente utilizados em diversas aplicações,

especialmente nas indústrias automobilística e agrícola (HÜRDOGAN et al., 2017) sendo os mais desejáveis já que possuem excelentes propriedades em termos de consumo de combustível, resistência e conversão de energia (ELSANUSI et al., 2017).

Atualmente, quase todos os países vêm sofrendo o impacto na qualidade do ar, proveniente das emissões dos motores a diesel, que são os maiores contribuintes de vários poluentes orgânicos tóxicos, alguns deles classificados como carcinogênicos do grupo 1 pela Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) (TALLAA et al., 2012), tais como HPA e seus derivados Nitro-HPAs (CHEN et al., 2017) compostos de enxofre, compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas) quinonas, mercaptanas (SHI et al., 2008), MP, CO, NO_x, e CO₂ (HULWAN et al., 2011).

Assim, algumas características do óleo diesel, como o número de cetano, teor de enxofre, teor de aromáticos e a densidade, tem alta importância na avaliação da emissão de poluentes (FERREIRA et al., 2008).

Além disso, outro problema do diesel relacionado à presença de enxofre é a contribuição para a formação de chuva ácida, devido as emissões de SO_x, a qual afeta o ar e traz efeitos perigosos para os seres humanos, assim como para outras espécies no mundo, sendo mais notável em áreas urbanas, graças à quantidade significativa de veículos automotores diesel (ACHARYA et al. 2017).

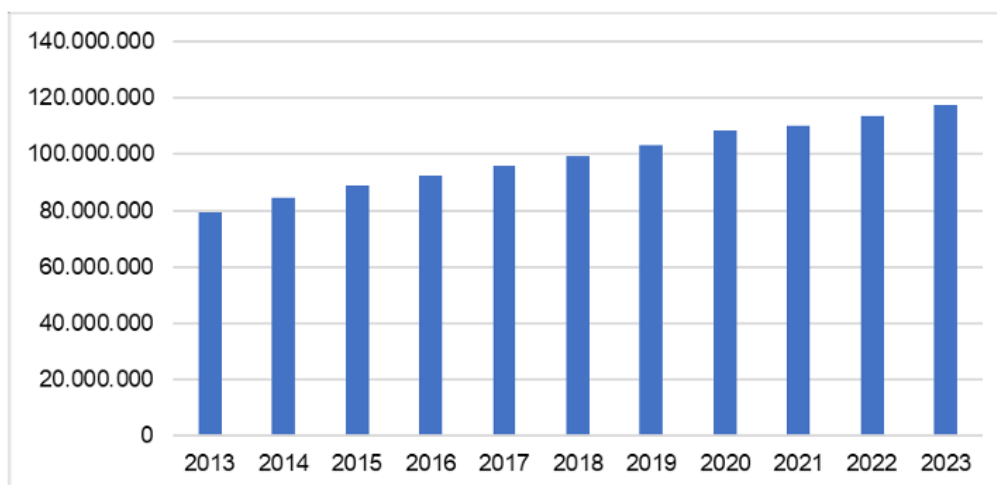
2.2.4 Frota Veicular do Brasil

O progresso nos padrões de vida da humanidade tem feito com que o desenvolvimento dos países e da economia aumente rapidamente a demanda por meios de transporte, que uma vez atendida, reflete em um aumento da frota de veículos e, conseqüentemente, em um aumento exponencial do consumo de energia global; a cada ano ocorre um aumento à taxa de 1,1% no setor de

transportes, o qual deve responder pela maior parcela (63%) do crescimento total do consumo mundial de petróleo e outros combustíveis líquidos, de 2010 a 2040 (AZAD et al ., 2016).

O crescimento da frota de veículos no Brasil, observasse a Figura 5, considerando os anos de 2013 a 2023, percebe-se que o número de automóveis no país continua crescendo; já que, em 2013, havia 80 milhões de frota, mas esse número cresceu muito ao logo dos anos, alcançando em 2023 aproximadamente 120 milhões, registrando um crescimento de 35% (CNM. 2023).

Figura 5. Evolução da Frota de Veículos no Brasil (CNM. 2023).

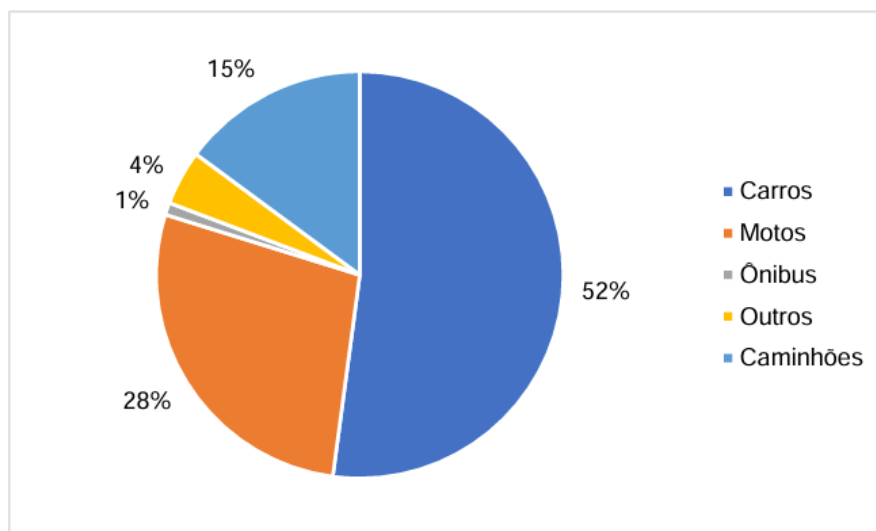


Na Figura 6 é evidente a preferência por uso de carro particular em 52% da população, seguida da preferência por moto, com 28%, enquanto o ônibus representa apenas 1% da frota. Mesmo representando somente 1% da frota, o ônibus tem uma quantidade de passageiros transportados no sistema/dia, em torno de 24% a 26%, sendo menos do automóvel e moto, ambos com capacidade de carregamento de 28% e 4% respectivamente, tendo um forte impacto no ambiente urbano porque possuem pouca capacidade de transportar pessoas.

Quanto mais automóveis e motos, maiores serão os engarrafamentos, altos níveis de poluição ambiental, aumento de acidentes, problemas de saúde, necessidade de

altos investimentos na infraestrutura viária e consequências econômicas para toda a população que realiza deslocamentos para realização de atividades (CNM. 2023).

Figura 6. Quantidade da frota de Veículos no Brasil (CNM. 2023).



No caso de Salvador, segundo dados da Superintendência de Trânsito de Salvador (Transalvador) a frota motorizada até setembro de 2024 era composta por 63.49% de automóveis, 18,6% de motocicletas, 1,48% de ônibus, 2,4% de caminhões, 12,44% de utilitários e 1.6% outros veículos; com um total de 1.129.698 de veículos (TRANSALVADOR, 2024).

A redução nos níveis de poluentes provenientes de veículos, para preservar-se a saúde e os recursos naturais são feitos através de legislações específicas que regulamentem os limites destas emissões.

2.3 COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS

Os gases de escape emitidos pelo uso de combustíveis fósseis no setor de transportes, são considerados os principais contribuintes para a deterioração da qualidade do ar. Apesar da aplicação de normas de emissão mais rigorosas, o crescimento do número de veículos rodoviários em todo o mundo neutraliza a

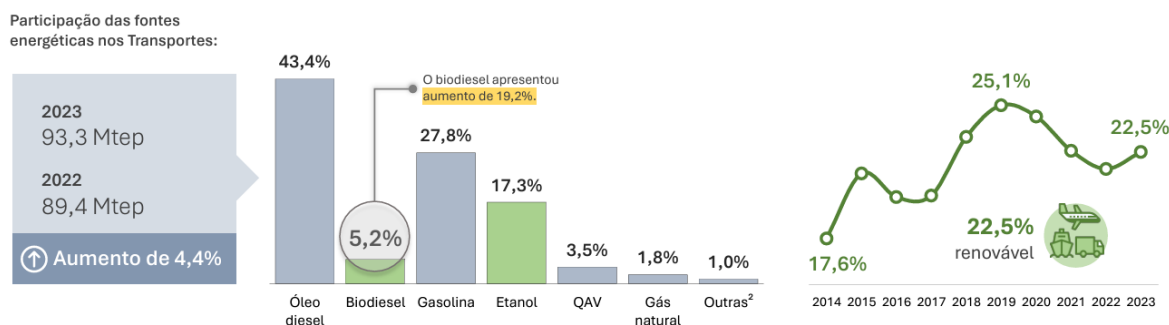
possível redução que pode ser alcançada. Além do uso de combustível fóssil, o processo de refino dele também contribui amplamente para a deterioração da qualidade do ar.

Com a dependência em relação aos combustíveis fósseis e também à necessidade de suprimento de energia que deve aumentar devido à industrialização e ao rápido crescimento da população, prevê-se que o nível de qualidade do ar se deteriore ainda mais (BRAUN et al., 2004).

A Figura 7, apresenta o consumo de energia para o setor de transportes em 2023, onde pode-se observar o consumo dos combustíveis, óleo diesel, biodiesel, gasolina, etanol, querosene de aviação, gás natural e outras para o setor de transportes no Brasil. Dentre os combustíveis apresentados, nota-se a predominância do consumo de diesel.

O consumo de energia em 2023 nos transportes apresentou um aumento de 4,4% em relação a 2022. Os grandes destaques foram o aumento do consumo de biodiesel +19,2%, de gasolina +6,9% e de etanol +6,3%. Durante o ano de 2023, o mandato de adição do biodiesel ao diesel fóssil, foi de 12% em volume (B12) a partir de abril (EPE., 2024).

Figura 7. Consumo de energia para o setor de transportes no Brasil



*Mtep (megatonelada equivalente de petróleo)

O óleo diesel é um combustível líquido derivado de petróleo, composto por

hidrocarbonetos com cadeias de 8 a 16 carbonos e, em menor proporção, nitrogênio, enxofre e oxigênio. É utilizado principalmente nos motores ciclo Diesel (de combustão interna e ignição por compressão) em veículos rodoviários, ferroviários e marítimos e em geradores de energia elétrica.

Durante o processo de produção, o diesel é destilado em temperaturas na faixa de 160°C a 410°C. O diesel contém ainda outros compostos que destilam na mesma faixa de temperatura, tais como HPA e seus derivados alquílicos (GUARIEIRO et al., 2014).

Na resolução ANP N 968 DE 2024, resolve que:

I - óleo diesel A: combustível constituído por hidrocarbonetos, produzido a partir de derivados de petróleo ou outras matérias-primas não renováveis, destinado a veículos ou equipamentos dotados de motores do ciclo Diesel,

II - óleos diesel A S10, C S10 e B S10: combustíveis com teor de enxofre máximo de 10 mg/kg;

III - óleos diesel A S500 e B S500: combustíveis com teor de enxofre máximo de 500 mg/kg;

IV - óleo diesel B: óleo diesel A, C ou suas misturas, adicionado de biodiesel nos termos estabelecidos pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE),

V - óleo diesel C: combustível obtido a partir de processos, tal como o coprocessamento, que envolvam a utilização de matérias-primas renováveis e não renováveis concomitantemente (ANP., 2024).

2.3.1 Combustíveis Renováveis

Para substituir o papel do combustível convencional, satisfazendo a demanda de petróleo, é necessário aumentar as fontes de energia renováveis como alternativa à dependência de combustíveis fósseis e também acelerar a busca de reduzir o

impacto ambiental da produção e combustão desses combustíveis (ABNT., 2021).

Entre várias alternativas de combustíveis, os óleos vegetais e gorduras animais são amplamente preferidos em motores de combustão interna. A utilização direta desses óleos in natura pode causar dano aos motores ciclo diesel devido a sua elevada densidade, no entanto, estes problemas podem ser superados com o auxílio de uma reação de transesterificação, por exemplo, onde se obtêm o biodiesel (SANTOS et al., 2019).

Outros métodos utilizados na geração destes combustíveis alternativos incluem: pirólise, micro emulsificação, mistura direta com diesel, transesterificação, etc (DE JESUS et al., 2018). O uso de matéria-prima de primeira geração para a produção de biodiesel estabelece uma competição com o uso de alimentos, contribuindo para o alto custo dos óleos alimentares (CORRÊA et al., 2008).

Segundo Atabani et al., os óleos não comestíveis e gorduras animais são geralmente usados para produzir biodiesel de segunda geração; atraindo mais a atenção nos últimos anos, já que o biodiesel de segunda geração não compete com alimentos como o biodiesel de primeira geração, que é produzido a partir de óleo comestível, como a soja, colza e palma, entre outros (ATABANI et al., 2013).

2.3.2 Biocombustíveis

Os biocombustíveis são alternativas aos combustíveis fósseis produzidos a partir de biomassa agrícola ou outra matéria orgânica; biocombustíveis considerados sustentáveis, ecologicamente corretos e bioeconômicos têm surgido como tema de discussão há mais de uma década. Seu uso depende dos métodos de produção, implementação de tecnologia de baixo custo e substrato utilizado. Biocombustíveis como o biohidrogênio produzido por fermentação microbiana escura, o biogás de síntese gerado por gaseificação e o biodiesel obtido por transesterificação surgiram como alternativas promissoras e ecologicamente corretas aos combustíveis

convencionais.

Estes biocombustíveis têm o potencial de abrir caminho a um sistema bioeconômico de produção de combustíveis, oferecendo viabilidade econômica e eficiência. Porém, vários desafios persistem, dificultando suas perspectivas de comercialização, e para superar os problemas dos biocombustíveis de primeira, segunda e terceira geração, estão em desenvolvimento biocombustíveis de quarta geração utilizando técnicas como co-cultivo, nanotecnologia e organismos geneticamente modificados. As gerações futuras de biocombustíveis estabeleceriam um sistema para um caminho bioeconômico circular para o desenvolvimento sustentável na indústria dos combustíveis (CHERWOO et al., 2023).

2.3.3 Matérias Primas para Obtenção do Biodiesel

O biodiesel é oriundo de óleos vegetais ou gorduras animais (RODRIGUES et al., 2011), sendo constituído de uma mistura de monoalquil-ésteres derivados de ácidos graxos, cujas estruturas moleculares apresentam uma enorme semelhança físico-química com as estruturas dos constituintes do óleo diesel mineral (DA ROCHA et al., 2009).

O primeiro combustível biodiesel foi o óleo de amendoim, introduzido por Rudolf Diesel em 1910. Desde então, várias matérias-primas estão sendo testadas e utilizadas em todo o mundo, sendo mais de 350 espécies de plantas que foram identificadas como fontes potenciais de biodiesel (ZHANG et al., 2019).

As matérias primas e os métodos de produção são empregados para categorizar os combustíveis em três padrões: biocombustíveis celulósicos, combustíveis diesel à base de biomassa e biocombustíveis avançados. Os combustíveis diesel à base de biomassa e os biocombustíveis avançados podem ser produzidos a partir de matérias primas e métodos de produção semelhantes (transesterificação); enquanto

os biocombustíveis celulósicos devem ser produzidos a partir de celulose e matérias-primas relacionadas, sem restrições no processo de produção (PEREIRA et al., 2002).

No caso do biodiesel qualquer fonte de ácido graxo pode ser usada para prepará-lo, mas a seleção de matérias-primas deve ser adequada para a produção, pois está associada a 75% do custo total. Além disso, a qualidade do biodiesel também depende do tipo de uso de recursos, processo de produção e país de origem (MACHADO et al., 2009). Geralmente, as fontes de biodiesel podem ser classificadas em quatro grupos principais,

- a) Óleo vegetal comestível: soja, colza, palma, azeitona, farelo de arroz, milho, coco, canola, trigo, cevada, amendoim, cártamo, semente de gergelim, girassol e amendoim;
- b) Óleo vegetal não comestível: algas, sementes de algodão, pongâmia, mahua, pinhão manso, camélia, karanja, cumaru, jojoba, nim, linhaça, moringa, semente de tabaco e semente de borracha;
- c) Reciclagem e desperdícios de óleo;
- d) Gorduras animais (ZHANG et al., 2019).

Os preços dos óleos vegetais comestíveis são maiores do que o óleo diesel; assim, os óleos vegetais residuais e brutos não comestíveis são os preferidos como fontes potenciais de biodiesel a baixo preço. Do ponto de vista químico, um bom óleo para a produção de biodiesel deve ser rico em ácidos graxos de cadeia longa e baixo nível de insaturação.

Outras fontes de biodiesel são: amêndoa, andiroba (*Carapa guianensis*), camelina (*Camelina sativa*), Copra, *Cynara cardunculus*, óleo de peixe, *Jatropha curcas*, louro, *Lesquerella fendleri*, *Madhuca indica*, microalgas (*Chlorella vulgaris*), aveia, piqui (*Caryocar sp.*), sementes de papoila e sorgo (BORILLO et al., 2018). Na Tabela 3 observam-se quais são as matérias primas potenciais para biodiesel em

diferentes países.

Tabela 3. Potencial de matéria prima para biodiesel em cada país (ZHANG et al., 2019)

País	Matéria prima de biodiesel
EUA	Soja e óleos usados
Canadá	Canola
México	Gordura animal e óleo usado
Reino Unido	Colza e óleo usado
Alemanha	Colza
Itália	Colza e girassol
França	Colza e girassol
Turquia	Colza e girassol
Espanha	Linhaça e girassol
Grécia	Semente de Algodão
Suécia	Colza
Malásia	Óleo de palma
Indonésia	Óleo de palma
Tailândia	Óleo de palma e óleo de coco
Filipinas	Óleo de coco
Índia	Jatropha e pongamia
China	Resíduos de óleo, colza e óleo usado
África do Sul	Jatropha e mamona
Argentina	soja
Japão	Resíduos de óleo
Austrália	Jatropha
Nova Zelândia	Resíduos de óleo e sebo

No caso do Brasil a expansão de terras e os diversos climas e solos beneficiam o cultivo e o crescimento de diferentes oleaginosas que podem ser utilizadas na produção de biodiesel (OGUNKUNLE et al., 2019). A oferta de biodiesel é suficiente para atender às necessidades do mercado interno brasileiro; assim, a Figura 8 apresenta a distribuição das plantas de biodiesel em operação no território brasileiro em 2022.

Figura 8. Plantas de biodiesel no Brasil em operação no 2022 (TIBURCIO et al., 2023)



Em 2021, a capacidade nominal total foi de 11.252 milhões de metros cúbicos por ano e as Regiões Sul e Centro-Oeste representaram 42,8 e 42,1%, respectivamente.

No Brasil, o principal fator que determina a utilização de uma matéria-prima é a disponibilidade que atenda à demanda compulsória, o que justifica a predominância da soja como principal fonte de biodiesel, já que ela é plantada em quase todo o território nacional em grandes quantidades, considerando seu mercado de exportação estruturado. No 2021/2022, a produção de soja no Brasil foi de 125,5 milhões de toneladas e estima-se que no 2022/2023 a produção será de 153,6 milhões de toneladas.

Outras oleaginosas, como girassol e amendoim, não possuem produção excedente suficiente a ponto de expandirem seu uso para o setor de combustíveis e são utilizadas predominantemente pelos setores de alimentos e cosméticos. O óleo de mamona foi considerado pelo Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) como matéria-prima ideal para integrar a Região Nordeste à rota de produção de biodiesel, devido à concentração da produção nacional de mamona,

realizada principalmente por pequenos agricultores.

Porém, esta fonte oleaginosa não é utilizada devido ao seu perfil de ácidos graxos e alta viscosidade. Ao contrário da colheita amplamente mecanizada da soja, a colheita manual da mamona é outro gargalo que aumenta os custos de produção.

O óleo de palma é outra matéria-prima de grande interesse para a produção do biodiesel brasileiro, uma vez que as propriedades do óleo são muito semelhantes às do diesel fóssil, o que resultaria em um melhor biodiesel no Brasil, reduzindo os custos envolvendo a adaptação de motores.

No entanto, esta matéria-prima ainda é pouco explorada no país, devido à sua produção localizada na Região Norte dedicada principalmente à indústria alimentar e nessa parte do país as matérias primas necessárias para a produção de biodiesel não estão bem desenvolvidas.

A Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE), após a ratificação do Acordo de Paris, construiu um cenário para o mercado brasileiro de biodiesel em 2030, que, segundo estimativas, responderão por 9% da matriz energética de combustíveis brasileira e contarão com matérias-primas como óleo de soja (77%), óleo de palma (8%), sebo bovino (8%) e outras oleaginosas e outras gorduras animais conhecidas e/ou potenciais (7%); além disso, de acordo com a Rede de Políticas de Energias Renováveis para o Século 21, o Brasil foi o segundo maior produtor mundial de biodiesel em 2020, o que denota a representatividade do Brasil na produção de biocombustível (TIBURCIO et al., 2023).

2.3.4 Produção de Biodiesel

O óleo é extraído da matéria-prima e processado para produzir biodiesel (ALLEN et al., 2008). Existem quatro tipos de processos de produção de biodiesel:

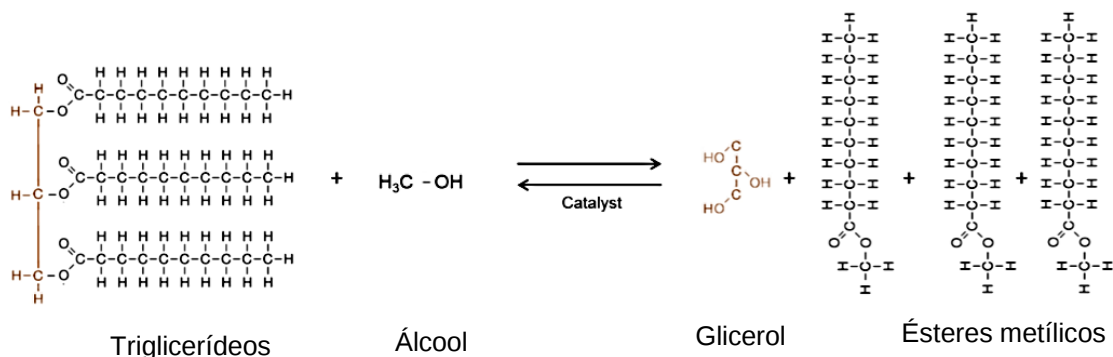
1. Transesterificação chamar a atenção

A transesterificação é a metodologia de produção de biodiesel mais utilizada devido ao seu baixo custo e simplicidade (PLACENCIA et al., 2019). Além disso, conserva o conteúdo de oxigênio e o grau de saturação das matérias-primas para gorduras animais no produto biodiesel. O grau de saturação da matéria-prima de um biodiesel determina a estabilidade do combustível (WEI et al., 2017).

Na indústria o processo de transesterificação é feito assim: o óleo, após correção ácida, é transferido para o reator principal. Em um segundo reator, o catalisador (KOH ou NaOH) e o álcool (MeOH ou EtOH) são homogeneizados e transferidos para o principal reator. A reação é concluída em 40 minutos, a uma temperatura entre 30 e 40 °C. O biodiesel (parte superior) é então separado da glicerina bruta (parte inferior) por decantação (em processo descontínuo) ou por centrifugação (em processo contínuo) (BORILLO et al., 2018).

Resumindo, na transesterificação, os óleos ou gorduras animais reagem com um álcool na presença de um catalisador o qual é usado para melhorar as taxas de conversão e resposta do processo e assim produzir glicerol e ésteres metílicos como combustível biodiesel Figura 9.

Figura 9. Reação de triglicerídeos no processo de transesterificação para produzir ésteres metílicos como combustível biodiesel (PEREIRA et al., 2002)



2. Microemulsão

A microemulsão é um sistema que consiste em duas fases líquidas que não se

dissolvem mutuamente, onde uma fase líquida é dispersa em outro líquido. Problemas de alta viscosidade em óleos vegetais pode ser reduzidos pela mistura com álcool (metanol/etanol) e surfactante. As micro emulsões geralmente têm tamanhos de partículas de dispersão na faixa de 1 a 150 nm. O biodiesel produzido a partir deste processo é capaz de melhorar as características de pulverização de combustível.

3. Pirólise

A pirólise é o processo de aquecimento de óleo vegetal ou gordura animal na ausência de oxigênio. É um processo simples, com menos desperdício e sem poluição em comparação com outros processos.

4. Diluição

O óleo vegetal é diluído com diesel de petróleo para acionar o motor. Um exemplo foi a Caterpillar Brasil, a qual em 1980, usou motores de câmara de pré-combustão com a mistura de 10% de óleo vegetal para manter a potência total sem nenhuma alteração ou ajuste no motor. Outras experiências de curto prazo usaram uma proporção de 50/50. O processo de diluição normalmente reduz a viscosidade e a densidade do biodiesel, melhorando o desempenho do motor (TAN et al., 2017).

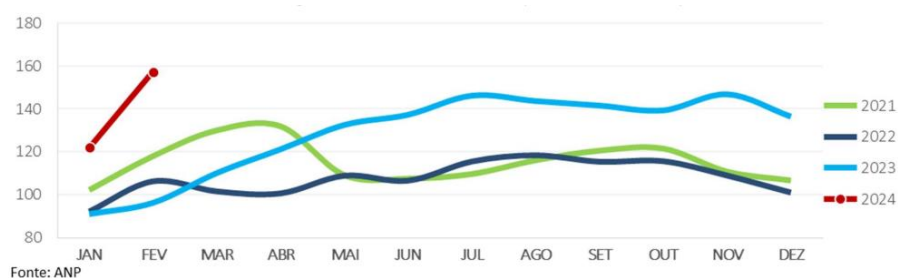
No Brasil a produção de biodiesel tem aumentado e isto fez o país emergir como o terceiro maior produtor de biodiesel depois dos EUA e da Indonésia. O nível de produção e uso de biodiesel aumenta o envolvimento de biocombustíveis no mercado nacional de energia e retrata o Brasil como um país que considera a variação das fontes de energia (OGUNKUNLE et al., 2019).

O uso do biodiesel se destacou na União Europeia, Estados Unidos, Brasil e Argentina, com 43%, 15%, 13% e 7% da produção mundial, respectivamente, por ser um produto renovável com propriedades semelhantes ao diesel (GUARIEIRO et al., 2009). Além disso, o biodiesel e o álcool surgiram como fortes candidatos que podem reduzir efetivamente as emissões de fuligem dos motores de combustão

interna (ALLEN et al., 2008).

O Ministério de Minas e Energia no Boletim mensal de energia de fevereiro publicou a produção de biodiesel (mil barris por dia) nos anos de 2021 até fevereiro de 2024. Pode-se ressaltar que no ano 2023 a produção do biodiesel aumentou significativamente, e a projeção é que aumente esta produção, Figura 10 (MME, 2024).

Figura 10. Produção de biodiesel



2.3.5 Propriedades do Biodiesel

As propriedades físicas, químicas e térmicas do biodiesel dependem do tipo de matéria-prima utilizada; algumas propriedades são: viscosidade, densidade, ponto de fulgor, número de cetano, valor ácido, pontos de nuvem e de fluidez, temperatura de ebulição, estrutura química, umidade, teor de enxofre, temperatura de destilação, degradação térmica, carbono residual, calor específico, condutividade térmica, etc (DE ANDRADE et al., 1998).

A produção de biodiesel a partir de compostos de ácidos graxos insaturados produz um combustível com baixa estabilidade oxidativa. As reações oxidativas aumentam a viscosidade do combustível e causam a formação de compostos insolúveis. Uma vez formadas, essas espécies insolúveis podem obstruir filtros de combustível e sistemas de injeção ocasionando a perda de potência do motor. Além disso, processos oxidativos podem acidificar o combustível, o que pode causar corrosão

nos sistemas de abastecimento de combustível, especialmente nos injetores e endurecer os componentes de borracha (WEI et al., 2017).

Por outro lado, as gorduras saturadas têm melhor estabilidade oxidativa, no entanto, aumenta o ponto de fusão do produto biodiesel, o que pode causar problemas de armazenamento e operacionalidade: a baixas temperaturas, os compostos de ácidos graxos saturados solidificam, resultando na incapacidade de fluir (PLACENCIA et al., 2019).

O ponto de fluidez é a temperatura em que o combustível deixa de fluir ou vazar. O ponto nuvem designa a temperatura na qual uma fase límpida de uma substância turva-se em razão da aparição de uma segunda fase. Os combustíveis de biodiesel possuem valores mais altos de pontos de nuvem e pontos de fluidez do que o diesel de petróleo; pontos muito altos de nuvem e ponto de fluidez podem danificar facilmente os sistemas do motor em condições de baixa temperatura. Esses obstáculos podem ser resolvidos misturando biodiesel com diesel.

A densidade de um combustível tem influência no desempenho do motor devido ao seu impacto no padrão de injeção, no tempo de injeção e na quantidade de combustível injetado. Enquanto ao biodiesel tem um número maior de cetano do que o diesel convencional, o que resulta em menores atrasos na ignição, melhorando assim a eficiência da combustão.

Além disso, o biodiesel a partir de gorduras animais possui maior número de cetano do que o biodiesel a partir de óleos vegetais. Também se deve ressaltar que o valor calorífico mais alto do combustível contribuirá para um desempenho mais alto do motor (ZHANG et al., 2019).

A maioria dos combustíveis de biodiesel sofre com baixa volatilidade, causando fraca atomização e gelificação em clima frio; o que também podem aumentar a acidez do óleo lubrificante do motor, tornando-o corrosivo para o sistema

(AGARWAL et al., 2016).

A temperatura mínima na qual o combustível queima quando exposto ao fogo é chamada ponto de inflamação do combustível. Essa propriedade é muito importante em termos de armazenamento, manuseio e transporte. O ponto de inflamação do biodiesel pode variar devido a diferentes matérias-primas utilizadas e a outros fatores, como o teor residual de álcool e a composição química (SOUZA et al., 1997).

A combustão de biodiesel em motores a diesel geralmente leva a uma emissão de NOx um pouco mais alta que o diesel (ALLEN et al., 2008). A adição de álcoois em misturas de biodiesel ou diesel-biodiesel pode superar esses desafios. Comparado o metanol, etanol, e butanol, este último tem uma densidade energética mais alta, maior número de cetano, menor pressão de vapor e maior viscosidade. O uso de metanol e etanol também é limitado por sua solubilidade no diesel, mas a solubilidade é significativamente melhorada para álcoois de cadeia longa, por exemplo, o n-butanol (GUARIEIRO et al., 2017).

A maioria dos fabricantes de motores agora exige o uso de combustível fornecido por um fornecedor credenciado. No Brasil, a agência nacional do petróleo apresenta as especificações do Biodiesel conforme Resolução ANP N° 920 de 04/04/2023. Tabela 4 (Especificação do Biodiesel), apresentada no Anexo 3 (ANP., 2023).

O biodiesel pode ser usado puro ou misturado ao diesel de petróleo, variando suas proporções. Atualmente o biodiesel tem sido comercializado misturado ao diesel seguindo a nomenclatura de indicar o percentual de biodiesel na mistura. A diferença entre as emissões de diesel e biodiesel variam de acordo com o combustível, as condições do motor e o tipo de óleo utilizado para fabricação do biodiesel (GUARIEIRO et al., 2014).

O Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), aprovou a resolução que

estabelece o percentual de adição de até 15% (quinze por cento), em volume, de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final; com essa medida, a adição do biodiesel ao diesel deve aumentar 1% ao ano, da seguinte maneira:

- abril de 2023 – 12%;
- abril de 2024 – 13%;
- abril de 2025 – 14%;
- abril de 2026 – 15%.

Além disso, agora é obrigatório o uso de aditivo antioxidante na produção desse biocombustível (CNPE., 2023).

Através do tempo, com o aumento do uso dos biocombustíveis tem diminuído significativamente as emissões de CO, CO₂ e HPA, no entanto aumentaram as emissões de partículas. As principais razões para isso são (GUARIEIRO et al., 2008):

- a) Deslocamento na distribuição de tamanho de partículas para tamanhos menores;
- b) Redução da área de superfície disponível de partículas pré-existent nas emissões que favorece a nucleação sobre a adsorção;
- c) Menor poder calorífico dos biocombustíveis, resultando em aumento das taxas de fluxo de combustível; e
- d) Maior densidade de biodiesel, resultando em aumento da taxa de massa de combustível utilizado.

2.4 LEGISLAÇÃO RELACIONADA A EMISSÕES VEICULARES

As primeiras regulamentações dos níveis de emissão automotiva dos EUA, mais especificamente da Califórnia, datam de 1959 e na Europa, de 1956, ambas com a finalidade de regulamentar as emissões de CO e hidrocarbonetos (HC). Em 1966 foi criada a primeira legislação no Japão, a fim de regulamentar apenas a emissão de CO (BRAUN et al., 2004). O Brasil foi o primeiro país da América do Sul a adotar

uma legislação para as emissões veiculares, isso em 1976 quando o Conselho Nacional de Trânsito (CONTRAN) estabeleceu, por meio da Resolução nº 507, o controle de emissão de gases de cárter, de veículos movidos a gasolina (CONTRAN, 1976).

A Agência de Proteção Ambiental (EPA) é um órgão americano, responsável pelo estudo e estabelecimento de normas para proteção da saúde humana e do meio ambiente, sendo utilizada como referência para legislações vigentes em alguns países. Esta agência define os critérios aplicáveis aos poluentes do ar regulamentados, que são: CO, NO_x, Pb, O₃, MP e SO₂ (EPA, 2024).

O Ministério do Interior na Portaria nº 100/1980, estabeleceu os limites de emissão para fumaça preta para veículos movidos a diesel, sendo que, em altitudes acima de 500m, utiliza-se o limite de emissão nº3 do método Ringelmann (escala gráfica para avaliação colorimétrica de densidade de fumaça, Figura 11 (60 %) e, abaixo de 500m e para frotas com circulação restrita à área urbana em qualquer altitude, o limite é o Ringelman nº2 (40%) (MINTER, 1980).

Figura 11. Escala Ringelmann



Segundo a lei nº 6.938, de 31 de agosto 1981, criada para a Política Nacional do Meio Ambiente, compete ao CONAMA estabelecer normas, critérios e padrões

relativos ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente com vistas ao uso racional dos recursos ambientais, principalmente os hídricos. Portanto o CONAMA é o órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA) que dispõe sobre a política Nacional do Meio Ambiente (BRASIL,1981).

Através da resolução CONAMA nº 5, de 15 de junho de 1989, é criado o Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar (PRONAR); o qual tem por objetivos principais a gestão ambiental para proteção da saúde, o bem estar das populações e melhoria da qualidade de vida, ajudando no desenvolvimento econômico e social do país de forma ambientalmente segura, pela limitação dos níveis de emissão de poluentes atmosféricos com vistas a: uma melhoria na qualidade do ar, o atendimento aos padrões estabelecidos, e o não comprometimento da qualidade do ar em áreas consideradas não degradadas (CONAMA, 1989).

O CONAMA, em 6 de maio de 1986 considerando que:

- Os veículos automotores dos ciclos Otto e Diesel são fontes relevantes de emissão de CO, HC, NOx, fuligem e aldeídos,
- Os automotores do ciclo Otto são fontes relevantes de emissão evaporativa de combustível,
- A emissão de poluentes por veículos automotores contribui para a contínua deterioração da qualidade do ar, especialmente nos centros urbanos,
- A utilização de tecnologias adequadas, de uso comprovado, permite atender as necessidades de controle da poluição, bem como de economia de combustível,
- As necessidades de prazo, para a adequação tecnológica de motores e veículos automotores novos às exigências de controle da poluição,

Criou o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), coordenado pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), o qual definia os primeiros limites de emissão para veículos leves e contribuía para o atendimento aos padrões de

qualidade do ar instituídos pelo PRONAR (CONAMA, 1986).

A partir de 1993, com a lei nº 8.723; a obrigatoriedade de reduzir os níveis de emissão dos poluentes de origem veicular contribuiu para o desenvolvimento tecnológico dos fabricantes e permitiu que veículos nacionais e importados atendessem aos limites estabelecidos. O cumprimento dessas exigências passou a ser aferido por meio de ensaios padronizados em dinamômetro e com combustíveis de referência (próprios para os ensaios) (Brasil, 1993).

O PROCONVE impôs a certificação de protótipos e o acompanhamento estatístico em veículos na fase de produção, a autorização do IBAMA para uso de combustíveis alternativos, o recolhimento ou reparo de veículos e motores encontrados em desconformidade com a produção ou projeto e a proibição da comercialização de modelos de veículos não homologados.

A homologação de protótipos é, o maior objetivo do PROCONVE, e faz com que as montadoras apliquem conceitos de projetos que assegurem um baixo potencial poluidor aos veículos novos, e uma taxa de deterioração das emissões ao longo de sua vida útil tão baixa quanto possível.

Outro ponto importante é que o controle pelo programa se dá a partir da classificação dos veículos em razão de seu peso bruto total (PBT), sendo que as fases caracterizadas por “L” para veículos leves e “P” para veículos pesados, vêm sendo implantadas segundo cronogramas diferenciados. Os primeiros encaminhamentos para o controle da emissão de veículos a diesel tiveram lugar somente a partir de 1993, por meio da Resolução CONAMA nº 8, de 31 de agosto (CONAMA, 1993).

O Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares (PROMOT), para controle de emissões de gases poluentes e de ruído por ciclomotores, motociclos e veículos similares novos foi criado em 2002, com o

objetivo de complementar o controle do PROCONVE; e alterado pela Resolução N° 493, de 24 de junho de 2019, como PROMOT M5.

Assim, a partir de 1º de janeiro de 2023, a cada início de semestre, o fabricante e/ou importador deverão fornecer ao Ibama, em um prazo de trinta dias, os relatórios de valores de emissão da produção (RVEP), relativo ao semestre imediatamente anterior, com os valores de emissão obtidos de CO, CO₂, NOx, MP por veículos com sistema de injeção direta total ou parcial de combustível e hidrocarbonetos não metano (NMHC) ou Hidrocarbonetos totais (THC) se abastecido com GNV (BRASIL, 2019).

Os limites de emissão estabelecidos pelo PROCONVE atualmente são, a fase L6 para veículos leves e a fase P7 para veículos pesados, as quais estão descritas nas seguintes resoluções.

Na Resolução nº 415 de 24 de setembro de 2009, foi apresentada a fase PROCONVE L6, onde ficaram estabelecidos limites máximos de emissão de poluentes, provenientes do escapamento de veículos automotores leves novos de passageiros, de uso rodoviário e de outras providências (BRASIL, 2009), sendo eles: monóxido de carbono (CO): 1,30 g/km; hidrocarbonetos totais (THC), somente p/ veículos a gás natural: 0,30 g/km; hidrocarbonetos não metano (NMHC): 0,05 g/km; óxidos de nitrogênio (NOx): 0,08 g/km; aldeídos (CHO) p/ ciclo Otto: 0,02 g/km; material particulado (MP) p/ ciclo Diesel: 0,025 g/km; e monóxido de carbono em marcha lenta p/ ciclo Otto: 0,2% em volume.

Na mesma resolução foram estabelecidos limites máximos de emissão de poluentes provenientes do escapamento de veículos automotores leves comerciais, de uso rodoviário, com massa do veículo para ensaio menor ou igual a 1.700 quilogramas, sendo os limites iguais aos anteriormente listados, mudando apenas para o material particulado (MP) p/ ciclo Diesel: 0,030 g/km.

Também ficaram estabelecidos limites máximos de emissão de poluentes provenientes do escapamento de veículos automotores leves comerciais, de uso rodoviário, com massa do veículo para ensaio maior que 1.700 quilogramas, monóxido de carbono (CO): 2,00 g/km; hidrocarbonetos totais (THC), somente p/ veículos a gás natural: 0,50 g/km; hidrocarbonetos não metano (NMHC): 0,06 g/km; óxidos de nitrogênio (NOx) p/ ciclo Otto: 0,25 g/km; óxidos de nitrogênio (NOx) p/ ciclo Diesel: 0,35 g/km; aldeídos totais (CHO) p/ ciclo Otto: 0,03 g/km; material particulado (MP) p/ ciclo Diesel: 0,040 g/km; e monóxido de carbono em marcha lenta p/ ciclo Otto: 0,2% em volume.

Esta resolução se aplicou da seguinte forma, os veículos leves do ciclo Diesel: 100% a partir de janeiro de 2013. II - veículos leves do ciclo Otto: a partir de 1º de janeiro de 2014 para os novos modelos e a partir de 1º de janeiro de 2015 para os demais. A partir de 1º de janeiro de 2012, fica estabelecido para as novas homologações o limite de 1,5 grama de combustível evaporado por ensaio para a emissão evaporativa conforme NBR 11.481, de todos os veículos automotores leves que utilizam motores do ciclo Otto, exceto os que utilizam unicamente o gás natural (BRASIL, 2009).

A Resolução CONAMA nº 403, de 11 de novembro de 2008; dispõe a nova fase de exigência do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores PROCONVE P7 para veículos pesados novos e dá outras providências.

A partir de 1º de janeiro de 2012, foram estabelecidos novos limites máximos de emissão de poluentes para os motores do ciclo Diesel destinados a veículos automotores pesados novos, nacionais e importados, conforme Tabela 5. Para o atendimento dos limites de hidrocarbonetos não - metano (NMHC) serão aceitos os valores de medições de total de hidrocarbonetos (THC) desde que atendam aos limites de NMHC (CONAMA, 2008).

Tabela 4. Limites de emissão (g/kWh) (BRASIL, 2008)

	NOx	HC	CO	CH ₄ (2)	MP	NMHC	Opacidade (m-1)	NH ₃ ppm Valor médio
Ensaio ESC/ELR	2	0,46	1,5	N.A.	0,02	N.A.	0,5	25
Ensaio ETC ⁽¹⁾	2	N.A.	4	1,1	0,03 (3)	0,55	N.A.	25

(1) Motores a gás são ensaiados somente neste ciclo

(2) Somente motores a gás são submetidos a este limite

(3) Motores a gás não são submetidos a este limite

Esta fase P7 tem uma legislação similar à europeia Euro 5. Para serem atendidos, os novos limites de emissões exigem, além de modificações nos motores, novos sistemas de pós-tratamento dos gases de escapamento e diesel com reduzido teor de enxofre (CONAMA, 2008).

A resolução nº 490, de 16 de novembro de 2018, estabelece a fase PROCONVE P8, na qual foram fixados novos limites máximos de emissão de escapamento e de emissão de poluentes, sendo que o fabricante e/ou importador deverão comprovar o atendimento aos limites máximos de emissão de poluentes pelos intervalos de rodagem e de tempo.

Vale destacar que, para a determinação dos valores de emissão, são empregados os procedimentos relativos aos métodos de ensaio, conforme o regulamento UN ECE R49.06 das Nações Unidas, inclusive os ciclos de ensaios World Harmonized Transient Cycle (WHTC), World Harmonized Stationary Cycle (WHSC) e o World Harmonized Not to Exceed (WNTE), até que sejam publicados procedimentos nacionais equivalentes, pelo IBAMA ou por uma norma técnica brasileira referenciada pelo mesmo (CONAMA, 2018).

A resolução Nº 506, de 5 de julho de 2024 - Ministério do Meio Ambiente, atualiza os padrões nacionais de qualidade do ar, estabelecendo etapas para a adoção de

limites mais rigorosos, as concentrações de poluentes atmosféricos podem ser observadas na Tabela 6, em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e ppm com períodos de referência de 24h e anuais, com a exceção do NO_2 , O_3 , CO e Pb os quais tem diferentes períodos de referência (CONAMA, 2024).

Os padrões de qualidade do ar intermediários – PI: padrões estabelecidos como valores temporários a serem cumpridos em etapas; e o padrão de qualidade do ar final – PF: valores guia definidos pela OMS em 2021.

Os Padrões Nacionais de Qualidade do Ar definidos nesta Resolução serão adotados sequencialmente, em cinco etapas, conforme Anexo I. § 1º A primeira etapa, que compreende os padrões de qualidade do ar intermediários PI-1, vigora até 31 de dezembro de 2024. § 2º Os padrões de qualidade do ar intermediários PI-2 entrarão em vigor em 1º de janeiro de 2025. § 3º Os padrões de qualidade do ar Intermediários PI-3 entrarão em vigor em 1º de janeiro de 2033 § 4º Os padrões de qualidade do ar intermediários PI-4 entrarão em vigor em 1º de janeiro de 2044. § 5º Os padrões de qualidade do ar finais - PF entrarão em vigor em data a ser definida em resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - Conama, conforme estabelecido no art. 6º desta Resolução (CONAMA, 2024).

Os parâmetros apresentados na Tabela 6, são definidos em condições de referência a temperatura de 25°C e a pressão de 760mm.

Tabela 5. Padrões de Qualidade do Ar (CONAMA, 2024)

Poluente Atmosférico	Período de Referência	PI-1	PI-2	PI-3	PI-4	PF	
		µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	ppm
Material Particulado - MP₁₀	24 horas	120	100	75	50	45	-
	Anual ¹	40	35	30	20	15	-
Material Particulado - MP_{2,5}	24 horas	60	50	37	25	15	-
	Anual ¹	20	17	15	10	5	-
Dióxido de Enxofre - SO₂	24 horas	125	50	40	40	40	-
	Anual ¹	40	30	20	20	20	-
Dióxido de Nitrogênio -NO₂	1 hora ²	260	240	220	200	200	-
	Anual ¹	60	50	45	40	10	-
Ozônio	8 horas ³	140	130	120	100	100	-
Fumaça	24 horas	120	100	75	50	45	-
	Anual ¹	40	35	30	20	15	-
Monóxido de Carbono - CO	8 horas ³	-	-	-		-	9
Partículas totais em suspensão - PTS	24 horas	-	-	-		240	-
	Anual ⁴	-	-	-		80	-
Chumbo – Pb⁵	Anual ¹	-	-	-		0,5	-

1.Média aritmética anual

2.Maxima média horaria obtida no dia

3.Máxima média móvel obtida no dia

4.Média geométrica anual

5.Medido nas partículas totais em suspensão

No caso do SO₂, MP₁₀, MP_{2,5}, CO, O₃ e NO₂ foram estabelecidos níveis de atenção, alerta e emergência para poluentes e suas concentrações descritos na Tabela 7.

Tabela 6. Níveis de atenção, alerta e emergência para poluentes e suas concentrações (CONAMA, 2024).

Qualidade	Índice	MP ₁₀	MP _{2,5}	O ₃	CO	NO ₂	SO ₂
		(µg/m ³)	(µg/m ³)	(µg/m ³)	(ppm)	(µg/m ³)	(µg/m ³)
		24h	24h	8h	8h	1h	24h
N1 - Boa	0 - 40	0 - 45	0 - 15	0 - 100	0 - 9	0 - 200	0 - 40

SO₂ = dióxido de enxofre; MP₁₀ = material particulado com diâmetro aerodinâmico equivalente de corte de 10

μm ; $\text{MP}_{2,5}$ = material particulado com diâmetro aerodinâmico equivalente de corte de $2,5 \mu\text{m}$; CO = monóxido de carbono; O_3 = ozônio; NO_2 = dióxido de nitrogênio $\mu\text{g}/\text{m}^3$; ppm = partes por milhão.

O Índice de Qualidade do Ar (IQAR) consiste em valores utilizados para fins de comunicação e informação à população que relaciona as concentrações dos poluentes monitorados aos possíveis efeitos adversos à saúde.

O Relatório Mundial de Qualidade do Ar 2023, mostrou que, 10 dos 134 países e regiões que relataram conseguiram atingir o valor de diretriz anual de $\text{MP}_{2,5}$ da OMS de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Com apenas 9% das cidades que relataram globalmente atingindo a diretriz anual da OMS; assim, denota-se que é preciso fazer muito mais trabalho para combater a poluição do ar.

Em relação ao Brasil em 2019 chegou na extremidade inferior dessa classificação, tornando sua qualidade do ar não abertamente prejudicial, mas ao mesmo tempo pode causar problemas para a população sensível a poluentes químicos, bem como a idosos e aqueles com doenças respiratórias ou sistemas imunológicos comprometidos. O Brasil está em 63º lugar entre todos os países classificados no mundo, ficando atrás de outros países como Angola e Eslováquia (IQAir, 2023).

Assim, as diretrizes anuais de poluição do ar da OMS, foram atualizadas em setembro de 2021. As novas diretrizes reduziram pela metade a concentração aceitável de $\text{MP}_{2,5}$ de $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$; e o nível de AQG de 24 horas para $\text{MP}_{2,5}$ mudou de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Para MP_{10} anual foi reduzido de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, e o AQG de 24h para MP_{10} mudou de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para $45 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Uma das razões destas mudanças foi que, milhões de pessoas morrem a cada ano por problemas de qualidade do ar. Em 2016, cerca de 4,2 milhões de mortes prematuras foram associadas ao material particulado fino, segundo a OMS, se as diretrizes de 2021 tivessem sido aplicadas naquele ano, a OMS descobriu que poderiam ter ocorrido quase 3,3 milhões a menos de mortes relacionadas à poluição (WHO. 2021).

No norte do Brasil, o desmatamento e os incêndios florestais na floresta amazônica impactaram fortemente a qualidade do ar do país; enquanto, a poluição do ar urbano pode ser atribuída a uma variedade de fontes. Em São Paulo, a maior parte da poluição do ar decorre de emissões veiculares, e na cidade vizinha de Betim, a poluição foi atribuída a empresas metalúrgicas e refinarias.

Além disso, o relatório revelou algumas desigualdades: as estações de monitoramento permanecem escassas em alguns países em desenvolvimento, resultando em uma escassez de dados de qualidade do ar nessas regiões (IQAir, 2023).

O Painel Intergovernamental da Organização das Nações Unidas (ONU) sobre Mudanças Climáticas concluiu em seu relatório de 2021 que, além de diminuir a velocidade do aquecimento global, restringir o uso de combustíveis fósseis teria o benefício adicional de melhorar a qualidade do ar e a saúde pública.

O impacto das emissões veiculares é sentido nas regiões em que a qualidade do ar apresenta elevados níveis de concentração de O₃ e MP. Ainda que os fatores de emissão para veículos novos estejam decrescendo, o aumento da frota e os congestionamentos das vias comprometem os avanços tecnológicos (IPCC, 2022).

A evolução tecnológica dos veículos por meio da Resolução nº 492, de 20 de dezembro De 2018, proporcionou o atendimento de limites de emissão cada vez mais restritos. O PROCONVE, então foi responsável pelo controle das emissões veiculares até o momento e pode-se afirmar que uma parcela importante dos ganhos esperados pelo programa ainda está por vir, com o sucateamento dos veículos antigos (BRASIL, 2018).

A partir de 1º de janeiro de 2022, novos limites máximos de emissão de poluentes para veículos rodoviários leves, de passageiros e comerciais, definidos conforme

Resolução CONAMA nº 15/1995, nacionais e importados, para comercialização no país, denominada Fase PROCONVE L7, conforme Tabela 8 .

Tabela 7. Limites máximos de emissão de poluentes por categoria de veículos, da Fase PROCONVE L7 (BRASIL, 2018)

Categoria	NMOG + NOx em mg/km	MP⁽¹⁾ em mg/km	CO em mg/km	Aldeídos⁽³⁾ em mg/km	NH₃⁽²⁾ em ppm	Evaporativa⁽⁵⁾	Emissão de abastecimento⁽⁵⁾
Leve Passageiro	80	6	1000	15	declarar	0,5 g/teste	50 mg/L abastecido
Leve Comercial	140 ⁽³⁾	6 ⁽³⁾					
	320 ⁽⁴⁾	20 ⁽⁴⁾					

(1) Aplicável a veículos equipados com motores de ignição por centelha e injeção direta de combustível ou motores do ciclo Diesel.

(2) Aplicável a veículos equipados com motores do ciclo Diesel com sistemas de pós-tratamento que utilizem agente redutor líquido.

(3) Aplicável somente a veículos equipados com motores com ignição por centelha.

(4) Aplicável somente a veículos equipados com motores do ciclo Diesel.

(5) Não aplicável nos ensaios em que os veículos utilizarem óleo diesel ou GNV.

A partir da entrada em vigor da fase PROCONVE L7, deverá ser declarada a emissão de amônia por veículos equipados com Sistema de Redução por Catálise Seletiva (SCR); além disso, o limite para homologação e fiscalização do índice de fumaça em aceleração livre para veículos equipados com motor do ciclo diesel, determinado conforme Norma NBR 13037:2001, ou normas técnicas brasileiras referenciadas pelo IBAMA, passará a ser 0,4 m⁻¹ em qualquer altitude até 2.000 metros.

Também, será estabelecida uma nova classificação dos veículos automotores, assim; veículo leve de passageiros: veículo automotor com massa total máxima de até 3.856kg e massa em ordem de marcha de até 2.720kg, projetado para o transporte de passageiros e que não tenha mais de oito assentos, além do assento do motorista. Veículo leve comercial: veículo automotor, não derivado de veículo leve de passageiros, com massa total máxima autorizada até 3856 kg, massa em ordem de marcha até 2720 kg, projetado para:

- I. O transporte de carga útil maior que 1000kg; ou
- II. O transporte de passageiros que tenha mais que 8 assentos, além do assento do motorista (BRASIL, 2018).

A outra nova fase denominada PROCONVE L8, inicia a partir de 1º de janeiro de 2025, com novos limites máximos de emissão de poluentes de forma corporativa, para veículos rodoviários leves de passageiros e leves comerciais, conforme definidos na Resolução CONAMA nº 15/1995, nacionais e importados, comercializados no país, conforme Tabela 9.

Tabela 8. Limites máximos de emissão de poluentes corporativo para veículos da fase PROCONVE L8 (BRASIL, 2018)

Data de implantação	Nível corporativo Veículos leves comerciais	Nível corporativo Veículos leves de passageiros
01/01/2025	140	50
01/01/2027	110	40
01/01/2029	50	30
01/01/2031	30	30

Com esta nova fase surgem inovações nos critérios estabelecidos para os novos níveis de emissão para veículos. Pois o fabricante, e/ou importador devem declarar o nível de emissão a qual pertence a configuração de veículo, conforme na Tabela 10.

Tabela 9. Níveis de emissão para veículos da Fase PROCONVE L8 (BRASIL, 2018)

			NMOG +NOx	MP (1)	CO	Aldeído (3)	NH ₃ (2)	Evaporativa (3)	Emissão de abasteci mento
			mg/km	mg/k m	mg/km	mg/km	ppm	g/ensaio	mg/L
		Nível							
Veículos Leves comerciais diesel		320	320	20	1000	-	10	0,5	50
		280	280	20	1000	-			
		250	250	20	1000	-			
		220	220	10	1000	-			
		200	200	10	1000	-			
		170	170	9	1000	-			
Veículos leves comerciais ignição por centelha acima de 1700kg de ME(4)		140		140	6	1000	15		
		110		110	6	1000	15		
Veículos leves de passageiros e comerciais leves até 1700kg de ME(4)		80		80	6	1000	15		
		70		70	4	600	10		
		60		60	4	600	10		
		50		50	4	600	10		
		40		40	4	500	10		
		30		30	3	500	8		
		20		20	2	400	8		
		0		nula	nula	nula	nula	nula	nula

(1): Aplicável a veículos equipados com ignição por centelha com injeção direta de combustível ou motores do ciclo Diesel

(2): Aplicável a veículos equipados com motores do ciclo Diesel com sistemas de pós-tratamento que utilizem agente redutor líquido

(3): Aplicável somente a veículos equipados com motores do ciclo Otto

(4): ME - Massa para ensaio

A partir da entrada em vigor da Fase L8 fica estabelecido o limite de emissão de amônia em 10 ppm, como valor médio no ciclo de condução, aplicável a veículos equipados com motores do ciclo Diesel com sistemas de pós-tratamento que utilizem agente redutor líquido.

Também, ficam estabelecidos os limites de emissão em tráfego real de CO e da soma das emissões de hidrocarbonetos não metânicos (NMHC) e de NOx, com a seguinte aplicação:

I - A partir do início da Fase PROCONVE L8 os limites serão iguais a duas vezes o nível homologado; e

II - Dois anos após o início da Fase PROCONVE L8 os limites serão reduzidos a 1,5 vezes o nível homologado.

Os veículos da Fase L8 devem atender individualmente aos limites estabelecidos na Fase L7 e não podem regredir em seus níveis de emissão. Além disso, o fabricante e/ou importador deverão comprovar, mediante ensaio, o atendimento aos limites máximos de emissão de poluentes por 160.000 km, ou dez anos de uso, o que ocorrer primeiro (BRASIL, 2018).

Na Fase P8 do PROCONVE, foram estabelecidos os novos limites máximos de emissão, conforme Tabela 11, aplicáveis assim:

I - A partir de 1º de janeiro de 2022, para as homologações de novos modelos de veículos, que nunca obtiveram Licença para Uso da Configuração de Veículo ou Motor (LCVM); e

II- A partir de 1º de janeiro 2023, para os demais veículos abrangidos pela Resolução 490/2018.

Tabela 10. Limites máximos de emissão de poluentes para veículos pesados de uso rodoviário, da Fase PROCONVE P8 (BRASIL, 2018)

Ciclo	CO (mg/kWh)	THC ⁽¹⁾ (mg/kWh)	NMHC ⁽²⁾ (mg/kWh)	CH ₄ ⁽²⁾ (mg/kWh)	NOx (mg/kWh)	NH ₃ ⁽³⁾ ppm	MP Massa (mg/kWh)	NP Número #/kWh
WHSC ⁽¹⁾	1.500	130	-	-	400	10	10	8,0 10 ¹¹ X
WHTC ⁽¹⁾	4.000	160	-	-	460	10	10	6,0 10 ¹¹ X
WHTC ⁽¹⁾	4.000	-	160	500	460	10	10	
OCE WNTE ⁽¹⁾	2.000	220	-	-	600	-	16	
CR/ISC	6.000	240	240	750	690	-	-	

- (1) Aplicável a motores de ignição por compressão
- (2) Aplicável a motores de ignição por centelha
- (3) Aplicável em veículos equipados com sistemas de pós-tratamento com agentes redutores ou veículos abastecidos a gás.

A partir do início da Fase P8, o fabricante e/ou importador deverão comprovar o atendimento aos limites máximos de emissão de poluentes pelos intervalos de rodagem e de tempo de no mínimo:

I - 160.000 km ou 5 anos para os veículos de passageiros com PBT de 5 toneladas;

II - 300.000 km ou 6 anos, para os veículos de carga com PBT de até 16 toneladas, ou para os veículos de passageiros com PBT > 5 toneladas e 7,5 toneladas;

III - 700.000 km ou 7 anos, para os veículos de carga com PBT > 16 toneladas, ou para os veículos de passageiros com PBT > 7,5 toneladas.

No uso da Fase P8, o limite máximo de opacidade em aceleração livre para os veículos pesados equipados com motor do Ciclo Diesel, é de $0,4 \text{ m}^{-1}$, em qualquer altitude.

A Fase PROCONVE P8 é equivalente a Euro VI, que já se encontra em vigor na Europa desde o ano 2014, deduzindo então que o Brasil se encontra quase uma década atrasado da Europa quando se trata de limites de emissões para veículos pesados. A Tabela 12 mostra os limites de emissão descritos na norma europeia EURO VI para os poluentes oriundos da queima de diesel.

Tabela 11. Limite de emissões para veículos pesados Euro VI (WILLIAMS et al., 2016)

Poluentes	Limites de emissões	
	Euro VI SS ^a	EURO VI T ^b
CO (g/kWh)	1,5	4,0
HC (g/kWh)	0,13	0,16 ^d
CH ₄ (g/kWh) ^c		0,5
NO _x (g/kWh)	0,40	0,46
MP (g/kWh)	0,01	0,01
NP (#/kWh)	8x10 ¹¹	6x10 ¹¹
Amônia (ppm)	0,01	0,01
Limite de Enxofre de Combustível (ppm)	10	10
Ciclo de testes	WHSC	WHTC

a. Teste de estado estacionário;

b. Teste transitório;

c. Apenas para gás natural e gás liquefeito do petróleo;

d. Total HC para motores a diesel, não metano HC para outros;

Ciclo WHSC – *World Harmonized Stationary Cycle*;

Ciclo WHTC – *World Harmonized Transiente Cycle*;

Como forma de atender as legislações vigentes é preciso estudar os possíveis contaminantes emitidos pela frota veicular, e entre estes contaminantes pode-se destacar o material particulado.

2.5 MATERIAL PARTICULADO

O material particulado (MP) é caracterizado como uma mistura complexa de partículas líquidas ou sólidas que estão suspensas na atmosfera; essas partículas sozinhas são invisíveis ao olho humano, mas em conjunto podem formar neblina, restringindo a visibilidade (CURTIUS, 2006).

As partículas podem ser emitidas diretamente, a partir de diversos tipos de fontes, ou serem formadas por reações químicas na atmosfera; sendo constituídas por várias espécies químicas, incluindo íons inorgânicos (sulfato, nitrato e amônio), pó mineral, carbono elementar (CE) e compostos orgânicos que são importantes poluentes urbanos (DA SILVA, 2009), possuindo tamanhos variados, propriedades

físico-químicas diferenciadas e diferentes graus de toxicidade (VU et al., 2015).

Assim o MP é um dos principais poluentes transportados pelo ar, sendo gerado principalmente através de duas fontes primeiro pelas emissões naturais que incluem fenômenos que ocorrem na terra como: poeira soprada pelo vento, borrifos do mar (SEINFELD et al., 2016), erupções vulcânicas, pólen, esporos de fungos, erosão do solo (VEGA et al., 2011), produtos dos incêndios florestais.

E segundo as emissões antrópicas as quais constituem a queima de combustíveis fósseis (especialmente em veículos), geração de eletricidade, soldagem, processos industriais (produção de metais, cimento, cal e produtos químicos), trabalho de construção (PÉREZ et al., 2010), pedreiras, atividades de mineração, tabagismo e queima em fogão a lenha (KELLY et al., 2012).

2.5.1 Formação do Material Particulado

Muitos tipos diferentes de partículas podem ser encontrados na atmosfera, se as partículas forem emitidas diretamente para a atmosfera, serão denominadas primárias (RAES et al., 2000), as quais são liberadas diretamente da sua fonte; as principais fontes destas partículas são o transporte rodoviário (oriundas da queima de combustíveis e emitidas através do escapamento de veículos), a combustão estacionária (queima de carvão, principalmente doméstico) e processos industriais.

A terra e o mar também são fontes importantes, através da suspensão de solos que podem ser transportados pelo vento e emissão de spray marinho oriundo do rompimento de bolhas de ar produzidas pelas ondas. Entre os poluentes atmosféricos primários, destacam-se o ácido sulfúrico, carbono orgânico e inorgânico, que são, em sua maioria, aglomerados submicrométricos, da fase sólida e materiais carbonáceos. Estes podem conter cinza metálica, hidrocarbonetos e derivados, compostos de enxofre, adsorvidos ou condensados (GUARIEIRO, 2009).

As partículas primárias passam por um processo de conversão gás-partícula originando as partículas secundárias, as quais são subsequentemente formadas na atmosfera, como resultado de reações químicas (SEINFELD et al., 2016).

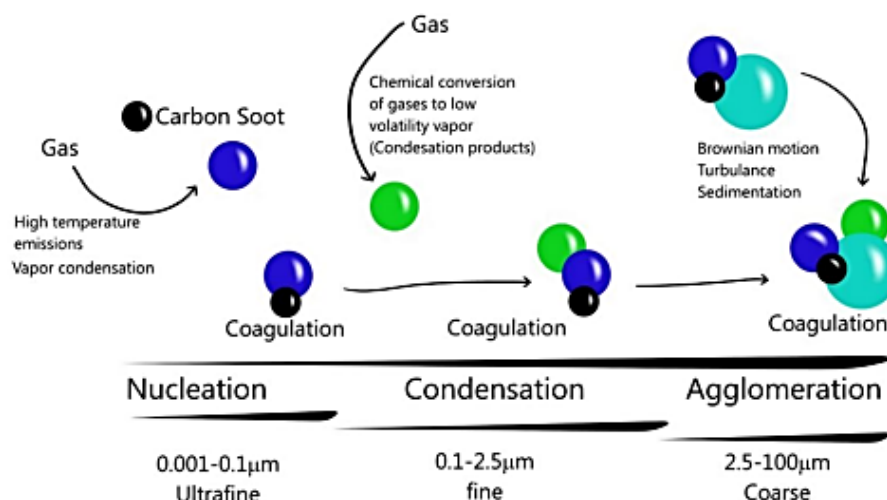
A produção de substâncias de baixa volatilidade, por exemplo, sulfatos e nitratos formados a partir da oxidação do SO_2 , principalmente de processos de geração de energia e combustão industrial e do NO_2 , principalmente derivado de transporte rodoviário, e de geração de energia, condensam em fase sólida ou líquida, formando o MP. As partículas carbonadas também contêm uma fração secundária denominados aerossóis orgânicos secundários, formado a partir da oxidação dos compostos orgânicos voláteis (COV) (KELLY et al., 2012).

Os processos químicos envolvidos na formação das partículas secundárias são relativamente lentos e a persistência dessas partículas na atmosfera é prolongada, variando as faixas de tamanho ou modificando sua composição por meio de reações químicas na atmosfera, descritas através dos seguintes processos (LEPPÄ et al., 2011):

- Reações tipo 1, ocorrem através da nucleação, formando novas partículas e depende da concentração de gases, umidade e temperatura na atmosfera, e transição da fase gasosa para líquida ou sólida, como é o caso da oxidação de SO_2 para H_2SO_4 ou a reação de aromáticos com o radical OH para formar produtos multifuncionais oxigenados (SIINGH et al., 2013).
- Reações tipo 2, ocorrem através de condensação, pode ocorrer por resfriamento, produzindo partículas não necessariamente formando novas, como é o caso das reações de HNO_3 gasoso com partículas de sal marinho para formar NaNO_3 .
- Reações tipo 3, ocorrem através de reações homogêneas na fase líquida, em neblinas, nuvens, aerossóis inteiros formados nas etapas anteriores

podem começar a se aglomerar por movimento browniano ou turbulência e contato entre partículas; consequentemente, as partículas crescem em tamanho aerodinâmico (GUO et al., 2012) formando partículas secundárias a partir de partículas primárias (KIM et al., 2002), desta forma, as partículas podem aumentar seu tamanho e composição por exemplo, a oxidação do SO_2 para sulfato Figura 12 (LEPPÄ et al., 2011).

Figura 12. Material particulado e sua dinâmica atmosférica (FALCON et al., 2016)



2.5.2 Características e Classificação do Material Particulado

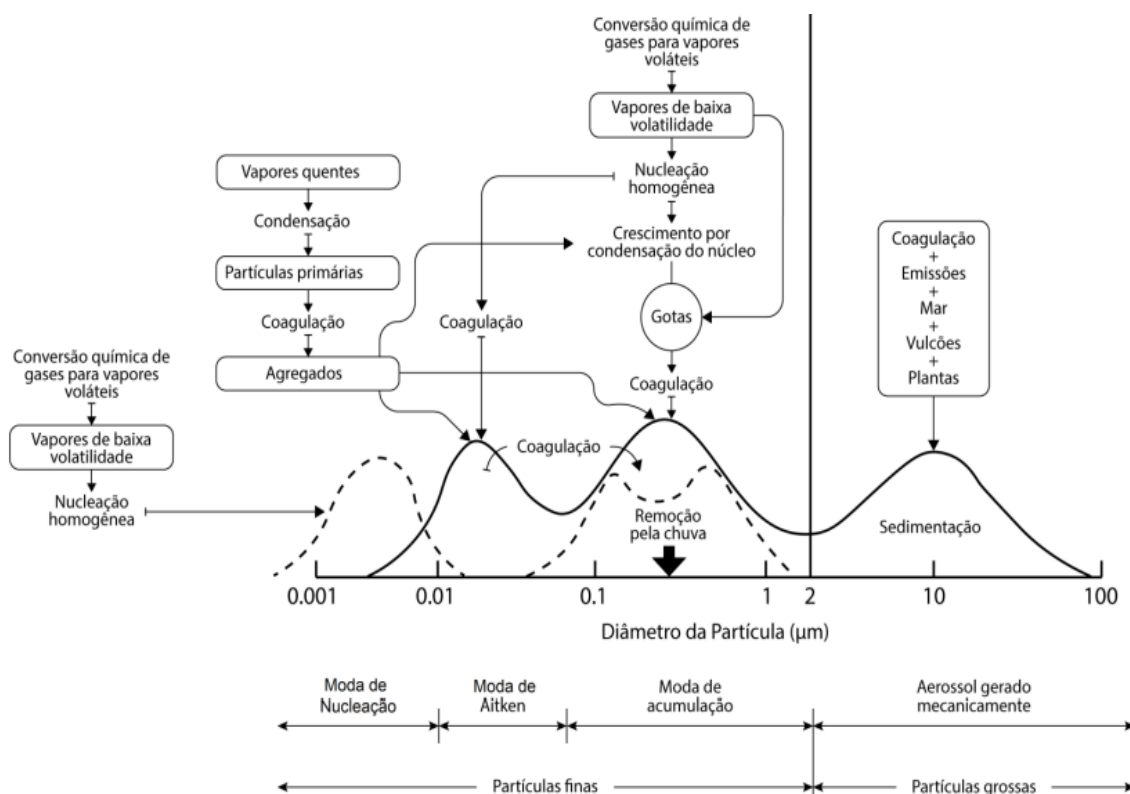
O MP pode ser classificado pelo tamanho das partículas na atmosfera, que sofrem alterações contínuas em sua distribuição, segundo a origem, a composição química e as características físicas. Para entender a divisão das partículas por tamanho é essencial definir o que é diâmetro aerodinâmico (Da), sendo este uma esfera com unidade de densidade igual a 1g cm^{-3} . O Da determina o tempo de residência no ar e também indica a sessão do sistema respiratório na qual a partícula de diferente diâmetro será depositada (PITTS et al., 2000).

A classificação das partículas é fundamental para se entender a dinâmica delas na atmosfera, tendo em vista que as frações de Da diferentes possuem propriedades

físicas e químicas distintas (RENOUX et al.,1998). Whitby iniciou a representação das distribuições por tamanhos em gráficos com eixos logarítmicos e introduziu os termos de nucleação (0,001-0,1 μ m), acumulação (0,1-1 μ m) e grosso ou modo de sedimentação (>1 μ m), para tentar relacionar o tamanho das partículas com os processos de formação (WHITBY, 1973).

Assim, conjuntos de partículas de diferentes fontes misturam-se em pequenas escalas, por difusão e coagulação, e em grandes escalas por processos de mistura atmosférica (ALVES, 2005). A Figura 13 apresenta as características das partículas atmosféricas de acordo com seu tamanho.

Figura 13. Características das partículas atmosféricas de acordo com seu tamanho (FERNANDES, 2018)



Nas nucleações incluem-se os aerossóis que resultam da conversão gás-partícula, e são formados a partir da condensação de espécies gasosas de baixa pressão de

vapor, permitindo seu crescimento até a acumulação. A nucleação devido ao pequeno tamanho de suas partículas, pouco contribui para a massa total do MP, mas responde pela maior parte do número de partículas. Enquanto a acumulação é formada por coagulação e condensação heterogênea, e o modo de deposição mecânica engloba as partículas produzidas por processos mecânicos (OYAMA, 2010).

As nanopartículas pertencem aos núcleos de Aitken, e têm como principal fonte os processos de combustão, além de um curto tempo de vida no ambiente devido à sua alta reatividade química e física. Vários processos de formação de partículas primárias são envolvidos na condensação de vapores pouco voláteis, além da formação de agregados de partículas secundárias, por coagulação e formação de núcleos de condensação e gotículas, através de nucleação homogênea e conversão química de vapores voláteis (DE LIMA, 2006).

A Tabela 13 apresenta um resumo dos processos de formação e de transformação para os constituintes do aerossol atmosférico na nucleação, acumulação e grossa, bem como as fontes que estão diretamente ligadas a esses elementos. Nota-se a infinidade de compostos que são emitidos e liberados no ar, sendo as emissões por queima de combustíveis fósseis e biomassa, responsáveis por grande parte do material orgânico (MO) e metais presentes no aerossol (Maricq, 2007).

Tabela 12. Fontes dominantes e compostos presentes nas partículas de nucleação, acumulação e grossa (Santos, 2014)

MODA DE NUCLEAÇÃO	MODA DE ACUMULAÇÃO	MODA GROSSA
Nucleação	Emissões por combustíveis fosseis	Emissões pelo spray marinho
$H_2O_{(aq)}$, SO_4^{2-} , NH_4^+	BC, MO, SO_4^{2-} , Fe, Zn	H_2O , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , Br, MO
Emissões por combustíveis fosseis	Emissões por queima de biomassa	Emissões por poeira do solo
BC, MO, SO_4^{2-} , Fe, Zn	BC, MO, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Fe, Mn, Zn, Pb, V, Cd, Cu, Co, Sb, As, Ni, Cr	Si, Al, Fe, Ti, P, Mn, Co, Ni, Cr, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} , MO
Emissões por queima de biomassa	Emissões industriais	Cinza de queima de biomassa, cinza das emissões industriais, partículas emitidas por pneus
BC, MO, K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Fe, Mn, Zn, Pb, V, Cd, Cu, Co, Sb, As, Ni, Cr	BC, MO, Fe, Al, S, P, Mn, Zn, Pb, Ba, Sr, V, Cd, Cu, Co, Hg, Sb, As, Sn, Ni, Cr, H_2O , NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , CO_3^{2-}	
Condensação/ dissolução	Condensação/ dissolução	Condensação/ dissolução
$H_2O_{(aq)}$, SO_4^{2-} , NH_4^+ , MO	$H_2O_{(aq)}$, SO_4^{2-} , NH_4^+ , MO	$H_2O_{(aq)}$, NO_3^-
	Coagulação de todos os componentes da moda de nucleação	Coagulação de todos os componentes das modas menores

2.5.3 Composição Química do Material Particulado

A composição química do MP é muito variável e complexa, dependendo da fonte e do processo de formação pode ter um impacto sobre os diferentes componentes. As variáveis meteorológicas, tais como radiação, temperatura, velocidade do vento e umidade, entre outras, são um segundo fator a se levar em conta, pois podem afetar significativamente os níveis de MP (PEY, 2010). A Tabela 14 apresenta a composição das partículas.

Tabela 13. Composição das partículas (FALCON, 2016)

Composição	Elementos
Metais	K, Ca, Ga, Pb, Sr, Zr Ba, Na, Li, Be, Ti, Sn, Mg Al, Cs, Bi In Sb
Metais de transição	Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn Cd, Au, V, Hg, Nb, Tl, Co Mo Zr Rb, Ag
Não metais	B, As, Se S Sb
Lantanídeos e actinídeos (metais de transição interna)	Sm, U Tb Ce, La
Biológicos	Glucanos Endotoxinas Pólen Vírus
Carbono	Orgânico elementar
HPAs	(AcPy) acenaftileno (Ant) antraceno (BaA) benzo[a]antraceno (BaFL) benzo[b] fluoranteno (BkFL) benzo[k] fluoranteno (BaP) benzo[a]pireno (Bg,h,iP) benzo[ghi]perileno

	(BaP-TEQs) Benzo[a] Pirene-Tóxico (Cr) crisene (Gripe) flúor (Fl) fluoranteno (Cochilo) naftaleno (InP) indeno[cd] pireno (BkF) dibenzo[a,h]antraceno (Phe) phenanthrene Pyrene
Outros	Compostos Carbonílicos Sulfatos de amônio e nitratos Paraformaldeído

2.5.4 Distribuição por Tamanho de Partícula

O tamanho da partícula é responsável significativamente pela característica física e dispersão da partícula na atmosfera, dependendo da multiplicidade de fontes e processos que conduzem a sua formação e, por conseguinte, das superfícies onde estas partículas foram formadas. O tamanho desempenha um papel determinante para indicar qual região do organismo as partículas podem penetrar, depositar-se e/ou serem transportadas (MORAWSKA, 2008).

Assim, o MP é classificado também com base na nocividade e o Da, sendo chamadas partículas totais em suspensão (PTS): as quais possuem um Da menor do que 50 μm , e quando tem um Da de 10 μm ou menor é denominado como "partícula inalável" e/ou partícula torácica, as quais podem escapar das defesas iniciais do nariz e garganta, e chegar até a laringe para se depositar ao longo das vias aéreas no tórax (SABINO, 2015).

As partículas também podem ser classificadas em grossas, finas e ultrafinas ou nanométricas; as partículas com Da maior que 2,5 μm são denominadas partículas grossas e estão associadas com um aumento nos efeitos adversos à saúde; aquelas partículas com o Da menor do que 1 μm são denominadas partículas finas

(PF); e as partículas com o Da menor que 0,1 μm , são denominadas partículas ultrafinas (PUF) e não contribuem com grandes quantidades em massa (SYSALOVÁ, 2012).

O maior número de partículas está dentro da faixa de tamanho ultrafino, esta fração de tamanho surge em grande parte a partir das emissões de combustão primária e partículas secundárias produzidas por processos de conversão gás-partícula. Eles são inerentemente instáveis e se transformam em partículas de maiores dimensões através da condensação e coagulação.

Estas partículas são dominadas por sulfatos, nitratos, carbono orgânico e carbono elementar. As PUF apresentam uma ameaça à saúde em particular por que seu pequeno tamanho permite maior penetração no pulmão e passagem através da barreira ar-sangue (COLOMBINI, 2008).

A fração fina é composta por partículas derivadas da combustão de fontes móveis e estacionárias, como automóveis, incineradores e termoelétricas; além disso, a combustão contém partículas primárias e secundárias (DE SOUZA, 2010). Entre seus principais componentes estão, íons como SO_4^- , NO_3^- , NH_4^+ e H^+ , carbono elementar, compostos de chumbo, e outros metais tóxicos como (Hg, Br, Cd, V, Cr; etc) e substâncias orgânicas, que na forma de aerossóis, são a maior fração das partículas finas (COLOMBINI, 2008).

As partículas grossas são oriundas de diferentes fontes, como partículas ressuspensas do solo, cinzas, fuligem, pólen, entre outros, enquanto as partículas primárias são constituídas principalmente de fuligem, e formadas pela queima de combustíveis tais como os hidrocarbonetos, entretanto, as partículas predominantes são de origem mineral (sílica, alumínio, potássio, ferro, cálcio, etc) (MELO, 2006).

Assim, em geral estas partículas são produzidas por procedimentos mecânicos, como a fragmentação de partículas maiores, ventos com poeira, aerossóis

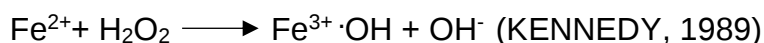
marinhos, emissões vulcânicas, poluição industrial, pólen e spray marinho (*sea salt spray*) (DE SOUZA, 2010). Estas partículas possuem baixas concentrações e tamanhos maiores. Nessas condições normalmente não coagulam entre si, mas outras espécies podem se misturar a elas por meio de troca de massa com a fase gasosa; em função de seu tamanho, as partículas grossas são rapidamente retiradas da atmosfera, por processos de remoção tais como deposição seca e úmida (DE LIMA, 2006).

O MP inalável (conjunto que engloba as partículas finas e grossas menores que 10µm) é constituído por sulfatos, nitratos, amônia, aerossol carbonáceo, sais marinhos, elementos do solo (Al, Ca, Fe, Si, Ti), metais (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn entre outros) e água (QUEIROZ, 2007).

Esta fração é conhecida por exercer efeitos tóxicos, devido ao fato de que esses metais podem liberar radicais livres no líquido do pulmão através da reação de Fenton (Eq.1), havendo com isso a hipótese de causar inflamação celular (BIRMILI, 2006). Os metais pesados estão presentes na atmosfera, em níveis cada vez mais altos como resultado de emissões antrópicas (DA SILVA, 2008).

Reação de Fenton

(Eq. 1)

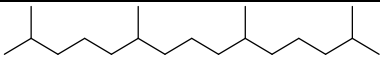
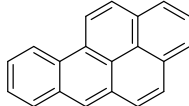
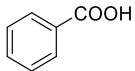
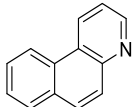
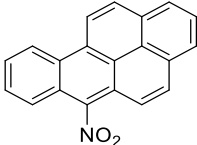


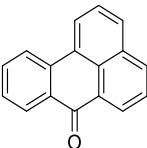
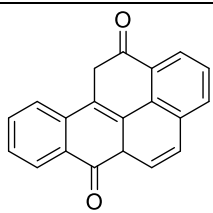
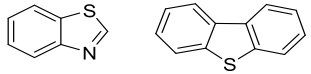
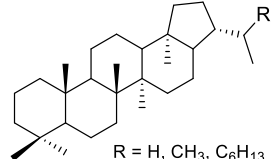
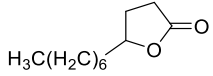
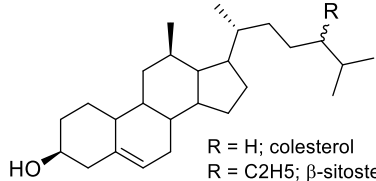
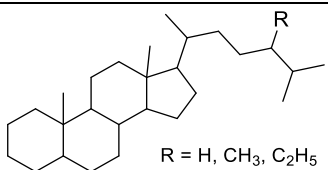
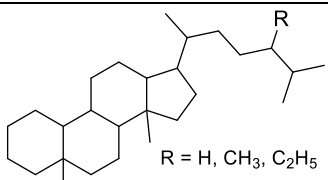
Em geral, uns dos principais constituintes que compreendem de 60 a 70% da massa total do MP, são as espécies iônicas como, HCOO^- , CH_3COO^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} , as quais podem ser representantes da poluição atmosférica secundária, associada principalmente a cátions de origem crustal (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}), sendo usadas como marcadores de fontes e/ou precursores (FONTENELE, 2009).

Entre os principais estão os sulfatos e nitratos, que além de ser responsáveis pela acidez das precipitações, podem causar severos efeitos sobre a saúde humana

como agentes ativadores de superfícies aumentando a solubilidade e consequente toxicidade de compostos orgânicos (VIANA, 2007). Na Tabela 15, estão representadas as principais classes de substâncias e/ou grupos funcionais associadas ao MP.

Tabela 14. Classes de compostos orgânicos encontrados nos materiais particulados atmosféricos (ALVES, 2005)

Classe de compostos	Estrutura química / Exemplo
Alcanos	$n\text{-C}_n\text{H}_{2n+2}$
Alcenos	$n\text{-C}_n\text{H}_{2n}$
Alquil-alcanos	
Alquilciclo-hexanos	 R = C_9H_{19} ; $\text{C}_{23}\text{H}_{47}$
Ácidos carboxílicos alifáticos	$\text{C}_n\text{H}_{n+1}\text{COOH}$
Ácidos oxo - carboxílicos	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$
Aldeídos	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CHO}$
Cetonas	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COCH}_3$
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	
Alquilciclopentanos	 R = C_9H_{19} ; $\text{C}_{23}\text{H}_{47}$
Ácidos dicarboxílicos alifáticos	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$
Álcoois	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{OH}$
Alquilbenzenos	
Ácidos aromáticos	
Aza - arenos	
Nitro - compostos	 $\text{CHO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{ONO}_2$

Cetonas cíclicas	
Quinonas	
Compostos heterocíclicos com enxofre	
Hopanos	 R = H, CH ₃ , C ₆ H ₁₃
Lactonas	 H ₃ C(H ₂ C) ₆
Esteróis	 R = H; colesterol R = C ₂ H ₅ ; β-sitosterol
Esteranos	 R = H, CH ₃ , C ₂ H ₅
Diasteranos	 R = H, CH ₃ , C ₂ H ₅

Os ácidos orgânicos de baixo peso molecular tem sido encontrados na atmosfera em regiões urbanas, suburbanas e rurais. Os dados ambientais sobre estes componentes são ainda limitados, porém sabe-se que esta classe de compostos constitui aproximadamente 11% dos compostos orgânicos presentes no MP e representam 16 - 35% da acidez livre nas águas de chuva. Alguns ácidos têm sido encontrados em maiores concentrações na fase gasosa do que no MP, por exemplo, acético e fórmico, por outro lado, os ácidos, oxálico e succínico, também

são espécies abundantes (SOUZA, 1997).

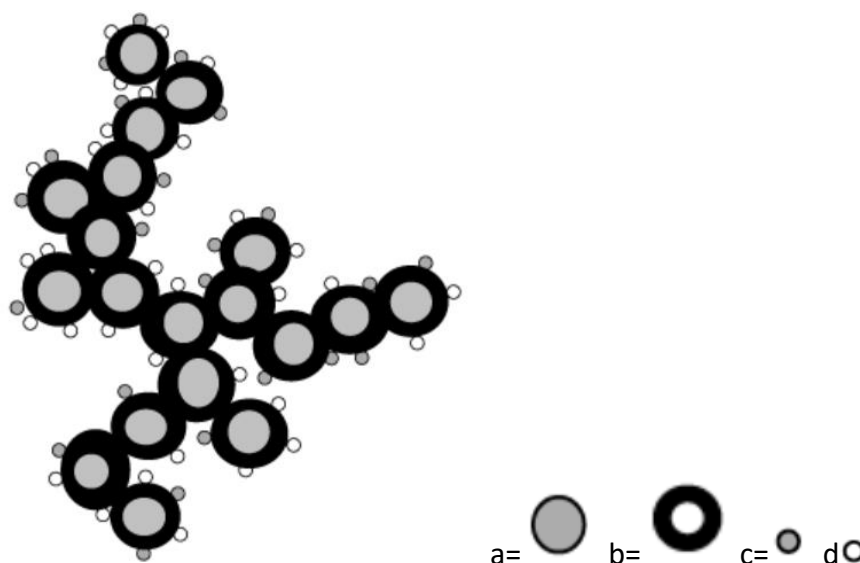
2.5.5 Emissão de Material Particulado

As partículas emitidas pela exaustão de motores a diesel são uma importante fonte de MP podendo aumentar sua toxicidade em áreas urbanas, portanto quando uma pequena fração do diesel é evaporado e atomizado no processo de combustão encontra-se adsorvida na superfície dos núcleos de carbono, ou condensada na superfície das partículas, constituídas principalmente de metais, compostos inorgânicos, compostos de enxofre, compostos carbonílicos (CC), COV, HPA, e seus derivados nitrados (Nitro-HPA) e oxigenados (quinonas) (CASAL, 2014).

A Figura 14 mostra um esquema simplificado do MP produzido na combustão de diesel.

- a) Esfera de fuligem com cerca de 25nm, inclui material inorgânico
- b) Hidrocarbonetos adsorvidos na superfície das esferas de fuligem
- c) Gotículas de hidrocarbonetos condensadas na partícula de fuligem
- d) Sulfatos e gotículas de água aderidos à superfície da partícula de fuligem

Figura 14. Representação da concepção de MP oriundo da queima do diesel (BRAUN, 2004)



O aumento no número de veículos novos com motores ciclo diesel nos países industrializados faz com que as partículas emitidas na exaustão deste combustível contribuam em até 90% para as partículas no ar, nas maiores cidades do mundo; podendo induzir efeitos adversos na saúde humana e no ambiente (DALLMANN, 2014).

As emissões de partículas provenientes do transporte marítimo, como as de outros veículos a diesel são dominadas pela faixa de tamanho de partículas ultrafinas. Ressaltando, as fontes emergentes, como biocombustíveis, as quais podem se tornar importante alvo para a ação regulatória (KUMAR, 2010).

Medições sobre a concentração do número de partículas e distribuição de tamanho 13-800 nm, revelam que a exaustão veicular contribui grandemente para o aumento do número de partículas independentemente do tamanho, especialmente na faixa de 30–200 nm (PEY, 2009).

Outro estudo da distribuição de número e tamanho de partículas de 11,5 nm a 365,2 nm, emitidas na exaustão de motores diesel utilizando combustíveis com diferentes teores de oxigênio (B5, B5 com 6% de etanol e B100), apresentou como resultado que o B5 tem a maior emissão de partículas de diâmetro maiores; além disso, o aumento do teor de oxigênio do combustível destinado a motores ciclo diesel pode influenciar na redução do tamanho das partículas emitidas em sua queima e no aumento da concentração destas, a depender do tipo de câmara de combustão do motor (GUARIEIRO, 2014).

Um estudo para avaliar a emissão de partículas de motores pesados abastecidos com uma mistura de combustível diesel /biodiesel (B3 - 3% de biodiesel e 97% de diesel) foi feito na cidade de Londrina, Brasil. As partículas finas e ultrafinas foram dominantes entre o MP avaliado, e também sugere que o biodiesel reduz a emissão total de HPA. No entanto, também faz aumentar a fração de partículas finas e ultrafinas, quando comparado com o diesel (MARTINS, 2012).

Outro estudo apresenta a emissão de compostos regulamentados e não regulamentados da queima de biocombustíveis a qual é geralmente igual ou inferior que com o diesel fóssil. Uma exceção é a emissão de NOx, que geralmente é maior com o uso dos biocombustíveis, mais especificamente do uso do biodiesel (GUARIEIRO, 2013).

2.5.6 Efeitos do Material Particulado para a Saúde

O perigo causado pelo MP pode estar associado ao seu pequeno tamanho, grande área superficial, e os numerosos compostos orgânicos presentes na atmosfera que são adsorvidos sobre os núcleos de carbono elementar do MP; os quais contribuem de maneira consistente com os efeitos adversos para a saúde e ao meio ambiente afetando a qualidade do ar atraindo assim a atenção mundial (DE MENEZES, 2008).

Com respeito à poluição do ar externo, foi classificada como um carcinógeno do grupo I pela Agência Internacional para Pesquisa sobre o Câncer em 2012 (IARC, 2013), além disso, o MP afeta diretamente o clima do planeta através da dispersão e absorção da radiação solar e, indiretamente, atuando como núcleo de condensação nos processos de formação de nuvens (KUMAR, 2010).

O impacto desta poluição por partículas tem sido objeto de intensos estudos, resultando numa forte evidência de efeitos prejudiciais, já que a deposição de aerossol no pulmão humano é facilmente depositada nas bifurcações ou ramificações angulares da árvore brônquica devido ao fluxo de ar e à turbulência, aumentando a interação do MP com a mucosa através de um processo de impacto (SHUSTERMAN, 2011).

As partículas depositadas permanecem em contato com as células pulmonares e outros tecidos do trato respiratório, permitindo assim que pequenas doses de compostos tóxicos entrem no corpo (FRANCO, 2015).

Uma vez depositado em determinada região do pulmão, pode penetrar ou ser absorvido pela camada mucosa, gerando danos locais (ZHANG, 2001). Assim, a fração grossa MP_{10} pode penetrar nas vias aéreas superiores e ser depositada através de um processo de impactação ou sedimentação agravando problemas respiratórios pré-existent (DARQUENNE, 2014).

A fração fina $MP_{2,5}$ é depositada no pulmão, principalmente nos alvéolos por processos de sedimentação e difusão browniana, causando danos ao tecido direto através do aumento do estresse oxidativo celular, desenvolvimento progressivo de resposta inflamatória imunomediada e menor remodelação das vias aéreas; segundo a OMS, as partículas finas foram fortemente associadas com a mortalidade e morbidade, embora possa passar para a circulação sistêmica (NEMMAR, 2013).

As PUF podem depositar-se principalmente por difusão browniana no pulmão, mas essas partículas podem ser transcoladas de locais no pulmão através da circulação sistêmica (KREYLING, 2002) para o fígado, baço, coração (KREYLING, 2006) ou cérebro (OBERDÖRSTER, 2004).

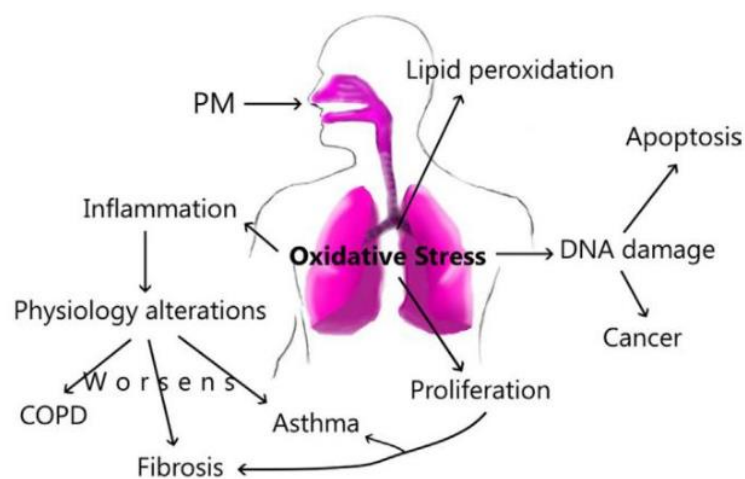
No entanto, eles também podem chegar ao cérebro através do bulbo olfativo por um mecanismo de trans-sinapsis e estudos toxicológicos sugerem que as PUF podem causar um maior número de respostas adversas à saúde que as PF, pois podem penetrar profundamente nos alvéolos do pulmão, onde os mecanismos de expulsão destes poluentes não são eficientes (OBERDÖRSTER, 2004).

Assim, é muito importante ter em consideração que, quanto menor o tamanho da partícula maior será o efeito à saúde (FREITAS, 2009); originando danos a todo o aparelho respiratório, doenças respiratórias agudas, fibrose pulmonar ou aumento da gravidade de sintomas em pacientes asmáticos e doença pulmonar obstrutiva crônica, bem como impactos negativos sobre as doenças cardiovasculares, além da redução da função pulmonar e os sintomas crescentes de bronquite em crianças e adultos Figura 15 (PIERSE, 2006).

Além disso, desde 1980 se tem o conhecimento que a exposição ao MP aumenta o câncer e as mortes (JONES, 2014), especialmente os cânceres de traqueia, brônquios ou pulmão. Alguns estudos mostraram que o câncer de pulmão entre não fumantes pode resultar da exposição ao MP (FALCON, 2016).

Também tem influenciado negativamente nos resultados reprodutivos, sendo os efeitos relatados em parto prematuro e/ou pré-eclâmpsia (OKHEE, 2010); e na saúde neurológica, se tem sugestões negativas as quais incluem relatos de comprometimento cognitivo leve (Ranft, 2009) e hospitalização por dor de cabeça (DALES, 2009). No entanto, a exposição ao MP também produz várias outras doenças. Portanto, continua sendo indispensável estabelecer como a composição do MP pode induzir diversas patologias (FALCON, 2016).

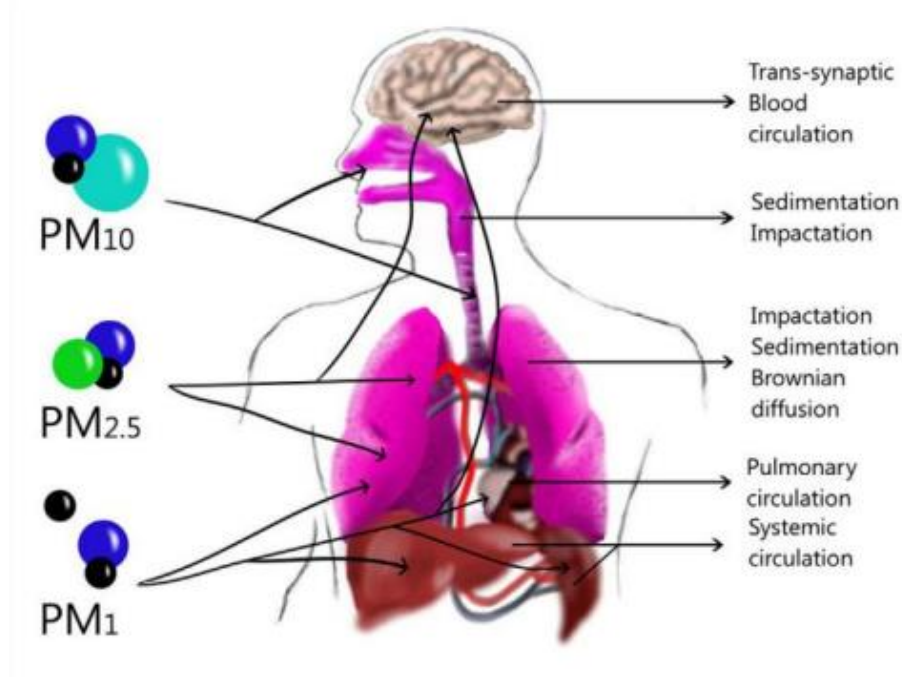
Figura 15. Doenças após a exposição ao MP



Estudos epidemiológicos têm demonstrado uma associação entre o aumento da concentração de massa de partículas e efeitos adversos na saúde humana como, mortes prematuras e asma crônica. No entanto, o entendimento das causas e os mecanismos destes efeitos ainda são limitados (BIRMILI, 2006).

Assim, o perigo causado pela inalação de partículas depende não só da forma e tamanho das mesmas como também da composição química e do lugar no qual elas foram depositadas no sistema respiratório. Também pode ser produzido estresse oxidativo no pulmão por causa da inalação de MP, bem como sistematicamente, tem surgido como uma hipótese para explicar os efeitos agudos e crônicos na saúde observadas em populações expostas a concentrações elevadas de MP. Existem vários caminhos inter-relacionados pelos quais partículas inaladas podem gerar espécies reativas de oxigênio (GUARIEIRO, 2011). A Figura 16, apresenta as diferentes regiões do sistema respiratório onde pode se instalar/depositar o MP.

Figura 16. Regiões do sistema respiratório onde pode se instalar/depositar o MP (FALCON, 2016)



O *Diesel Exhaust in Miners Study* (DEMS), é um estudo marcante que forneceu dados críticos sobre a carcinogenicidade do escapamento de diesel. As descobertas relatadas em 2012, informaram a reclassificação do Programa de Monografias da IARC do escapamento de diesel como cancerígeno para humanos

(carcinógeno do Grupo I). Embora o escapamento de diesel seja conhecido por causar câncer de pulmão, sua relação com o risco de outros tipos de câncer não é bem compreendida. O DEMS II estende o acompanhamento com mais de 18 anos de dados, mais do que dobrando o número de mortes (NIH, 2023).

O artigo liderado pelo Dr. Silverman descreve as descobertas de um estudo de caso-controle (376 mortes por câncer de pulmão, 718 controles) que caracterizou a relação exposição-resposta entre exaustão de diesel e morte por câncer de pulmão. Os pesquisadores descobriram que o risco de morte por câncer de pulmão aumentou com o aumento da exposição ao diesel até um alto nível de exposição 950 a <1700 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{-y}$ REC (-y medida de forma anual) (carbono elementar respirável REC) e então se estabilizou (NIH, 2023).

Os efeitos da exposição ao diesel no risco de câncer de pulmão foram mais pronunciados de 10 a 19 anos antes da morte. O risco de câncer de pulmão permaneceu elevado 20 ou mais anos após o término da exposição (NIH, 2023).

O segundo artigo, liderado por Stella Koutros, analisou todas as causas de morte (4887 mortes no total). Um excesso de morte por câncer de pulmão e uma relação positiva de exposição-resposta foram evidentes para toda a corte com 18 anos de acompanhamento estendido. Os pesquisadores também observaram um risco aumentado de morte por linfoma não-Hodgkin com o aumento da exposição ao escapamento de diesel e mais mortes do que o esperado devido a doença cardíaca isquêmica, doença cerebrovascular e doenças respiratórias não malignas (NIH, 2023).

Essas associações foram impulsionadas por trabalhadores que já trabalharam no subsolo, onde a exposição ao escapamento de diesel é maior. Entender o impacto total da exposição ao escapamento de diesel na saúde pública exigirá mais investigação (NIH, 2023).

2.6 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Os compostos orgânicos voláteis (COV) são definidos pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como compostos orgânicos que possuem pontos de ebulição sob pressão atmosférica que varia de 50°C a 260°C ((WHO, 1989). Compostos por centenas de espécies com reatividades fotoquímicas variadas, são um dos mais importantes precursores de ozônio (O₃) e aerossol orgânico secundário (AOS), o componente crítico de partículas finas (MP_{2,5}) (LIU et al., 2022).

Os COV emitidos na exaustão veicular são principalmente derivados do combustível não queimado ou parcialmente queimado e da evaporação de vários aditivos e lubrificantes do combustível (FERREIRA et al., 2008). A maioria dos COV tem uma forte toxicidade e, além disso, podem reagir na presença de luz com NO_x produzindo ozônio, que causa danos a seres humanos, animais e plantas (HU et al., 2009).

Vários estudos foram feitos com base nos COV como (LAU et al., 2010), que monitorou as concentrações de COV no ar ambiente em Hong Kong e concluiu que as emissões de veículos eram uma das fontes mais significativas destes compostos. Outro estudo feito por (BROWN et al., 2007), constatou que 22% dos 24% dos COV no ar da bacia hidrográfica de Los Angeles eram provenientes de emissões de veículos. Também, (SONG et al., 2008) concluiu que as emissões dos veículos contribuíram com 52% para o total de COV ambientais em Pequim.

Mesmo assim, existem poucos estudos sobre os COV emitidos por veículos do ciclo diesel, devido aos fatores de emissão mais baixos destes motores em comparação com motores ciclo Otto. Na China, por exemplo, o uso de veículos ciclo diesel está aumentando devido ao seu baixo consumo de combustível, alta potência e boa durabilidade. Desta forma, as emissões de COV provenientes da exaustão de motores ciclo diesel não pode ser ignoradas (YAO et al., 2015).

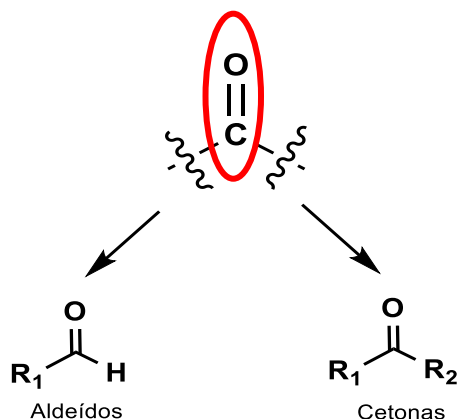
Os CC são membro chave da família dos COV, exibem polaridade mais forte do que os hidrocarbonetos, outro importante grupo destes compostos (LIU et al., 2022).

2.6.1 Compostos Carbonílicos

Os compostos carbonílicos (CC) caracterizam-se pela presença do grupo carbonila ($C=O$) em sua estrutura química, na Figura 17 encontram-se o exemplo da estrutura de CC, sendo este um dos grupos funcionais mais importantes em química orgânica. Existem muitas classes de CC dependendo do grupo ao qual estejam ligados.

Todos eles contêm um grupo acilo ($R-C=O$) unido a outros substituintes, o qual se liga ao carbono carbonílico que pode chegar a ser alquilo, arilo, alquenilo ou alquinilo, ou outros substituintes. Estes compostos estão classificados em duas categorias: a primeira corresponde à dos aldeídos e cetonas, e a segunda à dos ácidos carboxílicos e seus derivados (LIU et al., 2022).

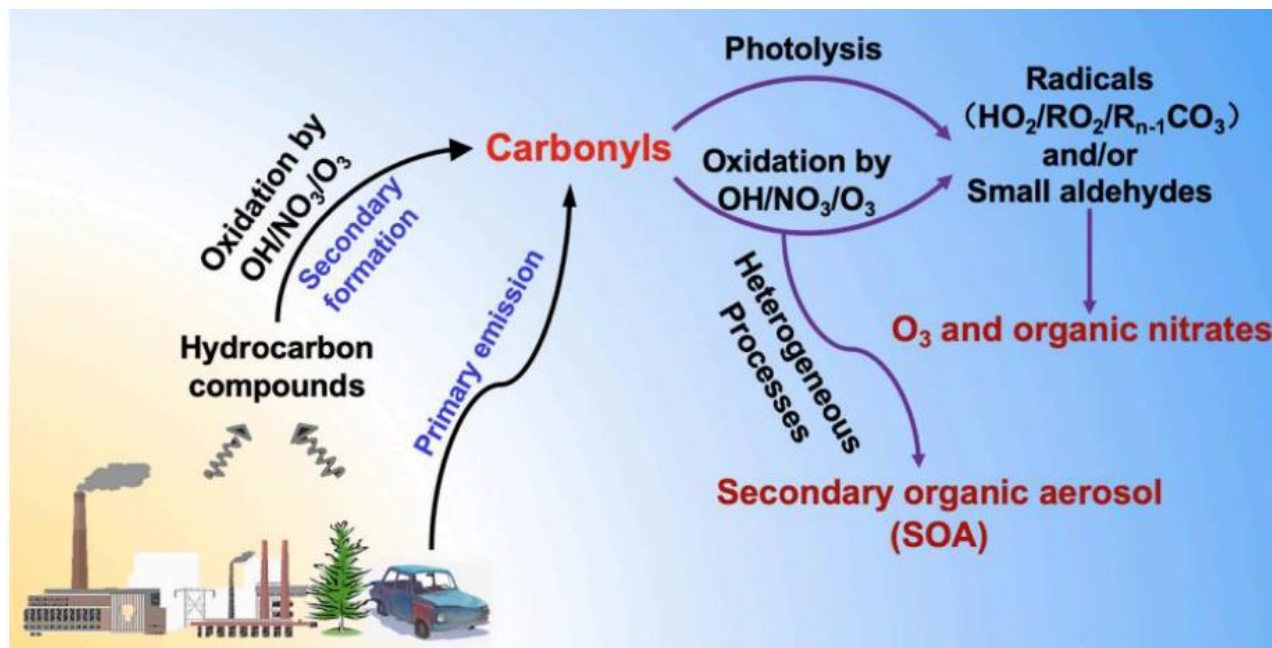
Figura 17. Estrutura de compostos carbonílicos



A Figura 18, fornece a descrição geral das fontes e destruição dos CC na atmosfera, além das emissões primárias de diversas fontes antropogênicas e naturais, a formação secundária da oxidação de hidrocarbonetos é outra fonte de CC ambientais

na atmosfera (LIU et al., 2022), outra fonte destes compostos é a fumaça de cigarro, sendo que também se formam nas reações de ozônio com COV insaturados (Zhang et al., 1994).

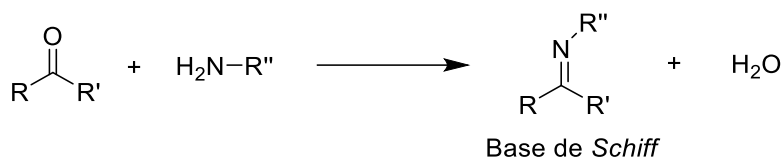
Figura 18. Fontes e destruição de Compostos Carbonílicos na atmosfera (LIU et al., 2022)



Estes compostos são formados em vários processos oxidativos como oxidação fotoquímica (GUPTA et al., 2009), peroxidação de lipídios ou oxidação química; e são contribuintes importantes à fração fina solúvel em água do MP (DE ANDRADE et al., 1995); também as altas temperaturas têm um papel importante na formação de CC o que poderia contribuir para um aumento da concentração destes compostos em tempos ou dias de calor (PEREIRA, 2002).

Uma das propriedades mais importantes que os CC apresentam é a reação de condensação com aminas primárias para gerar iminas ou bases de *Schiff*, Figura 19, as quais se caracterizam por apresentar uma dupla ligação carbono - nitrogênio (CAREY et al., 2001).

Figura 19. Reação de formação de uma base de Schiff



2.6.2 Compostos Carbonílicos Sob a Forma de Ácidos Hidroxialquilsulfônicos em Material Particulado.

Uns dos pioneiros em fazer estudos das interações de CC com S (IV), foram Olson e Hoffman os quais resultam na formação de hidroxialquilsulfonato na fase aquosa atmosférica, ao trabalhar com dados cinéticos e termodinâmicos obtidos para a adição de espécies S (IV) com vários aldeídos, incluindo benzaldeído, glicoxal, metilglicoxal, acetaldeído, hidroxiacetaldeído e ácido glicóxico, para prever sua eficácia como reservatórios para S (IV) nas gotículas de água atmosféricas.

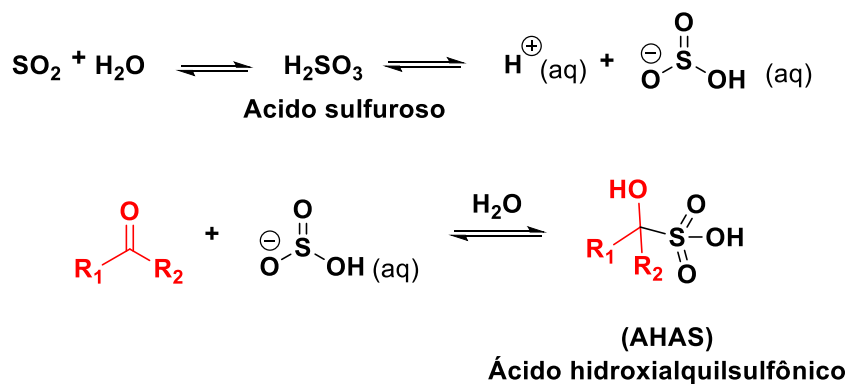
Estabelecendo a existência de uma correlação linear entre as energias livres relativas às constantes de estabilidades do hidroxialquilsulfonato e as constantes de hidratação do composto carbonílico. Esta correlação, pode ser utilizada para estimar as constantes de estabilidade de outros adutos de carbonil-bissulfito desconhecidos (OLSON et al., 1989).

Em um estudo sobre a qualidade dos vinhos foi observado que os CC têm uma forte afinidade com o bisulfito e podem formar adutos estáveis, o que interfere nas características do aroma. Assim foi avaliado um "vinho sintético" contendo bisulfito e 10 amostras reais de diferentes vinhos do Vale do São Francisco, do Nordeste do Brasil. Os resultados revelaram que os aldeídos alifáticos formam adutos com S (IV) (AZEVEDO et al., 2007).

O ácido sulfuroso, que se forma a partir do SO₂ e H₂O presentes no ar, se dissocia formando ion bisulfito que reage com CC do MP para formar o aduto chamado AHAS

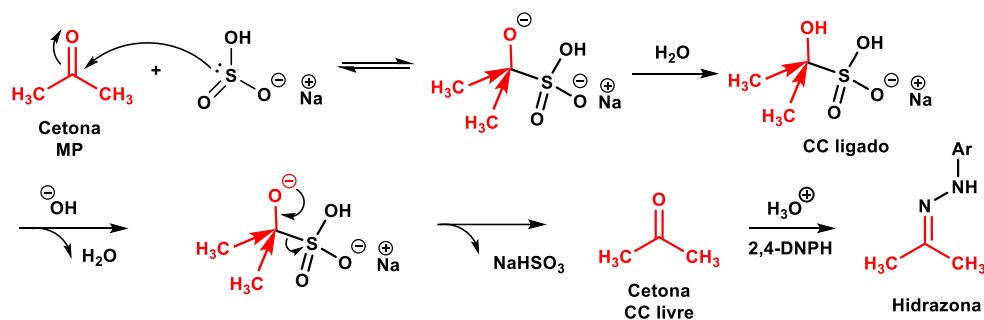
(CC ligado), Figura 20.

Figura 20. Formação de ácido hidroxialquilsulfônico



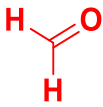
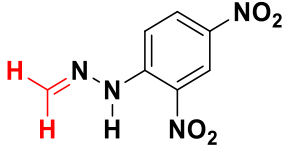
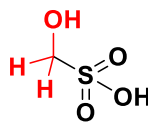
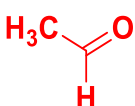
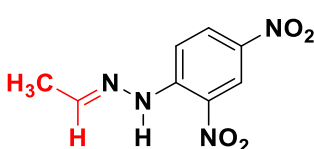
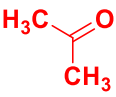
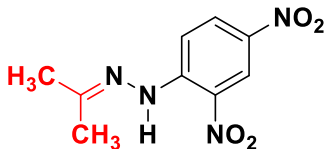
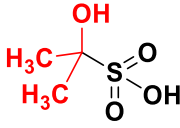
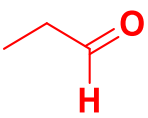
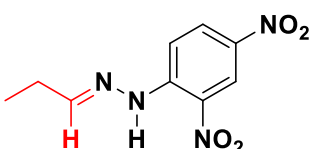
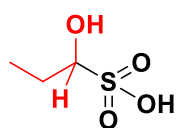
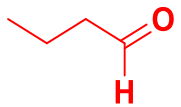
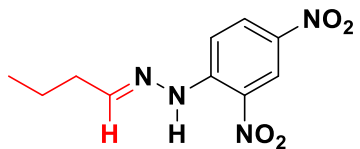
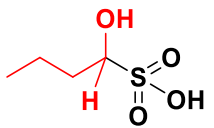
Assim, para a dissociação do aduto (CC ligado) é preciso ter condições de pH alcalino (10 ou 11), para que seja hidrolisado e posteriormente consiga formar as correspondentes hidrazonas Figura 21.

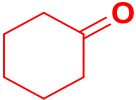
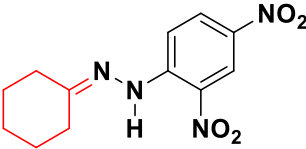
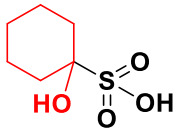
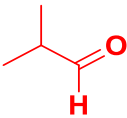
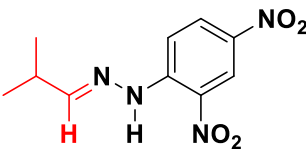
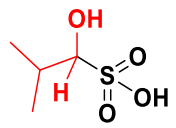
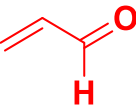
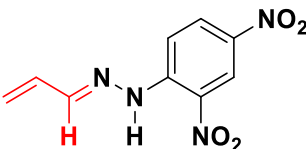
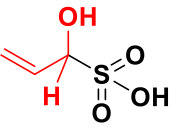
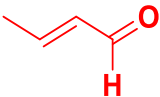
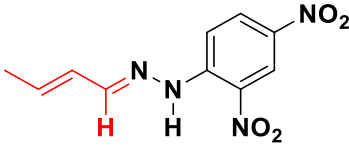
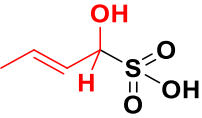
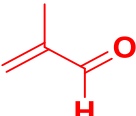
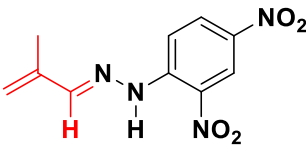
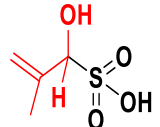
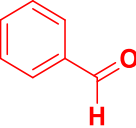
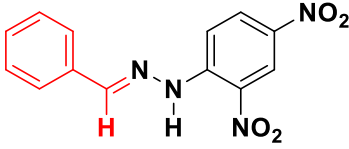
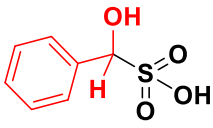
Figura 21. Hidrólise básica do aduto e formação das hidrazonas

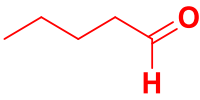
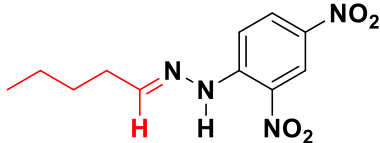
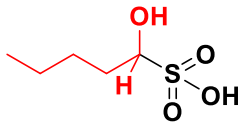
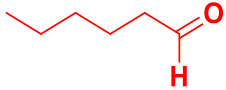
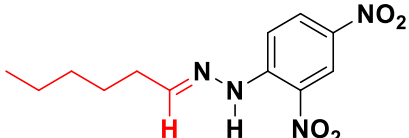
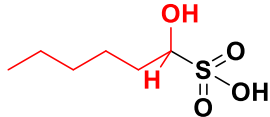
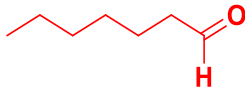
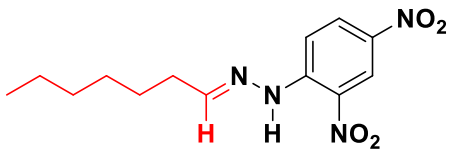
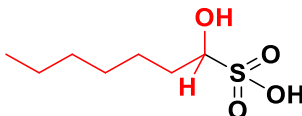
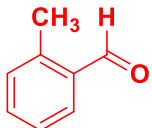
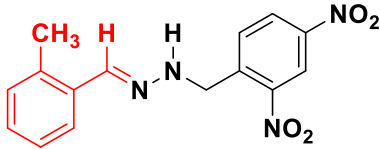
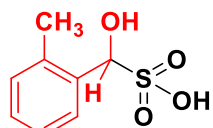
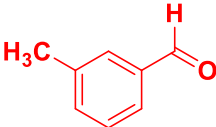
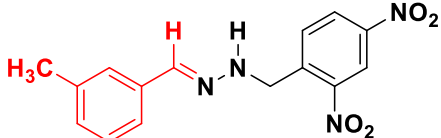
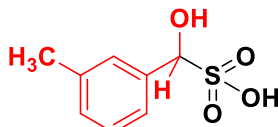


Na tabela 16 pode se observar as estruturas dos 16 CC estudados, com suas respectivas hidrazonas e os CC ligados (sob a forma de AHAS).

Tabela 15. Estrutura dos CC suas respectivas hidrazonas e CC ligados (sob a forma de AHAS)

Compostos carbonílicos	Hidrazonas	Compostos carbonílicos ligados
 Formaldeído	 <i>Hidrazona do formaldeído</i>	 Ácido-hidroximetanosulfônico
 Acetaldeído	 <i>Hidrazona do acetaldeído</i>	 Ácido-1-hidroxietano-1-sulfônico
 Acetona	 <i>Hidrazona da acetona</i>	 Ácido-2-hidroxipropano-2-sulfônico
 Propionaldeído	 <i>Hidrazona do propionaldeído</i>	 Ácido-1-hidroxipropano-1-sulfônico
 Butiraldeído	 <i>Hidrazona do butiraldeído</i>	 Ácido-1-hidroxibutano-1-sulfônico

 Ciclohexanona	 <i>Hidrazona da ciclohexanona</i>	 Ácido-1-hidroxiciclohexano-1-sulfónico
 Isobutiraldeído	 <i>Hidrazona do Isobutiraldeído</i>	 Ácido-1-hidroxi-2-metilpropano-1- sulfónico
 Acroleína	 <i>Hidrazona da acroleína</i>	 Ácido-1-hidroxiprop-2-eno-1- sulfónico
 Crotonaldeído	 <i>Hidrazona do crotonaldeído</i>	 (E)-Ácido-1-hidroxibut-2-eno-1- sulfónico
 Metacroleína	 <i>Hidrazona da metacroleína</i>	 Ácido-1-hidroxi-2-metilprop-2-eno-1- sulfónico
 Benzaldeído	 <i>Hidrazona do benzaldeído</i>	 Ácido-fenil(hidroxi)metanosulfónico

 Valeraldeído	 <i>Hidrazona do valeraldeído</i>	 Ácido-1-hidroxipentano-1-sulfônico
 Hexaldeído	 <i>Hidrazona do hexaldeído</i>	 Ácido-1-hidroxihexano-1-sulfônico
 Heptanal	 <i>Hidrazona do heptanal</i>	 Ácido-1-hidroxieptano-1-sulfônico
 o- tolualdeído	 <i>Hidrazona do o-tolualdeído</i>	 Ácido-hidroxi(o-tolil)metano-sulfônico
 m- tolualdeído	 <i>Hidrazona do m-tolualdeído</i>	 Ácido-hidroxi(m-tolil)metano-sulfônico

2.6.3 Extração de Compostos Carbonílicos em Material Particulado

A extração de CC do MP, geralmente envolve o uso de solventes, ou misturas de solventes e a utilização de sonicação. A escolha do procedimento de extração deve levar em conta a eficiência, já que é influenciada por vários fenômenos, dentre de eles o coeficiente de partição das espécies em estudo entre o solvente e a matriz da amostra; a interação entre o solvente e a matriz particulada, em geral porosa e

que resulta num processo heterogêneo de transporte de massa na superfície e nos poros do MP (BRILIS et al., 1990). Quando comprovadamente não ocorre a decomposição do analito, o uso de ultrassom apresenta vantagens tais como reprodutibilidade, utilização de uma ampla faixa de tamanho de amostra, baixo consumo de energia, reduz o uso de solventes e rapidez no processamento da amostra (LOPES et al., 1996).

Outro procedimento de extração é com a técnica de microextração em fase sólida em tubo (ET-MEFS), onde 10mL de extratos aquosos de amostra obtidos, são derivatizados com 500µL de 2,4DNPH durante 5min, e em seguida, na posição de carga da válvula de seis portas, entre 2 e 4mL de soluções são passadas manualmente através do capilar, a taxa de fluxo de 0,25L min⁻¹. Depois, 50µL de água é processada para limpeza e para substituição da mistura derivada no capilar. Finalmente, a dessorção de derivados é realizada em modo dinâmico (seguindo a fase móvel), girando a válvula para a posição de injeção (BLANCO et al., 2011).

Nos estudos envolvendo a determinação de CC associadas ao MP predomina o uso de sonicação variando o solvente utilizado e o número de etapas e tempo de sonicação (FRANCO et al., 2015) (BLANCO et al., 2013) (BLANCO et al., 2011) (BLANCO et al., 2010).

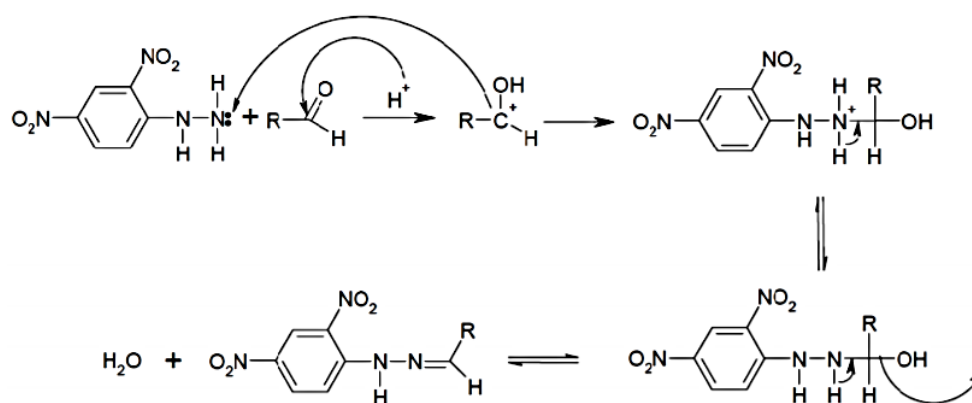
2.6.4 Determinação de Compostos Carbonílicos

A determinação de compostos carbonílicos em extratos de ar é muito exigente, devido a possíveis interferências no procedimento de derivatização em alguns tipos de substâncias. Para a quantificação destes tipos de compostos geralmente, se realiza uma reação do grupo carbonílico com uma amina substituída (hidrazina ou hidroxilamina) que é utilizada como reativo para formar uma base de Schiff conhecida como hidrazona ou oxima.

As hidrazonas são agentes adequados e são consideradas derivadas de grande

importância para a quantificação espectroscópica de aldeídos e cetonas. O reagente normalmente utilizado para a derivatização e posteriores análises por cromatografia líquida e gasosa é 2,4-DNPH, Figura 22 (PINTO et al., 2002).

Figura 22. Reação de compostos carbonílicos utilizando 2,4-DNPH como agente derivatizante



2.6.5 Reações de Derivatização para Compostos Carbonílicos

Reações de derivatização são utilizadas, quando é necessário, fazer um tratamento preliminar de amostras afim de torná-las adequadas ao método de análise. Compostos orgânicos polares, por exemplo, são convertidos em derivados menos polares e mais voláteis antes da análise por CG ou menos voláteis para análise por CL.

Entretanto, as técnicas de derivatização são específicas para as diversas classes de compostos e requerem cuidados na sua escolha, que deve observar a complexidade do procedimento de derivatização, a necessidade de padrões e a abrangência da biblioteca de espectros de massas.

Na literatura aberta, se encontra que ao longo dos anos, uma série de reagentes foram propostos ou utilizados para derivatizar CC para posterior análise e caracterização. Destes reagentes a, 2,4 dinitrofenilhidrazina (2,4DNPH) tem sido a escolha mais comum desde o final do século XIX, (~ 800 artigos, ~ 50% de

ocorrência) em comparação com hidrazinas halogenadas (<80 artigos, ~ 5% de ocorrência).

Os reagentes mais comumente selecionados são hidrazinas aromáticas substituídas ou hidroxilaminas. Uma pesquisa na Web of Science (janeiro de 2014) usando o termo de pesquisa geral "carbonilo" cobrindo o período de 1999 a 2014 mostrou que 2,4DNPH (275 *hits*) ainda é o mais comum, seguido por ATM (218 hits) e PFBHA (68 hits), como se mostra na Tabela 17 (SZULEJKO et al., 2015).

O método tradicional para a quantificação de CC, utilizando 2,4-DNPH para formar a correspondente hidrazona, está sujeito a erros analíticos porque podem formar os dois isômeros geométricos Z e E como resultado da dupla ligação C=N. Para melhorar o problema Kato empregou um método de aminação redutiva para transformar a ligação imina em uma ligação simples C-N (KATO et al., 2001).

A aminação redutiva da hidrazona se realizou por meio de adição de 2- picolin-borano em solução de acetonitrila através do cartucho impregnado com solução de 2,4- DNPH. As reações de aminação das hidrazonas dos aldeídos C₁-C₁₀ se completou em 40 minutos em presença de ácido fosfórico. Estas formas reduzidas são muito estáveis quando se armazena durante 2 semanas a temperatura ambiente. Se demonstrou que o método de aminação redutiva melhorou a precisão devido à ausência de isômeros (KATO et al., 2001).

Tabela 16. Agentes derivatizantes empregados na determinação de CC (SZULEJKO et al., 2015).

Sigla	Nome do agente derivatizante
ATM	[2-(aminooxi) etil] -N,N,N- trimetilamônio iodeto.
DMNTH	4-N,N-dimetilamonio-6-(4'-metoxi-1'-naftil)-1,3,5-triazina 2-hidrazina
2,4 DNPH	2,4-Dinitrofenilhidrazina
DNSH	Dansilhidrazina
GT	reagente Girard's $[(CH_3)_3N^+CH_2(C=O)NHNH_2]Cl^-$
MBTH	3- Metilbenzotiazolina-2-uma hidrazina ($C_8H_9N_3S$)
MDMNTH	N-metil-4-N',N'-dimetilamino-6-(4'-metoxi-1'-naftil)-1,3,5-triazina 2-hidrazina
MDNPH	1-metil-1-(2,4-dinitro)-fenilhidrazina
MNBDH	N-metil-4-hidrazino-2 nitrobenzofurazano
PFBHA	o-2,3,4,5,6 (Pentafluorobenzil)hidroxilamina cloridrato
PFPH	Pentafluorofenilhidrazina
TCPH	• 2,4,6-Triclorofenilhidrazina • Sulfato de amônio (altamente específico para formaldeído) • Acetato de amônio • Fenilhidrazinas: 2-CF₃-, 3-CF₃-, 4-CF₃-, 3,5- (CF₃)₂-, 2,4-(CF₃)₂-, 2,3,4,5,6-F₅- (PFPH) • 2- Ácido tiobarbitúrico

Giokas, desenvolveu um método cromatográfico alternativo para a quantificação deste tipo de compostos, o qual se fundamenta na quimiluminescência oxidativa da 2,4-DNPH com permanganato acidificado. Este método se aplicou com sucesso para a determinação do conteúdo total de CC em águas naturais e potáveis, mostrando percentuais de recuperação da ordem de 94,0 a 99,5% e uma reprodutibilidade com valores satisfatórios (RSD 1.58 - 2.99%, n = 8, C = 2g. L⁻¹). Resultando ser uma alternativa rápida e eficiente para a determinação e quantificação de CC de baixo peso molecular (GIOKAS et al., 2009).

De forma análoga, foi necessário desenvolver um método de quantificação empregando um processo de coleta do ar para adsorver estes compostos em um cartucho onde é realizada a reação de derivatização com 2,4-DNPH, e por último se efetua a dessorção mediante uma eluição com solvente, para efetuar a análise

por cromatografia líquida. A metodologia estabelece o uso de padrões de calibração dos CC, em acetonitrila com 1mL de uma solução ácida de 2,4-DNPH 12mmol L⁻¹ (HANG et al., 2004).

Jakober, realizou um estudo por (HPLC/MS) - (ionização química a pressão atmosférica) e previa derivatização com O- (2,3,4,5,6-pentafluorobenzil) hidroxilamina (PFBHA) para a determinação de aldeídos e cetonas em gases de emissão de um veículo diesel de carga pesada, avaliando 24 CC, em suas formas não derivadas. Nos resultados se observou que a adição de PFBHA na derivatização melhorou a detecção e sensibilidade de muitos dos CC investigados.

A análise das emissões geradas pelo veículo permitiu a quantificação de 10 compostos alifáticos (5 cetonas C₅-C₉, 4 cetonas insaturadas C₆, 1 dicarbonilo C₆) e 14 compostos aromáticos (1 aldeído C₉, 5 cetonas C₈ - C₁₃, 8 quinonas C₆ - C₁₄). Os fatores de emissão em caminhões com motores diesel cobrem uma faixa de 0.55 – 540 µg/km de CC medidos nas partículas em fase gasosa. Finalmente, se observou uma boa concordância dos fatores de emissão em fase gasosa com os resultados obtidos (JAKOBER et al., 2006).

2.6.6 Efeitos à Saúde

Os CC têm efeitos carcinogênicos potenciais e 10 destes já foram incluídos como possíveis substâncias cancerígenas, pela Agência Internacional de Investigação sobre o Câncer (IARC) (PANG et al., 2011), também, são possíveis mutagênicos, e podem causar doenças cutâneas e respiratórias; além de ser a causa essencial de maus odores provenientes de diversas fontes (KIM et al., 2008), isso é preocupante sob diferentes pontos de vista sendo o mais importante a saúde humana. Devido aos conhecidos potenciais impactos destes compostos é importante realizar pesquisas sobre eles (LIU et al., 2007).

Um exemplo é o formaldeído que causa efeitos adversos sobre a saúde humana,

como doenças cutâneas, as quais depois de um período de 7 a 10 dias de duração, causam dermatites de contato tanto irritante como alérgica. Além disso, vários estudos têm reportado que este composto causa asma, ou agrava doenças respiratórias preexistentes, ou ambos. Também a IARC classificou o formaldeído como composto carcinógeno (Grupo 1), em seres humanos. Assim, quando existe uma exposição a longo prazo pode causar câncer nasal, pulmonar, da nasofaringe e bucofaringe, com uma possível relação com câncer cerebral e leucemia. Quando se faz a ingestão deste composto a pessoa pode ter sangramento e acidoses causando toxicidade do trato gastrointestinal (IARC, 2023).

O acetaldeído é carcinógeno, e também pode causar alergia na pele, produzindo coceira e pontos vermelhos, e sua exposição repetida pode causar irritação crônica dos olhos e levar a danos permanentes. As altas concentrações podem causar edema pulmonar, sonolência, tontura e desmaio. É considerado teratogênico com danos reportados na nariz e laringe. O benzaldeído produz irritação dos olhos, pele e trato respiratório; podendo causar tontura. O contato prolongado ou repetido com este composto pode produzir sensibilização da pele (DUTTA et al., 2009).

A acroleína é classificada como provavelmente carcinogênica para humanos (Grupo 2A) (IARC, 2021), além disso, é muito irritante para os olhos, nariz e garganta, sendo extremamente tóxica para o sistema respiratório dos seres humanos, seu principal órgão alvo nas exposições agudas e crônicas. Além disso, provoca asma, principalmente em crianças, rinite, broncopneumonia, edema pulmonar, necrose epitelial na região brônquica, hemorragia, hiperplasia e metaplasia do epitélio das vias superiores. Até agora não tem sido classificada como substância carcinogênica para humanos pelas principais instituições internacionais (Wagner, 2011).

2.6.7 Estudos de Poluentes Presentes nas Emissões Veiculares

Com o recente interesse pelo uso de biocombustíveis, como o biodiesel e diesel renovável, para reduzir a dependência dos combustíveis fósseis e o impacto no

aquecimento global, foi feita uma pesquisa para determinar se estes tipos de biocombustíveis apresentam emissões de CC.

Para isto foram medidas as emissões de aldeídos, em dois caminhões de carga pesada, modelo 2000 e 2008, os quais cumprem as normas de emissões da Agência de Proteção Ambiental (EPA). Assim, estes veículos se submeteram a provas e as emissões foram coletadas para sua análise.

Para o modelo 2000, se colocaram à prova quatro combustíveis: diesel ultrabaixo em enxofre (do tipo ULSD CARB), biodiesel de soja, biodiesel de origem animal e diesel renovável. Para o modelo 2008 se colocaram à prova biodiesel de soja e diesel combustível ULSD CARB. Compararam as taxas de emissão de aldeídos dos combustíveis empregados, os ciclos de provas, e as tecnologias dos motores.

Este trabalho mostrou que o biodiesel de soja apresenta as taxas de emissão de acroleína (2-propenal) mais altas, enquanto que o diesel renovável mostrou níveis mais baixos. Além disso, o ciclo de condução de velocidade cruzeiro tem menos emissões que o ciclo de condução urbano. Por último, o veículo mais novo reduziu as emissões de CC em comparação com o veículo de modelo mais antigo, demonstrando que a tecnologia dos motores teve uma maior influência nas taxas de emissão que os combustíveis (CAHILL et al., 2012).

Um estudo de CC em amostras de MP₁₀, coletadas no subsolo de um terminal rodoviário localizado na cidade de Salvador-BA (Nordeste do Brasil), conseguiu determinar e quantificar formaldeído e acetaldeído livre e como ácido hidroxialquilsulfônico AHAS (ácido hidroximetanossulfônico e ácido hidroxietanossulfônico); além disso, para todas as amostras, acetona, acroleína, propionaldeído e valeraldeído foram quantificados apenas como AHAS (CC ligado) (MELO et al., 2020).

Os CC foram medidos em outro estudo em amostras de vapor de um local

impactado por veículos pesados (Rodoviária) movidos a diesel/mistura de combustível biodiesel (B5) em Salvador, Brasil. Dentre eles, formaldeído, acetaldeído e acetona foram os compostos quantificados mais abundantes (RODRIGUES et al., 2011).

2.7 MÉTODOS DE AMOSTRAGEM DE MATERIAL PARTICULADO

A amostragem do MP pode ser feita com um amostrador de baixo volume, conhecido como Low-Vol, (do inglês, Low Volume), ou com um amostrador de grande volume (AGV), denominado Hi-Vol (abreviatura do termo em inglês High Volume Sampler).

2.7.1 Amostradores de Baixo Volume – Low Vol

Os amostradores de baixo volume são utilizados na coleta de amostras, onde é preciso ter uma vazão de amostragem menor, sendo o ar succionado a vazões da ordem de $10 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$.

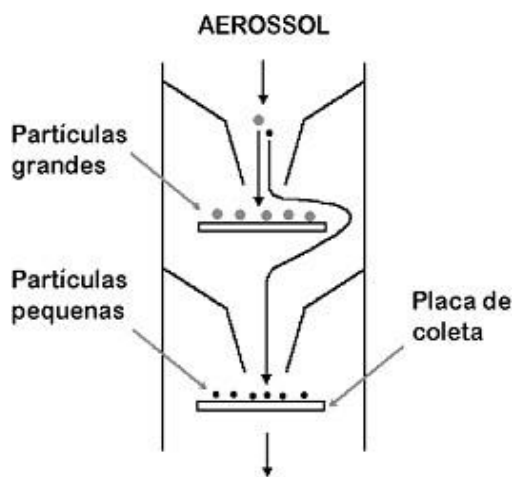
A amostragem convencional de massa de MP, é feita a temperatura ambiente, empregando um amostrador tipo ciclone que irá depender do tamanho de partícula a ser coletada (MP_1 , $\text{MP}_{2,5}$), e é acoplado a um sistema de suporte para filtro, os filtros mais empregados são de membrana de teflon ou quartzo. O ciclone também pode ser usado em coleta diretamente de motores diesel. Neste tipo de coleta uma mangueira aquecida transfere os poluentes do tubo de escape para o túnel de diluição. O ar de diluição é filtrado com temperatura e umidade controlada.

A taxa de diluição normalmente utilizada para uma amostragem a volume constante é de aproximadamente 30:1 ou 20:1 (ar de diluição: exaustão), para obter a sucção do ar de exaustão é necessário uma bomba de vácuo e um rotâmetro para controlar a vazão em 8 L min^{-1} , sendo a coleta feita em um tempo de 30 min (MARICQ et al., 2007).

- Impactadores de cascata

O impactador em cascata é especialmente útil quando o objetivo é a coleta de acordo com o tamanho da partícula, a desvantagem é que exige 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 (placas de coleta) onde são retidos com membranas de teflon, distribuídas nos diferentes estágios que variam de dois a quatro constituídos de dispositivos arranjados em série, o qual permite fracionar o MP em uma faixa de 1 a 10 nm, dependendo da quantidade de estágios, como pode ser observado na Figura 23.

Figura 23. Esquema do impactador em cascata (LOPES., 2007)

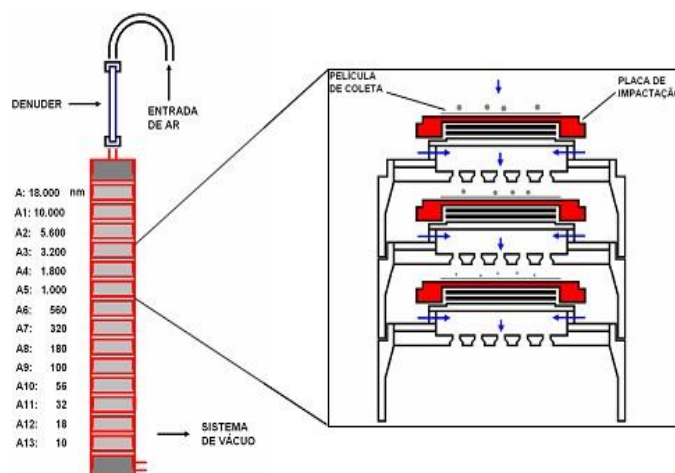


O amostrador em cascata do tipo NanoMoudi TM (Micro-orifice uniform deposit impactor), é muito importante para estudos de impacto toxicológico, pois o MP pode ser selecionado em diferentes faixas de tamanho aerodinâmico em função da parte do trato respiratório que é atingida (SOUSA et al., 2016). Neste amostrador o MP coletado é fracionado em 13 estágios, com placas de impactação fixas ou rotativas; empregando membranas de teflon, fibra de quartzo ou de sílica para a retenção de MP distribuído em 14 faixas de tamanho (nm).

Este tipo de amostrador pode operar a uma vazão de 10L min⁻¹ e consiste em vários compactadores conectados em série, para se obter diâmetros de partícula variados; assim, um jato de ar atinge a placa de impactação e partículas maiores que o diâmetro de corte do estágio são coletadas, e as menores são coletadas no próximo estágio, onde os orifícios são menores; este processo continua até que as menores partículas são removidas no after-filter. A diferença para outros impactadores em cascata é que a velocidade de fluxo é bem maior, podendo amostrar partículas de diâmetros de 1000nm a 56nm.

Este impactador é geralmente usado quando o objetivo da coleta é analisar a distribuição do tamanho das partículas, sendo empregado por exemplo, em amostragem direta de emissões veiculares em sistemas do tipo dinamômetro ou para amostragem no ambiente (LOPES., 2007). A Figura 24 exemplifica o MP fracionado por tamanho de partícula e diâmetros de corte (CARVALHO., 2008).

Figura 24. Desenho esquemático do amostrador tipo NanoMoudi



2.7.2 Amostradores Acoplados a Dinamômetros Automotivos

Várias pesquisas realizadas têm como objetivo estabelecer um perfil das emissões veiculares, correlacionando ao tipo de combustível utilizado, às características do motor e o seu regime de trabalho e às tecnologias no processo de combustão.

As normas brasileiras estabelecem condições específicas de análise e determinação dos gases e do material particulado emitidos por motores do ciclo diesel (ABNT NBR 14489:2000) e a metodologia para determinação de hidrocarbonetos, NO_x, CO₂ e material particulado no gás de escape de veículos automotores leves (ABNT NBR 6601:2021) (ABNT., 2021).

Com o objetivo de fazer uma coleta que mais se aproxima das condições reais de um veículo em movimento, estudos de coleta de MP tem usado um motor diesel acoplado a um banco dinamométrico. E esses estudos são de imensa importância para a caracterização dos poluentes de origem veicular. Além disso, os dinamômetros proporcionam condições para avaliar o perfil de emissão dos poluentes oriundos da combustão incompleta de motores, e a avaliação do desempenho de motores através da medição de torque, potência, consumo e o desgaste de seus componentes para testes de durabilidade e desenvolvimento de novas tecnologias (GUARIEIRO et al., 2011).

Para experimentos científicos que buscam caracterizar as emissões veiculares, os testes em dinamômetros de bancada são realizados em regime estacionário (motor fora do veículo), e a variação do regime de trabalho é feita mediante a definição de pontos de baixa, média e alta solicitação do motor.

Uma vantagem do teste é um bom controle das variáveis e, conseqüentemente, uma boa repetibilidade. Com os dinamômetros de bancada também podem ser feitas comparações entre as emissões de diferentes combustíveis variando ou fixando alguns parâmetros da amostragem como rotação e potência do motor (GUARIEIRO et al., 2011).

Nos estudos de compostos como HPA, quinonas, e outros, é necessário que o sistema de coleta de amostra possua um túnel de diluição, devido à alta temperatura do escape do motor que pode variar de 150 a 300 °C, uma das funções deste diluidor é prevenir a condensação da água no sistema de coleta a medida que a mesma esfria.

No Brasil, de acordo com a norma (ABNT NBR 6601:2021), o túnel de diluição deve trabalhar em regime de diluição total com fluxo turbulento para promover a mistura eficiente do ar de diluição/gás de exaustão. Porém, se o objetivo da pesquisa é direcionado ao estudo do processo de formação, número e distribuição de tamanho das partículas, deve-se promover uma diluição em fluxo laminar para que aconteça o processo de condensação e aglutinação do MP. Em ambos casos, os gases de exaustão são coletados utilizando um sistema de amostragem a volume constante (CVS, do inglês constant volume sampling) (ABNT., 2021).

A CVS coleta produtos de combustão incompleta (PCI), em fase gasosa e particulada, contidos na exaustão de motores veiculares, montados sobre dinamômetro de bancada, o que possibilita uma amostragem com menos perda de compostos da exaustão por impactação, especialmente, a perda da fase particulada. O sistema CVS também pode proporcionar a medição do volume dos PCI e do volume de ar de diluição antes destes entrarem no túnel de diluição (TORRES et al., 2009).

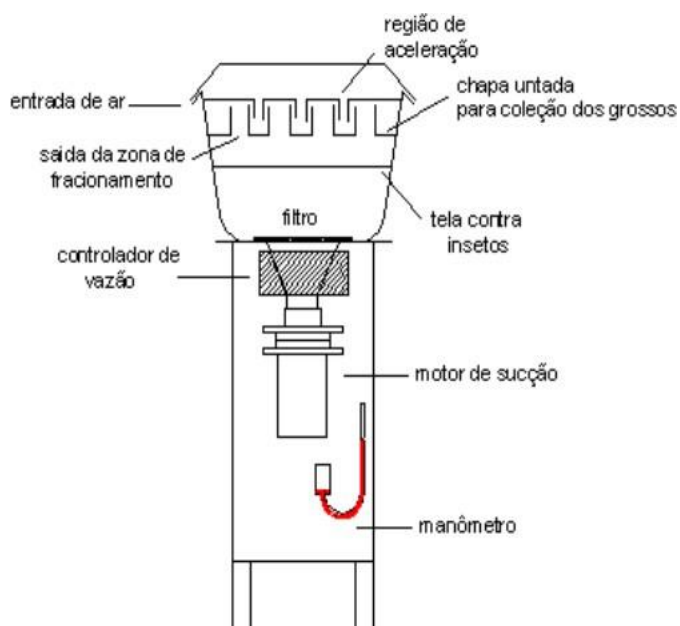
2.7.3 Amostradores de Grande Volume - Hi Vol

Nos amostradores de grande volume o sistema é calibrado e operado de acordo com a NBR 954/97 e funciona por meio de sucção a uma taxa de fluxo de 1,154 m³min⁻¹ no MP₁₀ a 1,187 m³min⁻¹ no MP_{2,5}; para fazer a coleta podem ser usados diferentes tipos de filtros como: filtros de quartzo, fibra de vidro, ou fibra de vidro recoberta com teflon. A quantidade de ar a ser amostrada depende da concentração da espécie a ser quantificada, sendo que geralmente utiliza-se um período de 24 horas para amostras ambientais.

Estes amostradores coletam partículas entre 10 µm e 2,5 µm funcionando com o chamado “ponto de corte”, que é obtido em função da geometria da cabeça de separação do amostrador e da vazão imprimida pelo aparelho. A separação é

importante para conhecer a distribuição do MP por seu tamanho aerodinâmico, saber as fontes de emissões, as propriedades e a composição por tamanho de partícula. Na Figura 25 tem-se a representação de um sistema de amostrador de grande volume do tipo Hi-Vol (LOPES., 2007).

Figura 25. Esquema do amostrador de grande volume (AGV) Hi-Vol (LOPES., 2007)



2.8 DETERMINAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS, ASSOCIADOS AO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO.

A cromatografia é uma técnica analítica ideal e mais eficiente para análise de vários compostos em matrizes complexas devido a versatilidade, especificidade, eficiência, seletividade, sensibilidade, e melhor resolução. Porém, para a identificação e quantificação dos compostos, primeiro tem que se desenvolver cuidadosamente um rigoroso método analítico (RIBANI et al., 2004).

2.8.1 Cromatografia em Fase Gasosa

A cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas com colunas capilares de alta resolução é muito versátil e confiável, sendo comumente usada em muitos laboratórios industriais, ambientais e forenses, entre outros; para identificar e quantificar diferentes tipos de compostos.

Algumas das suas vantagens são a sensibilidade, devida a geração de picos com alta razão sinal: ruído, proporcionando assim a detecção de quantidades muito pequenas dos analitos, bem como também alta resolução e uma ampla variedade de amostras que pode ser analisada; como, desvantagem os compostos devem ter pontos de ebulição abaixo da temperatura máxima de operação das colunas (em geral 300°C) e serem termicamente estáveis (SANTOS et al., 2016).

2.8.2 Cromatografia Líquida

A cromatografia líquida (CL) tem uma grande variedade de fases estacionárias cujas seletividades permitem uma boa resolução de misturas altamente complexas. O cromatógrafo líquido ultrarrápido (CLUR), usa vários tipos e composições de fase móvel e também pode ser acoplado a diferentes sistemas de detecção como, arranjo de diodos (DAD), fluorescência (FL) e espectrometria de massas (EM). (SOUSA et al., 2016).

Esta técnica oferece alta sensibilidade, menor tempo de execução, e também uma determinação abrangente dos compostos analisados. A cromatografia líquida é usada em lugar da cromatografia gasosa, em substâncias iônicas e em compostos com baixa volatilidade e o sensíveis à temperatura, o que contribui para ampla difusão da CL. A cromatografia líquida é a mais utilizada para realizar análise de CC, e geralmente é feita em fase reversa, usando uma fase estacionária apolar quimicamente ligada, por exemplo, C18 (KLEBER et al., 1990) (DE ANDRADE et al., 1996).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

3.1.1 Equipamentos

Na execução do trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos:

- ❖ Sistema de cromatografia líquida ultrarrápida shimadzu (série 21398), acoplado a um detector de DAD, modelo SPD-M20A, equipado com um injetor automático modelo SIL – 20A e duas bombas de alta pressão modelo LC-20AD.
- ❖ Amostradores de grande volume tipo Hi – Vol modelo AGV (Energética, RJ), equipado com separador de partículas Thermo Andersen 10 μ m e 2,5 μ m InletTM (Thermo Electron Corp.) para coleta de MP com Da < 10 μ m e outro para coleta de MP com Da < 2,5 μ m, horômetro, programador de tempo (timer), regulador de vazão (tipo Venturi) e medidor de pressão.
- ❖ Balança analítica marca Sartorius TE-214S com precisão de 0,01g.
- ❖ Purificador de água modelo NanoPure DiamondTM (Barnstead).
- ❖ Banho de ultrassom Elmasonic P 30H
- ❖ Bomba de vácuo Marconi MA 057/1.
- ❖ Vortex IKA MS3.
- ❖ Estufa de secagem e esterilização 315 SE.
- ❖ Placa de aquecimento modelo IKA C-MAG HS7.

3.1.2 Reagentes e Solventes

Os solventes utilizados na extração, derivatização e no preparo de soluções padrões dos CC foram todos de alta pureza:

- ❖ Acetonitrila (J.T.Baker)
- ❖ Diclorometano, grau HPLC (J.T. Baker)

- ❖ 2,4 Dinitrofenilhidrazina (Sigma-Aldrich)
- ❖ Ácido fosfórico (Merck)
- ❖ Hidróxido de sódio (Synth)
- ❖ Água ultrapura

3.1.3 Padrões

Foram empregados padrões de dezesseis (16) CC sólidos já derivatizados de: Formaldeído, Acetaldeído, Acroleína, Acetona, Propionaldeído, Crotonaldeído, Metacroleína, Butiraldeído, Valeraldeído, Ciclohexanona, Hexaldeído, Benzaldeído e Heptanal. E padrões líquidos já derivatizados de: Isobutiraldeído, o-Tolualdeído e m-Tolualdeído, (Sigma-Aldrich), todos com uma pureza superior ao 99%.

3.1.4 Soluções Padrão e de Trabalho

As soluções estoques dos 16 CC foram preparadas pela diluição do padrão sólido (Sigma - Aldrich) em acetonitrila (ACN) com elevação do volume para 10mL em um balão volumétrico.

As soluções de trabalho, foram feitas em concentrações que variaram de 5 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, foram preparadas pela diluição das soluções estoques, usando acetonitrila como solvente. As soluções assim preparadas foram vedadas com fita teflon e conservadas ao abrigo da luz em freezer.

3.1.5 Filtros

- ❖ Filtros de fibra de quartzo de alta pureza (UP), 22,8 X 17,7 cm, (Pallflex Products Corp, EUA.), para coleta de material particulado MP_{2,5} e MP₁₀.
- ❖ Filtro de acetato de celulose 0,2 μm (Sartorius Biolab Products), para a água ultrapura empregada no UFLC.
- ❖ Filtro 41: diâmetro 70mm (Whatman), usado na recristalização da 2,4- DNPH.

- ❖ Filtro 3: diâmetro 55mm (Whatman), usado na recristalização da 2,4- DNPH.
- ❖ Unidade filtrante em polietileno com membrana de PTFE 0,2 µm 15 mm (Sartorius Biolab Products).

3.1.6 Coluna Cromatográfica

No cromatógrafo líquido foi empregada uma coluna C18, (50mm x 2,10mm (d.i) x 2,6 µm (d.p), PHENOMENEX – Kinetex 00B – 4462 –NA.

3.1.7 - Vidrarias

- ❖ Balão volumétrico de 5 e 10mL.
- ❖ Pipeta volumétrica de 1 e 10mL.
- ❖ Béquer de 10, 50 e 250mL.
- ❖ Provetas de 10, 50 e 100mL.
- ❖ Erlenmeyer de 25 e 250mL.
- ❖ Funil de colo curto.
- ❖ Kitassato de 500mL.
- ❖ Vidro de relógio
- ❖ Funil de separação de 250mL.

3.1.8 Outros Materiais

- ❖ Frascos âmbar de 10, 50 e 500mL.
- ❖ Frascos transparente de 10mL.
- ❖ Pipeta Pasteur.
- ❖ Vial de 2mL.
- ❖ Extran neutro, MA 02, Merck.
- ❖ Micropipeta 20 – 200µL (eppendorf).
- ❖ Micropipeta 100 - 1000µL (Tedia Brazil).
- ❖ Espátula

- ❖ Pinças
- ❖ Papel de pH (Merck)
- ❖ Suporte universal
- ❖ Bagueta
- ❖ Tesoura
- ❖ Cortador de filtro (diâmetro 1,4cm)
- ❖ Seringa de plástico de 3 e 5mL (Advantive)
- ❖ Dessecador (Agatec)

3.2 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

3.2.1 Condições Cromatográficas para Análise de CC e CC Sob a Forma de AHAS

As análises cromatográficas dos CC e CC sob a forma de AHAS após a derivatização com 2,4-DNPH, usando um sistema e UFLC/DAD e uma coluna C18.

❖ Condições da análise

Fase móvel: Acetonitrila, água

Vazão: 0, 25mL.min⁻¹

Temperatura: 40°C

Tipo de injeção: Automática

Tempo total de análise: 16.5 min

Volume injetado: 5µL

Método Gradiente binário: 0,01 a 6,50min (30%B); 6,50 a 12 min. (55% B); 12 a 16.50 min. (30% B). A fase móvel foi composta por água ultrapura (Solvente A) e acetonitrila (Solvente B).

❖ Detector de Arranjo de diodos DAD

Lâmpada: D2&W

Comprimento de onda: 190-800

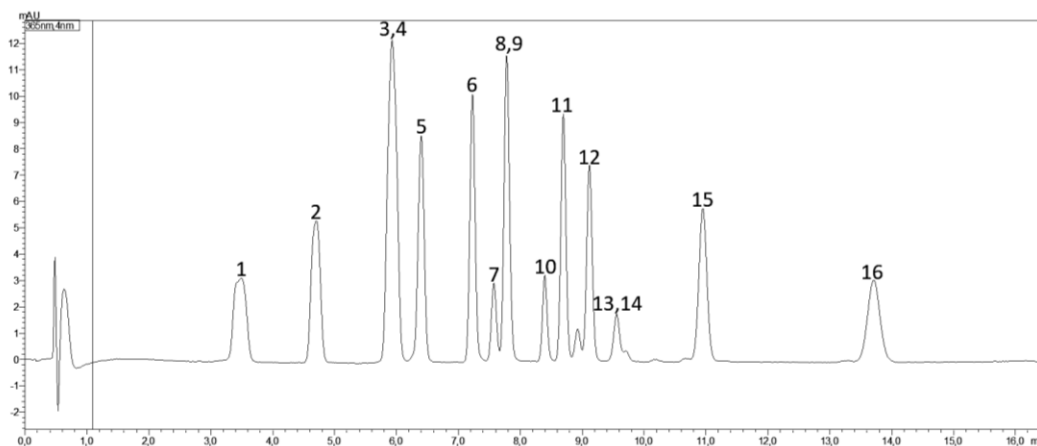
Temperatura da célula: 40°C

3.3 ANÁLISES QUÍMICAS

O cromatógrafo líquido ultrarrápido acoplado ao detector de Arranjo de diodos (DAD), foi empregado já que oferece alta sensibilidade. Os compostos foram monitorados individualmente. Todos os compostos identificados estão nos anexos, na ordem de eluição, com os respectivos tempos de retenção (Tr), conforme obtido Tabela 18.

Na Figura 26 pode-se observar um cromatograma da mistura padrão dos 16 CC, sob condições analisados por UFLC/DAD, todos os compostos estudados foram separados em 16,5 min tempo de execução total.

Figura 26. Cromatograma de mistura padrão de 16 CC obtidos por UFLC-DAD



(1) Formaldeído, (2) Acetaldeído, (3,4) Acetona, Acroleína (5) Propionaldeído, (6) Crotonaldeído, (7) Metacroleína, (8,9) Isobutiraldeído + Butiraldeído, (10) Benzaldeído, (11), Ciclohexanona (12) Valeraldeído, (13 - 14) O-Tolualdeído + M-Tolualdeído, (15) Hexaldeído, (16) Heptanal.

Tabela 17. Tempos de retenção no detector DAD dos compostos carbonílicos

Composto Carbonílico	Tr
Formaldeído	3,4
Acetaldeído	4,7
Acetona + Acroleína	5,9
Propionaldeído	6,4
Crotonaldeído	7,2
metacroleína	7,5
Isobutiraldeído + butiraldeído	7,8
Benzaldeído	8,4
Ciclohexanona	8,7
Valeraldeído	9,1
o-tolualdeído + m-tolualdeído	9,6
Hexaldeído	10,9
Heptanal	13,7

3.4 MÉTODO CROMATOGRÁFICO

Uma vez que os métodos foram ajustados a partir de métodos pré-existent na literatura, então foram confirmados alguns parâmetros para verificar a validade do método. Entre os principais parâmetros utilizados com este objetivo estão: precisão, curva de calibração, limite de detecção e limite de quantificação.

3.4.1 Precisão Instrumental

O estudo da repetitividade intradia foi realizado pela injeção de 5µL da solução padrão dos 16 CC no UFLC/DAD, com 3 diferentes concentrações contidas na faixa de calibração. Calculou-se então a média e desvio padrão para a área dos sinais de cada composto no detector. A precisão foi avaliada pelo desvio padrão relativo (RSD).

3.4.2 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Os Limites de detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ) são critérios

fundamentais para avaliar a sensibilidade de qualquer sistema de análise. De acordo com as definições por (THOMPSON et al., 2002) o LD de qualquer espécie pode ser definida como a concentração mínima que dá um sinal instrumental significativamente diferente do "branco" ou o sinal de "fundo". Por sua vez, LQ pode ser entendido como o menor valor que um analito pode ser determinada quantitativamente, dentro de um certo limite de confiança (geralmente 95%, pelo menos).

Abaixo do valor determinado para LQ, as medições podem não representar confiança suficiente para quantificação. Neste trabalho, LD e LQ foram obtidos, considerando os parâmetros da curva de calibração.

Os LD e LQ foram determinados pelo método baseado em parâmetros da curva de calibração de acordo com as seguintes equações:

$$LD = 3,0 \times (S / a) \quad (Eq\ 2)$$

$$LQ = 10 \times (S / a) \quad (Eq\ 3)$$

Onde:

S = desvio padrão do coeficiente linear da curva analítica

a = Inclinação ou coeficiente angular da curva analítica.

Para determinar os valores dos limites foi construída uma curva de calibração, com três injeções de cada concentração. As análises foram feitas por UFLC/DAD nas condições previamente descritas.

3.4.3 Curva Analítica

Na construção das curvas analíticas foi utilizado o método do padrão externo. As curvas foram construídas mediante injeção de 5µL de padrão externo, em diferentes níveis de concentração com o objetivo de estudar a linearidade das respostas,

determinarem os limites de detecção e quantificação, e também, quantificar os analitos presentes nas amostras do trabalho.

As soluções padrão contendo as 16 CC derivatizados, foram preparadas a partir de padrões sólidos e líquidos, adquiridos comercialmente, da marca Sigma - Aldrich. As curvas de calibração, nas faixas de concentração 5 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, foram construídas utilizando Microsoft Excel com os dados quantitativos das análises (Área de pico) (Anexo 1 e 2).

3.5 AMOSTRAGEM DE MATERIAL PARTICULADO (MP_{2,5} E MP₁₀)

O material particulado (MP), é geralmente coletado do ar em um amostrador de grande volume (AGV) o qual foi descrito anteriormente. Seu funcionamento é por meio de um mecanismo de sucção, o qual puxa certa quantidade de ar ambiente, a uma vazão constante programada, que atravessa um filtro colocado em seu interior, permitindo a retenção dos aerossóis ou partículas atmosféricas.

Neste trabalho o meio de coleta do MP foi filtros de fibra de quartzo, previamente pesados em uma balança analítica com precisão de 0,1mg, depois da coleta foram mantidos, por 24 horas, em dessecador contendo gel de sílica granulada. Após este procedimento, os filtros foram pesados e o ganho líquido em massa de MP foi determinado.

As condições estabelecidas para as coletas foram conseguidas após sucessivos testes preliminares nestes ambientes Tabela 19, 20 e 21.

Tabela 18. Condições estabelecidas no sítio de amostragem LAPA 2005 MP₁₀

SÍTIO DE AMOSTRAGEM	Estação da LAPA
PERÍODO DE AMOSTRAGEM	23- 28 /7 / 2005
AMOSTRADORES	AGV MP ₁₀
MEIO DE COLETA	Filtro de fibra de quartzo

VAZÃO MP₁₀	1,148m³min⁻¹
------------------------------	---

Tabela 19. Condições estabelecidas no sítio de amostragem LAPA 2010 MP_{2,5}

SITIO DE AMOSTRAGEM	Estação da LAPA
PERÍODO DE AMOSTRAGEM	28 - 4 /06 - 5 / 2010
AMOSTRADORES	AGV MP_{2,5}
MEIO DE COLETA	Filtro de fibra de quartzo
VAZÃO MP_{2,5}	1,134m³min⁻¹

Tabela 20. Condições estabelecidas no sítio de amostragem LAPA 2010 MP₁₀

SITIO DE AMOSTRAGEM	Estação da LAPA
PERÍODO DE AMOSTRAGEM	11- 17 / 5 / 2010
AMOSTRADORES	AGV MP₁₀
MEIO DE COLETA	Filtro de fibra de quartzo
VAZÃO MP₁₀	1,134m³min⁻¹

3.5.1 Local de Amostragem

A coleta foi no subsolo em ambiente semiaberto da estação da LAPA; o qual está localizado no bairro Nazaré 12°58'58"S 38°30'41"W, sendo o maior e principal terminal de ônibus da cidade de Salvador –BA, cobrindo os turnos da manhã, tarde e noite, em função dos níveis muito elevados de concentração de MP_{2,5} e MP₁₀. A área do subsolo da estação nos anos da coleta era pouco ventilada, o que comprometia a circulação de ar e tinha pouca luz.

O local é impactado principalmente pelas emissões dos ônibus movidos a diesel e biodiesel que entram e saem da estação, além daqueles que estão estacionados e, geralmente, permanecem com os motores em funcionamento (GIOKAS et al., 2009).

A primeira amostragem de MP₁₀ foi realizada desde o dia 23 até o dia 28 de julho

do ano 2005 com 3 períodos de amostragem, manhã 7 horas, tarde 7 horas e noite 10 horas para um total de 24 horas.

A segunda amostragem de $MP_{2,5}$ foi realizada desde o dia 28 de abril até o dia 06 de maio do ano de 2010 com 3 períodos de amostragem, manhã 6 horas, tarde 6 horas e noite 12 horas para um total de 24 horas.

A terceira amostragem de MP_{10} foi realizada desde o dia 1 até o dia 17 de maio do ano de 2010 com 3 períodos de amostragem, manhã 6 horas, tarde 6 horas e noite 12 horas para um total de 24 horas.

3.5.2 Processo de Coleta de Amostras

As amostras de $MP_{2,5}$ e MP_{10} foram coletadas em filtros de fibra de quartzo utilizando dois amostradores de grande volume do tipo *Hi-Vol*, descritos anteriormente. Depois os filtros foram embalados num envelope feito de papel manteiga, em seguida colocados em sacos plásticos tipo zip lock, transportados para o laboratório em freezer (-4°C) até à análise. As massas de MP amostrado foram determinadas por pesagem dos filtros antes e após da amostragem utilizando uma balança analítica (Sartorius Analytic, Goettingen, Alemanha).

O volume de ar amostrado foi determinado a partir da vazão medida e do tempo de amostragem. A concentração das partículas no ar ambiente foi determinada dividindo-se a massa coletada pelo volume de ar amostrado, sendo expressa em nanograma por metro cúbico (ng.m^3), de acordo com a equação:

$$MP = M_1 / V_p$$

Onde:

MP= concentração de partículas em suspensão (ng.m^3)

M_1 = massa de material particulado no filtro após a amostragem (ng)

V_p = volume total de ar amostrado (m^3)

Por sua vez V_p é dado pela

expressão: $V_p = Q_p$

Onde;

Q_p = vazão média do amostrador $m^3 \text{ min}^{-1}$

t = tempo decorrido de amostragem (min).

As concentrações dos CC e CC sob a forma de AHAS em $\mu\text{g.L}^{-1}$, foram multiplicadas pelo volume da mistura de solvente (2mL e 3,17mL) usada na extração para os CC e CC sob a forma de AHAS respectivamente, foi dividido por 1000 (transformando em μg); assim, este resultado em massa foi multiplicado pela área do filtro total $403,56 \text{ cm}^2$ e dividido pela área do filtro usado $1,5393\text{cm}^2$ fornecendo a massa dos CC em μg no filtro todo. (A área do filtro total e do filtro usado foram multiplicadas por 3, porque a coleta foi feita por turno).

$$M_{p1} = (2 \times C_s) / 1000$$

$$M_{p2} = (3,17 \times C_s) / 1000$$

$$M_{f1} = (A_{f(t)} \times M_{p1}) / A_{f(p)}$$

$$M_{f2} = (A_{f(t)} \times M_{p2}) / A_{f(p)}$$

Onde:

M_f = massa do composto no filtro utilizado na coleta (μg)

C_s = concentração do composto na solução em $\mu\text{g L}^{-1}$

2 = volume de solvente usado na extração dos CC (mL)

3,17 = volume de solvente usado na extração de CC sob a forma de AHAS (mL)

$A_{f(t)}$ = área total do filtro em cm^2

$A_{f(p)}$ = área parcial do filtro em cm^2 usada na extração.

A concentração atmosférica dos CC e os CC sob a forma de AHAS no MP foi

determinada com a massa dos compostos contida no filtro todo (filtro de fibra de quartzo utilizado na coleta dividido no volume de ar amostrado), tudo isto dividido por 1000; sendo expressa em nanogramas por metro cúbico (ng.m^{-3}), de acordo com a equação:

$$C_a = (M_f/V_p) / 1000$$

Onde:

C_a = concentração dos compostos no MP amostrado (ng.m^{-3})

M_f = massa dos compostos no filtro utilizado na coleta (μg)

V_p = volume de ar amostrado em unidade padrão de volume (m^3).

3.6 PROCEDIMENTOS DE EXTRAÇÃO

Para cada um dos procedimentos de extração, foram empregadas três amostras de MP coletado com uma seção circular de 1,4cm de diâmetro, retirada de cada filtro (22,8 x 17,7 cm). O ajuste de pH, tempo de agitação e extração, foram com base em (MELO et al., 2020). Para realizar a derivatização foi feita uma previa recristalização da 2,4-DNPH.

3.6.1 Purificação da 2,4 DNPH por Recristalização

Em um erlenmeyer de 250mL foi feita uma solução de ACN e água Milli-Q 25:75% v/v. Em seguida, a solução foi aquecida até fervura, quando então foi adicionada a 2,4-DNPH, lentamente e sob agitação, até atingir saturação (~1,5 g). A solução foi filtrada, ainda quente, em um sistema de filtração à vácuo usando filtro Whatman # 3. Antes da filtração foram acrescentados 50 mL da mistura (CH_3CN : H_2O , 25:75% v/v) num kitassato de 500 mL, o sistema de filtração foi montado com o funil coberto por um vidro de relógio e levado a aquecimento até que o funil e o filtro ficassem quentes.

Após a filtração o filtrado foi transferido para bquer de 250 mL e fervido para reduzir

o volume a 100 ml. Em seguida, o béquer foi coberto com parafilm e colocado em dessecador a vácuo contendo sílica gel, para esfriar e cristalizar a 2,4-DNPH. Os cristais de 2,4-DNPH foram filtrados usando filtro Whatman # 41. O reagente recristalizado foi guardado em pesa-filtro envolto em papel alumínio, em dessecador à vácuo.

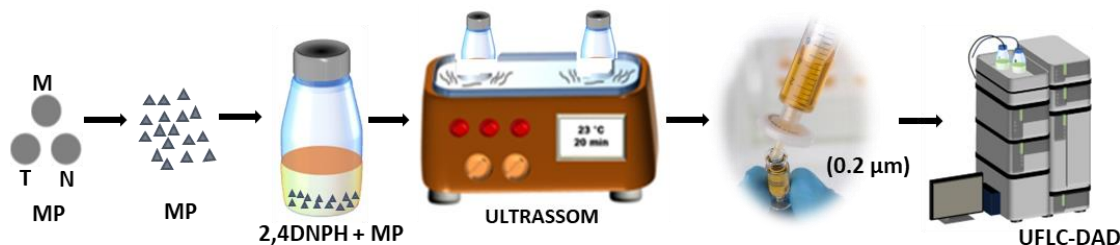
Com a 2,4-DNPH recristalizada foi feita a solução a 0,5%, empregada para derivatizar os CC; assim, se pesou 1g do reagente dissolveu-se em 120 ml de ACN e 78 ml de água Milli-Q com 2 ml de ácido fosfórico e se realizou uma extração líquido- líquido utilizando 20ml de diclorometano de cada vez para obter a separação das fases orgânica e aquosa, descartando a fase superior.

3.6.2 Extração e Reação com 2,4 DNPH para CC Presentes em Amostras MP_{2,5} e MP₁₀

Neste trabalho a metodologia utilizada para a extração de CC, Figura 27, foi feita com uma seção de 1,4cm de diâmetro dos 3 filtros coletados em cada turno (manhã (M) , tarde (T) e noite (N)), de um mesmo dia, considerando 24 horas de coleta.

Os filtros foram então cortados e colocados em um frasco âmbar de 10mL ao qual foi adicionado 2mL de 2,4 DNPH purificada por recristalização. Este sistema foi submetido a sonicação por 20 min, e o extrato resultante foi filtrado através de uma unidade filtrante de PTFE millex (15 mm de diâmetro x 0,2µm de poro, Milipore) e finalmente foi feito a análise por UFLC/DAD.

Figura 27. Procedimento de extração de CC em MP_{2,5} e MP₁₀

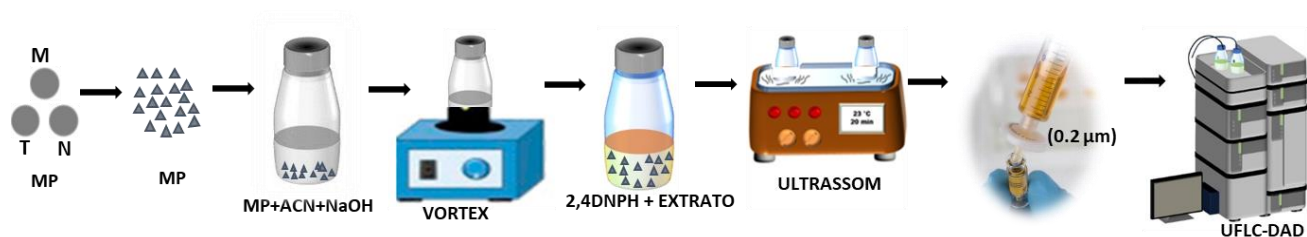


3.6.3 Extração de CC Sob a Forma AHAS em Amostras MP_{2,5} e MP₁₀ Seguida de Reação com 2,4 DNPH

A metodologia empregada para a extração de CC sob a forma de AHAS Figura 28 foi feita com uma seção de 1,4cm de diâmetro dos 3 filtros de cada turno (manhã (M), tarde (T) e noite (N)), considerando 24 horas de coleta, foram cortados e colocados em um frasco âmbar de 10mL ao qual foi adicionado 1mL de ACN para “molhar” o filtro e 170µL de NaOH, para ajustar o pH em 11 a fim de promover a liberação dos CC do aduto formado, depois foi levado a agitação no Vortex por 30 min, em seguida o extrato foi colocado diretamente em um frasco contendo 2mL de 2,4-DNPH.

Este sistema foi submetido a ultrassom por 20min e finalmente foi feita a filtração através de uma unidade filtrante de PTFE millex (15 mm de diâmetro x 0,2µm de poro, Milipore), diretamente no vial e injetado no UFLC/DAD.

Figura 28. Procedimento de extração de CC sob a forma de AHAS em MP2,5 e MP10



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PARÂMETROS DO MÉTODO

Nas Tabelas 22 e 23, são apresentados os parâmetros do método analítico, tais como: linearidade, faixa linear, LD e LQ, os quais foram obtidos a partir dos parâmetros das curvas analíticas. Isto foi feito através de injeções em triplicata de 5,0 µL das soluções-padrão contendo dezesseis CC, em diferentes níveis de concentração.

Tabela 21. Parâmetros do método da curva 1

Analito	Linearidade (R²)	Faixa linear (µg L⁻¹)	LD (µg L⁻¹)	LQ (µg L⁻¹)	RSD (%)
Formaldeído	0,999	20-150	4,45	14,8	4,29
Acetaldeído	0,999	10-100	3,07	10,2	2,00
Acroleína + Acetona	0,999	5-100	1,75	5,85	1,58
Propionaldeído	0,999	5-100	2,28	7,61	3,80
Crotonaldeído	0,997	5-100	4,03	13,4	1,82
Metacroleína	0,998	20-150	6,00	20,0	3,94
Butiraldeído + isobutiraldeído	0,999	5-100	1,41	4,69	1,68
Benzaldeído	0,999	10-100	3,18	10,6	6,15
Ciclohexanona	0,999	5-100	1,87	6,25	2,13
Valeraldeído	0,999	5-100	2,03	6,76	4,73
o- Tolualdeído + m-Tolualdeído	0,999	20-150	3,71	12,4	2,66
Hexaldeído	0,999	10-100	2,30	7,66	4,22
Heptanal	0,996	20-150	7,80	26,0	5,45

Tabela 22. Parâmetros do método da curva 2

Analito	Linearidade (R²)	Faixa linear (µg L⁻¹)	LD (µg L⁻¹)	LQ (µg L⁻¹)
Formaldeído	0,999	150-1000	11,5	38,2
Acetaldeído	0,999	150-1000	12,3	41,0
Acroleína + Acetona	0,999	150-1000	9,27	30,9
Propionaldeído	0,999	150-1000	12,6	41,9
Crotonaldeído	0,999	150-1000	7,06	23,5
Metacroleína	0,999	150-1000	15,3	50,8
Butiraldeído + isobutiraldeído	0,999	150-1000	13,0	43,5
Benzaldeído	0,999	150-1000	14,9	49,7
Ciclohexanona	0,999	150-1000	12,4	41,5
Valeraldeído	0,999	150-1000	14,5	48,5
o- Tolualdeído + m-Tolualdeído	0,999	150-1000	16,0	53,4
Hexaldeído	0,999	150-1000	10,2	34,1
Heptanal	1	150-1000	4,41	14,7

Como pode ser observado nas Tabelas 22 e 23, as concentrações das soluções padrão da curva analítica variaram de 5,0 - 1000 µg. L⁻¹, além disso, a correlação linear entre a área do pico e a concentração do analito ao longo de toda a faixa da curva de calibração apresentou coeficientes de determinação (R²) variando entre 0,9996 e 1, indicando uma boa linearidade.

A precisão instrumental intradia pode ser definida como o grau de concordância entre resultados de testes independentes obtidos em condições estipuladas. É normalmente especificado em termos de desvio padrão relativo (RSD).

Para avaliar precisão analítica para cada CC estudado, foram realizadas cinco injeções consecutivas de padrões analíticos em um mesmo dia. Os níveis médios de RSD para cada analito são apresentados na Tabela 22. O valor de RSD variou de 1,58% (Acroleína + Acetona) a 6,15% (Benzaldeído), que estão dentro dos

níveis aceitáveis, considerando as variações intrínsecas em resposta para técnicas instrumentais e matrizes ambientais.

4.2 CONCENTRAÇÕES DE CC EM AMOSTRAS MP_{2,5} E MP₁₀ SOB A FORMA LIVRE E LIGADA (AHAS)

As amostras do presente estudo foram coletadas nos anos 2005 e 2010 na estação de ônibus LAPA antes das reformas feitas, as quais melhoraram substancialmente a circulação do ar, já que esta era fechada com um único acesso para a entrada e saída de veículos e um outro para pedestres, sendo a circulação de ar bastante restrita. Por outro lado, o local tem uma forte influência de frota veicular, não tendo o devido compromisso com o ambiente e a saúde das pessoas que transitavam ou trabalhavam neste local.

Assim, na tabela 24 são apresentadas as faixas e médias $\pm$ desvio padrão das concentrações em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de CC livres e CC ligados AHAS, nas amostras de MP_{2,5} e MP₁₀ coletadas no ano 2010.

Os resultados encontrados mostram que, dos 16 CC estudados nas amostras de MP_{2,5} em 2010 foram detectados e quantificados 14 CC sob a forma livre: formaldeído, acetaldeído, acroleína + acetona, propionaldeído, crotonaldeído, metacroleína, butiraldeído + isobutiraldeído, benzaldeído, valeraldeído, o+m tolualdeído e hexaldeído. E para os CC ligados AHAS, foram determinados 13 CC sendo os mesmos sob a forma livre, com exceção da metacroleína.

Enquanto para o MP₁₀ nos anos 2005 e 2010, foram detectados e quantificados 13 CC sob a forma livre quanto na ligada (AHAS): formaldeído, acetaldeído, acroleína + acetona, propionaldeído, metacroleína, butiraldeído + isobutiraldeído, benzaldeído, valeraldeído, o+m tolualdeído e hexaldeído.

O crotonaldeído só foi quantificado em MP_{2,5}, e em nenhum dos casos descritos

anteriormente foram detectados e quantificados ciclohexanona e heptanal.

No caso das concentrações dos CC ligados AHAS, por terem sido determinados também CC sob a forma livre (veja sessão 3.6.2) os valores correspondem aos determinados com a metodologia registrada na sessão 3.6.3 (CC livres + CC sob forma de AHAS) subtraídos dos respectivos valores determinados com a metodologia analítica registrada em 3.6.2 (CC livres).

Tabela 23. Faixa e média $\pm$ desvio padrão das concentrações de CC livres e CC ligados AHAS, nas amostras de MP_{2,5} e MP₁₀ no ano 2010

		Concentração de CC (Livre)		Concentração de CC Ligados (sob a forma de AHAS)	
Analito		MP _{2,5} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MP ₁₀ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MP _{2,5} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MP ₁₀ ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Formaldeído	Faixa	0,328 – 1,551	0,286 – 1,075	0,030 – 0,301	0,108 – 0,375
	média $\pm$ dp	(1,063 $\pm$ 0,456)	(0,825 $\pm$ 0,220)	(0,177 $\pm$ 0,112)	(0,197 $\pm$ 0,097)
Acetaldeído	Faixa	0,048 – 0,097	0,066 – 0,125	0,036 – 0,105	0,008 – 0,070
	média $\pm$ dp	(0,064 $\pm$ 0,020)	(0,090 $\pm$ 0,018)	(0,062 $\pm$ 0,026)	(0,048 $\pm$ 0,019)
Acetona+ Acroleína	Faixa	1,484 – 2,767	2,055 – 3,221	5,132 – 6,143	9,696 – 14,23
	média $\pm$ dp	(2,063 $\pm$ 0,525)	(2,590 $\pm$ 0,372)	(5,679 $\pm$ 0,360)	(12,22 $\pm$ 1,507)
Propionaldeído	Faixa	0,005 – 0,007	0,004 – 0,010	0,003 – 0,004	0,0003 – 0,004
	média $\pm$ dp	(0,006 $\pm$ 0,001)	(0,007 $\pm$ 0,002)	(0,003 $\pm$ 0,001)	(0,003 $\pm$ 0,001)
Crotonaldeído	Faixa	0,005 – 0,006		0,004 – 0,009	
	média $\pm$ dp	(0,005 $\pm$ 0,0004)		(0,008 $\pm$ 0,002)	
Metacroleína	Faixa	0,051 – 0,091	0,096 – 0,181		0,018 – 0,241
	média $\pm$ dp	(0,068 $\pm$ 0,015)	(0,147 $\pm$ 0,029)		(0,134 $\pm$ 0,073)
Isobutiraldeído +butiraldeído	Faixa	0,002 – 0,003	0,002 – 0,003	0,001 – 0,002	0,001 – 0,006
	média $\pm$ dp	(0,002 $\pm$ 0,001)	(0,003 $\pm$ 0,0004)	(0,002 $\pm$ 0,0004)	(0,002 $\pm$ 0,002)
Benzaldeído	Faixa	0,052 – 0,091	0,037 – 0,158	0,072 – 0,554	0,058 – 0,446
	média $\pm$ dp	(0,072 $\pm$ 0,014)	(0,087 $\pm$ 0,044)	(0,413 $\pm$ 0,198)	(0,260 $\pm$ 0,123)
Valeraldeído	Faixa	0,041 – 0,054	0,037 – 0,067	0,006 – 0,025	0,006 – 0,041
	média $\pm$ dp	(0,046 $\pm$ 0,005)	(0,052 $\pm$ 0,010)	(0,019 $\pm$ 0,008)	(0,019 $\pm$ 0,011)
o- Tolualdeído + m- Tolualdeído	Faixa	0,044 – 0,075	0,040 – 0,098	0,090 – 0,125	0,028 – 0,131
	média $\pm$ dp	(0,060 $\pm$ 0,013)	(0,078 $\pm$ 0,023)	(0,103 $\pm$ 0,014)	(0,079 $\pm$ 0,037)
Hexaldeído	Faixa	0,017 – 0,020	0,014 – 0,033	0,013 – 0,022	0,004 – 0,022
	média $\pm$ dp	(0,018 $\pm$ 0,001)	(0,021 $\pm$ 0,006)	(0,017 $\pm$ 0,004)	(0,014 $\pm$ 0,005)

Na tabela 25 são apresentadas as faixas e médias $\pm$ desvio padrão das concentrações em $\mu\text{g/m}^3$ de CC livres e CC ligados AHAS, nas amostras de MP₁₀ coletadas no ano 2005.

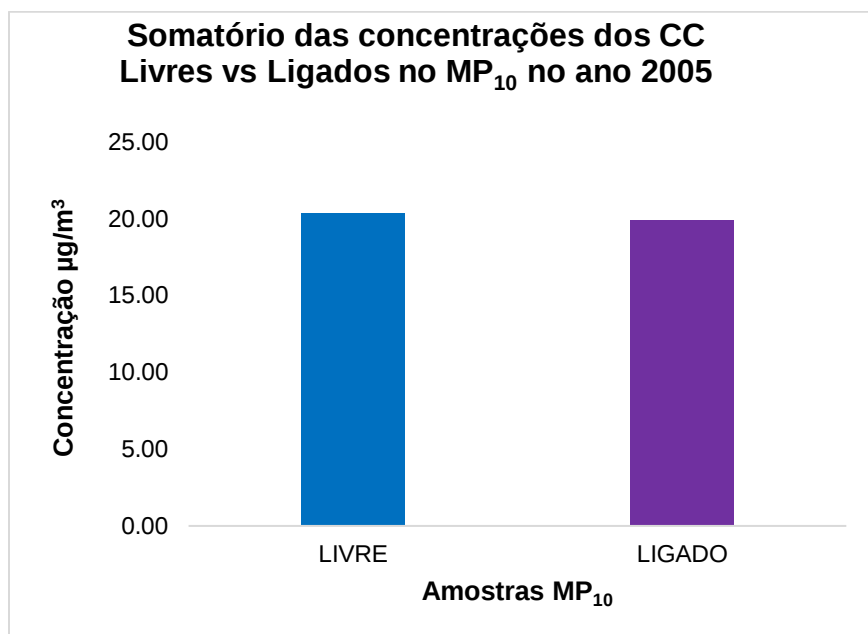
De maneira geral para as amostras analisadas, as maiores concentrações foram obtidas para acetona + acroleína, enquanto as menores foram para a soma isobutiraldeído + butiraldeído.

Tabela 24. Faixa e média $\pm$ desvio padrão das concentrações de CC livres e CC ligados AHAS, nas amostras de MP₁₀ no ano 2005

		Concentração de CC	
		(Livre)	Ligados (sob a forma de AHAS)
Analito		MP ₁₀ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MP ₁₀ ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Formaldeído	Faixa	0,070 – 0,128	0,041 – 1,019
	média $\pm$ dp	(0,092 $\pm$ 0,023)	(0,301 $\pm$ 0,366)
Acetaldeído	Faixa	0,053 – 0,071	0,032 – 0,140
	média $\pm$ dp	(0,064 $\pm$ 0,008)	(0,074 $\pm$ 0,036)
Acetona+ Acroleína	Faixa	3,197 – 4,235	2,737 – 4,044
	média $\pm$ dp	(3,684 $\pm$ 0,373)	(3,430 $\pm$ 0,448)
Propionaldeído	Faixa	0,007 – 0,010	0,010 – 0,014
	média $\pm$ dp	(0,009 $\pm$ 0,001)	(0,012 $\pm$ 0,002)
Metacroleína	Faixa	0,027 – 0,063	0,008 – 0,059
	média $\pm$ dp	(0,044 $\pm$ 0,012)	(0,037 $\pm$ 0,018)
Isobutiraldeído+bu tiraldeído	Faixa	0,002 – 0,003	0,001 – 0,002
	média $\pm$ dp	(0,002 $\pm$ 0,0003)	(0,002 $\pm$ 0,0001)
Benzaldeído	Faixa	0,022 – 0,060	0,027 – 0,070
	média $\pm$ dp	(0,037 $\pm$ 0,014)	(0,046 $\pm$ 0,016)
Valeraldeído	Faixa	0,028 – 0,052	0,029 – 0,065
	média $\pm$ dp	(0,037 $\pm$ 0,009)	(0,042 $\pm$ 0,013)
o- Tolualdeído + m- Tolualdeído	Faixa	0,049 – 0,143	0,032 – 0,072
	média $\pm$ dp	(0,095 $\pm$ 0,036)	(0,050 $\pm$ 0,016)
Hexaldeído	Faixa	0,008 – 0,016	0,012 – 0,031
	média $\pm$ dp	(0,011 $\pm$ 0,003)	(0,020 $\pm$ 0,006)

Foi realizada a comparação dos resultados obtidos para o somatório das concentrações dos CC sob a forma livre vs ligada (AHAS) no MP₁₀ coletado no ano 2005, observa-se na Figura 29, que os resultados das amostras não apresentaram diferenças significativas entre as duas formas, sendo ligeiramente maior na forma livre.

Figura 29. Somatório das concentrações dos CC sob a forma livre vs ligada no MP₁₀ no ano 2005.



Na Figura 30, verifica-se que para a maioria dos CC coletados no ano 2010 tanto no MP_{2,5} como no MP₁₀, as concentrações foram maiores na forma livre; no entanto, os resultados da acroleína + acetona foram maiores sob a forma ligada Figura 31, isto pode acontecer porque a acetona tem um tempo de vida relativamente longo (53 dias com reação OH, aproximadamente 60 dias por fotólise) e é considerada um dos precursores potenciais do metilglioal; e a acroleína é altamente reativa, levando a interações químicas e físico-químicas na presença de compostos sulfurosos característicos dos ambientes poluídos, além das reações fotoquímicas e da estabilidade dos compostos formados.

Figura 30. Somatório das concentrações dos CC sob a forma livre vs ligada no $MP_{2,5}$ e MP_{10} no ano 2010

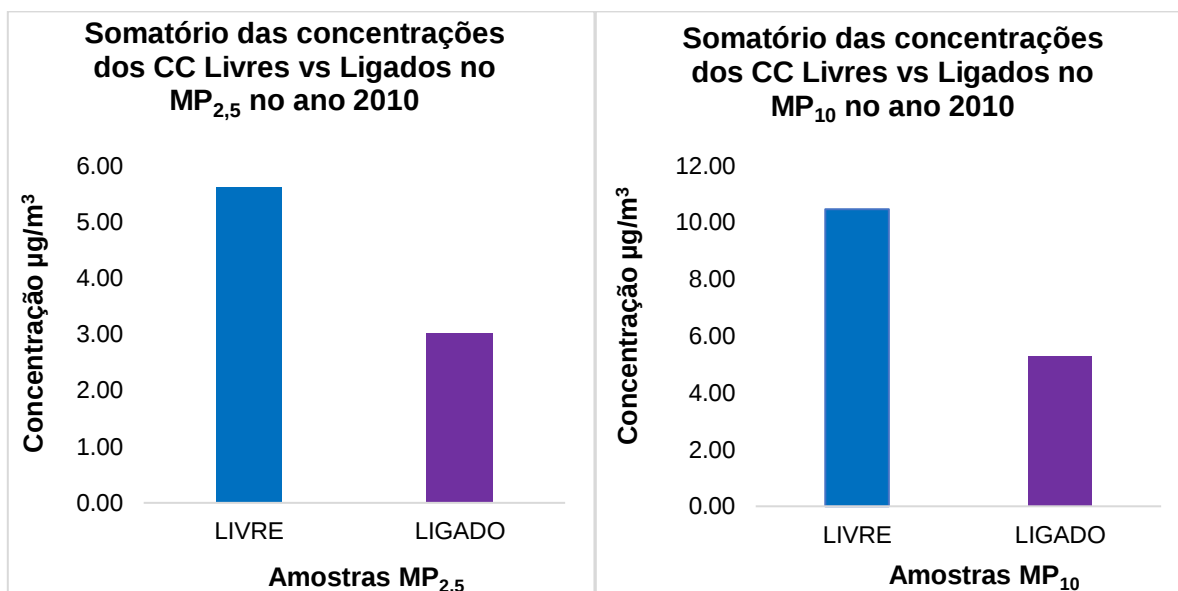
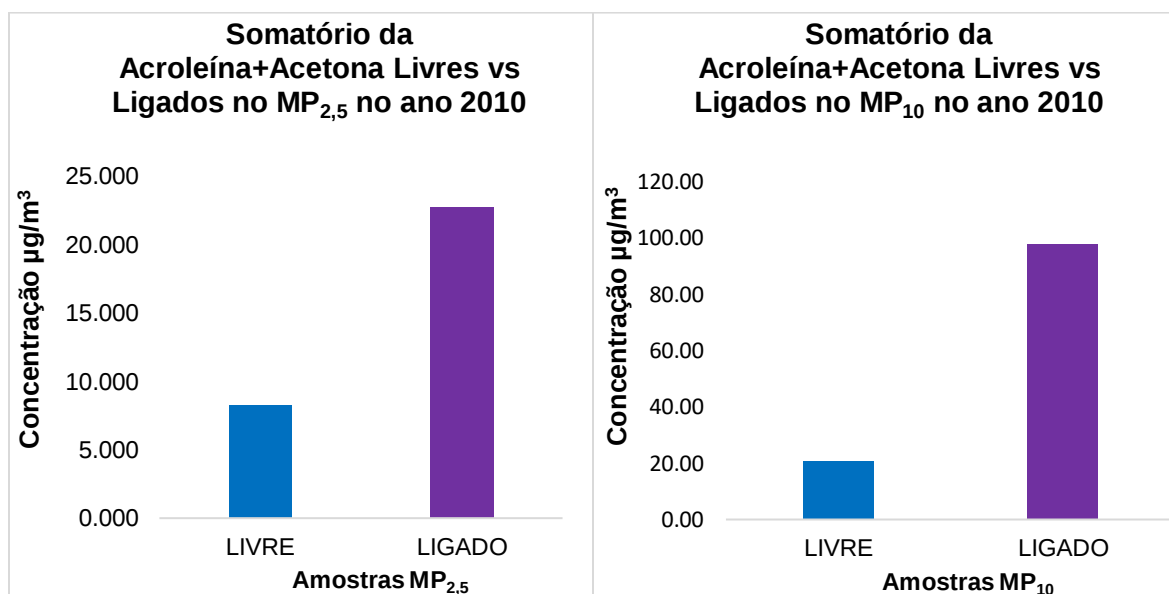


Figura 31. Somatório das concentrações da acroleína + acetona sob a forma livre vs ligada no $MP_{2,5}$ e MP_{10} no ano 2010



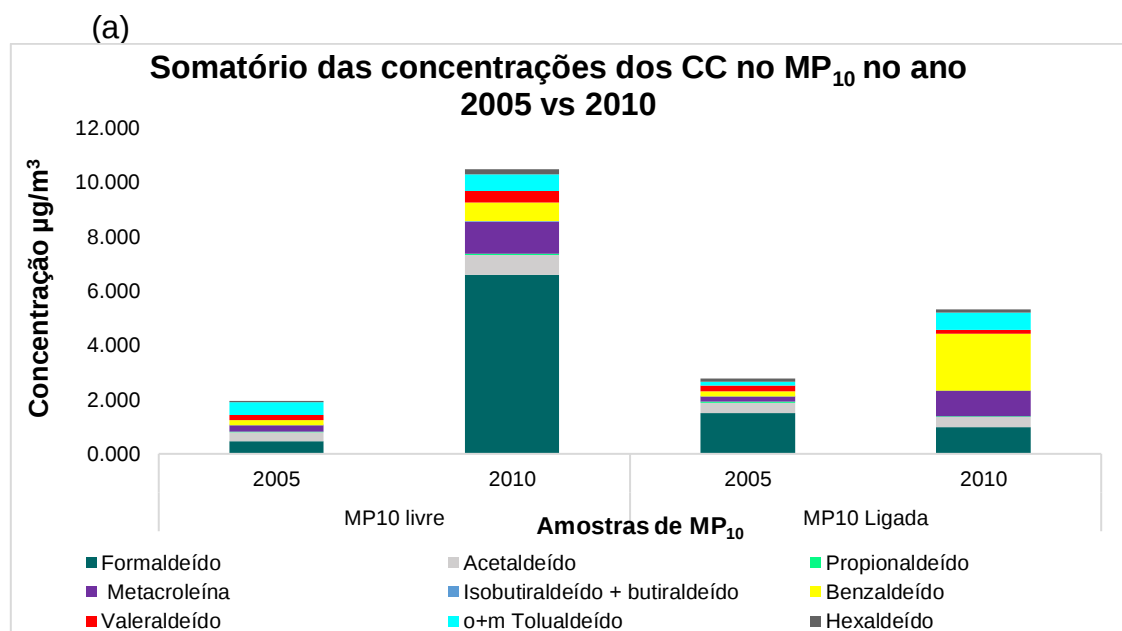
Em geral, quando comparados os somatórios das concentrações dos CC na forma livre vs ligada (AHAS) no MP_{10} coletado no ano 2005 e no $MP_{2,5}$ e MP_{10} no ano 2010,

os resultados obtidos mostram que a maioria dos CC se encontram sob a forma livre, isto pode ser devido principalmente às condições ambientais, como pH, temperatura, presença de outros reagentes e umidade. Assim, se na atmosfera os níveis dos CC ou AHAS forem semelhantes, suas concentrações podem se equilibrar devido à estequiometria da reação. Além disso, os CC livres são mais voláteis, quando comparados com os AHAS, mas a mistura atmosférica pode equilibrar suas concentrações em determinadas regiões ou condições específicas.

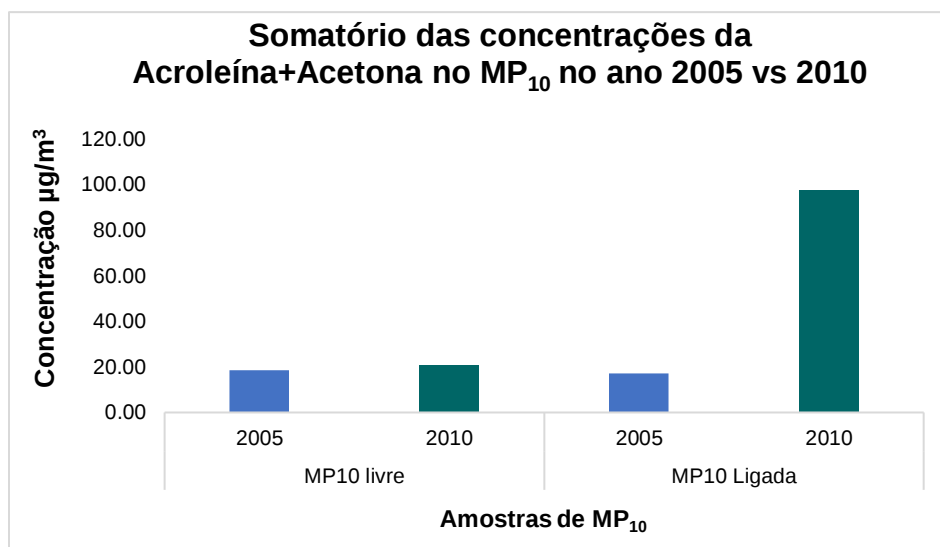
O grupo sulfônico é um nucleófilo reativo frente a carbonilas, formando produtos estáveis como os ácidos hidroxialquilsulfônicos, o que pode justificar o aumento da sua concentração do CC ligado no MP.

Ao analisar a evolução temporal dos anos 2005 vs 2010 utilizando o somatório das concentrações dos CC no MP₁₀, de maneira geral, sob a forma livre e ligada AHAS os resultados foram maiores para o ano 2010, Figura 32 (a) e (b); a exceção do formaldeído, propionaldeído e valeraldeído sob a forma ligada AHAS, os quais foram maiores no ano 2005.

Figura 32. Somatório das concentrações dos CC no MP₁₀ no ano 2005 vs 2010.



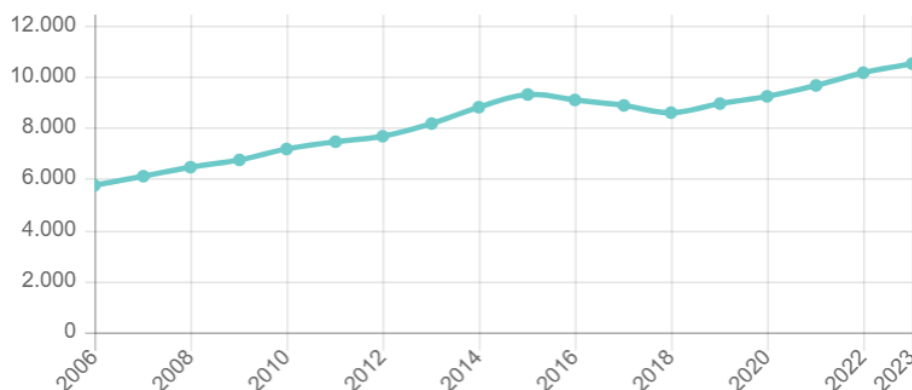
(b)



Os resultados obtidos na Estação da Lapa são difíceis de comparar com outros estudos, devido às características distintas dos sítios de amostragem, além das diferenças entre os períodos de coleta (2005 inverno e 2010 outono), entre outros fatores como, o aumento das atividades de comércio no interior da estação, o aumento da circulação de pessoas, o aumento e o envelhecimento da frota veicular circulante e mudanças ocorridas na composição dos combustíveis, tipo de veículo, condição de funcionamento do motor, forma de condução do motorista e diversos possíveis fatores que poderiam causar este aumento na concentração dos CC.

O crescimento na frota de ônibus em Salvador - BA é uma possível causa do aumento nas concentrações no ano 2010, já que se observa um aumento da frota entre os anos de 2006 a 2010, Figura 33 (IBGE, 2024).

Figura 33. Série histórica do crescimento de ônibus em Salvador (IBGE, 2024)



Além das variáveis descritas anteriormente, as emissões podem mudar ao longo dos anos estudados, dependendo da eficiência da combustão e da temperatura do cilindro, na queima do biodiesel e combustão do diesel (Guarieiro et al., 2008).

Vários estudos concluíram que as emissões dos CC, a partir de motores movidos a biodiesel e com misturas de diesel e biodiesel são significativamente maiores que as emissões de carbonilados do motor movido a diesel puro, no entanto, se deve levar em conta, o tipo de biodiesel empregado e a proporção do biodiesel com o diesel, sendo que em 2005 a mistura era B2, enquanto em 2010 era B5 (Placencia et al., 2019; Karavalakis et al., 2011; He et al., 2009).

Os resultados obtidos para as concentrações dos CC no MP₁₀ nos anos 2005 e 2010 estão de acordo com a literatura aberta, em que a acetona e o formaldeído são os compostos principais, e mais abundantes em áreas urbanas e rurais (ZHANG et al., 2022). Além disso, sabe-se que a acetona tem um tempo de vida relativamente longo na atmosfera, e as concentrações de formaldeído podem indicar uma oxidação fotoquímica de hidrocarbonetos (GENG et al., 2022).

O formaldeído, acetaldeído, acetona e ocasionalmente acroleína (sendo que a acetona e acroleína tem o mesmo tempo de retenção) são espécies mais abundantes em locais urbanos do que em locais suburbanos, rurais e remotos, e o

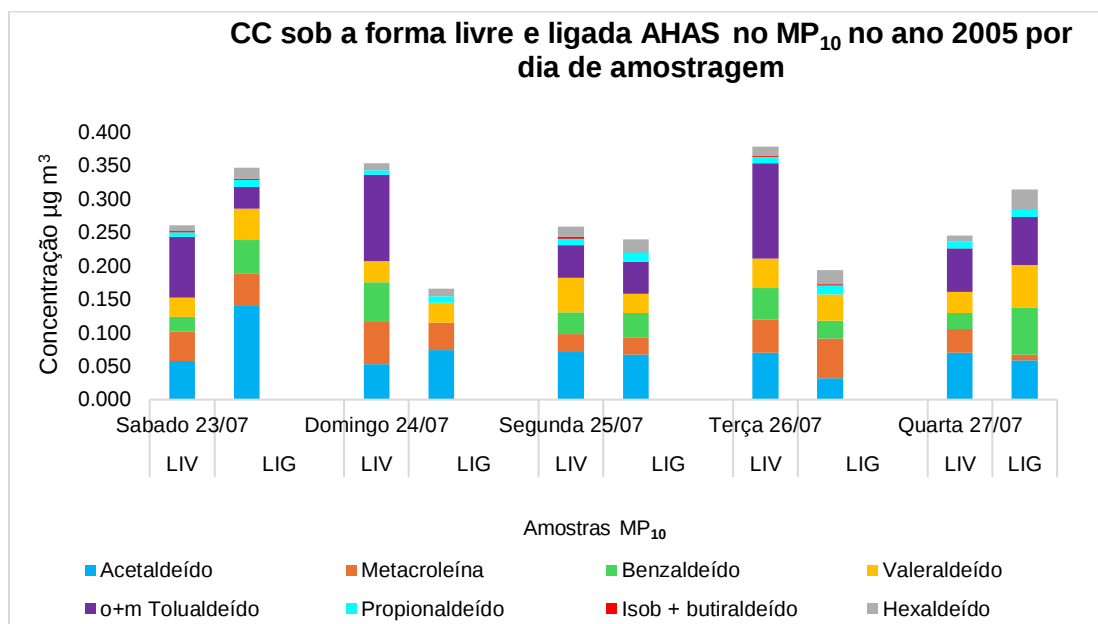
maior registro foi observado em locais industriais. Sendo as maiores concentrações de carbonilados observadas com frequência na Ásia, Brasil e México (LIU et al., 2022).

Outros estudos mostram que o benzaldeído é fortemente relacionado com as emissões dos motores a gasolina, e se deve considerar que as concentrações e composição dos CC variam amplamente em diferentes regiões ou períodos (QIAN et al., 2019).

A variação do somatório das concentrações dos CC, sob as formas livre e ligada no $MP_{2,5}$ e MP_{10} nos anos 2005 e 2010, durante os dias de coleta foram avaliadas, iniciando com o MP_{10} coletado no ano 2005, desta forma, obtendo os resultados das concentrações sob a forma livre maiores na terça-feira (26 de julho) e sob a forma ligada AHAS no sábado (23 de julho), destacando-se o o + m tolualdeído, Figura 34.

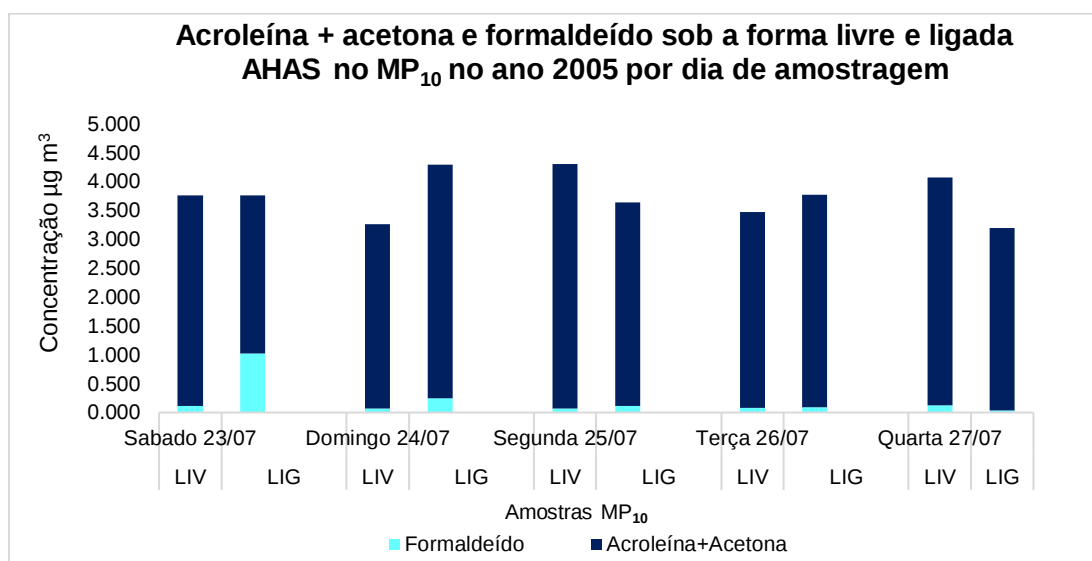
Com base no Wang, pode-se inferir que a concentração encontrada para o somatório de o+m-tolualdeído, foi muito provavelmente resultado da emissão direta do sistema de exaustão de veículos motorizados de alta velocidade, e somando-se a foto-oxidação de grande quantidade de m-xileno emitida por esses veículos, demonstrando que este CC não pode ser ignorado (Wang et al., 2020).

Figura 34. Comparação das concentrações dos CC sob a forma livre e ligada AHAS no MP₁₀ no ano 2005 por dia de amostragem.



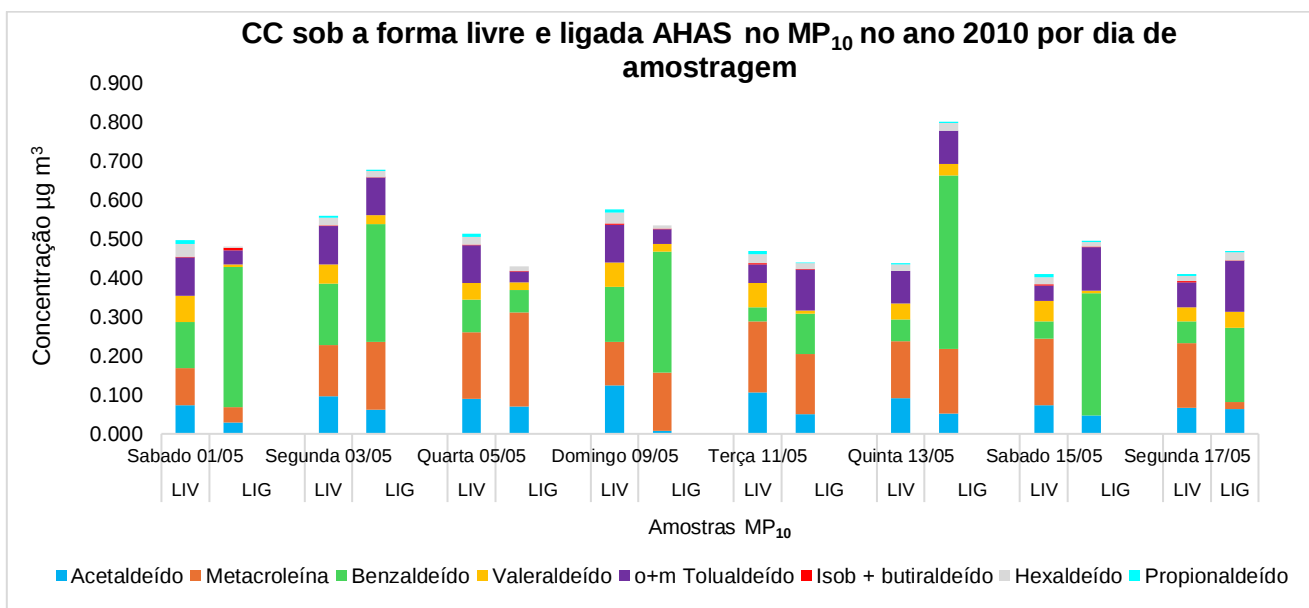
Enquanto os compostos com concentrações superiores Figura 35 (acroleína + acetona e formaldeído) apresentaram na segunda-feira (25 de julho) o dia com a maior concentração sob a forma livre e no domingo (24 de julho) sob a forma ligada AHAS, o que também foi notado no sábado, dia (23 de julho) foram tendências similares entre as formas livre e ligada.

Figura 35. Comparação das concentrações da acroleína + acetona e formaldeído sob a forma livre e ligada AHAS no MP₁₀ no ano 2005 por dia de amostragem



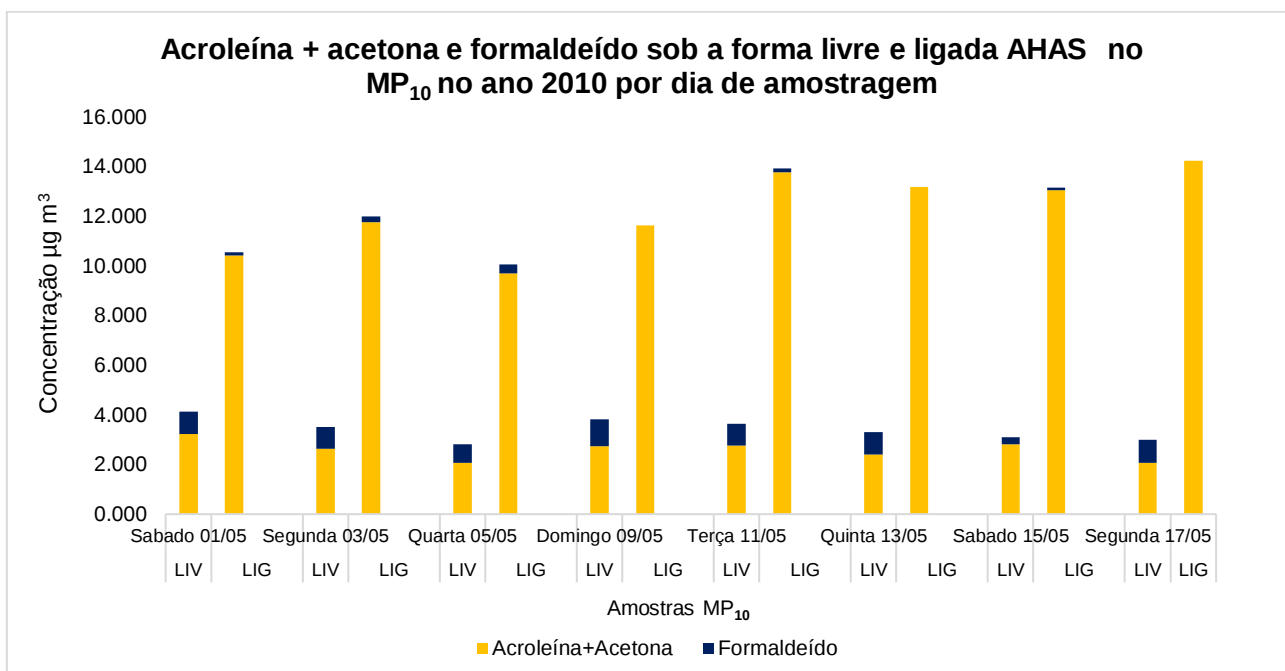
A análise das concentrações dos CC no MP₁₀ no ano 2010 Figura 36, mostra que as maiores concentrações dos compostos na forma livre foram no domingo (9 de maio), e na quinta-feira (13 de maio) sob a forma de AHAS; ressaltando que o benzaldeído, segundo o Qian, está relacionado às emissões de motores a gasolina (QIAN et al., 2019).

Figura 36. Comparação das concentrações dos CC sob a forma livre e ligada AHAS no MP₁₀ no ano 2010 por dia de amostragem



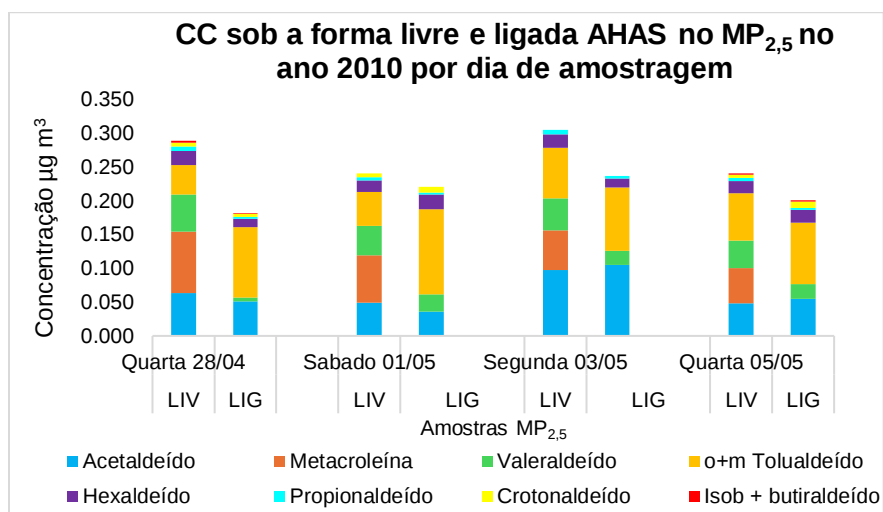
E para o formaldeído e o somatório da acroleína + acetona no MP₁₀ ano 2010, observa-se na Figura 37, que durante este período de coleta a acroleína + acetona apresentou notavelmente maior concentração sob a forma ligada; sendo que as maiores concentrações se apresentaram no sábado feriado (01/05), na forma livre e na segunda-feira (17/05) sob a forma ligada AHAS.

Figura 37. Comparação das concentrações da acroleína + acetona e formaldeído sob a forma livre e ligada AHAS no MP₁₀ no ano 2010 por dia de amostragem



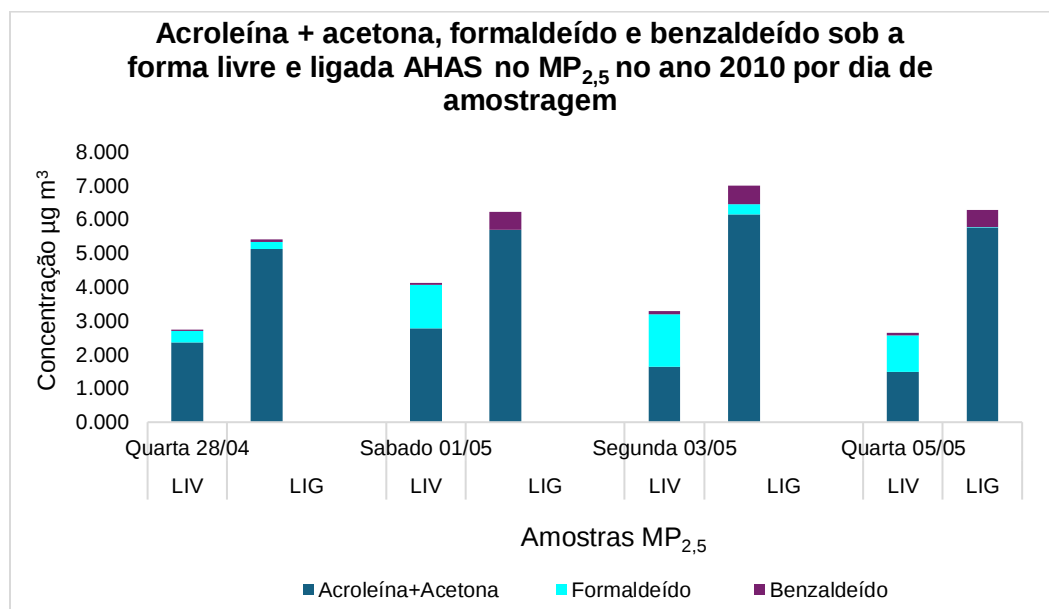
Os CC no MP_{2,5} no ano 2010 que foram estudados tanto na forma livre como ligada AHAS tiveram as maiores concentrações na segunda feira (03/05) Figura 38, lembrando que o crotonaldeído só foi determinado no MP_{2,5}.

Figura 38. Comparação das concentrações dos CC sob a forma livre e ligada AHAS no MP_{2,5} no ano 2010 por dia de amostragem



Observa-se na Figura 39, que as maiores concentrações sob a forma livre para o formaldeído, benzaldeído e o somatório da acroleína + acetona, foram obtidas no sábado feriado (01/05) e sob a forma ligada AHAS foram maiores na segunda-feira (03/05).

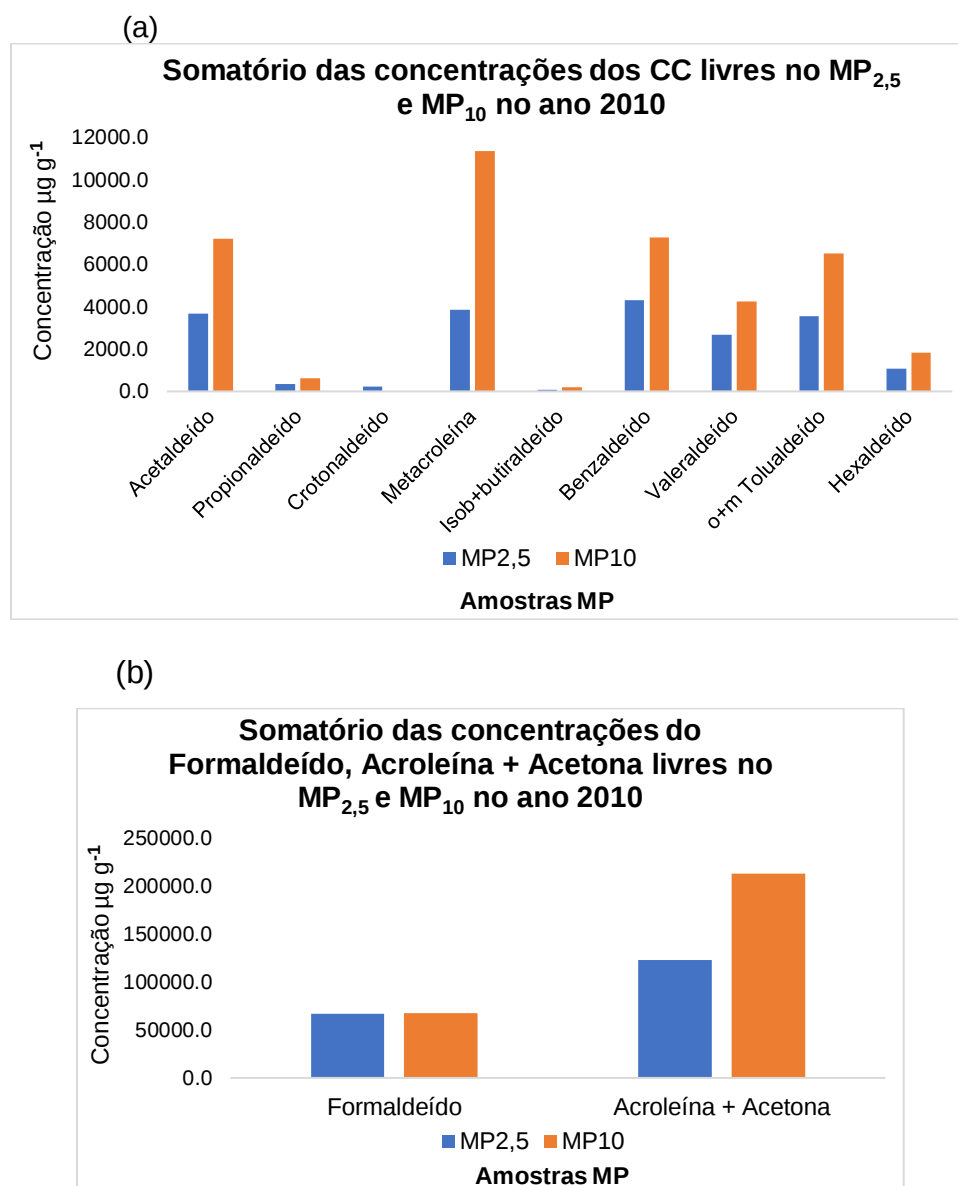
Figura 39. Comparação das concentrações da acroleína + acetona, formaldeído e benzaldeído sob a forma livre e ligada no MP_{2,5} no ano 2010 por dia de amostragem.



Em relação aos dias de coleta dos CC, sob a forma livre e ligada AHAS, nos dois tamanhos de partícula estudados nos anos 2005 e 2010, o resultado foi que a maioria dos compostos em estudo foram determinados em amostras coletadas na segunda-feira, isto provavelmente, se deve ao maior movimento de veículos e pessoas, característico do início da semana, como também à ressuspensão de partículas do solo. Mas, é preciso ter uma maior quantidade de amostras por dia para que haja melhor robustez na análise estatística da influência dos CC.

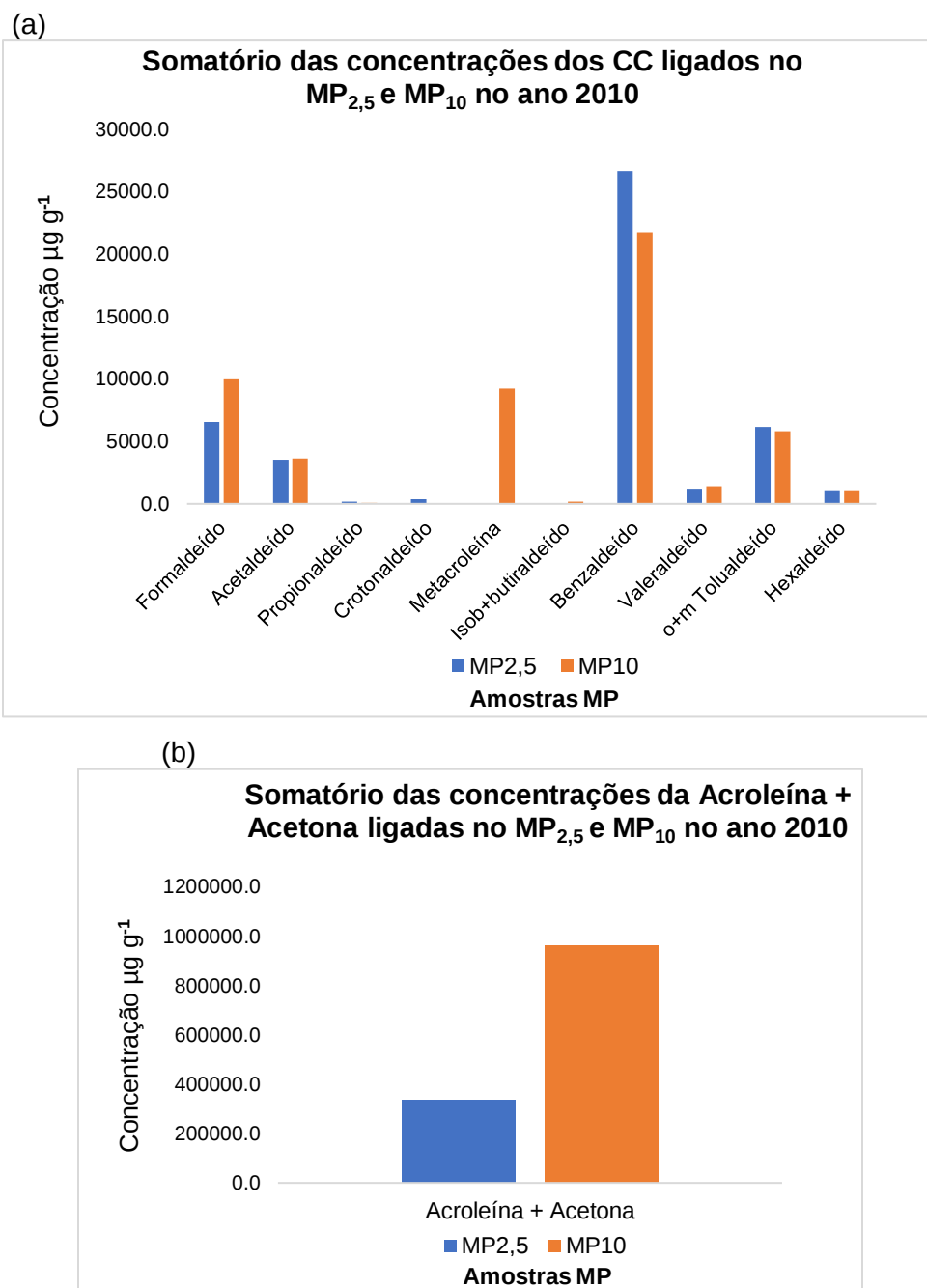
Foi determinada a relação massa : massa dos CC livres no MP_{2,5} e MP₁₀ coletados no ano 2010, e pode-se observar através dos resultados nas Figuras 40 (a) e (b), que a maioria dos CC nas duas formas estudadas predominaram no MP₁₀, à exceção do crotonaldeído o qual só foi determinado no MP_{2,5}.

Figura 40. Somatório das concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ dos CC livres no $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} no ano 2010



Na relação massa: massa dos CC ligados AHAS no $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} coletados no ano 2010, Figura 41 (a) e (b) observa-se que sob a forma ligada há uma maior distribuição entre os dois tamanhos de partícula estudadas.

Figura 41. Somatório das concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$ dos CC ligados no $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} no ano 2010.



Estes resultados podem ser devido a uma mistura de fatores físicos e químicos relacionados à origem e comportamento das partículas, como por exemplo, as fontes de emissão, as quais no caso do MP_{10} são oriundas da combustão de

combustíveis fósseis, a ressuspensão de poeira e erosão do solo, entre outras; também, diversas fontes tendem a emitir partículas de menor tamanho, devido à condensação de vapores ou processos de combustão incompleta (SEINFELD et al., 2016).

O MP₁₀ têm mais área de superfície disponível para compostos serem adsorvidos, mas, as reações fotoquímicas geram produtos que condensam diretamente em partículas finas, devido à sua maior estabilidade em superfícies menores (JACOBSON et al., 2005).

Muitos CC são semivoláteis ou hidrofílicos, tornando-se mais propensos a se associarem a partículas menores, que têm maior capacidade de absorver compostos orgânicos devido à composição de sua matriz (PITTS et al., 2000).

Sendo isto, muito preocupante pois o material particulado é facilmente depositado na árvore brônquica, devido ao fluxo de ar e turbulência, aumentando a interação deste material com a membrana mucosa através de um processo de impacto. Uma vez depositado em determinada região do pulmão, pode penetrar ou ser absorvido pela camada mucosa, gerando danos a todo o aparelho respiratório, aumentando a permeabilidade celular e reduzindo a atividade mucociliar; também, sabe-se que a exposição a este material causa alterações fisiológicas e doenças pulmonares como DPOC, asma e fibrose, sendo que desde 1980, muitos relatórios mencionaram que a exposição ao MP aumenta o câncer e as mortes (FALCON, 2016).

Além disso, um dos compostos com as maiores concentrações neste estudo foi o formaldeído, o qual de acordo com a lista classificatória do IARC, é um composto cancerígeno que prejudica a nasofaringe e causa leucemia; e o acetaldeído também determinado, é possivelmente cancerígeno para humanos (Grupo 2B) e afeta as diferentes partes do trato aero digestivo (cavidade oral, faringe, laringe, esôfago) (IARC, 2023).

Igualmente, a acroleína e o crotonaldeído são possivelmente cancerígenos para humanos pertencentes aos (Grupo 2A) (Grupo 2B) respetivamente (IARC, 2021); ressalta-se que no Brasil não há limites para os CC, permanecendo o alerta para regulamentar estes compostos, os quais a população está exposta.

Estudos epidemiológicos demonstraram que as concentrações de $MP_{2,5}$ resultam num risco aumentado de câncer cardiopulmonar e do pulmão; estimando-se que a exposição ao $MP_{2,5}$ ambiental tenha causado mais de 4,58 milhões de mortes globais em 2017 (JIANG et al., 2024).

5. CONCLUSÕES

O método analítico otimizado mostrou resultados satisfatórios, para as figuras de mérito como (linearidade, LOD, LOQ e recuperação); permitindo um bom desempenho da técnica de UFLC-DAD na determinação de CC sob a forma livre e ligada (AHAS), em material particulado atmosférico coletadas no subsolo do maior terminal rodoviário (Estação Lapa).

Dentre as vantagens do método, destacam-se o emprego de pequenos volumes de reagentes, não necessita processos de pré-concentração e é capaz de determinar 16 CC em um tempo de análise em torno de 16 min. Assim, o método empregado neste trabalho pode ser aplicado para determinar CC, em outras matrizes em que compostos de enxofre estejam presentes.

Os resultados encontrados mostram que, dos 16 CC estudados nas amostras de MP_{10} , nos anos de 2005 e 2010, foram detectados e quantificados 13 CC, tanto na forma livre quanto na ligada (AHAS). E no caso do $MP_{2,5}$, em 2010, foram detectados e quantificados 14CC na forma livre e 13CC na forma ligada (AHAS)

O crotonaldeído só foi quantificado em $MP_{2,5}$, e o heptanal e a ciclohexanona não foram encontrados.

Para os CC sob a forma livre e ligado (AHAS), no MP₁₀ no 2005 e MP_{2,5} e MP₁₀ no 2010 a maior concentração obtida foi para acetona + acroleína e a menor concentração foi para o Isobutiraldeído + butiraldeído.

O resultado da comparação dos CC sob a forma livre vs ligada AHAS, tanto em 2005 quanto em 2010, de maneira geral os CC estavam em maiores concentrações na forma livre, à exceção da soma de acetona + acroleína, que estavam em maiores concentrações sob a forma ligada.

Comparando-se as concentrações de CC no MP₁₀ nos anos 2005 e 2010, houve um aumento em 2010, devido, provavelmente, a fatores tais como o aumento das atividades de comércio no interior da estação, o aumento da circulação de pessoas, o aumento e o envelhecimento da frota veicular circulante e mudanças ocorridas na composição dos combustíveis.

Em relação aos dias de coleta, a segunda-feira foi o dia que apresentou as maiores concentrações dos CC sob a forma livre e ligada (AHAS) nos dois tamanhos de partícula estudados, isto provavelmente se deveu ao maior movimento de veículos e pessoas, característico do início da semana, como também à ressuspensão de partículas do solo.

Este trabalho representa uma importante contribuição para a área de Química Ambiental, visto que existem poucos trabalhos na literatura que realizaram estudos dos CC na forma ligada (AHAS) em material particulado atmosférico. Além, este estudo, pode ser mais um alerta para adequar a regulamentação existente, em relação às espécies químicas estudadas.

Assim o estudo desenvolvido é adequado para a identificação e quantificação de CC sob a forma livre e ligada (AHAS) presentes em MP_{2,5} e MP₁₀. Sendo muito importante porque dentro dos compostos detectados e quantificados alguns deles são carcinógenos e/o provavelmente mutagênicos.

6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Continuar com estudos dos compostos carbonílicos quando associados ao material particulado, em diferentes ambientes abertos, especialmente nas áreas urbanas. Além de realizar análises de correlação para atribuição de fontes de CC em cada sitio; contribuindo para o entendimento das possíveis reações, devido à forte influência que estas espécies têm sobre as reações fotoquímicas.

Realizar estudos visando determinar a presença e as concentrações de compostos carbonílicos e de enxofre em diferentes compartimentos ambientais, como água de chuva e neblina, assim como estender seu alcance para outras matrizes, como por exemplo alimentos e bebidas, contribuindo significativamente para a melhor compreensão da formação e estabilidade dos AHAS, bem como do impacto dos compostos carbonílicos e de enxofre no ambiente e na saúde humana.

7. REFERÊNCIAS

A. K. Azad., M. G. Rasul., M. M. K. Khan., S. C. Sharma & M. M. K. Bhuiya. 2016. Recent development of biodiesel combustion strategies and modelling for compression ignition engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 56, 1068 - 1086.

H. Caliskan. 2017. Environmental and enviroeconomic researches on diesel engines with diesel and biodiesel fuels. *J. Clean. Prod*, 154, 125 - 129.

M. S. Rao., R. B. Anand. 2015. Production characterization and working characteristics in DICI engine of Pongamia bio-diesel. *Ecotoxicol Environ Saf*, 121, 16 - 21.

E. Hürdoğan., C. Ozaalp., O. Kara., M. Ozcanli. 2017. Experimental investigation on performance and emission characteristics of waste tire pyrolysis oil-diesel blends in

a diesel engine. *Int. J. of Hydrogen Energy*, 42, 23373 - 23378.

O. A. Elsanusi., M. M. Roy., M.S. Sidhu. 2017. Experimental investigation on a diesel engine fueled by diesel-biodiesel blends and their emulsions at various engine operating conditions. *Appl. Energy*, 203, 582 - 593.

L.B. Tallaa., R.A. Baan., Y. Grosse., B. Lauby-Secretan., F.E. Ghissassi., V. Bouvard., N. Guha., D. Loomis., K. Straif. 2012. Carcinogenicity of diesel-engine and gasoline-engine exhausts and some nitroarenes. *The lancet oncology*, 13, 663 - 664.

N. Hudda., K. Cheung., K. F. Moore., C. Sioutas. 2010. Inter-community variability in total particle number concentrations in the eastern Los Angeles air basin, *Atmos. Chem. Phys*, 10, 11385 - 11399.

L. L. N. Guarieiro., P. C. Vasconcellos., M. C. Solci. 2011. Air pollutants from the burning of fossil fuels and biofuels: a brief review. *Rev. Virtual Quím*, 3, 434 - 445.

J. M. D. Saborit., M. S. Alam., K. J. G. Pollitt., C. Stark., R. M. Harrison. 2013. Analysis of atmospheric concentrations of quinones and polycyclic aromatic hydrocarbons in vapour and particulate phases. *Atmos. Environ*, 77, 974 - 982.

C.S. Casal., G. Arbilla., S. M. Corrêa. 2014. Alkyl polycyclic aromatic hydrocarbons emissions in diesel/biodiesel exhaust. *Atmos. Environ*, 96, 107 - 116.

Y. C. Chang., W.J. Lee., H.H. Yang., L.C. Wang., J.H. Lu., Y.I. Tsai., M.T. Cheng., L.H. Young., C.J. Chiang. 2014b. Reducing Emissions of Persistent Organic Pollutants from a Diesel Engine by Fueling with Water-Containing Butanol Diesel Blends. *Environ. Sci. Technol*, 48, 6010 - 6018.

S.S. Hoseini., G. Najafi., B. Ghobadian., R. Mamat., N. A. C. Sidik., W.H. Azmi. 2017. The effect of combustion management on diesel engine emissions fueled with biodiesel-diesel blends. *Renew. Sustain. Energy Rev*, 73, 307 - 331.

N. Acharya., P. Nanda., S. Panda., S Acharya. 2017. Analysis of properties and estimation of optimum blending ratio of blended mahua biodiesel. Eng. Sci. Technol. Int. J, 20, 511 - 517.

M.F. Othman., A. Adam., G. Najafi., R. Mamat. 2017. Green fuel as alternative fuel for diesel engine: A review. Renew. Sustain. Energy Rev, 80, 694 - 709.

B.S. Ameer., K. R. Gopal., S. Jebaraj. 2009. A review on bio-diesel production, combustion, emissions and performance. Renew Sustain Energy Rev,13, 1628 - 1634.

A. E. Atabani., A. S. Silitonga., H.C. Ong., T.M.I. Mahila., H.H. Masjuki., I.A. Badruddin & amp; H. Fayaz. 2013. Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 18, 211 - 245.

A.K. Azad., M.G. Rasul., M.K.K. Khan., S.C. Sharma., M. Mofigur and M.M.K. Bhuiya. 2016. Prospects, feedstocks, and challenges of biodiesel production from beauty leaf oil and castor oil: A non-edible oil sources in Australia. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 61, 302 - 318.

C.Y. Chen., W.J. Lee., J.K. Mwangi., L.C. Wang., J.L. Wu., S.L. Lin. 2017a. Reduction of persistent organic pollutant emissions during incinerator start-up by using crude waste cooking oil as an alternative fuel. Aerosol Air Qual. Res, 17, 899 – 912.

M. Chhabra., A. Sharma., G. Dwivedi. 2017. Performance evaluation of diesel engine using rice bran biodiesel. Egypt. J. Pet, 26, 511 - 518.

M.M. Rashed., M.A. Kalam., H.H. Masjuki., M. Mofijur., M.G. Rasul., N.W.M. Zulkifli. 2016. Performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with palm, jatropha, and moringa oil methyl ester. Ind. Crop. Prod, 79, 70 - 76.

J.K. Mwangi., W.J. Lee., Y.C. Chang., C.Y. Chen., L.C. Wang. 2015. An overview: Energy saving and pollution reduction by using green fuel blends in diesel engines. Appl. Energ. 159, 214 - 236.

W. A. Lopes., J. B. de Andrade.1996. Fontes, formação, reatividade e quantificação de Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. Química Nova, 19 497 - 516.

C. R. Martins., P. A. P Pereira., W. A. Lopes., J.B. de Andrade. 2003. A Importância na Química da Atmosfera. Cadernos temáticos de Química Nova na Escola, 5, 28 - 41.

Brasil 2024. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº Resolução CONAMA nº 506, de 5 de julho de 2024. Estabelece padrões nacionais de qualidade do ar e fornece diretrizes para sua aplicação. Disponível em <chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgiclfindmkaj/https://conama.mma.gov.br/index.php?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=827> Acesso em: 13 - 01-2025.

C. Nunez. 2024. Air pollution, explained. National Geographic. Disponível em <https://www.nationalgeographic.com/environment/article/air-pollution> Acesso em: 10-12-2024.

WHO, global air quality guidelines. 2021. Particulate matter (PM_{2,5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. Disponível em <chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgiclfindmkaj/https://iris.paho.org/bitstream/handle

/10665.2/54963/9789275724613_por.pdf> Acesso em: 10-12-2024.

M. Ketzel., R. Dalgaard. 2022. Air pollution and impact on human health. Aarhus University, Department of Environmental Science. Disponível em: <<http://envs.au.dk/en/research/strategic-growth-areas/sga-atmospheric/>> Acesso em: 09-08-2024.

International Agency for Research on Cancer. 2013. IARC Outdoor Air Pollution a Leading Environmental Cause of Cancer Deaths. Lyon: IARC Press Releases.

R.F. Phalen., R.N. Phalen. 2013. Introduction to Air Pollution Science: A Public Health Perspective. Burlington: Jones & Bartlett Learning, 89 -129.

S.H. Ling., S.F Van Eden. 2009. Particulate matter air pollution exposure: role in the development and exacerbation of chronic obstructive pulmonary disease. Int J Chron Obstruct Pulmon, 4, 233 - 243.

ONU News. 2024. Poluição do ar causou 8,1 milhões de mortes em 2021. Disponível em <<https://news.un.org/pt/story/2024/06/1833321>> Acesso em: 01-02-2025.

K. Vohra., A. Vodonos., J. Schwartz., EA. Marais., M. P. Sulprizio., L. J. Mickley. 2021. Global mortality from outdoor fine particle pollution generated by fossil fuel combustion: results from GEOS. Chem. Environ Res, 195, 110754.

A. J. Cohen., M. Brauer., R. Burnett., H.R. Anderson., J. Frostad., K. Estep., et al. 2017. Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient air pollution: an analysis of data from the Global Burden of Diseases Study 2015. Lancet, 389, 1907-1918.

J. L. Murray., et al. 2020. Global burden of 87 risk factors in 204 countries and

territories, 1990-2019: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2019. The Lancet, 396, 1223 - 1249.

R. Peters., N. Ee., J. Peters., J, A. Booth., I. Mudway., K. J. Anstey. 2019. Air pollution and dementia: a systematic review. J Alzheimers Dis, 70, S145 -S163.

World Bank Group. 2021. The Global Health Cost of PM2.5 Air Pollution: A Case for Action Beyond 2021. Disponível em <<https://openknowledge.worldbank.org/entities/publication/c96ee144-4a4b-5164-ad79-74c051179eee>> Acesso em: 02-01-2025.

Fontes de Poluição Atmosférica. Disponível em <https://ambientes.ambientebrasil.com.br/qualidade_do_ar/fontes_de_poluicao/fontes_de_poluicao_atmosferica.html> Acesso em: 04-12-2024.

L.W. Stanek., J.S. Brown. 2019. Air Pollution: Sources, Regulation, and Health Effects. S Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, 1 - 10.

CETESB, Qualidade do ar. 2024a. Disponível em <<https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/>> Acesso em: 04-12-2024

Serie de relatórios. Qualidade do Ar no estado de São Paulo. CETESB 2023. 2024b. Disponível em <<chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2024/08/Relatorio-de-Qualidade-do-Ar-no-Estado-de-Sao-Paulo-2023.pdf>> Acesso em: 02-12-2024.

Confederação Nacional de Municípios CNM. 2023 Análise do impacto da frota de veículos nos Municípios brasileiros. Disponível em <chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://cnm.org.br/storage/biblioteca/2023/Estudos_tecnicos/202309_ET_MOB_Impacto_frota_veiculos.pdf> Acesso

em: 09-12-2024.

Superintendência de Transito de Salvador (Transalvador). 2024. Disponível em <<https://transonline.salvador.ba.gov.br/transparencia/index.php?ano=2024>>

Acesso em: 27-12-2024.

Inventário de Gases de Efeito Estufa, Estado Da Bahia. 2024.

Disponível em <chrome-extension://efaidnbnmnnibpcajpcglclefindmkaj/[https://www.ba.gov.br/meioambiente/sites/site-sema/files/2024-](https://www.ba.gov.br/meioambiente/sites/site-sema/files/2024-10/INVENT%C3%81RIO%20DE%20GASES%20DE%20EFEITO%20ESTUFA%20BAHIA_20241008_145351_0000%20%281%29-compactado.pdf)

10/INVENT%C3%81RIO%20DE%20GASES%20DE%20EFEITO%20ESTUFA%20BAHIA_20241008_145351_0000%20%281%29-compactado.pdf> Acesso em: 27-12-2024.

S. Braun., L.G. Appel., M. Schmal. 2004. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. Quím. Nova, 27, 472 - 482.

A.L.N. Guarieiro., A.E. Fernandez., G.O. da Rocha., J.B. de Andrade. 2017. An Investigation on Morphology and Fractal Dimension of Diesel and Diesel-Biodiesel Soot Agglomerates. J. Braz. Chem. Soc, 28, 1351 - 1362.

L.L.N. Guarieiro., A.L.N. Guarieiro. 2013. Vehicle Emissions: What Will Change with Use of Biofuel?. Biofuels - Economy, Environment and Sustainability.

D.R. Gentner., G. Isaacman., D.R. Worton., A.W.H. Chan., T.R. Dallmann., L. Davis., S. Liu., A. Day., L.M. Rusell., K.R. Wilson., R. Weber., A. Guha., R.A. Harley., A.H. Goldstein. 2012. Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed characterization of organic carbon emissions. PNAS, 45, 18318-18323.

C.Y. Chen., W.J. Lee., L.C. Wang., Y.C. Chang., H.H. Yang., L.H. Young., J.H. Lu., Y.I. Tsai., M.T. Cheng., J.K. Mwangi. 2017. Impact of high soot-loaded and regenerated diesel particulate filters on the emissions of persistent organic pollutants from a diesel engine fueled with waste cooking oil-based biodiesel. *Appl. Energy*, 191, 35 - 43.

X. Shi., Y. Yu., H. He., S. Shuai., H. Dong., R. Li. 2008. Combination of biodiesel-ethanol-diesel fuel and scr catalyst assembly to reduce emissions from a heavy-duty diesel engine. *Journal of Environmental Sciences*, 20, 177 - 182.

D.B. Hulwan., S.V. Joshi. 2011. Performance, emission and combustion characteristic of a multicylinder DI diesel engine running on diesel e ethanol e biodiesel blends of high ethanol content. *Appl. Energy*, 12, 5042 - 5055.

S.L. Ferreira., A.M. Os Santos., G.R. de Souza., W.L. Polito., D.L. Módolo. 2008. Análise por cromatografia gasosa de btex nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10). *Química Nova*, 31, 539 - 545.

EPE, Relatório Síntese 2024/ Ano Base 2023. Disponível em chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-819/topico-715/BEN_S%C3%ADntese_2024_PT.pdf Acesso em: 27-12-2024.

L.L.N. Guarieiro., E.T. de A Guerreiro., K.K. dos S. Amparo., V.B. Manera., A.C.D. Regis., A.G. Santos., V.P. Ferreira., D.J. Leão., E.A. Torres., J.B. de Andrade. 2014. Assessment of the use of oxygenated fuels on emissions and performance of a diesel engine. *Microchemical Journal*, 117, 94 - 99.

Resolução ANP Nº 968 DE 30/04/2024. Disponível em <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=458461> Acesso em: 27-12-2024.

Conselho Nacional de Política Energética (CNPE). Disponível em <<https://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2023-03/mistura-de-biodiesel-ao-diesel-passa-ser-de-12-partir-de-abril#:~:text=Com%20a%20decis%C3%A3o%20de%20hoje,pa%C3%ADs%E2%80%9D%2C%20disse%20o%20ministro.>> Acesso em: 29-12-2024.

A.G. Santos., G.O. da Rocha., J.B. de Andrade. 2019. Occurrence of the potent mutagens 2- nitrobenzanthrone and 3-nitrobenzanthrone in fine airborne particles. Scientific Reports, 9, 1 - 12.

R.M. de Jesus., A.C. Mosca., A.L.N. Guarieiro., G.O. da Rocha., J.B. de Andrade. 2018. In vitro Evaluation of Oxidative Stress Caused by Fine Particles (PM_{2.5}) Exhausted from Heavy-Duty Vehicles Using Diesel/Biodiesel Blends under Real World Conditions. J. Braz. Chem. Soc, 29, 1268 - 1277.

G.O. da Rocha., W.A. Lopes., P.A de P. Pereira., P de C. Vasconcellos., F.S. Oliveira., L.S. Carvalho., L. dos S. Conceição., J.B.de Andrade. 2009. Quantification and Source Identification of Atmospheric Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Dry Deposition Fluxes at Three Sites in Salvador basin, Brazil, Impacted by Mobile and Stationary Sources. J. Braz. Chem. Soc, 20, 680 - 692.

Y. Zhang., D. Lou., Z. Hu., P. Tan. 2019. Particle number, size distribution, carbons, polycyclic aromatic hydrocarbons and inorganic ions of exhaust particles from a diesel bus fueled with biodiesel blends. Journal of Cleaner Production, 225, 627 - 636.

P.A de P. Pereira; J.B. de Andrade., A.H. Miguel. 2002. Measurements of semivolatile and polycyclic aromatic hydrocarbons in a bus station and an urban tunnel of Salvador, Brazil. J. Environ, Monit, 4, 558 - 561.

M.C.S. Machado., J. Loyola., S.L. Quiterio., G.O. da Rocha., J.B. de Andrade., C. Arbilla. 2009. Particle-Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Dry Deposition Fluxes from a Bus-Station in the Rio de Janeiro Metropolitan Area, Brazil. J. Braz. Chem. Soc, 20, 1565 - 1573.

O. Ogunkunle., N.A. Ahmed. 2019. A review of global current scenario of biodiesel adoption and combustion in vehicular diesel engines. Energy Reports, 5, 1560 - 1579.

G.C. Borillo., Y.S. Tadano., A.F.L. Godoi., T. Pauliquevis., H. Sarmiento., D. Rempel., C.I. Yamamoto., M.R.R. Marchi., S.P. Vermaak., R.H.M. Godoi. 2018. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and nitrated analogs associated to particulate matter emission from a Euro V-SCR engine fuelled with diesel/biodiesel blends. Science of the Total Environment, 644, 675 - 682.

A.G. Allen., G.O. da Rocha., A.A. Cardoso., W.C. Paterlini., C.M.D. Machado., J.B. de Andrade. 2008. Atmospheric particulate polycyclic aromatic hydrocarbons from road transport in southeast Brazil. Transportation Research. Part D, 13, 483 - 490.

F. Placencia., X. Fadic., K. Yáñez., F.C. Balic. 2019. Tradescantia as a biomonitor for genotoxicity evaluation of diesel and biodiesel exhaust emissions. Science of the Total Environment, 651, 2597 - 2605.

L. Wei., C.S. Cheung., Z. Ning. 2017. Influence of waste cooking oil biodiesel on combustion, unregulated gaseous emissions and particulate emissions of a direct-injection diesel engine. Energy, 127, 175 - 185.

P-Q. Tan., Y-M. Zhong., Z-Y. Hu., D-M. Lou. 2017. Size distributions, PAHs and inorganic ions of exhaust particles from a heavy duty diesel engine using B20 biodiesel with different exhaust aftertreatments. Energy, 141, 898 - 906.

J.B. de Andrade., M.V. Andrade., H.L.C. Pinheiro. 1998. Atmospheric Levels of Formaldehyde and Acetaldehyde and their Relationship with the Vehicular Fleet Composition in Salvador, Bahia, Brazil. J. Braz, Chem. Soc, 9, 219 - 223.

A.K. Agarwal., P.C. Shukla., C. Patel., J.G. Gupta., N. Sharma., R.K. Prasad., R.A. Garwal. 2016. Unregulated emissions and health risk potential from biodiesel (KB5, KB20) and methanol blend (M5) fuelled transportation diesel engines. Renewable Energy, 98, 283 - 291.

S.R. Souza., L.R.F. Carvalho. 1997. Determinação De Ácidos Carboxílicos na Atmosfera Urbana De São Paulo. Uma Abordagem Analítica E Ambiental. Química Nova, 20, 245 - 251.

A.L.N. Guarieiro., J.V. da S. Santos., A.E. Fernandez., E.A. Torres., G.O. da Rocha., J.B. de Andrade. 2014. Redox activity and PAH content in size-classified nanoparticles emitted by a diesel engine fuelled with biodiesel and diesel blends. Fuel, 116, 490 - 497.

L.L.N. Guarieiro., P.A de P. Pereira., E.A. Torres., G.O. da Rocha., J.B.de Andrade. 2008. Carbonyl compounds emitted by a diesel engine fuelled with diesel and biodiesel diesel-blends: Sampling optimization and emissions profile. Atmospheric Environment, 42, 8211 - 8218.

CONTRAN, 1976. Disponível em <https://app.sogi.com.br/Manager/texto/arquivo/exibir/arquivo?eyJ0eXAiOiJKV1QiLCJhbGciOiJIUzI1NiJ9AUFiJAvNTUzMtMvU0dfUmVxdWlzaXRvX0xlZ2FsX1RleHRvLzAvMC9ET0NVTUVOVE8gMS5ET0MvMC8wlgAFFBOJOnIxpGb5_Qw8J7uDhhgUSmTnbJVKiVZ5tCrg-9A> Acesso em: 29-12-2024.

EPA, 2024. Disponível em <<https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants>> Acesso em:

29-12-2024.

Ministério do Interior na Portaria nº 100/1980 Brasil. Disponível em <chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgiclfefindmkaj/https://www.mpsp.mp.br/portal/page/portal/cao_urbanismo_e_meio_ambiente/biblioteca_virtual/bv_informativos_tecnicos/anexo6.pdf> Acesso em: 29-12-2024.

Lei Nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Disponível em <https://www.oas.org/dsd/fida/laws/legislation/brazil/brazil_6938.pdf> Acesso em: 01-07-2024

Resolução CONAMA nº 5, de 15 de junho de 1989. Disponível em <<http://www.ibama.gov.br/sophia/cnia/legislacao/MMA/RE0005-150689.PDF>> Acesso em: 15-05-2024.

Resolução CONAMA nº 18, de 6 de maio de 1986. Disponível em <chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgiclfefindmkaj/https://urbanismoemeioambiente.fortaleza.ce.gov.br/images/urbanismo-e-meio-ambiente/resolucao/resolucao_conama_018_de_1986.pdf> Acesso em: 15-05-2024.

Lei Nº 8.723, de 28 de outubro de 1993. Disponível em <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L8723.htm> Acesso em: 16-05-2024.

Resolução CONAMA nº 8, de 31 de agosto de 1993. Disponível em <<http://www.fiocruz.br/biosseguranca/Bis/manuais/ambiente/RESOLUO%208%20DE%2031%20DE%20AGOSTO%20DE%201993.pdf>> Acesso em: 15-05-2024.

BRASIL 2019. PROMOT M5 - Programa de controle da poluição do ar por motocicletas e veículos similares 2019. Disponível em <<https://www.in.gov.br/web/dou/-/resolucao-n-493-de-24-de-junho-de-2019-173020570>> Acesso em: 16-05-2024.

Resolução nº 415 de 24 de setembro de 2009. Disponível em <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=111058>> Acesso em: 16-05-2024.

CONAMA nº 403, de 11 de novembro de 2008. Disponível em <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=108775>> Acesso em: 15-05-2024.

CONAMA Resolução nº 490, de 16 de novembro de 2018. Disponível em <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=369514>> Acesso em: 29-12-2024

BRASIL 2018 Resolução Nº 492, de 20 de dezembro de 2018 Disponível em <http://www.in.gov.br/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/56643907> Acesso em: 17-05-2024.

World Air Quality Report, IQAir. 2023. Disponível em <chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcgicfindmkaj/https://www.iqair.com/dl/2023_World_Air_Quality_Report.pdf?srsltid=AfmBOorkTFP88GqlwqBvoqUwHIRRVn0rgcSIGKCYtnjXRxYMxsl8osvr> Acesso em: 17-05-2024

Mitigation of Climate Change, IPCC. 2022. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg3/>> Acesso em: 17-05-2024.

M. Williams., R. Minjares. 2016. A technical summary of Euro 6/VI vehicle emission standards. ICCT. Disponível em <<https://theicct.org/publication/a-technical-summary-of-euro-6-vi-vehicle-emission-standards/>> Acesso em: 17-07-2024.

J. Curtius. 2006. Nucleation of atmospheric aerosol particles. C R Physique, 7, 1027- 1045.

C.R. da Silva. 2009. Emissões atmosféricas decorrentes da emissão do diesel: aldeídos e HPAs. Dissertação. Mestrado em Química de Recursos Naturais.

Universidade Estadual de Londrina, 92.

T.V. Vu., J.M.D - Saborit., R.M. Harrison. 2015. Review: Particle number size distributions from seven major sources and implications for source apportionment studies. *Atmospheric Environment*, 122, 114 - 132.

J.H. Seinfeld., S.N. Pandis. 2016. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. NY: John Wiley & Sons.

E. Vega., H. Ruiz., S. Escalona., A. Cervantes., D. Lopez-Veneroni., E. Gonzalez-Avalos., G. Sanchez-Reyna. 2011. Chemical composition of fine particles in Mexico City during 2003 - 2004. *Atmos Pollut Res*, 2, 477 - 483.

H. Pérez-Vidal., MA. LunaGómez-Rocha., LI. Acosta-Pérez L. 2010. Análisis de partículas suspendidas totales (PST) y partículas fracción respirable (PM₁₀), en Cunduacán. Tabasco: Tabasco. *Univ Cienc*, 26, 151 - 162.

J.F. Kelly., J.C. Fussell. 2012. Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter. *Atmospheric Environment*, 60, 504 - 526.

F. Raes., R.V. Dingenen., E. Vignati., J. Wilson., J.P. Putaud., J.H. Seinfeld., P. Adams. 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmos Environ*, 34, 4215 - 4240.

A.L. Guarieiro. 2009. Nano partículas atmosféricas: Uma abordagem física, química e toxicológica. Exame de Qualificação. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

J. Leppä., T. Anttila., V.M. Kerminen., M. Kulmala., K.E.J. Lehtinen. 2011. Atmospheric new particle formation: real and apparent growth of neutral and charged

particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 4939 - 4955.

D. Siingh., A.S. Gautam., A.K. Kamra., K. Komsaare. 2013. Nucleation events for the formation of charged aerosol particles at a tropical station – preliminary results. *Atmos Res*, 132–133, 239 - 252.

Q. Guo., Z. Yang., J. Zhang. 2012. Influence of a combined external field on the agglomeration of inhalable particles from a coal combustion plant. *Powder Technol*, 227, 67 – 73.

D. Kim., M. Gautam., D. Gera. 2002. Parametric studies on the formation of diesel particulate matter via nucleation and coagulation modes. *J Aerosol Sci*, 33, 1609-1621.

Cl. Falcon-Rodriguez., AR. Osornio-Vargas., I. Sada-Ovalle., P. Segura-Medina. 2016. Aeroparticles, Composition, and Lung Diseases. *Front. Immunol*, 20, 7:3.

B. F. Pitts., J. Pitts. 2000. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Academic Press, USA, 349 - 435.

A. Renoux., D. Boulaud. 1998. *Les aérosols: Physique et Métrologie*, Lavoisier Technique & Documentation: Paris.

K.T. Whitby., R. B. Husar. 1973. Growth Mechanisms and Size Spectra of Photochemical Aerosols. *Env Science & Technology*, 7, 241 - 247.

C. Alves. 2005. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Química Nova*, 28, 859 - 870.

P. E. Fernandes. 2018. Estudo das propriedades químicas e físicas dos aerossóis submicrométricos na Amazônia Central. Dissertação de Mestrado, INPA-UEA.

- B. S. Oyama. 2010. Identificação de fontes de partículas finas na atmosfera urbana de São Paulo. Dissertação de Mestrado, USP.
- C. M. M. De Lima. 2006. Estimativa de concentração de material particulado em suspensão na atmosfera por meio da modelagem de redes neurais artificiais. Dissertação de Mestrado, UFMG.
- M.M. Maricq. 2007. Chemical characterization of particulate emission from diesel engines: A review. *Journal Aerosol Science*, 38, 1079 - 1118.
- J. Santos. 2014. Caracterização de espécies orgânicas e inorgânicas presentes no material particulado atmosférico da Baía de Todos os Santos e Salvador - Bahia. Tese de doutorado, UFBA.
- J. Pey., A. Alastuey., X. Querol., N. Pérez., M. Cusack. 2010. A simplified approach to the indirect evaluation of the chemical composition of atmospheric aerosols from PM mass concentrations. *Atmospheric Environment*, 44, 5112 - 5121.
- L. Morawska., Z. Ristovski., E.R. Jayaratne., D.U. Keogh., X. Ling. 2008. Ambient nano and ultrafine particles from motor vehicle emissions: Characteristics, ambient processing and implications on human exposure. *Atmospheric Environment*, 42, 8113 - 8138.
- F. C. Sabino., J. P. Pinto., V. P. Picarelli., I. R. Amador., L. D. Martins., T. Hoffmann., M. C. Solci. 2015. HPA e Nitro-HPA em Ambiente Semi fechado Impactado por Emissão da Combustão de Diesel/Biodiesel (B5). *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, 7, 245 - 252.
- J. Sysalová., I. Sýkorová., M. Havelcová., J. Száková., H. Trejtnarová., B. Kotlík. 2012. Toxicologically important trace elements and organic compounds investigated

in size fractionated urban particulate matter collected near the Prague highway. *Science of the Total Environment*, 437, 127 - 136.

M.P. Colombini. 2008. Air pollution and its impact on the cardiovascular system. *Einstein*. 6, 221 - 226.

P. A. de Souza., W. Z. de Mello., R. L. Mariani., S. M. Sella. 2010. Caracterização do Material Particulado Fino e Grosso e Composição da Fração Inorgânica Solúvel em Água em São José dos Campos (SP). *Química Nova*, 33, 1247 - 1253.

L. F. Melo. 2006. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em material particulado atmosférico na região central de Niterói, RJ. Dissertação de Mestrado, Pós-graduação em Química, Universidade Federal Fluminense.

P. G. M. Queiroz., V. M. F. Jacomino., M. Â. Menezes. 2007. Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de sete lagoas, Minas Gerais. *Química Nova*, 30, 1233 - 1239.

W. Birmili., A. G. Allen., F. Bary., R. M. Harrison. 2006. Trace metal concentration and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. *Environmental Science & Technology*, 40, 1144 - 1153.

T. O. Da Silva., P. A. P. Pereira. 2008. Influence of Time, Surface-to-Volume Ratio, and Heating Process (Continuous or Intermittent) on the Emission Rates of Selected Carbonyl Compounds during Thermal Oxidation of Palm and Soybean Oils. *Journal Agriculture Food Chemistry*, 56, 3129 - 3135.

T. P. Kennedy., R. Dodson., N. V. Rao., H. KY., C. Hopkins., M. Baser., E. Tolley., J.R. Hoidal. 1989. Dusts Causing Pneumoconiosis Generate 'OH and Produce Hemolysis by Acting as Fenton Catalysts. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 269, 359 - 364.

A. P. G. Fontenele., J. J. Pedrotti., A. Fornaro. 2009. Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo. Química Nova, 32, 839 - 844.

M. Viana., W. Maenhautb., X. Chib., X. Querola., A. Alastuey. 2007. Comparative chemical mass closure of fine and coarse aerosols at two sites in south and west Europe: Implications for EU air pollution policies. Atmospheric Environment, 41, 315 - 326.

T. R. Dallmann., T. B. Onasch., T. W. Kirchstetter., D. R. Worton., E. C. Fortner., S. C. Herdon., E. C. Wood., J. P. Franklin., D. R. Worsnop., A. H. Goldstein., R. A. Harle. 2014. Characterization of particulate matter emissions from on road gasoline and diesel vehicles using a soot particle aerosol mass spectrometer. Atmospheric Chemistry and physics, 14, 4007 - 4049.

P. Kumar., A. Robins., S. Vardoulakis., R. Britter. 2010. A review of the characteristics of nanoparticles in the urban atmosphere and the prospects for developing regulatory controls. Atmospheric Environment, 44, 5035 - 5052.

J. Pey., X. Querol., A. Alastuey., S. Rodríguez., J.P. Putaud., R. Van Dingenen. 2009. Source apportionment of urban fine and ultrafine particle number concentration in a Western Mediterranean City. Atmospheric Environment, 43, 4407 - 4415.

L.L.N. Guarieiro., E. T. Guerreiro., K. K. Amparo., D.J. Leão., E. A. Torres., J.B. de Andrade. 2014. Estudo do perfil de distribuição de tamanho e número de partículas emitidas na queima de misturas de diesel/biodiesel/etanol. Blucher Engineering Proceedings, 1, 387- 393.

L. D. Martins., C. R. S. Júnior., M. C. Solci., J. P. Pinto., D. Z. Souza., P. Vasconcellos., A.L.N. Guarieiro., E.T. Sousa., J.B. de Andrade. 2012. Particle

emission from heavy - duty engine fuelled with blended diesel and biodiesel. Environ Monit. Assess, 184, 2663 - 2676.

E. W. De Menezes., R. Catalunã. 2008. Amostragem de material particulado e fração orgânica volátil das emissões em motor diesel sem a utilização de túnel de diluição. Química Nova, 31, 2027 - 2030.

IARC. Outdoor Air Pollution a Leading Environmental Cause of Cancer Deaths. 2013. Lyon: IARC Press Releases.

S.D. Kumar., D.P. Dobhal., N. Juyal. 2010. Variability of aerosol optical depth and recent recession trend in Dokriani Glacier, Bhagirathi Valley, Garhwal Himalaya. Current Science, 99, 1816 - 1821.

D. Shusterman. 2011. The effects of air pollutants and irritants on the upper airway. Proc Am Thorac Soc, 8, 101- 105.

C.F.J. Franco., S.M. Ochs., L.O. Grotz., L.A. Furtado., A.D.P. Netto. 2015. Simultaneous evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds in the atmosphere of Niterói City, RJ, Brazil. Atmospheric Environment, 106, 24 - 33.

Z. Zhang., C. Kleinstreuer., CS. Kim. 2001. Effects of curved inlet tubes on air flow and particle deposition in bifurcating lung models. J Biomech, 34, 659 - 669.

C. Darquenne. 2014. Aerosol deposition in the human lung in reduced gravity. J Aerosol Med Pulm Drug Deliv, 27, 170 - 177.

A. Nemmar., JA. Holme., I. Rosas., PE. Schwarze., E. Alfaro-Moreno. 2013. Recent advances in particulate matter and nanoparticle toxicology: a review of the in vivo and in vitro studies. Biomed Res Int, 2013, 279371, 22.

WG. Kreyling., M. Semmler., F. Erbe., P. Mayer., S. Takenaka., H. Schulz., G. Oberdörster., A. Ziesenis. 2002. Translocation of ultrafine insoluble iridium particles from lung epithelium to extrapulmonary organs is size dependent but very low. J Toxicol Environ Health A, 65: 1513 - 30.

W.G. Kreyling., M. Semmler-Behnke., W. Moller. 2006. Ultrafine particle-lung interactions: does size matter?. J Aerosol Med, 19, 74 - 83.

G. Oberdörster., Z. Sharp., V. Atudorei., A. Elder., R. Gelein., W. Kreyling., C. Cox. 2004. Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain. Inhalation Toxicology, 16, 437 - 445.

A. Freitas., M. Solci. 2009. Caracterização do MP10 e MP2,5 e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. Química Nova, 32, 1750 - 1754.

N. Pierse., L. Rushton., R.S. Harris., C.E. Kuehni., M. Silverman., J. Grigg. 2006. Locally generated particulate pollution and respiratory symptoms in young children. Thorax, 61, 216 - 220.

MG. Jones., L. Richeldi. 2014. Air pollution and acute exacerbations of idiopathic pulmonary fibrosis: back to miasma?. Eur Respir J, 43, 956 - 9.

Y. Okhee., H. Kim., H. Eunhee. 2010. Does area level socioeconomic status modify the effects of PM (10) on preterm delivery?. Environmental Research, 110, 55 - 6.

U. Ranft., T. Schikowski., D. Sugiri., J. Krutmann., U. Kramer. 2009. Long-term exposure to traffic-related particulate matter impairs cognitive function in the elderly. Environmental Research, 109, 1004 - 1011.

R. E. Dales., S. Cakmak., C. B. Vidal. 2009. Air pollution and hospitalization for

headache in Chile. American Journal of Epidemiology, 170, 1057 - 1066.

NIH. Extended Follow-up of Diesel Exhaust in Miners Study Cohort Reveals New Insights. 2023. Disponível em <<https://dceg.cancer.gov/news-events/news/2023/dems-ii>> Acesso em: 03-01-2025.

World Health Organization. 1989. Indoor air quality: Organic Pollutants. Environmental Technology Letters, 10, 855 - 858.

Q. Liu., Y. Gao., W. Huang., Z. Ling., Z. Wang., X. Wang. 2022. Carbonyl compounds in the atmosphere: A review of abundance, source and their contributions to O₃ and SOA formation. Atmospheric Research, 274, 1061840.

S.L. Ferreira., A.M. dos Santos., G.R. de Souza., W.L. Polito. 2008. Analysis of the emissions of volatile organic compounds from the compression ignition engine fueled by dieselbiodiesel blend and diesel oil using gas chromatography. Energy, 33, 1801 - 1806.

S. Hu., Y.H. Zhang., Y.J. Wei. 2009. Cancer risk level and source apportionment of ambient fine particulate matter in Pearl River Delta, China. Environ. Sci, 29, 1202 - 1208.

A.K.H. Lau., Z.B. Yuan., J.Z. Yu. 2010. Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Hong Kong. Sci. Total Environ, 408, 4138 - 4149.

S.G. Brown., A. Frankel., H.R. Hafner. 2007. Source apportionment of VOCs in the Los Angeles area using positive matrix factorization. Atmos. Environ, 41, 227 - 23.

Y. Song., W. Dai., M. Shao. 2008. Comparison of receptor models for source apportionment of volatile organic compounds in Beijing, China. Environ. Pollut, 156, 174 - 183.

Z. Yao., X. Shen., Y. Ye., X. Cao., X. Jiang., Y. Zhang., K. He. 2015. On-road emission characteristics of VOCs from diesel trucks in Beijing, China. *Atmos. Environ*, 103, 87-93.

J. Zhang., W.E. Wilson., P.J. Lloy. 1994. Indoor air chemistry: formation of organic acids and aldehydes. *Environmental Science & Technology*, 28, 1975 - 1982.

M. Gupta., A. Jain., K. Verma. 2009. Salt-assisted liquid–liquid microextraction with watermiscible organic solvents for the determination of carbonyl compounds by high-performanceliquid chromatography. *Talanta*, 80, 526 - 531.

J.B. de Andrade., H.L.C. Pinheiro., M.V. Andrade. 1995. The formaldehyde and acetaldehyde content of atmospheric aerosol. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 6, 287 - 290.

F. Carey. 2001. *Organic Chemistry*. Mc Graw Hill, fourth edition, NY, USA. pag 7-19.16.

G.M. Brilis., P.J. Marsden. 1990. Comparative evaluation of Soxhlet and sonication extraction in the determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in soil. *Chemosphere*, 21, 91 - 98.

M.C.P. Blanco., P.L. Mahía., P.C. Falco. 2011. On-line analysis of carbonyl compounds with derivatization in Aqueous Extracts of Atmospheric Particulate PM₁₀ by in-tube solid-phase Microextraction Coupled to Capillary Liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1218, 4834 - 4839.

M.C.P. Blanco., Y. M. Martinez., P. L Mahía., P. C. Falco. 2013. Determination of carbonyl compounds in particulate matter PM_{2.5} by in-tube solid-phase microextraction coupled to capillary liquid chromatography/mass spectrometry. *Talanta*, 115, 876 - 880.

M.C.P. Blanco., M. P. Iglesias., P. L. Mahía., S. M. Lorenzo., D. P. Rodríguez. 2010. Simultaneous determination of carbonyl compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter by liquid chromatography-diode array detection-fluorescence detection. *Talanta*, 80, 2083 - 2092.

J. P. Pinto. 2002. Formaldeído e acetaldeído na atmosfera urbana e rural da cidade de Londrina. Dissertação de Mestrado. UEL, Brasil.

JE. Szulejko., KH. Kim. 2015. Derivatization techniques for determination of carbonyls in air. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 64, 29 - 41.

S. Kato., P. Burke., T. Koch., V. Bierbaum. 2001. Formaldehyde in Human Cancer Cells: Detection by Preconcentration-Chemical Ionization Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 73, 2992 - 2997.

D. L. Giokas., G. Z. Tsogas., G. Vlessidis. 2009. On-line derivatization coupled to flow injection permanganate chemiluminescence detection of total carbonyl compounds in natural waters and drinking water. *Analytical Chemistry Acta*, 651, 188 - 195.

H. Hang., Y. Zhen. 2004. Determination of Airborne Carbonyls: Comparison of a Thermal Desorption/GC Method with the Standard DNPH/HPLC Method. *Environmental Science & Technology*, 38, 862 - 870.

C. Jakober., M. Charles., M. Kleeman., P. Green. 2006. LC-MS Analysis of Carbonyl Compounds and Their Occurrence in Diesel Emissions. *Analytical Chemistry*, 78, 5086 - 5093.

X. Pang., A. C. Lewis. 2011. Carbonyl compounds in gas and particle phases of mainstream cigarette smoke. *Science of the Total Environment*, 409, 5000 - 5009.

K.H. Kim., Y.J. Hong., R. Pal., E.C. Jeon., Y.S. Koo., Y. Sunwoo. 2008. Investigation

of carbonyl compounds in air from various industrial emission sources. *Chemosphere*, 70, 807 - 820.

W. Liu., J. J. Zhang., L. R. Korn., L. Zhang., C.P. Weisel., B. Turpin., M.T. Morandi., T. H. Stock., S. Colome. 2007. Predicting personal exposure to airborne carbonyls using residential measurements and time/activity data. *Atmospheric Environment*, 41, 5280 - 5288.

International Agency for Research on Cancer, IARC. 2023. List of classifications by cancer sites with sufficient or limited evidence in humans, IARC Monographs Volumes 1–133a. Disponível em <https://monographs.iarc.who.int/wp-content/uploads/2019/07/Classifications_by_cancer_site.pdf> Acesso em: 10-04-2024.

C. Dutta., D. Som., A. Chatterjee., A. K. Mukherjee., T.K. Jana., S. Sen. 2009. Mixing ratios of carbonyls and BTEX in ambient air of Kolkata, India and their associated health risk. *Environmental Monitoring and Assessment*, 148, 97 - 107.

Acrolein, Crotonaldehyde, and Arecoline IARC Monographs on the Identification of Carcinogenic Hazards to Humans Volume 128. 2021. Disponível em <<https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Acrolein-Crotonaldehyde-And-Arecoline-2021>> Acesso em: 19-08-2024.

F. Wagner. 2011. Estimativa da exposição e risco de câncer a compostos carbonílicos e btex em postos de gasolina na cidade de fortaleza-ce. Tese de doutorado, UFC.

T. Cahill., R. Okamoto. 2012. Emissions of Acrolein and Other Aldehydes from BiodieselFueled Heavy-Duty Vehicles. *Environmental Science & Technology*. 46, 8382 - 8388.

C.I.M. Melo., E.T. Sousa., G.O. da Rocha., J.P.dos Anjos., J.B. de Andrade. 2020. Determination of free- and bound-carbonyl compounds in airborne particles by ultra-fast liquid chromatography coupled to mass spectrometry. *Talanta*, 217, 121033 - 121054.

M.C. Rodrigues., L.L.N. Guarieiro., M.P. Cardoso., L.S. Carvalho., G.O. da Rocha., J.B. de Andrade. 2011. Acetaldehyde and formaldehyde concentrations from sites impacted by heavy-duty diesel vehicles and their correlation with the fuel composition: Diesel and diesel/biodiesel blends. *Fuel*, 92, 258 - 263.

W.A. Lopes. 2007. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos associados ao material particulado atmosférico. Tese Doutorado em Química. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia. Salvador.

E.T. Sousa., W.A. Lopes., J.B. de Andrade. 2016. Sources, formation, reactivity and determination of quinones in the atmosphere. *Química Nova*, 39, 486 - 495.

L.S. Carvalho. 2008. Concentrações de metais e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos associados ao material particulado atmosférico e fluxo de deposição seca em Salvador, Bahia. Tese de Doutorado em Química. Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

Associação Brasileira de normas técnicas - ABNT. NBR 6601, 17-05-2021, 44p. Disponível em https://books.google.com.co/books/about/ABNT_NBR_6601.html?id=895tkQEACA-AJ&redir_esc=y Acesso em: 27-12-2024.

E.A. Torres., L.L.N. Guarieiro., P.A. de P. Pereira., J.B. de Andrade. 2009. Túnel de diluição para amostragem a volume constante de produtos de exaustão de motores veiculares. Universidade Federal da Bahia, Brasil.

M. Ribani., C. B. G. Bottoli., C. H. Collins., I. C. S. F. Jardim., L. F. C. Melo. 2004. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, 27, 771 - 780.

A.G. Santos., A.C.D. Regis., G.O. da Rocha., M. Bezerra., R.M. de Jesus., J.B. de Andrade. 2016. A simple, comprehensive, and miniaturized solvent extraction method for determination of particulate-phase polycyclic aromatic compounds in air. *Journal of Chromatography A*, 1435, 6 - 17.

R. Kleber., K. Mopper. 1990. Determination of Picomolar Concentrations of Carbonyl Compounds in Natural Waters, Including Seawater, by Liquid Chromatography. *Environmental Science & Technology*, 24, 1477 - 1481.

J. B. de Andrade., J. N. Reis., M. V. Rebouças., H. L. C. Pinheiro., M. V. Andrade. 1996. Determination of formaldehyde and acetaldehyde in drinking water and alcoholic beverages by high performance liquid chromatography (HPLC). *Analytical Chemistry*, 15, 144 - 147.

T. M. Olson., M.R. Hoffmann. 1989. Hydroxyalkylsulfonate formation: its role as a S(IV) reservoir in atmospheric water droplets. *Atmospheric Environment*, 23, 985 - 997.

L. C. Azevedo., M. M. Reis., L. F. Motta., G.O. Rocha., L. Silva., J. B. de Andrade. 2007. Evaluation of the formation and stability of hydroxyalkylsulfonic acids in wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 8670 - 8680.

X. Zhang., Y. Kong., J. Cao., H. Li., R. Gao., Y. Zhang., K. Wang., Y. Li., Y. Ren., W. Wang. 2022. A sensitive simultaneous detection approach for the determination of 30 atmospheric carbonyls by 2,4-dinitrophenylhydrazine derivatization with HPLC-MS technique and its preliminary application. *Chemosphere*, 303, 134985.

C. Geng., S. Li., B. Yin., C. Gu., Y. Liu., L. Li., K. Li., Y. Zhang., M. Azzi., H. Li., X. Wang., W. Yang., Z. Bai. 2022. Atmospheric Carbonyl Compounds in the Central Taklimakan Desert in Summertime: Ambient Levels, Composition and Sources. *Atmosphere*, 13, 761.

X. Qian., H. Shen., Z. Chen. 2019. Characterizing summer and winter carbonyl compounds in Beijing atmosphere. *Atmospheric Environment*, 214, 116845.

Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, IBGE. 2024. Disponível em <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/ba/salvador/pesquisa/22/28120?tipo=grafico&indicador=28130>> Acesso em: 03-01-2025.

Ministério de Minas e Energia MME, Boletim mensal de energia de fevereiro 2020 e 2024. Disponível em <<https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/secretarias/sntep/publicacoes/boletins-mensais-de-energia/boletins/2024/portugues/2-boletim-mensal-de-energia-fevereiro-2024/view>> Acesso em: 30-12-2024.

Resolução ANP N° 920 de 04/04/2023 Tabela 4 (ANP., 2023). Disponível em <<https://www legisweb.com.br/legislacao/?id=274064>> Acesso em: 30-12-2024.

S. M. Corrêa., G. Arbilla. Carbonyl emissions in diesel and biodiesel exhaust. 2008. *Atmospheric Environment*, 42, 769 - 775.

C. He., Y. Ge., J. Tan., K. You., X. Han., J. Wang., Q. You., A.N. Shah. 2009. Comparison of carbonyl compounds emissions from diesel engine fueled with biodiesel and diesel. *Atmospheric Environment*, 43, 3657 - 3661.

J. Wang., S. Sun., C. Zhang., C. Xue., P. Liu., C. Zhang., Y. Mu., H. Wu., D. Wang., H. Chen., J. Chen. 2020. The pollution levels, variation characteristics, sources and implications of atmospheric carbonyls in a typical rural area of North China Plain during winter. *Journal of Environmental Sciences*, 95, 256–265.

L. Cherwoo., I. Gupta., G. Flora., R. Verma., M. Kapil., et al. 2023. Biofuels an alternative to traditional fossil fuels: A comprehensive review. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 60, 103503.

L.L.N. Guarieiro., A.F. de Souza., E.A. Torres., J.B. de Andrade. 2009. Emission profile of 18 carbonyl compounds, CO, CO₂, and NO_x emitted by a diesel engine fuelled with diesel and ternary blends containing diesel, ethanol and biodiesel or vegetable oils. *Atmospheric Environment*, 43, 2754 - 2761.

G. Karavalakis., V. Boutsika., S. Stournas., E. Bakeas. 2011. Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. Part 2: Effect of biodiesel origin on carbonyl, PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions. *Science of the Total Environment.*, 409, 738 - 747.

M. Z. Jacobson. 2005. *Fundamentals of Atmospheric Modeling* (2nd ed). Cambridge, UK: Cambridge University Press.

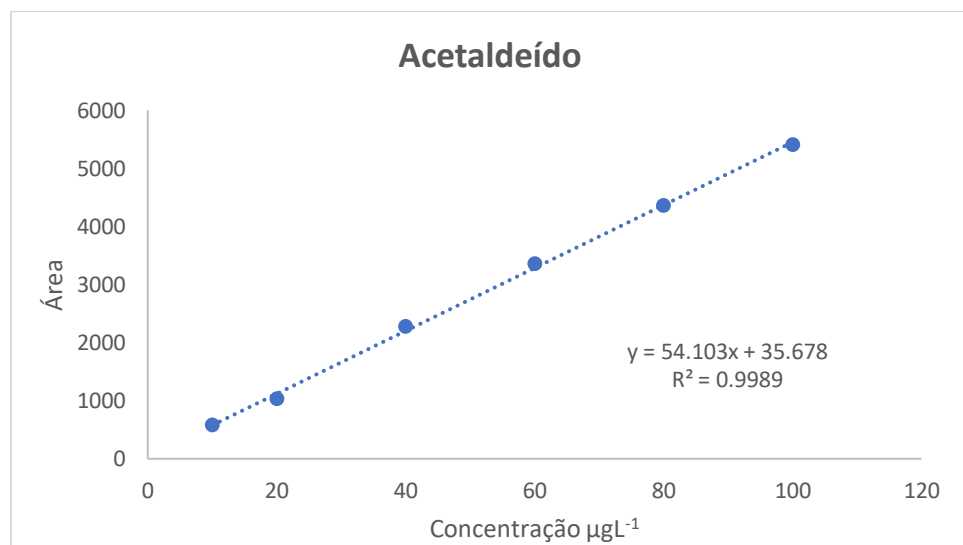
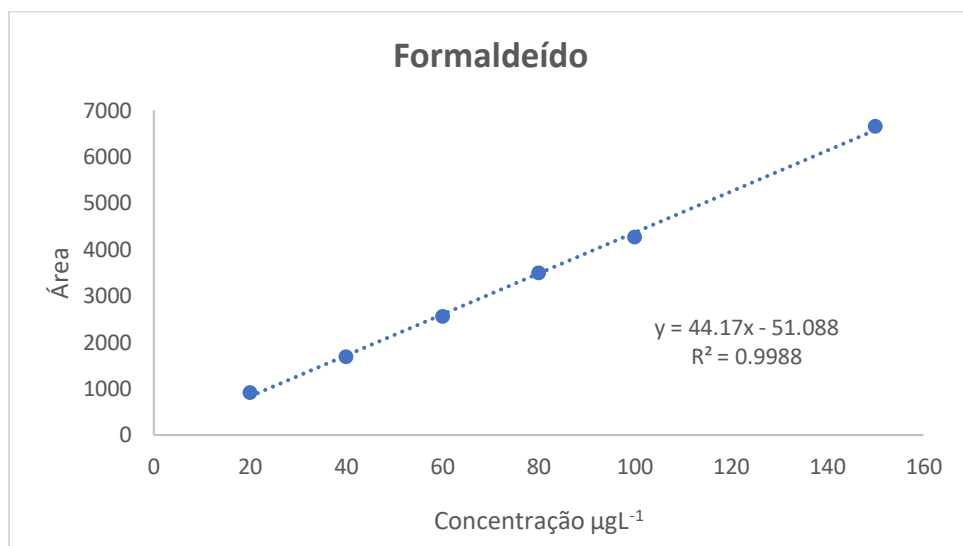
R. S. Tiburcio., T. R. de Macêdo., A. P. Neto. 2023. Brazilian Biofuels Policy (RenovaBio): Overview and generation of decarbonization credits by biodiesel production facilities. *Energy for Sustainable Development*, 77, 101334.

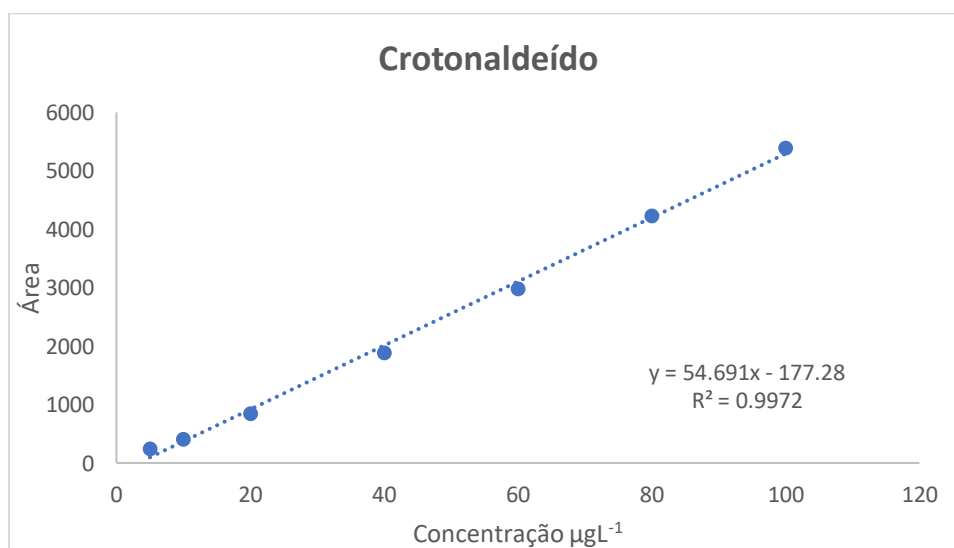
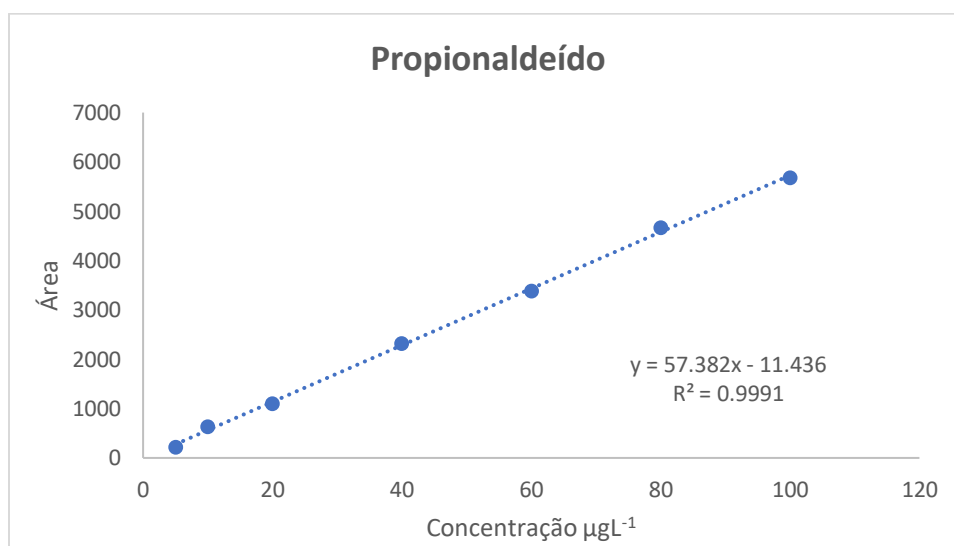
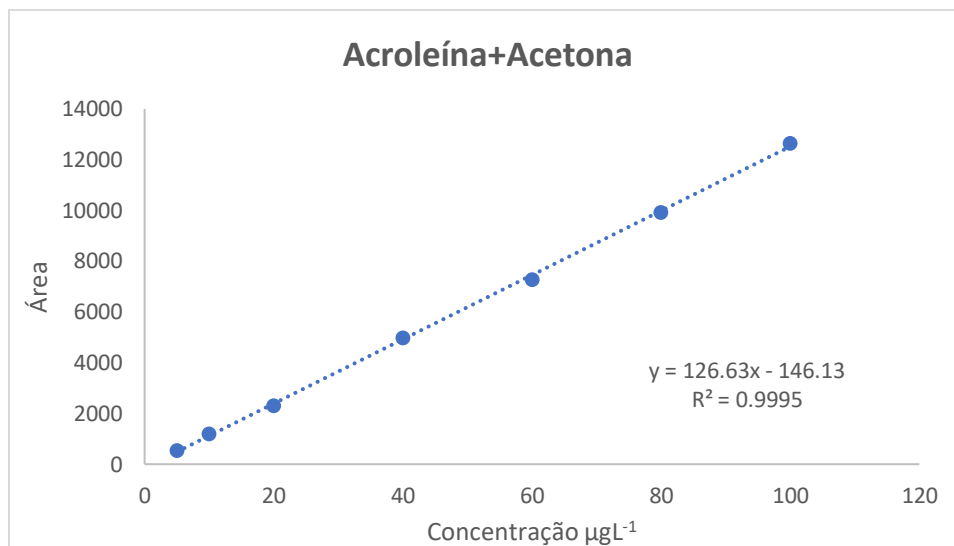
P. Jiang., C. Gao., J. Zhao., F. Li., C. Ou., T. Zhang., S. Huang. 2024. An exploration of urban air health navigation system based on dynamic exposure risk forecast of ambient PM_{2.5}. *Environment International*, 190, 108793.

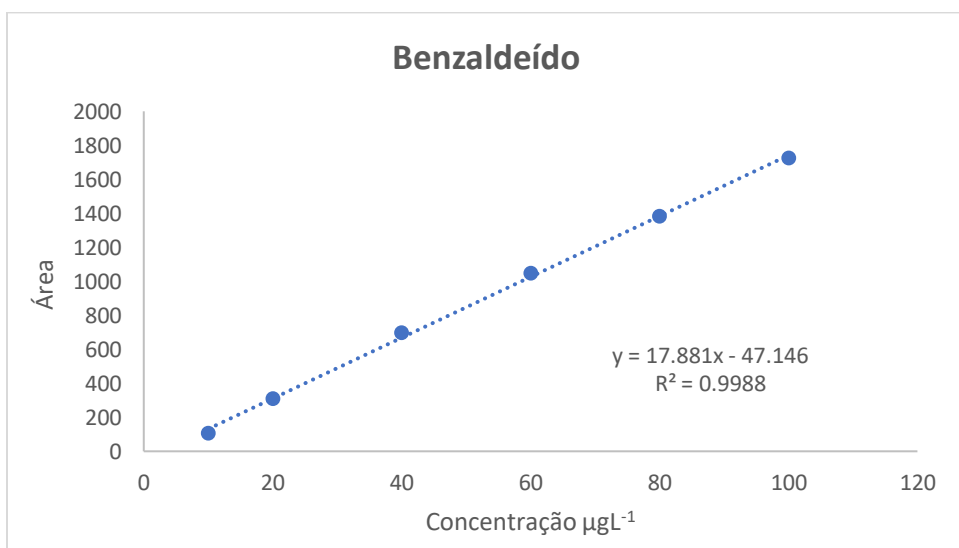
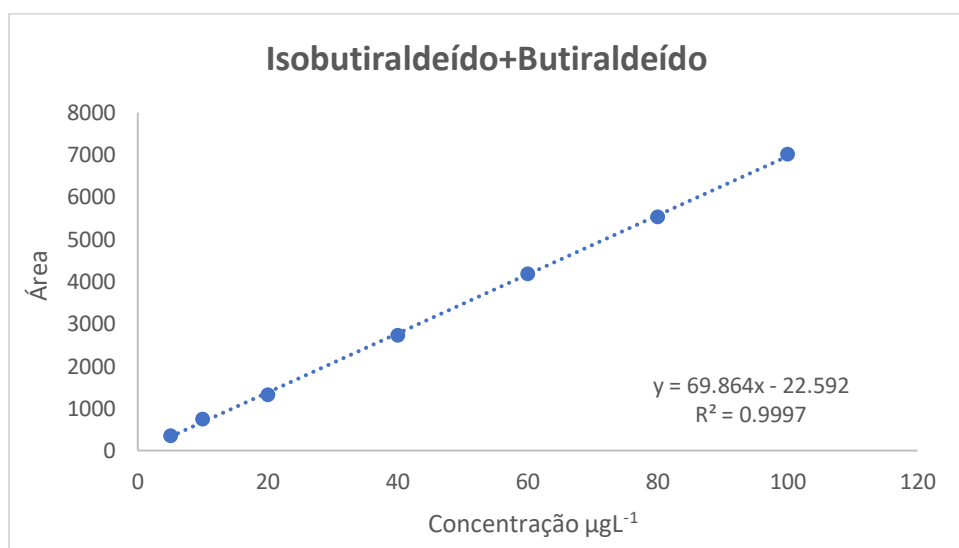
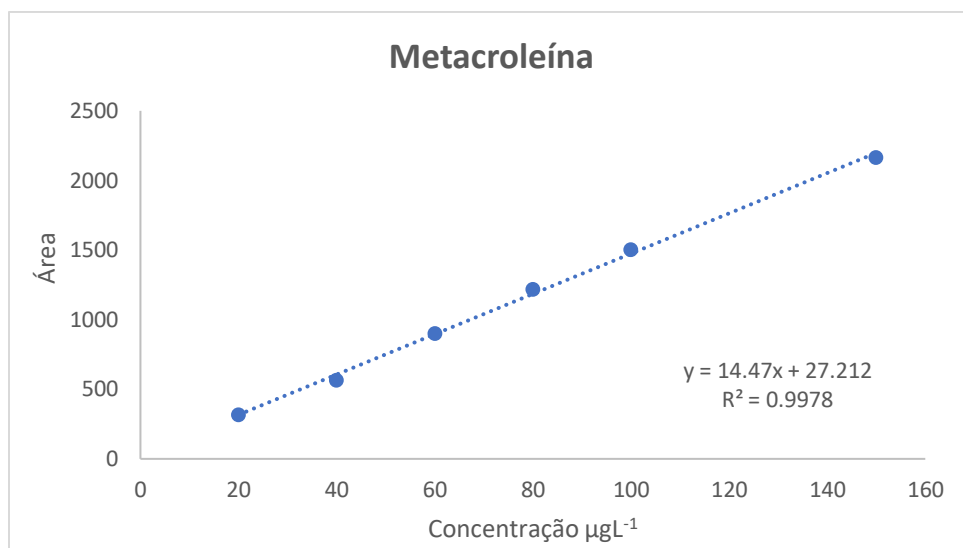
ANEXOS

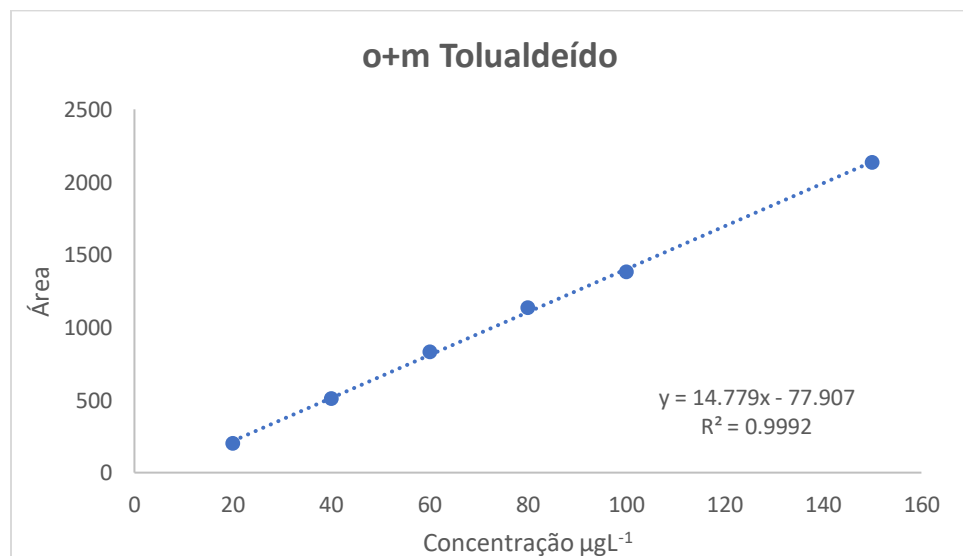
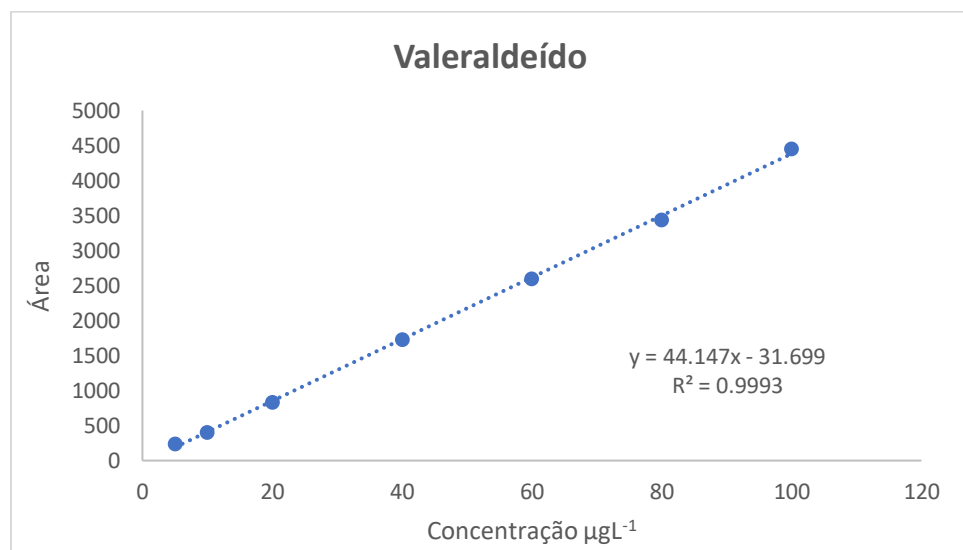
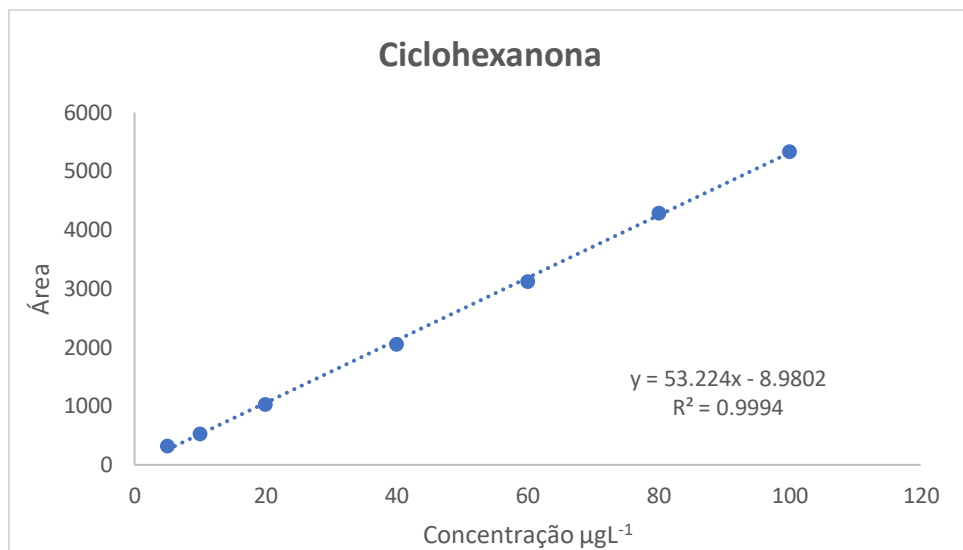
ANEXO 1

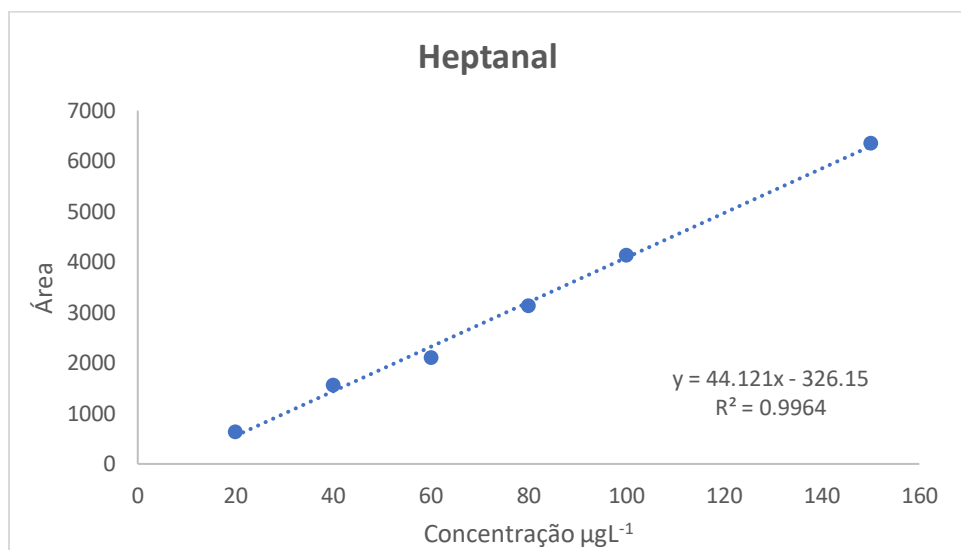
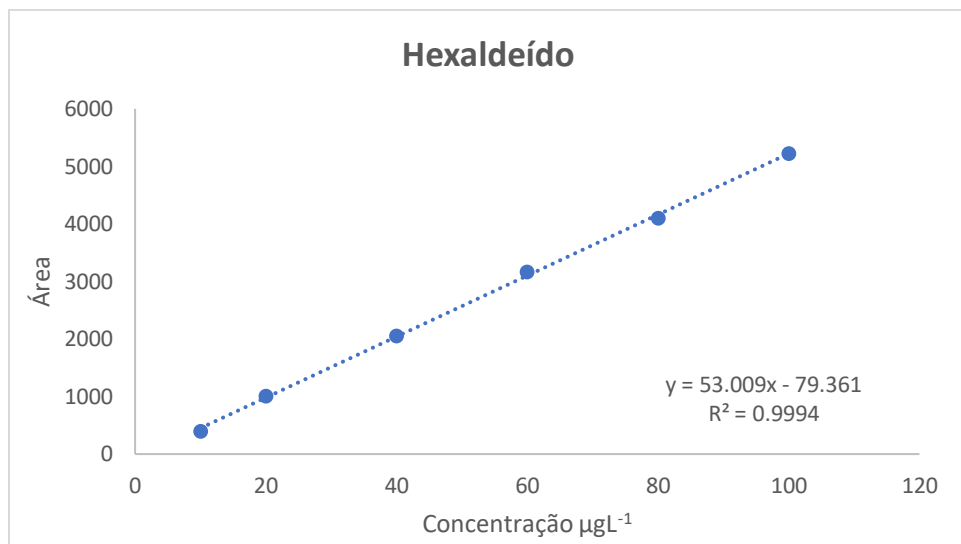
Primeira curva analítica usando o detector de arranjo de diodos com concentração de 5 até 150 μgL^{-1} para compostos carbonílicos, derivatizados.





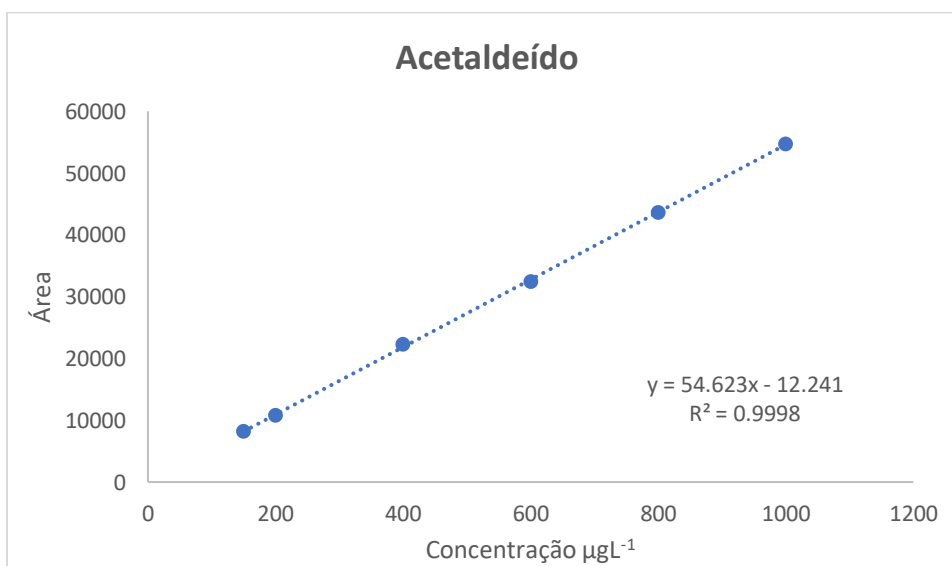
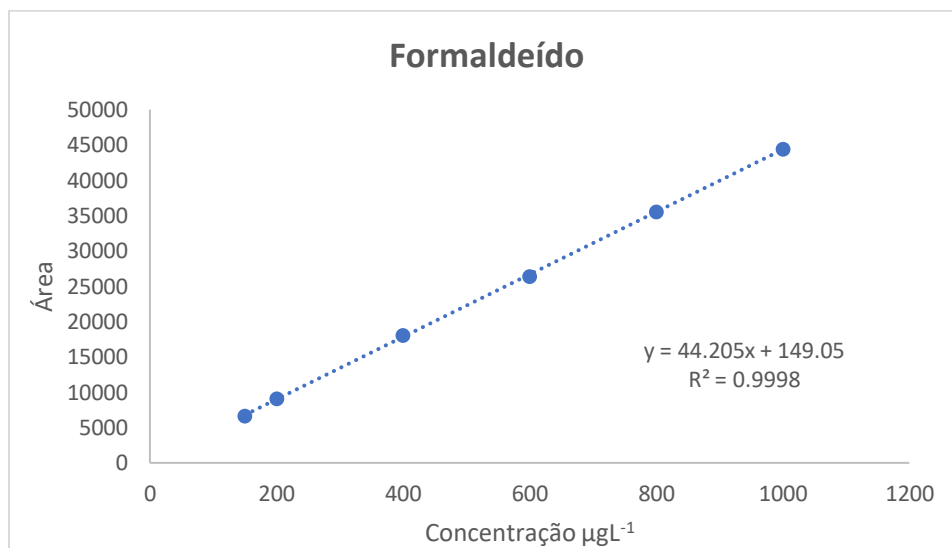


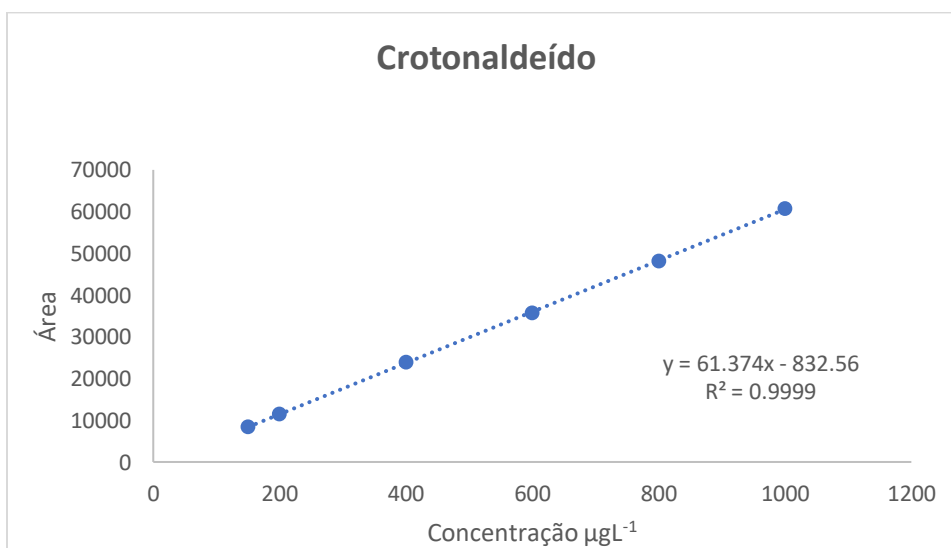
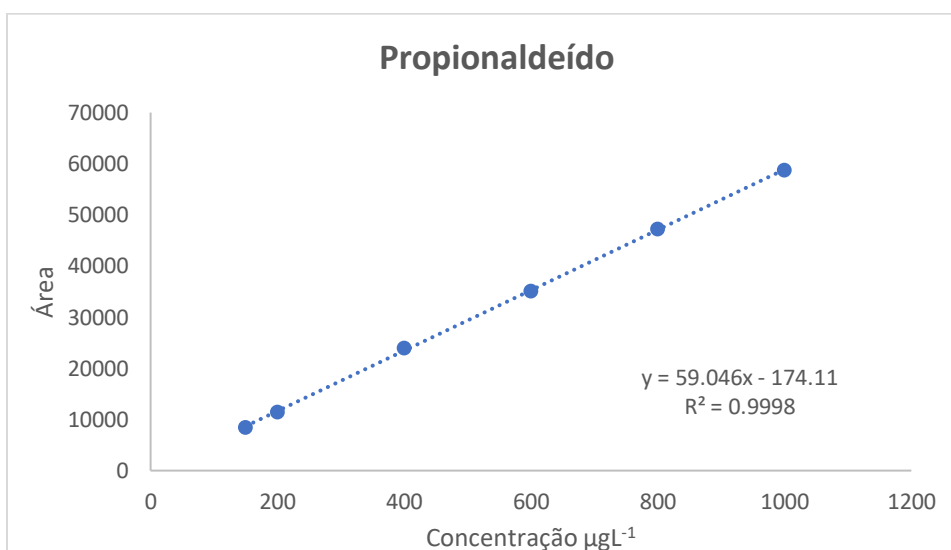
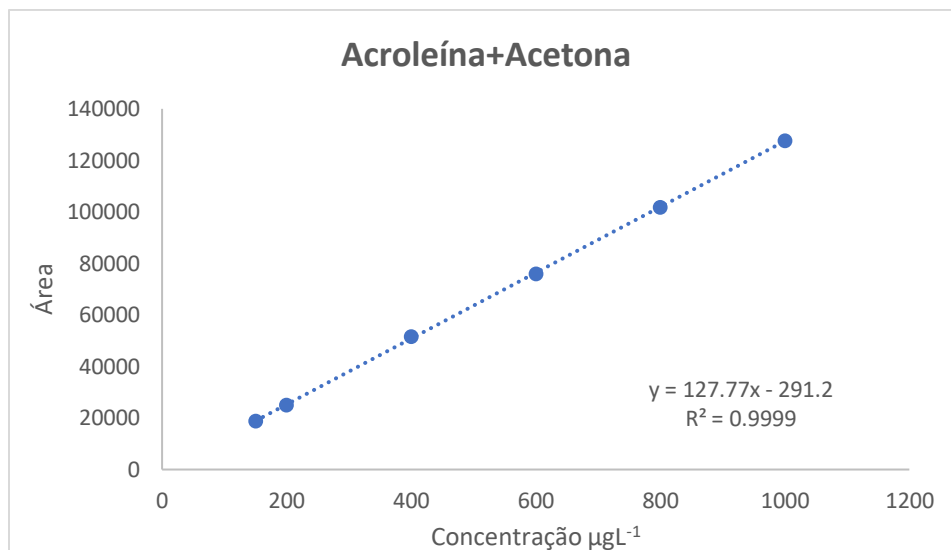


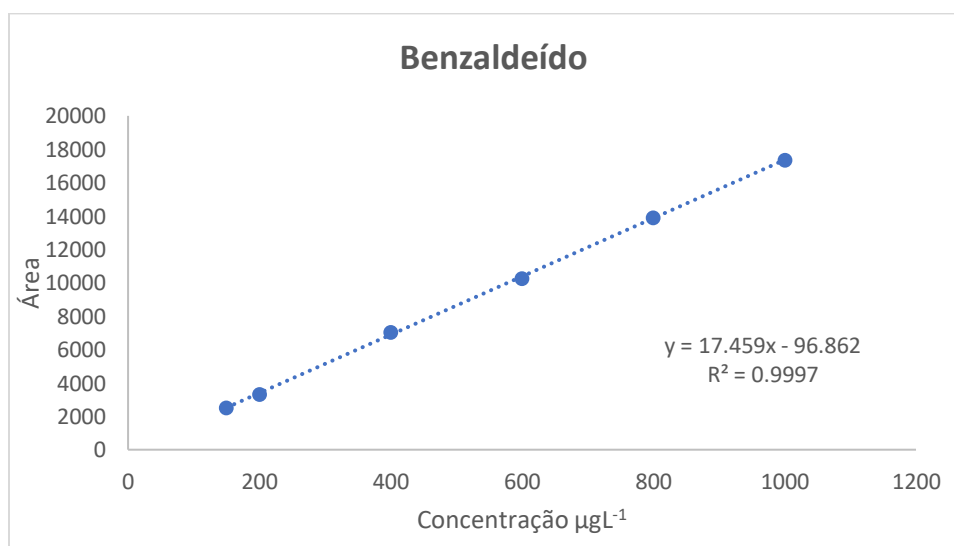
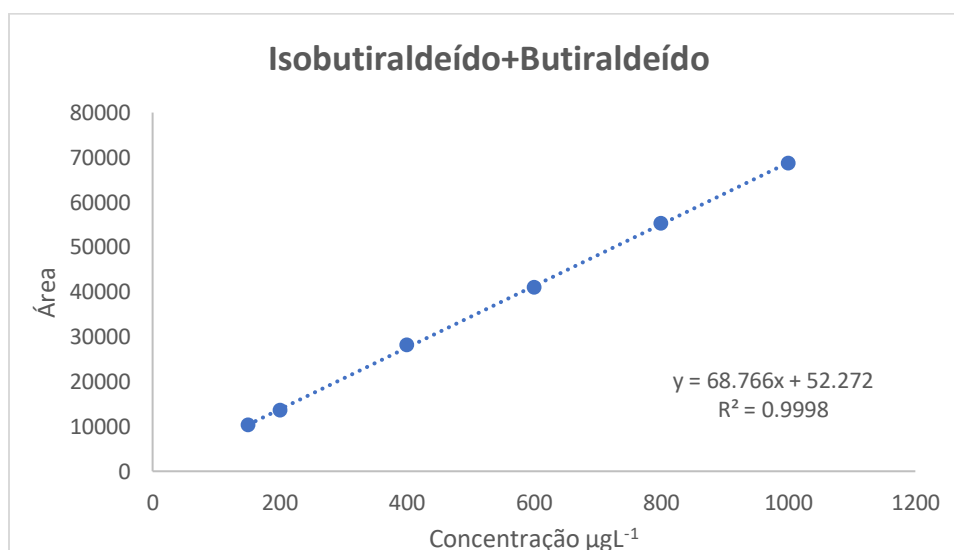
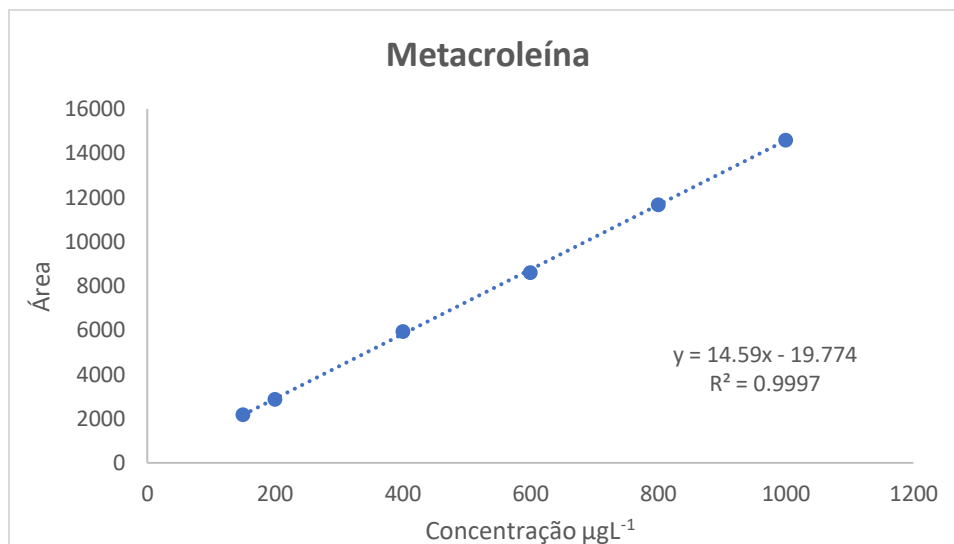


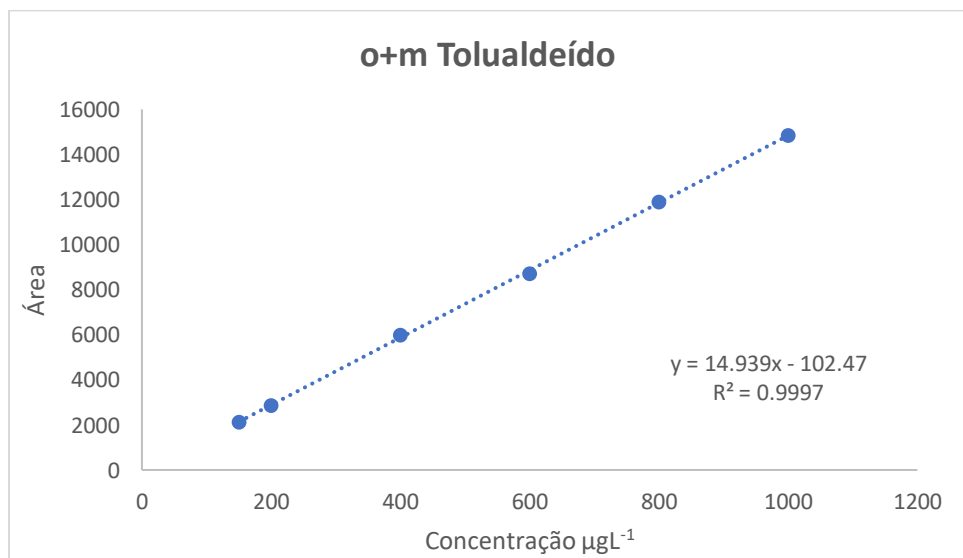
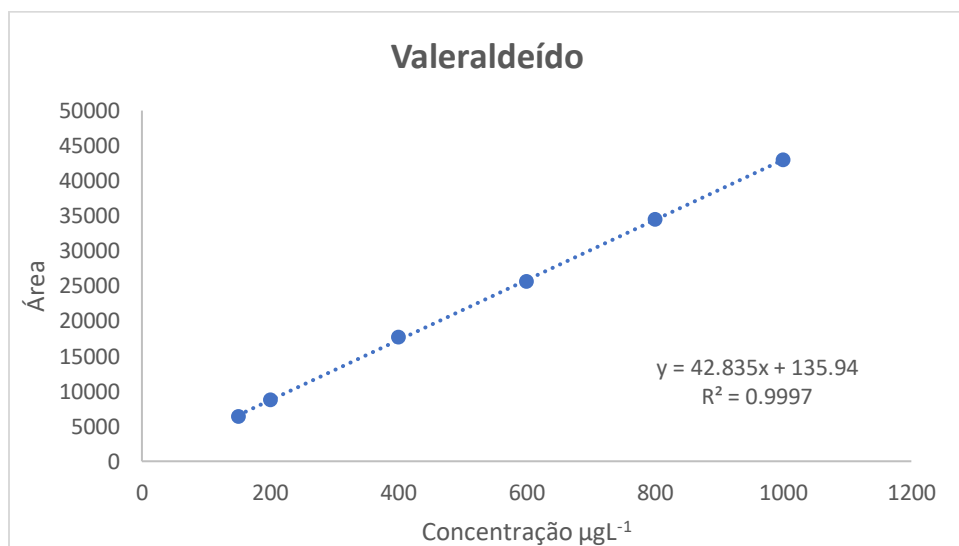
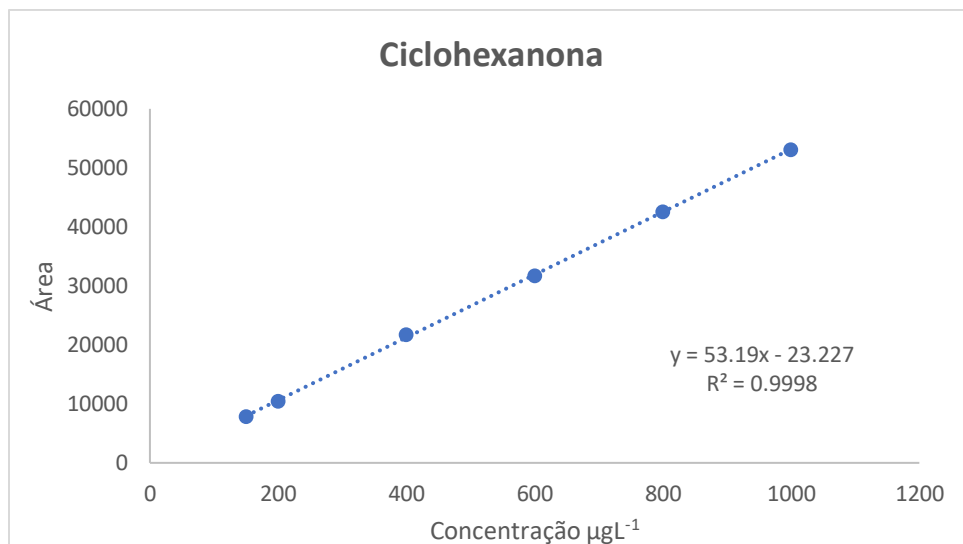
ANEXO 2

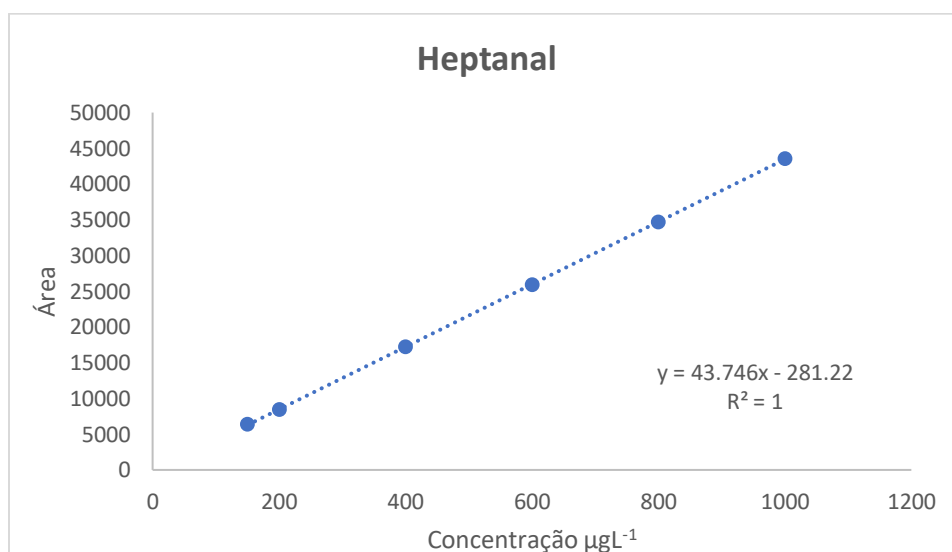
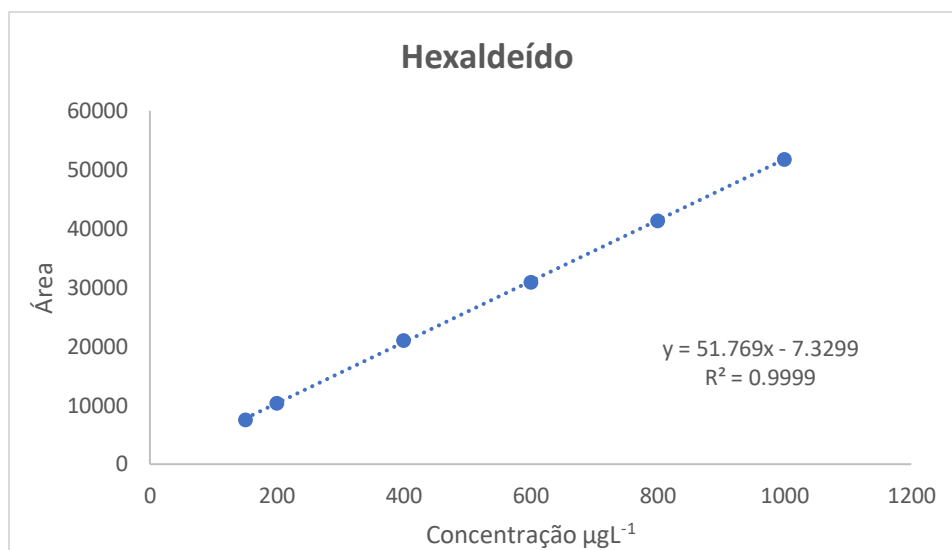
Segunda curva analítica usando o detector de Arranjo de diodos com concentração de 150 até 1000 μgL^{-1} para compostos carbonílicos, derivatizados.











ANEXO 3

Tabela 4. Especificação do Biodiesel (ANP.2023)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODO		
			ABNT NBR	ASTM D	EN/ISO
Aspecto	-	LII (1) (2)	-	-	-
Massa específica a 20° C	kg/m³	850 a 900	7148 14065	1298 4052	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm²/s	3,0 a 6,0	10441	445	EN ISO 3104
Teor de água, máx.	mg/kg	200,0 (3)	-	6304	EN ISO 12937
Contaminação Total, máx. (13)	mg/kg	24	15995	-	EN12662 (5)
Ponto de fulgor, mín. (4)	°C	100,0	14598	93	EN ISO 3679
Teor de éster, mín	% massa	96,5	15764	-	EN 14103 (5)
Cinzas sulfatadas, máx. (6)	% massa	0,020	6294	874	EN ISO 3987
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	15867	5453	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	15554 15555 15553 15556	-	EN 14108 (5) EN 14109 (5) EN 14538 (5)
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	15553 15556	-	EN 14538 (5)

Fósforo, máx. (7)	mg/kg	10	15553	4951	EN 14107 (5) EN 16294 (5)
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx. (6)	-	1	14359	130	EN ISO 2160
Número Cetano (6)	-	Anotar	-	613 6890 (8)	EN ISO 5165
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	(9)	14747	6371	EN 116
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	14448 -	664 -	EN 14104 (5)
Glicerol livre, máx.	% massa	0,02	15771 15908 (5) -	6584 (5) -	EN 14105 (5) EN 14106 (5)
Glicerol total, máx. (10)	% massa	0,25	15344 15908 (5)	6584 (5) -	EN 14105 (5)
Monoacilglicerol, máx.	% massa	0,7	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Diacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Triacilglicerol, máx.	% massa	0,20	15342 (5) 15344 15908 (5)	6584 (5)	EN 14105 (5)
Metanol e/ou Etanol, máx.	% massa	0,20	15343	-	EN 14110 (5)
Índice de Iodo	g/100g	Anotar	-	-	EN 14111 (5)
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	hora	12			EN 14112 (5) EN

(11) (Redação dada pela Resolução ANP Nº 798 DE 01/08/2019).					15751 (5)
---	--	--	--	--	------------------

(1) Límpido e isento de impurezas, com anotação da temperatura de ensaio. Em caso de disputa, o produto só poderá ser considerado como não especificado no Aspecto, caso os parâmetros teor de água e/ou contaminação total estejam não conformes.

(2) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade no Aspecto, deverão ser realizadas as análises de teor de água e contaminação total. O produto será reprovado caso pelo menos um desses dois últimos parâmetros esteja fora de especificação.

(3) Para efeito de fiscalização, nas autuações por não conformidade, será admitida variação de +50 mg/kg no limite do teor de água no biodiesel para o produtor e de +150 mg/kg para o distribuidor.

(4) Quando a análise de ponto de fulgor resultar em valor superior a 130°C, fica dispensada a análise de teor de metanol ou etanol.

(5) Os métodos referenciados demandam validação para os materiais graxos não previstos no método e rota de produção etílica.

(6) Estas características devem ser analisadas em conjunto com as demais constantes da Tabela de Especificação a cada trimestre civil. Os resultados devem ser enviados à ANP pelo Produtor de biodiesel, tomando uma amostra do biodiesel comercializado no trimestre e, em caso de neste período haver mudança de tipo de material graxo, o Produtor deverá analisar número de amostras correspondente ao número de tipos de materiais graxos utilizados.

(7) Em caso de disputa, deve ser utilizado o método EN 14107 como referência.

(8) O método ASTM D6890 poderá ser utilizado como método alternativo para determinação do número de cetano.

(9) Limites conforme Tabela II. Para os estados não contemplados na tabela o ponto de entupimento a frio permanecerá 19°C.

(10) Poderá ser determinado pelos métodos ABNT NBR 15908, ABNT NBR 15344, ASTM D6584 ou EN14105, sendo aplicável o limite de 0,25% em massa. Para biodiesel oriundo de material graxo predominantemente láurico, deve ser utilizado método ABNT NBR 15908 ou ABNT NBR 15344, sendo aplicável o limite de 0,30% em massa.

(11) O limite estabelecido deverá ser atendido em toda a cadeia de abastecimento do combustível.