

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

CEFET-MG

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PRODUTOS E PROCESSOS

Dissertação de Mestrado

Henrique Giácomo Pereira Menezes

TRAPEAMENTO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS PROVENIENTES DE EMISSÕES DE VEÍCULOS DE CARGA UTILIZANDO DISPOSITIVO DE EXTRAÇÃO *IN-TUBE* E ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA

Belo Horizonte

2022

Henrique Giácomo Pereira Menezes

TRAPEAMENTO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS PROVENIENTES DE EMISSÕES DE VEÍCULOS DE CARGA UTILIZANDO DISPOSITIVO DE EXTRAÇÃO *IN-TUBE* E ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA

Dissertação de Mestrado referente ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos do CEFET-MG, na linha de Pesquisa em Sustentabilidade de Processos e Controle Ambiental, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Produtos e Processos.

Orientador: Prof. Dra. Patrícia Sueli de Rezende

Coorientador: Prof. Dr. Patterson Patrício de Souza

Agências Financiadoras: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET–MG) / Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG)

Belo Horizonte

2022

Menezes, Henrique Giácomo Pereira.
M543t Trapeamento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos provenientes de emissões de veículos de carga utilizando dispositivo de extração *in-tube* e análise por cromatografia gasosa / Henrique Giácomo Pereira Menezes. – 2022.
96 f. : il.
Orientadora: Patrícia Sueli de Rezende.
Coorientador: Patterson Patrício de Souza.

Dissertação (mestrado) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, Belo Horizonte, 2022.
Bibliografia.

1. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 2. Cromatografia a gás. 3. Ar - Poluição. 4. Química analítica. I. Resende, Patrícia Sueli de. II. Souza, Patterson Patrício de. III. Título.
CDD: 543.85

Ficha elaborada pela Biblioteca - *campus* Nova Suíça - CEFET-MG
Bibliotecário: Wagner Oliveira Braga - CRB6-3261

HENRIQUE GIÁCOMO PEREIRA MENEZES

TRAPEAMENTO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS PROVENIENTES DE EMISSÕES DE VEÍCULOS DE CARGA UTILIZANDO DISPOSITIVO DE EXTRAÇÃO *IN-TUBE* E ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Produtos e Processos, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Produtos e Processos.

Belo Horizonte, 06 de outubro de 2022.

Aprovada pela Banca Examinadora:

Profª. Drª Patrícia Sueli de Rezende (Orientadora)

Prof. Dr. Patterson Patrício de Souza (Coorientador)

Profª. Drª. Adriana Akemi Okuma

Prof. Dr. Cleverson Fernando Garcia

Profª. Drª. Janice Cardoso Pereira Rocha

“O heroísmo do trabalho está em acabar cada tarefa. ”

São Josemaria Escrivá

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, primeiramente, por ter me sustentado até aqui. Entrei no Mestrado confiando em sua Providência e Ele, me mostrou que estava ali.

Agradeço a minha Mãe do Céu, por sempre me mostrar o caminho ao seu Filho, durante a alegria, mas principalmente durante as dificuldades. Nunca cansou de interceder por mim.

Agradeço a minha família (meus pais, meu irmão, meu avô Pidito e a todos os outros que estiveram ali por mim). Desde o início em 2020, recebi o apoio de cada, e durante todo este período até 2022, quando até eu tinha desanimado com todas as pausas e tudo que passávamos em 2020 e 2021, eles me animaram de volta, sempre me recordando do objetivo final.

Agradeço aos meus orientadores, Patrícia Rezende e Patterson Souza, por todo o apoio, ensinamentos e disposição em me auxiliar durante todo o processo. Obrigado! A orientação de vocês foi imprescindível para a realização deste trabalho.

Agradeço a equipe do INTECHLAB (Bispo, Venilton, Silveira e todos os outros), por todo o auxílio no dia a dia, tanto no início do projeto quanto durante, com sua estrutura instrumental e pessoal.

Agradeço ao Setor de Transportes do CEFET-MG por toda a disponibilidade em auxiliar-nos com o funcionamento dos veículos, sempre de forma prestativa, colocando-se à disposição na colaboração com a realização do trabalho.

E, por fim, agradeço ao CEFET-MG e a FAPEMIG pelo fomento financeiro e de infraestrutura, cruciais na realização deste trabalho.

RESUMO

A alta demanda na entrega de suprimentos domésticos e industriais provocou um aumento expressivo na quantidade de veículos de carga em trânsito no Brasil, sendo o modal rodoviário o principal no transporte de mercadorias e insumos no território nacional. Estes veículos, por utilizarem majoritariamente o óleo diesel como combustível, são responsáveis por uma emissão significativa de compostos orgânicos voláteis (COVs) para a atmosfera, em especial uma classe denominada de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), conhecidos por seu elevado caráter carcinogênico. A fim de detectar e quantificar os HPAs provenientes das emissões veiculares desta classe, utilizou-se uma mistura padrão de substâncias químicas de referência (SQR) de 15 HPAs (de um a seis anéis aromáticos) e desenvolveu-se um método analítico empregando cromatografia gasosa acoplada ao detector de ionização por descarga de barreira dielétrica (GC/BID), utilizando o dispositivo de extração *in tube* revestido por fase polimérica de polidimetilsiloxano (PDMS), IT-FEx. Os dispositivos confeccionados foram submetidos a caracterizações físico-químicas empregando Análise Termogravimétrica (TG) e Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A espessura do filme polimérico foi avaliada por miscroscopia eletrônica com câmera digital (ampliação de 10x), resultando em aproximadamente 29 µm. Avaliou-se a interação dos HPAs com a fase polimérica do IT-FEx, tanto em meio aquoso (cinética de equilíbrio) quanto em meio gasoso (fase dinâmica), sendo o tempo de equilíbrio (aquoso) igual a 25 min e a amostragem dinâmica (gasosa) igual a 30 s. Observou-se uma melhor interação entre os HPAs de tamanho médio com o PDMS (quatro anéis aromáticos) em relação aos menores (um a três anéis) e maiores (cinco a seis anéis), em ambas as fases (aquosa e gasosa). Avaliaram-se as emissões de dois veículos de carga movidos a diesel (2006 - P5 e 2012 - P7), utilizando o IT-FEx acoplado a um amostrador veicular (trapeamento dos COVs pelo filme de PDMS) e, analisando-as por GC/BID e GCxGC/FID, o que possibilitou observar a diferença no perfil poluidor proveniente de cada emissão (principalmente pela visualização em 3D dos cromatogramas referentes às análises no GCxGC/FID), tendo o veículo de 2006 apresentado maior variedade de COVs detectados em relação ao de 2012. Detectou-se, ainda, a presença de HPAs para ambos (de acordo com seus respectivos tempos de retenção em comparação aos obtidos pela solução padrão de HPAs), sendo o fenantreno, fluoranteno, benzo[a]antraceno e criseno para o de 2006, e o benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno e benzo[k]fluoranteno para o de 2012. Portanto, foi possível desenvolver uma metodologia que conjugasse as etapas de amostragem e análise instrumental, utilizando o dispositivo IT-FEx, e aplicando-o à matriz gasosa em fase dinâmica, alinhada às condições reais das emissões veiculares.

Palavras-chave: emissões a diesel; amostragem em fase dinâmica; IT-FEx; cromatografia gasosa.

TRAPPING AND CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF POLICYCLIC AROMATIC HIDROCARBONS FROM HEAVY-DUTY VEHICLE EMISSIONS USING IN-TUBE EXTRACTION DEVICE

ABSTRACT

The high demand in the delivery of domestic and industrial supplies has caused a significant increase in the amount of cargo vehicles in transit in Brazil, with the road modal as the main one in the transportation of goods and supplies in the national territory. These vehicles, for using mostly diesel oil as fuel, are responsible for a significant emission of volatile organic compounds (VOCs) into the atmosphere, especially a class called polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), known for their high carcinogenicity. In order to detect and quantify the PAHs from vehicle emissions of this class, we used a standard reference chemical mixture (SQR) of 15 PAHs (from one to six aromatic rings) and developed an analytical method for gas chromatography instrumentation coupled to a dielectric barrier discharge ionization detector (GC/BID), using the IT-FEx polydimethylsiloxane (PDMS) polymer-phase-coated in-tube extraction device. The fabricated devices were subjected to physicochemical characterizations using Thermogravimetric Analysis (TG) and Fourier-transform infrared absorption spectroscopy (FTIR). The thickness of the polymeric film was evaluated by electronic miscroscopy with a digital camera (10x magnification), resulting in approximately 29 µm. The interaction of the PAHs with the IT-FEx polymeric phase was evaluated, both in aqueous medium (equilibrium kinetics) and in gaseous medium (dynamic phase), being the equilibrium time (aqueous) equal to 25 min and the dynamic analysis (gaseous) equal to 30 s. A better interaction was observed between medium-sized PAHs with PDMS (four aromatic rings) compared to smaller (one to three rings) and larger ones (five to six rings), in both phases (aqueous and gaseous). Emissions from two diesel-powered heavy-duty vehicles (2006 - P5 and 2012 - P7) were evaluated using the IT-FEx coupled to a vehicular sampler (trapping of VOCs by the PDMS film) and analyzing them by GC/BID and GCxGC/FID, which made it possible to observe the difference in the pollutant profile from each emission (mainly through the 3D visualization of the chromatograms referring to the analysis in the GCxGC/FID), with the 2006 vehicle having a greater variety of VOCs detected compared to the 2012. The presence of PAHs was also detected for both (according to their respective retention times compared to those obtained by the standard PAHs solution), being phenanthrene, fluoranthene, benzo[a]anthracene and chrysene for the 2006, and benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, and benzo[k]fluoranthene for the 2012. Therefore, it was possible to develop a methodology that combined the steps of sampling and instrumental analysis, using the IT-FEx device, and applying it to the gaseous matrix in dynamic phase, in line with the real conditions of vehicular emissions.

Keywords: diesel emission; dynamic phase sampling; IT-FEx; gas chromatography.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13

2 OBJETIVOS 14

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 15

3.1 O transporte rodoviário brasileiro 15
3.2 Poluição atmosférica como questão de saúde pública 17
3.3 Principais contaminantes por emissões veiculares de carga 22
3.3.1 Óxidos Gasosos 23
3.3.2 Material Particulado 26
3.3.3 Compostos orgânicos voláteis 30
3.3.4 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos 32
3.4 Padrões de qualidade do ar por emissões veiculares 39
3.5 Parâmetros de controle de emissões veiculares 42
3.6 Técnicas instrumentais para determinação de COVs em emissões veiculares 45
3.6.1 Dispositivo de extração "InTube" em fluxo 47
3.6.2 Cromatografia gasosa acoplada ao detector por ionização de descarga de barreira dielétrica 49
3.7 Amostragem na fase gasosa 51
3.7.1 Headspace estático 51
3.7.2 Adsorção até o equilíbrio do sistema 52
3.7.3 Headspace dinâmico 54
3.7.4 Headspace dinâmico por evaporação completa 56

4 METODOLOGIA 57

4.1 Preparo da solução de PDMS a partir de cola adesiva comercial de silicone 57
4.2 Confecção dos dispositivos IT-FEx 58
4.3 Mistura padrão de HPAs 59
4.4 Otimização do método cromatográfico 59
4.5 Cinética de equilíbrio da adsorção dos HPAs no IT-FEx em fase aquosa 60
4.6 Teste comparativo entre os dispositivos IT-FEx 61
4.7 Avaliação da adsorção dos HPAs pelo IT-FEx na fase dinâmica gasosa 62

4.8 Procedimento de amostragem em veículos a diesel utilizando o IT-FEx 64

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 66

5.1 Caracterização do PDMS extraído da cola silicone branca 66

5.1.1 Análise termogravimétrica do filme polimérico 66

5.1.2 Análise espectroscópica (FTIR) do filme polimérico 67

5.2 Avaliação microscópica do revestimento interno dos dispositivos IT-FEx 68

5.3 Otimização do método cromatográfico 68

5.4 Cinética de equilíbrio da interação dos HPAs no IT-FEx 73

5.5 Teste comparativo entre os dispositivos IT-FEx 74

5.6 Avaliação da adsorção dos HPAs pelo IT-FEx na fase dinâmica gasosa 75

5.7 Amostragem real em veículos a diesel utilizando o IT-FEx 81

6 CONCLUSÃO 87

7 REFERÊNCIAS 88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Matriz de transporte de cargas no Brasil no ano de 2017 15
Figura 2: Áreas com maiores índices de MP dispersos no ar na Itália em fevereiro de 2020 (A) e relação das cidades mais afetadas pela COVID-19 na Itália em janeiro de 2020 (B). 20
Figura 3: Concentração de MP2,5 (A) a longo prazo de 17 anos (2000-2017) em µg m-3 e as taxas de mortalidade por COVID-19 por milhão de habitantes nos condados estadunidenses observados até 18 de junho de 2020 (B) 21
Figura 4: Estrutura química dos HPAs prioritários identificados por suas respectivas siglas 34
Figura 5: Reações de fotoxidação do ANT (A) e BAA (B) 37
Figura 6: Reação do ACY com um radical hidroxila, formando um composto radicalar 37
Figura 7: Escala de Ringelmann (A) e utilização da escala na fiscalização das emissões veicualres (B) 44
Figura 8: Sistema operacional de um cromatógrafo gasoso 45
Figura 9: Estrutura química do PDMS em função dos monômeros formadores do polímero 48
Figura 10: Configuração física do revestimento interno do IT-FEx 48
Figura 11: Estrutura interna seccionada do detector BID 50
Figura 12: Isoterma de adsorção padrão, alcançando seu ponto ótimo no equilíbrio 53
Figura 13: Sistema de HS dinâmico acoplado ao cromatógrafo gasoso, demonstrados pela posição de purga e de dessorção 55
Figura 14: Procedimento de extração do PDMS utilizando solvente orgânico tolueno . 57
Figura 15: Revestimento interno dos dispositivos IT-FEx por Spincoating e aquecimento na mufla 58
Figura 16: Recipientes de equilíbrio aquoso para a fase polimérica e os HPAs no mixer digital 61
Figura 17: Aparato de concentração dos compostos na fase polimérica em meio gasoso na forma dinâmica, sendo (a) o dipostivo IT-FEx, (b) a câmara de evaporação para injeção, (c) a chapa de aquecimento, (d) o termopar. 63

Figura 18: Amostrador portátil (A) e o procedimento de amostragem das emissões dos veículos a diesel (B)..... 64
Figura 19: Análise termogravimétrica do filme proveniente da solução Tolueno/PDMS 66
Figura 20: Espectro infravermelho do filme proveniente da solução Tolueno/PDMS... 67
Figura 21: Microscopia óptica digital do revestimento interno da extremidade (A) e do meio (B) do dispositivo..... 68
Figura 22: Análise cromatográfica multidimensional da mistura padrão de HPAs 70
Figura 23: Cromatograma da solução padrão de HPAs sob o método otimizado 71
Figura 24: Cromatograma da solução aquosa de HPAs pré-concentrados no IT-FEx ... 73
Figura 25: Cinética de equilíbrio em meio aquoso para os compostos 5, 6, 7 e 8 com o IT-FEx..... 74
Figura 26: Cromatograma da análise dos HPAs (1,0 µg mL-1) adsorvidos no IT-FEx na fase dinâmica gasosa..... 77
Figura 27: Cromatograma da análise dos HPAs (30 µg mL-1) adsorvidos no IT-FEx na fase dinâmica gasosa..... 78
Figura 28: Cromatograma comparativo entre a emissão do veículo de 2006 e 2012 82
Figura 29: Cromatograma 3D do branco da extração com diclorometano no IT-FEx ... 83
Figura 30: Cromatograma 3D da emissão do veículo de 2006 (P5/E3) 84
Figura 31: Cromatograma 3D da emissão do veículo de 2012 (P7/E5) 85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características físico-químicas dos 16 HPAs prioritários segundo a USEPA.... 35
Tabela 2: Padrões finais brasileiros de qualidade do ar regulamentados em 1990 (primária) e em 2018 (vigente) 41
Tabela 3: Relação dos picos observados, seus respectivos compostos e a avaliação por índice de retenção de Kovats 72
Tabela 4: Resultados dos testes de hipóteses F e t para os dispositivos comparados em relação ao p-valor das respostas..... 75
Tabela 5: Relação entre a temperatura das emissões e o ano de fabricação dos veículos 76
Tabela 6: Relação de adsorção e detecção dos HPAs pelo IT-FEx em diferentes soluções na fase dinâmica gasosa..... 80
Tabela 7: Compostos detectados por GC/BID nas amostras de emissões veiculares..... 83

LISTA DE ABREVIAÇÕES

- ATR – Reflectância Total Acentuada
- ATSDR – Agência de Registro de Doenças e Substâncias Tóxicas
- BTEX – Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno
- CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
- CNT – Conselho Nacional do Transporte
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- COVID-19 – Doença do Coronavírus-19
- COVs – Compostos orgânicos voláteis
- DPOC – Doença Pulmonar Obstrutiva Crônica
- EIR – Erro do Índice de Retenção
- FID – Detector por ionização por chama
- FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
- GC/BID – Cromatografia gasosa acoplada ao detector por ionização por barreira dielétrica
- GC/MS – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
- GCxGC – Cromatografia gasosa bidimensional abrangente
- HPAs – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
- IARC – Agência Internacional de Pesquisa em Câncer
- INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
- INTECHLAB – Laboratório de Tecnologias Integradas
- IT-FEx – Dispositivo *"in tube"* de extração em fluxo
- IT-SPME – Microextração em fase sólida em tubo
- MP – Material particulado
- PDMS – Polidimetilsiloxisano
- PROCONVE – Programa de Controle de Emissões Veiculares
- Q-TOF-MS – Espectrometria de massas por tempo de voo quadropolo
- RNTRC – Registro Nacional de Transportadores de Carga
- RPM – Rotações por minuto
- SARS - Síndrome respiratória aguda grave
- SIMA – Sociedade Italiana de Medicina Ambiental
- SPME – Microextração em fase sólida
- SQR – Substância química de referência
- TG – Termogravimetria
- WHO – Organização Mundial da Saúde

1 INTRODUÇÃO

O transporte de cargas rodoviário é o modal mais expressivo em território brasileiro (representando mais de 67% do transporte ativo em território nacional), seguido pelo transporte ferroviário, hidroviário e dutoviário. Apresenta-se, portanto, crescente o volume de emissão de gases e material particulado provenientes da queima dos combustíveis utilizados por estes veículos (BRASIL, 2021).

O aumento das emissões veiculares, principalmente oriundas de veículos de carga movidos a diesel provocam também um aumento nas concentrações de poluentes atmosféricos, dentre eles os compostos orgânicos voláteis (COVs), apresentando alta reatividade na atmosfera, sendo precursores do ozônio troposférico e outros oxidantes. Dentre a produção dos COVs, há uma classe denominada hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de alta periculosidade devido ao seu caráter carcinogênico acentuado. (MANAHAN, 2013; LIU *et al*., 2015; ZHANG *et al*., 2018).

A necessidade de identificação e controle dos tipos de contaminantes emitidos fez com que fosse criado no Brasil, em 1986, o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) para que atuasse na formulação legislativa estabelecendo limites de emissão de poluentes e mitigando a concentração dos mesmos no ar atmosférico. Porém, ainda é um modelo limitado de controle, visto que o método oficial é a Escala de Ringelmann (visual, sendo então subjetivo e inespecífico), necessitando de métodos mais atualizados e eficientes (CETESB, 2019).

O procedimento de amostragem em foco emprega um amostrador portátil que é anexado diretamente no escapamento do veículo. A este é acoplado um dispositivo *"in tube"* de extração em fluxo (IT-FEx), caracterizado por um tubo de vidro de borossilicato (*liner*) revestido internamente por uma fibra polimérica de polidimetilsiloxisano (PDMS), adsorvendo em sua estrutura os compostos emitidos, segundo Souza *et al*. (2018), no formato dinâmico em meio gasoso (como se caracteriza, de fato, uma emissão veicular), disponibilizando-os diretamente à análise instrumental, por dessorção térmica dentro do próprio cromatógrafo gasoso (GC/BID). Assim, o procedimento apresenta-se como uma metodologia hifenada, unindo duas etapas complementares, sendo elas, a amostragem e a análise instrumental (cromatográfica).

2 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho foi o desenvolvimento de metodologia de trapeamento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) presentes nas emissões de veículos de transporte de cargas movidos a diesel para análise por cromatografia gasosa acoplada ao detector por ionização de descarga de barreira dielétrica (GC/BID). Os objetivos específicos são listados a seguir:

- Confecção e caracterização dos dispositivos IT-FEx;
- Otimização do método cromatográfico;
- Estudo da cinética de equilíbrio na adsorção dos HPAs pelo IT-FEx em meio aquoso;
- Trapeamento de HPAs em amostras padrão em meio gasoso no modo dinâmico utilizando o dispositivo IT-FEx;
- Comparação entre os perfis de interação HPAs-PDMS no meio aquoso (equilíbrio estático) e meio gasoso (fase dinâmica);
- Testes preliminares de aplicação para emissões de veículos a diesel.

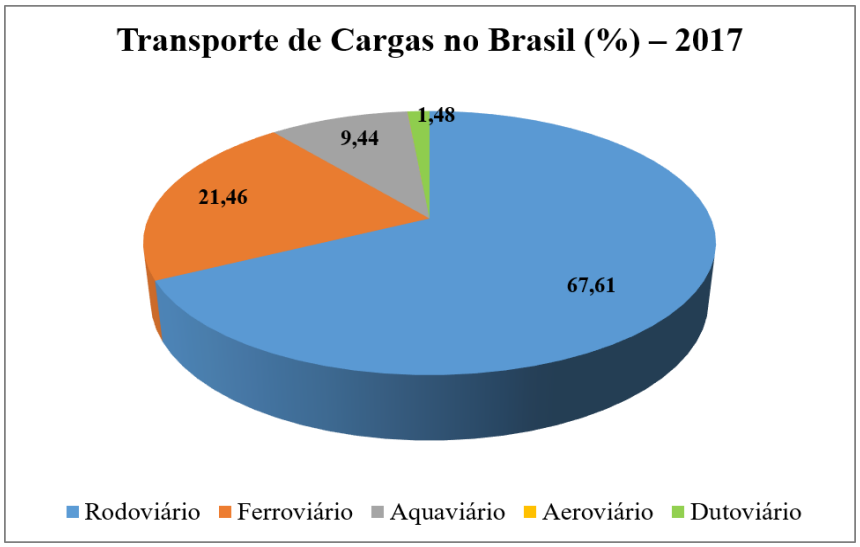
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 O transporte rodoviário brasileiro

A utilização do transporte rodoviário é de suma importância na logística nacional de mercadorias e insumos, desde as demandas industriais às locais como bares, restaurantes e domicílios. Este modo de transporte obtém ênfase devido às suas vantagens, como a facilidade na contratação de seus serviços (acordos simples e pouco burocráticos entre o solicitante e a empresa); ampla infraestrutura e, principalmente, por apresentar uma extensa malha rodoviária que alcança quase a totalidade dos municípios do país. Segundo o Conselho Nacional do Transporte (CNT), no ano de 2019 a malha rodoviária consistia em 1.720.700 km (CNT, 2020).

O protagonismo rodoviário em relação ao transporte de cargas não é algo recente, apresentando hegemonia há anos na rede de transportes ativos no Brasil. Pode-se ver na Figura 1 a relação das matrizes de transporte de cargas no Brasil.

Figura 1: Matriz de transporte de cargas no Brasil no ano de 2017



Fonte: BRASIL, 2021.

A matriz de transportes de carga apresenta cinco modais principais, sendo eles o rodoviário, ferroviário, aquaviário, aeroviário e dutoviários. Observa-se a importância do rodoviário, que desde 2017 representa mais de 67% das demandas interestaduais. Em seguida, encontra-se o transporte ferroviário, mas com participação bastante inferior, com cerca de 21% da rede de transportes. O modal aquaviário é o terceiro mais importante,

devido às ligações portuárias no litoral brasileiro. Os modais aeroviário e dutoviários são os menos expressivos, totalizando menos de 1,5% (BRASIL, 2021).

O número de empresas, cooperativas e autônomos regularmente inscritos no Registro Nacional de Transportadores de Carga (RNTRC), em 2019, totalizaram 944.489 operadores. A frota de veículos de carga pertencentes a estes operadores totalizou 2.270.861 unidades. No âmbito internacional, o número de empresas brasileiras que utilizam deste meio de transporte como logística de mercadorias equivale a 1.673, com frota total superior a 150.000 veículos (CNT, 2020).

A inserção do modal rodoviário na logística de mercadorias em território brasileiro remonta à metade do século XX, representando somente 38% do transporte de cargas. A ascensão rodoviária foi possível devido aos recursos públicos destinados a este fim, com a criação do Fundo Rodoviário Nacional, em 1945. Então, no governo de Juscelino Kubitscheck (1956 a 1961), a partir de seu projeto governamental intitulado "Plano de Metas", houve um expressivo incentivo no desenvolvimento da malha rodoviária pelo território nacional, estimulando o investimento da indústria automobilística no Brasil. Assim, em poucos anos, desde a década de 1970, o modal rodoviário já apresentava forte relação no transporte de cargas no Brasil, alcançando mais de 60% da matriz nacional (IPEA, 2010).

A preferência pelo modal rodoviário, além dos pioneiros investimentos nacionais no século XX, também se dá por outras vantagens, como o preço, sendo este o menor entre todos os modais. O frete rodoviário é um exemplo de redução de gastos no transporte, por sua facilidade de locomoção e armazenamento, o que não acontece com aviões, navios e trens. Outro ponto é seu alcance abrangente, já que os outros modais necessitam de outras formas para a distribuição final da mercadoria, não podendo transitar pelas rotas tradicionais dentro dos municípios (MOREIRA; SANTOS, 2019).

Segundo Moreira e Santos (2019), a facilidade na liberação e autorização do transporte rodoviário é outro benefício. Transportes hidroviários e aquaviário, por exemplo, a carga pode permanecer bloqueada por dias ou semanas até a liberação logística, o que é muito menos recorrente com o transporte rodoviário. Por fim, uma grande vantagem do transporte de cargas pelo modal rodoviário é sua flexibilidade, o qual apresenta um leque diversificado de mercadorias possíveis de serem transportadas, sendo

elas cargas secas, a granel, frigoríficas, perigosas, de veículos, frágeis, vivas, de grande porte e medicamentos.

O transporte de cargas rodoviário, tão expressivo e importante para o desenvolvimento econômico-social, entretanto, não acompanha o necessário planejamento de desenvolvimento sustentável desta forma de transporte. Segundo McLeod *et al*. (2019), impactos ambientais, principalmente atmosféricos, são inerentes à utilização dos veículos automotores leves ou de carga, os quais utilizam extensivamente de combustíveis de origem fóssil.

A gasolina e o óleo diesel (principais combustíveis para estes veículos), por não apresentarem combustão completa, seja por mau funcionamento do veículo, condução do motorista ou pelas condições de trânsito, liberam diferentes classes de contaminantes reativos e tóxicos ao ambiente (além do gás carbônico, favorecido pela combustão completa), agravando problemas crônicos respiratórios ou promovendo o surgimento de enfermidades (MCLEOD *et al.*, 2019).

3.2 Poluição atmosférica como questão de saúde pública

Grandes emissores de contaminantes à atmosfera, os veículos de carga (ônibus e caminhões) movidos a diesel, portanto, requerem investigação quanto ao perfil da poluição liberada (qualitativa e quantitativa). Além disso, os padrões de direção, como trajetos em que o motorista é obrigado a parar e prosseguir várias vezes devido aos congestionamentos, principalmente nas áreas urbanas, levam os veículos a manterem velocidades baixas a médias. Assim, a temperatura na combustão e escapamento é inferior à desejada, liberando compostos indesejados, como hidrocarbonetos aromáticos e material particulado, provenientes desta queima incompleta; bem como a emissão de óxidos gasosos de nitrogênio e enxofre (JUNG *et al.*, 2019).

A poluição do ar, principalmente nas áreas urbanas do Brasil, é originada principalmente por emissões veiculares, contrapondo o pensamento de que a predominância poluidora era oriunda da atividade industrial. A partir da década de 1980 medições de gases emitidos indicaram que as emissões veiculares eram, de fato, as mais relevantes para a poluição atmosférica das grandes cidades. Com a crescente frota de veículos em trânsito, a emissão alcançou níveis ainda mais alarmantes. As fontes de poluição veicular são muitas, entretanto as principais caracterizam-se pelas emissões dos

escapamentos, tanques de combustível durante a operação de abastecimento, óleo do cárter, pneus e freios (CORRÊA; ARBILLA, 2006).

Doenças, principalmente respiratórias, podem ser desencadeadas ou exacerbadas por altos níveis de poluição atmosférica, como crise asmática e doença pulmonar obstrutiva crônica, causados pela contração dos músculos das vias aéreas e o conseguinte estreitamento das mesmas. Outros danos à saúde humana também podem ser favorecidos, devido às enfermidades pulmonares, como o risco de distúrbios cardíacos e dos vasos sanguíneos, aumentando o risco de câncer pulmonar. Pessoas que vivem em áreas com tráfego intenso estão particularmente em risco. Dentre os membros da população geral, especialmente crianças, a exposição à poluição do ar a longo prazo pode aumentar a ocorrência de infecções respiratórias e sintomas de distúrbios respiratórios, como tosse e dificuldade respiratória (LARA, 2020).

De modo a intensificar o problema, estudos relacionam a contaminação atmosférica ao agravamento no número de casos e também nos danos causados da infecção provocada pelo novo coronavírus, de efeito pandêmico. A doença é uma síndrome respiratória aguda grave, identificada como COVID-19 (do inglês, *coronavirus disease – 19*). A doença foi detectada pela primeira vez em Wuhan (China), em dezembro de 2019. O avanço nos casos relatados, fez com que fosse declarado inicialmente como uma emergência de saúde pública de preocupação internacional, no dia 30 janeiro de 2020 e, confirmado oficialmente como uma pandemia no dia 11 de março de 2020 (WHO, 2020).

Inicialmente, o vírus possuía um extenso período de incubação no corpo humano, permanecendo de 14 a 21 dias, em casos extremos. As patologias geradas chegaram a durar em torno de 14 dias, variando entre leves (sem o paciente apresentar sintomas) às mais graves, podendo levar à hospitalização, intubação e até óbito. Os sintomas incluem febre, que é o mais comum, seguida por tosse seca e falta de ar, sendo que a manifestação dos mesmos é influenciada pela idade e pré-disposições dos pacientes. Segundo o Centro de Controle e Prevenção de Doenças (CCPD), idosos e pessoas com doenças respiratórias crônicas são afetados de forma mais grave, havendo a possibilidade de desenvolverem sintomas graves respiratórios e até ir a óbito (HUANG *et al.*, 2020).

O aspecto ambiental do local afetado pode ser um facilitador da propagação do vírus, caso a poluição atmosférica encontre-se elevada. No início do século XXI, a suposição de que as condições do ar interferiam na propagação de agentes infecciosos foi demonstrada durante o surto de síndromes respiratórias na China, em novembro de 2002. Cui *et al*., (2003) avaliou a correlação entre o incremento do Índice de Poluição do Ar e a taxa de fatalidade devido à síndrome respiratória aguda em diferentes regiões da China. As regiões selecionadas (Guangdong, Shanxi, Hebei, Beijing e Tianjin) apresentavam índices maiores que 100, sendo este valor um referencial limite para considerar saudável à população. Os resultados apresentaram uma linearidade quanto ao Índice de Poluição do Ar (IPA) e as taxas de mortalidade por síndrome respiratória aguda grave (SARS), apresentando uma proporcionalidade entre eles. Portanto, quanto menor o IPA, menor a taxa de mortalidade pela doença respiratória em questão (CUI *et al.*, 2003).

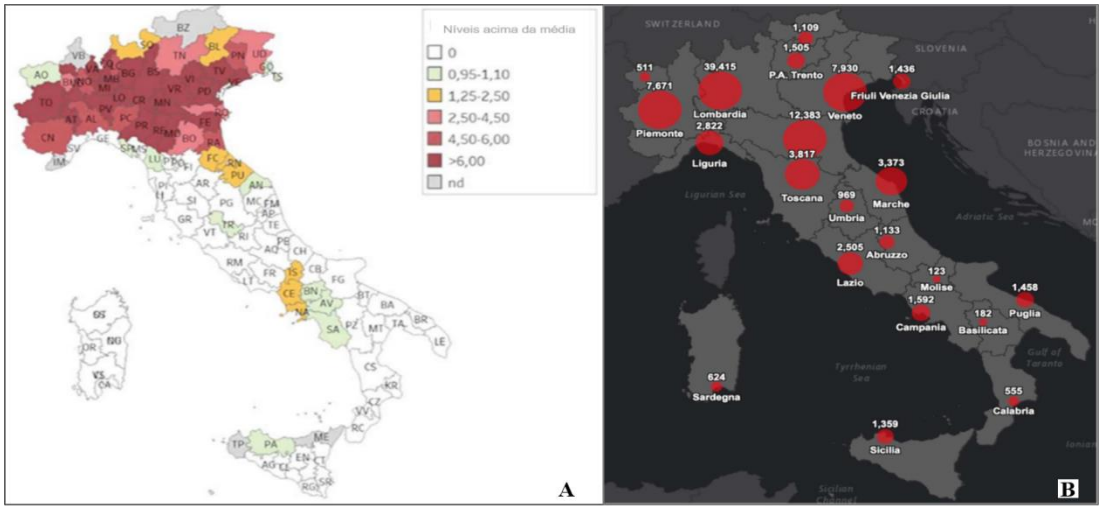
Segundo Ciencewicki e Jaspers (2007), a condução de avaliações epidemiológicas em relação a poluição do ar e as infecções virais respiratórias demonstrou proporcionalidade entre os níveis de material particulado (MP) dispersos no ar e os índices de mortalidade devido a condições cardiovasculares e respiratórias. A exposição elevada às partículas dispersas na atmosfera pode, portanto, alterar a imunidade do hospedeiro, deixando-o mais propenso às infecções respiratórias virais.

Um estudo mais recente conduzido pela Sociedade Italiana de Medicina Ambiental (SIMA), em 2020, relatou que a alta disseminação do vírus da COVID-19 em algumas áreas do norte da Itália está provavelmente ligada às condições de poluição do ar. Segundo a avaliação em questão, a difusão da doença na Itália (um dos países mais gravemente atingidos e epicentro da doença em fevereiro de 2020), o material particulado atmosférico exerce uma ação de portador do vírus, reforçando seu alcance de contaminação. Áreas urbanas com maiores taxas de umidade local apresentaram maior ativação da doença, enquanto esta foi inibida em locais menos úmidos e mais quentes (SIMA, 2020).

As regiões do norte da Itália, sendo as mais afetadas pela COVID-19, apresentaram elevados índices de poluição atmosférica quanto a partículas dispersas no ar, acima dos padrões legislativos para material particulado (limite de 50 $\mu g\ m^3$ por dia), no mês de fevereiro de 2020. Na Figura 2A (p. 20) são apresentados os níveis de

contaminação atmosférica na Itália (em fevereiro de 2020) e na Figura 2B (p. 20) as áreas mais afetadas pela COVID-19 no país (ITÁLIA, 2020; SIMA, 2020).

Figura 2: Áreas com maiores índices de MP dispersos no ar na Itália em fevereiro de 2020 (A) e relação das cidades mais afetadas pela COVID-19 na Itália em janeiro de 2020 (B).



Fonte: ITÁLIA, 2020; SIMA, 2020.

A relação proposta entre a poluição atmosférica e a proporção de óbitos confirmados por coronavírus pode ser vista ao se comparar as Figuras 2A e 2B. O norte da Itália apresentou ampla evidência dos dois fenômenos citados, sendo a zona vermelha da Figura 2A indicativa de aglomerações mais expressivas de material particulados, enquanto os círculos vermelhos na Figura 2B designam as cidades mais infectadas, o que pode correlacionar as altas concentrações de MP à maior gravidade dos sintomas e ou maior letalidade da doença viral.

As taxas de mortalidade também são influenciadas, visto que a pré-disposição a problemas respiratórios desencadeados pelo contato prolongado com uma atmosfera contaminada, intensificam a periculosidade infecciosa do vírus. A China, país de origem da COVID-19 e epicentro da doença no início de 2020, apresentou situação bastante similar à observada na Itália no mesmo período. Elevadas concentrações de poluentes atmosféricos, como o dióxido de nitrogênio, estavam presentes nas regiões mais afetadas, entre Wuhan, Pequim e Shangai (MARTELLETTI; MARTELLETTI, 2020).

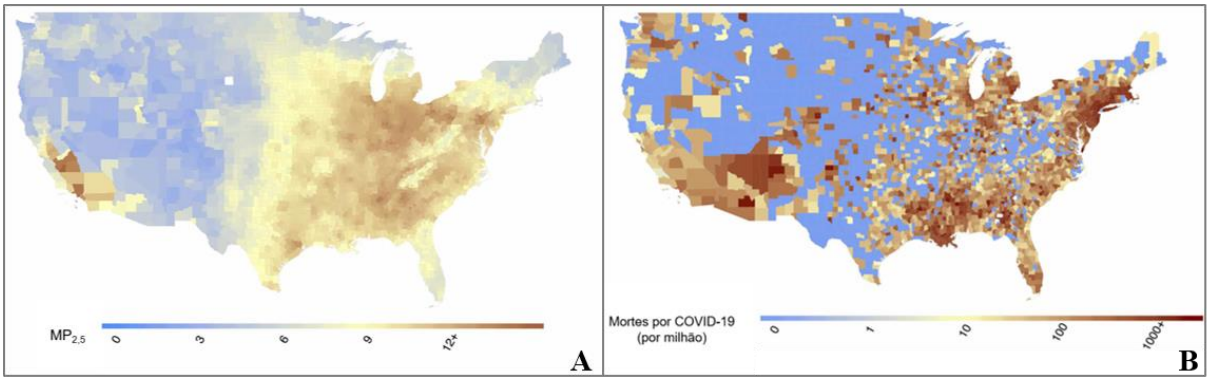
A avaliação da real ligação entre a poluição do ar e o agravamento dos sintomas da COVID-19 é, portanto, um importante objetivo de saúde pública. Segundo a Agência de Proteção Ambiental (do inglês, *Environmental Protection Agency – EPA*) dos Estados Unidos da América, como a exposição a longo prazo às partículas finas (partículas

menores que 2,5 µm) afeta os sistemas respiratório e cardiovascular, e aumenta o risco de mortalidade, também pode agravar os sintomas de COVID-19 e piorar o prognóstico da doença (USEPA, 2019).

Segundo Wu *et al.* (2020), uma forma eficaz de associar a poluição atmosférica aos casos de COVID-19 é por meio de uma regressão ecológica. Este cálculo tem como base uma regressão binomial negativa, correlacionando as taxas de mortalidade pela doença (por milhão de habitantes) até o mês de junho de 2020, e os dados de concentrações de poluentes atmosféricos, mais especificamente o $MP_{2,5}$ por uma média a longo prazo de 17 anos, ambos nas mesmas áreas (regiões) do cálculo. O estudo foi condicionado a 3.089 condados nos Estados Unidos, cobrindo 98% da população regional.

Wu *et al.* (2020) observaram que um aumento de 1 µg m^{-3} na concentração de $MP_{2,5}$ de uma região para outra, o aumento na taxa de mortalidade por COVID-19 aumentava, em média, 11% (a 95% de confiança). Na Figura 3A são apresentadas as concentrações de $MP_{2,5}$ (µg m^{-3}) nas regiões estudadas e na Figura 3B as taxas de mortalidade por COVID-19 nas mesmas regiões.

Figura 3: Concentração de MP2,5 (A) a longo prazo de 17 anos (2000-2017) em µg m^{-3} e as taxas de mortalidade por COVID-19 por milhão de habitantes nos condados estadunidenses observados até 18 de junho de 2020 (B)



Fonte: Adaptado de WU *et al.* (2020).

Os resultados indicam o desenvolvimento de pesquisas que elucidem os potenciais mecanismos biológicos que relacionem os contaminantes atmosféricos e o agravamento da doença viral no organismo. Uma hipótese é que a exposição crônica aos poluentes cause uma superexpressão do receptor da enzima conversora de angiotensina alveolar 2 (ACE-2), prejudicando as defesas do hospedeiro, o que pode causar uma manifestação

mais severa da COVID-19 em pulmões com depleção de ACE-2, levando o paciente a óbito (WU *et al.*, 2020).

Os contaminantes atmosféricos, portanto, corroboram com o alcance e manutenção do vírus nas condições meteorológicas favoráveis, como ambientes úmidos. Assim, o vírus da SARS e outras doenças respiratórias, como a doença pulmonar obstrutiva crônica (DPOC), além de serem transportados pelos contaminantes, estes sobrevivem por mais tempo, tornando-se mais agressivos, visto as prévias complicações já causadas por estas substâncias nocivas no sistema imunológico dos hospedeiros.

Estudos experimentais também evidenciam os efeitos da poluição do ar, especialmente do material particulado fino, no surgimento ou agravamento de doenças cardiovasculares (cardíacas, arteriais e cerebrovasculares). Segundo Cançado *et al.* (2006), os efeitos se distribuem entre agudos e crônicos (pela exposição a longo prazo). O aumento da poluição atmosférica, principalmente nos grandes centros urbanos, como as metrópoles, tem sido associado ao aumento da viscosidade sanguínea, alterações da coagulação, vasoconstrição e aumento da pressão arterial. Todos estes fatores relatados, portanto, característicos como potenciais riscos às doenças cardiovasculares. Ressalta-se que, além destas relatadas, os impactos sobre a saúde relacionados à poluição atmosférica incluem os riscos neurológicos (doenças neurodegenerativas), diminuição da fertilidade e câncer (FAJERSZTAJN; VERAS; SALDIVA, 2016).

Segundo Pasqua *et al*. (2020), em um estudo realizado com homens saudáveis residentes no centro metropolitano de São Paulo, estes foram submetidos a exercícios aeróbicos sistemáticos sob ar filtrado e ar poluído. Observou-se que as citocinas presentes nas amostras de sangue e as pressões arteriais medidas eram significativamente maiores sob a condição do ar poluído que no ar filtrado para exercícios prolongados (90 min), evidenciando o efeito crônico (como uma resposta pró-inflamatória pronunciada e aumento da pressão arterial) causado pela poluição do ar veicular (principalmente) à saúde.

3.3 Principais contaminantes por emissões veiculares de carga

A poluição atmosférica proveniente das emissões veiculares, principalmente nas áreas urbanas, apresenta um perfil de contaminantes diversos, porém bastante elucidado. As emissões provenientes dos veículos rodoviários (motocicletas, automóveis, ônibus e caminhões) são compostas, principalmente, por monóxido de carbono (CO) e dióxido de

carbono (CO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), compostos orgânicos voláteis (COVs) e material particulado (MP) (CORRÊA; ARBILLA, 2006).

A utilização do óleo diesel como combustível majoritário, principalmente pelos veículos de carga, caracteriza-se como um agravante na emissão dos contaminantes. Segundo Burtscher (2005), o diesel é uma mistura complexa de variados hidrocarbonetos, compostos de enxofre e outras espécies. As partículas diferem em tamanho, composição, solubilidade e, portanto, também em suas propriedades tóxicológicas. A emissão de cada tipo de poluente depende do veículo e do tipo de combustível, da tecnologia do motor e de sua regulagem, manutenção e forma de dirigir. Se o motor não for regulado periodicamente, as emissões aumentam e também o consumo de combustível.

3.3.1 Óxidos Gasosos

Os óxidos gasosos majoritários presentes nas emissões veiculares apresentados são CO, CO_2, NO_x, SO_x, O_3 e, devido à sua diversidade, contribuem de formas diversificadas para o agravamento das condições atmosféricas.

O monóxido de carbono (CO) é um gás altamente tóxico, incolor, inodoro e levemente solúvel em água, resultante da queima incompleta do combustível. O gás, quando inalado, reduz a capacidade do sangue de transportar oxigênio molecular (O_2) – importante agente na respiração celular devido à sua função carreadora de elétrons – já que esta molécula se liga à hemoglobina preferencialmente por sua afinidade química com o CO ser cerca de 200 vezes maior que entre o O_2 e a hemoglobina, formando a carboxi-hemoglobina (APARECIDA; BRANDÃO, 2016).

Segundo Aparecida e Brandão (2016), o impedimento na formação de oxi-hemoglobina pela presença de CO no sangue promove a asfixia dos tecidos, já que o processo de respiração celular é impedido, ocasionando a hipoxemia tissular (baixa oxigenação dos tecidos). Não causa inflamações nos tecidos vivos quando em contato direto, o que contribui para sua letalidade, já que não é perceptível aos sentidos humanos antes que já tenha causado algum dano à saúde, podendo levar as vítimas a óbito.

O gás carbônico (CO_2) é um componente natural da atmosfera terrestre, inclusive utilizado pelos seres autotróficos na produção de energia pela fotossíntese. É liberado pela respiração dos seres heterotróficos e, em sua grande maioria, proveniente da queima de combustíveis fósseis (fonte antropogênica), principalmente após a revolução industrial no século XVIII. Segundo a CETESB (2020), devido ao aumento da concentração de

CO_2 na atmosfera por essa fonte antropogênica, os níveis deste gás são incompatíveis com as quantidades possíveis a serem assimiladas pelos seres autotróficos, permanecendo na atmosfera e influenciando negativamente no efeito estufa global, sendo então caracterizado como um gás do efeito estufa (GEE).

A influência do CO_2 no aumento do efeito estufa é de 60% em vista dos outros gases, como metano (CH_4), óxido nitroso (N_2O) e clorofluorcarbonetos (CFCs). Estes menos expressivos, mas ainda bastante perigosos, por apresentarem potencial estufa mais elevado. Os gases do efeito estufa, portanto, atuam absorvendo a radiação infravermelho, impedindo-a de ser propagada além da atmosfera terrestre, aumentando gradativamente a temperatura média terrestre e a acidificação dos oceanos (CETESB, 2020; MANAHAN, 2013).

Além da influência na desregulação da temperatura terrestre, o CO_2 afeta o equilíbrio ácido-base no sangue, por possuir um caráter mais ácido que o O_2. Um nível de pH de 7,4 é um pré-requisito importante para uma variedade de funções do corpo. A diminuição do pH causa desnaturação das enzimas, perturbação do metabolismo, mudanças na permeabilidade de eletrólitos e proteínas das membranas celulares, dificultando e até impedindo o processo de respiração (RUSOKE-DIERICH, 2018).

Os óxidos de nitrogênio se diferem em três principais, sendo eles o N_2O, NO e NO_2 (este o principal). O N_2O tem influência de aproximadamente 6% como um gás do efeito estufa, e é liberado por microrganismos no solo por um processo denominado nitrificação, que libera igualmente nitrogênio na forma de óxido nítrico – NO. Entretanto, por uma ação antropogênica, sua concentração aumentou bastante aumento devido ao uso de fertilizantes químicos, à queima de biomassa, ao desmatamento e às emissões de combustíveis fósseis (CETESB, 2020).

O NO_2 possui caráter corrosivo devido a sua característica oxidante, apresentando também toxicidade aos seres vivos. Outros óxidos danosos à saúde são os de enxofre (SO_x), os quais são formados principalmente pela utilização do diesel pelos veículos de carga e aumentam a concentração dos referidos óxidos na atmosfera, gradativamente. No Brasil, o óleo diesel mais utilizado era o o S-500 (500 mg de enxofre a cada kg de óleo), até que em 2012 foi inserido no mercado o S-10 (10 mg de enxofre a cada kg de óleo), atenuando a emissão de enxofre à atmosfera pelos veículos que o utilizarem. O dióxido de enxofre é altamente tóxico em concentrações mais altas, causando irritação nas

mucosas oculares, agravamento dos problemas cardiovasculares, bronquite, enfisema pulmonar, tosse e sensação de falta de ar, rinofaringite, e diminuição da resistência orgânica às infecções (AGRON *et al.*, 2015; VIEIRA DE SOUZA; CORRÊA, 2015).

Os óxidos de nitrogênio e enxofre possuem um agravante, além dos danos intrínsecos a eles, ambos contribuem para a formação da chuva ácida. O NO/NO_2 e SO_2, altamente reativos na atmosfera, ligam-se covalentemente ao oxigênio atmosférico originando os ácidos nítrico (HNO_3) e sulfúrico (H_2SO_4), respectivamente, precipitando e prejudicando áreas urbanas e rurais, estes a partir da movimentação das nuvens ácidas transportadas pelos ventos (JESUS, 1996).

Outro agravante muito importante dos óxidos de nitrogênio e enxofre, principalmente o NO_2, é a participação na formação do *smog* (combinação de *Smoke* e *Fog*, fumaça e neblina em inglês, respectivamente). O *Smog* fotoquímico é formado pela reação entre os óxidos de nitrogênio dispersos na fase gasosa ou adsorvidos ao material particulado na atmosfera, e os hidrocarbonetos presentes nos compostos orgânicos voláteis (COVs). Estes também são emitidos pela combustão incompleta dos combustíveis fósseis (principalmente o diesel), sob influência de luz solar (fotólise). Há, portanto, a formação de uma atmosfera tóxica e oxidante, tendo como um dos poluentes principais o ozônio troposférico (O_3) formado indesejavelmente. O processo está relacionado à formação de uma névoa visível, sendo este um alarmante perceptível à população local. As equações 1 e 2 apresentam a formação do O_3 a partir da presença de NO_2 em meio a energia ionizante (SEINFELD; PANDIS, 2016).

$$NO_2 + hv \rightarrow NO + O \qquad \text{Eq. 1}$$

$$O + O_2 \rightarrow O_3 \qquad \text{Eq. 2}$$

O ozônio no nível troposférico, considerado um contaminante secundário das emissões veiculares, é indesejado pois ele não participa da proteção contra a incidência dos raios ultravioletas. Está presente em contato com o ar atmosférico utilizado pelos seres humanos para a respiração e, por ser oxidante, reage rapidamente e contribui para acelerar a formação de poluentes secundários, alguns nocivos aos seres vivos. Segundo Seinfeld e Pandis (2016), a molécula de O_3 reage com as moléculas de água presentes na atmosfera, formando radicais hidroxila ($^{\cdot}OH$) bastante instáveis e, consequentemente, reativos, alimentando reações autocatalíticas entre os compostos orgânicos volatilizados, os radicais hidroxila e o dióxido de nitrogênio presente na atmosfera. As reações

radicalares entre COVs, ·OH e o NO_2, sendo "R" a designação dos radicais peroxil e "M" espécies presentes na atmosfera que absorvem energia, mas não participam ativamente da reação são representadas pelas Equações 3 a 5.

$$RH + HO^{\cdot} \rightarrow R^{\cdot} + H_2O \quad \text{Eq. 3}$$

$$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow RO_2^{\cdot} \quad \text{Eq. 4}$$

$$RO_2^{\cdot} + NO_2 + M \rightarrow RO_2NO_2 + M \quad \text{Eq. 5}$$

A cadeia de reações indica que quanto maior a concentração de ozônio na troposfera, maior a formação de radicais hidroxil e, portanto, maior a reatividade dos mesmos com os compostos orgânicos volatilizados. Observa-se também que os radicais alquila (R) peroxil atuam como um receptor das moléculas de NO_2, formando derivados peroxinitrados. Isto viabiliza reagir novamente na atmosfera, oxidando as moléculas de O_2 a O_3, aumentando gradativamente os índices de contaminantes oxidantes, resultando em *smogs* fotoquímicos cada vez mais tóxicos à saúde humana (SEINFELD; PANDIS, 2016).

Os efeitos adversos causados à saúde devido a exposição dos óxidos citados, além da formação da chuva ácida e *smog* fotoquímico, são extensos, incluindo evidências epidemiológicas entre o nível de NO_2 externo e a mortalidade por doenças respiratórias. Segundo Ciencewicki e Jaspers (2007), a exposição a estes contaminantes afetou a função pulmonar em crianças, sugerindo que as mesmas sejam potencialmente mais suscetíveis a complicações respiratórias, quando expostas ao NO_2. Além disso, há a associação da exposição ao dióxido de nitrogênio com respostas inflamatórias em indivíduos saudáveis, aumentando também os sintomas de asma nos pacientes portadores da doença (CHAUHAN *et al.*, 2003).

3.3.2 Material Particulado

A emissão de contaminantes à atmosfera se distingue em dois grupos principais: os contaminantes gasosos e os sólidos. Os contaminantes sólidos, denominados de material particulado (MP), possuem diferentes tamanhos e são classificados considerando o diâmetro aerodinâmico médio das partículas. O MP ultrafino é o correspondente às partículas de até 0,1 µm ($MP_{0,1}$). A denominação *quase*-ultrafina é designada ao MP menor que 0,25 µm ($MP_{0,25}$). As partículas finas ou respiráveis são inferiores a 2,5 µm ($MP_{2,5}$), e compreendem também a fração de carbono negro (fuligem) liberado, a qual

influencia na formação de nuvens e nos padrões de chuva. Por fim, as partículas inaláveis são as que possuem o diâmetro aerodinâmico médio no intervalo de 2,5 a 10 μm (MP_{10}) (BAIRD; CANN, 2011).

As partículas sólidas, liberadas por fontes naturais e antropogênicas, possuem um potencial poluidor bastante crítico. Elas podem se alojar no trato respiratório alcançando outros órgãos (como o pulmão) por inalação, principalmente em áreas bastante urbanizadas, impedindo o bom funcionamento dos mesmos. Compostas primordialmente por carbono elementar e orgânico, cinzas, sulfato e metais, podem também alojar outros contaminantes de tamanhos inferiores, como óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis, caracterizando-se, também, como um vetor de agentes tóxicos à saúde (RUEHL *et al.*, 2018).

As fontes naturais, como os vulcões e incêndios espontâneos, mesmo sendo uma fonte emissora de material particulado à atmosfera, não é a principal. As fontes antropogênicas, como as indústrias, são significativas fontes emissoras, porém, a emissão principal é proveniente da queima de combustíveis fósseis em motores de combustão interna de veículos leves e de carga (VERMA *et al.*, 2019).

Os particulados atmosféricos podem ser divididos em dois grupos, segundo sua formação, como primários e secundários. Os primários são emitidos diretamente da fonte, podendo ser sólidos ou líquidos. Os secundários são formados já na atmosfera, devido aos processos de conversão gás/partícula, e por processos de condensação dos compostos gasosos, influenciados pela concentração, temperatura e a pressão local. Quando as partículas se encontram em suspensão na atmosfera, estas são submetidas a diferentes interações entre si, guiando-as a transformações físico-químicas, acarretando modificações em sua estrutura, espécie e tamanho. Assim, influenciam o padrão reacional químico da atmosfera, fornecendo superfícies para reações químicas heterogêneas e gerando então novos contaminantes de toxicidades ainda maiores (MONKS *et al.*, 2009; SALDIVA *et al.*, 1995).

Os aerossóis podem modificar o balanço radioativo da atmosfera, de forma indesejada, já que podem absorver ou espalhar radiação solar, dependendo da sua constituição, por exemplo, pela presença de carbono elementar. O MP também pode atuar como núcleos de condensação de nuvens e como núcleos de gelo, o que afeta diretamente a física de formação das nuvens e o ciclo hidrológico, contaminando os corpos hídricos

principalmente pela fração fina ($MP_{2,5}$). É notório que as altas concentrações de aerossóis, tanto em ambientes urbanos como fechados, afetam diretamente a saúde dos seres humanos (ARTAXO *et al.*, 1994).

Os efeitos a curto prazo da contaminação por MP são irritação aguda (olhos, garganta e brônquios), sintomas respiratórios (tosse, catarro), sintomas neurofisiológicos (náusea), e ainda podendo aumentar o risco de doenças cardiovasculares. Os efeitos a longo prazo caracterizam-se por incitarem, seja desenvolvendo ou exacerbando, as doenças respiratórias crônicas (como a asma). São também efeitos a longo prazo a carcinogênese pulmonar e doença cardiovascular de maior periculosidade, podendo impactar em mortalidade (VERMA *et al.*, 2019).

A consequência dos estudos epidemiológicos sobre o material particulado, principalmente o proveniente do óleo do motor a diesel (devido à sua complexa composição tóxica), fez com que a Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC – do inglês *International Agency for Research on Cancer*), em 2012, ponderasse a emissão proveniente dos escapamentos de veículos que utilizam o diesel como cancerígena (BENBRAHIM-TALLAA *et al.*, 2012; VERMA *et al.*, 2019).

Uma fração particular do MP liberado é característica por seus efeitos tóxicos, devido à presença dos metais bioacumulativos, como chumbo, zinco e cobre. Estes, presentes no organismo, não são expelidos, mantendo seu alcance de intoxicação ao passar dos anos, a partir da liberação de radicais livres no fluido pulmonar, causando inflamação celular e seguinte destruição da célula. Mesmo que a presença de metais na atmosfera seja conhecida desde o século XX, seus níveis aumentaram significativamente devido às emissões antrópicas. Em áreas urbanas, as emissões veiculares e a ressuspensão de poeira proveniente do tráfego são consideradas as principais fontes antrópicas de emissão destes metais. Os veículos de carga, por exemplo, são expressivos emissores de bário e antimônio, os quais podem ter efeitos de envenenamento (PEDRO *et al.*, 2007).

Segundo Benbrahim e Tallaa *et al.* (2012), as emissões dos motores a diesel, por serem de composição diversificada, aumentam a complexidade dos contaminantes. As partículas sólidas, dispersas em forma de um aerossol, adsorvem quantidades significativas de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) e nitroarenos, os quais também se encontram distribuídos na fase gasosa. A preocupação com a periculosidade das emissões de MP contra a saúde humana, fez com que algumas medidas atenuadoras

de emissão destes contaminantes fossem tomadas. O desenvolvimento dos motores a diesel, principalmente nos veículos de carga, passou a exigir a instalação de filtros de partículas de diesel (DPFs – do inglês *Diesel Filter Particle*). Em operação normal, os DPFs removem mais de 95% do MP liberado do motor, porém, a fração retida no filtro necessita ser removida periodicamente, para não impedir o bom funcionamento do fluxo de exaustão. Vale salientar que essa limpeza e "regeneração" dos filtros podem impactar negativamente a emissão dos veículos de carga (RUEHL *et al.*, 2018).

O descarte do particulado retido nos filtros, por não ser padronizado, não apresenta avaliações específicas da composição do MP retido e, posteriormente, quando descartado, aumentam indiretamente os níveis de MP na atmosfera, proveniente dos veículos de carga, majoritariamente. Ademais, essas melhorias se aplicam principalmente a veículos mais novos e mais leves. Os veículos pesados a diesel têm uma vida útil mais longa na estrada (portanto, no geral, a frota tende a ser mais velha) e a regulamentação deles é lenta (RUEHL *et al.*, 2018; STREIT, 2013).

O Brasil, por possuir uma matriz de transportes de cargas bastante protagonizada pelo modal rodoviário, apresenta uma fonte de contaminação antrópica de MP também bastante expressiva. Segundo um estudo do Instituto de Física (IF) da Universidade de São Paulo (USP), na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), cidade mais urbanizada do Brasil, 63% do material particulado presente na poluição atmosférica provém das emissões veiculares. Foram coletadas cerca de 400 amostras de material particulado em quatro estações amostradoras com características distintas (Congonhas, Cerqueira César, Ibirapuera e Cidade Universitária), entre 2011 e 2013 (SANTOS JUNIOR, 2015).

No estudo, orientado pelo professor Paulo Artaxo (coordenador do Laboratório de Física Atmosférica da USP), o pesquisador Santos Junior alerta para o alcance das partículas finas ($MP_{2,5}$), ao serem inaladas, já que a profundidade da deposição destas partículas é mais significativa quanto menor for seu diâmetro. Além da atenção aos contaminantes particulados, deve-se também ater-se à fração gasosa orgânica dispersa, a qual reagindo na atmosfera por mecanismos ainda não completamente elucidados, podem gerar novos materiais particulados finos, denominados aerossóis orgânicos secundários.

Uma fração do MP_{10} inalado é retida nas narinas e, posteriormente, uma fração é eliminada por espirros ou pelo muco. As partículas pouco menores passam pela primeira proteção natural e se depositam na região extratorácica, as quais podem ser depositadas

ao longo da traqueia e dos brônquios. A manutenção interna do trato respiratório, pelo aparelho mucociliar, da fagocitose e da tosse, é responsável pela remoção destas partículas que alcançam este nível de deposição. Os efeitos adversos das partículas finas, entretanto, além de seu alcance maior (região dos alvéolos e a corrente sanguínea), se dá por apresentarem em suas frações contaminantes orgânicos de grande ameaça à saúde, como os HPAs, por apresentarem elevado potencial carcinogênico e mutagênico (VERMA *et al.*, 2019; SEINFELD; PANDIS, 2016; ANDRADE; ORSINI; MAENHAUT, 1994).

3.3.3 Compostos orgânicos voláteis

A emissão gasosa, principalmente pela utilização dos veículos rodoviários, é de grande relevância, visto que sua composição abrange óxidos de carbono, nitrogênio e enxofre, mas também pela composição indiscriminada de compostos orgânicos voláteis (COVs). A composição dos COVs apresenta-se bastante variada, dentre as principais classificações: os alcanos, alcenos, aldeídos, cetonas, álcoois, haloalcanos, ésteres e, de forma especial, os compostos aromáticos. Estes últimos podem se apresentar tanto como hidrocarbonetos puros, mas também modificados, como os nitrogenados e oxigenados, aumentando ainda mais o perigo à saúde (DAI *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2014).

A importância do estudo sobre os COVs é explicada por sua contribuição à poluição atmosférica. A participação destes compostos em processos fotoquímicos (catalisados pela energia ultravioleta presente na luz solar) envolvendo a formação de ozônio troposférico (altamente reativo por suas características oxidantes) em meio a outras espécies (NO_x), faz com que sejam precursores do *smog* fotoquímico, altamente tóxico, por seu caráter oxidante (STREIT, 2013).

A reatividade entre os COVs e os óxidos de nitrogênio é bastante diversa devido à variedade de orgânicos voláteis emitidos, o que proporciona diferentes mecanismos de reação entre eles e os NO_x. Assim, não necessariamente a concentração de compostos orgânicos ou a concentração de óxidos de nitrogênio fornecerão resultados exatos, até proporcionais, da formação de ozônio, o que torna mais difícil a previsão de produção de ozônio troposférico por estas reações fotoquímicas, resultando em escalas de reação de COVs empregando modelos matemáticos que mimetizem os resultados em laboratório com possíveis interferentes reais (CARTER, 1994).

Segundo Carter (1994), a reatividade dos COVs quando há alta disponibilidade de NO_x aumenta (baixo valor na razão COVs/NO_x), apresentando incrementos neste potencial reacional. Porém, quando há baixa disponibilidade de NO_x (alto valor na razão COVs/NO_x), a reatividade dos COVs é muito baixa ou até negativa. Isto ocorre porque quando há maiores concentrações de NO_x, o ozônio formado é proporcional pelos índices de radicais formados nas reações radicalares envolvendo os orgânicos voláteis. Em condições as quais as concentrações de NO_x são menores, a disponibilidades destes óxidos torna-se a limitante da reação, limitando a formação do ozônio à sua disponibilidade.

A participação principal dos óxidos de nitrogênio nas reações fotoquímicas, entretanto, não é a única a ser relacionada no nível das concentrações formadas de ozônio. As reações representadas pelas Equações 1 e 2 (p. 13) demonstram a formação de NO e oxigênio radicalar (precursor do ozônio em reação com o O_2 atmosférico) em detrimento da fotólise do NO_2. As Equações 6, 7 e 8 apresentam, de forma geral, a reação dos COVs e formação de produtos radicalares (CARTER, 1994).

$$RH + OH^{\cdot} \rightarrow RO_2^{\cdot} + subprodutos \quad \text{Eq. 6}$$

$$RO_2^{\cdot} + NO \rightarrow\rightarrow NO_2 + radicais \quad \text{Eq. 7}$$

$$radicais \rightarrow\rightarrow OH^{\cdot} + subprodutos \quad \text{Eq. 8}$$

A cadeia reativa é favorecida pela presença de COVs, visto que se eles não estiverem presentes no meio reacional, radicais oriundos destes compostos não reagiriam com o NO formado. Assim, não seriam convertidos em NO_2 novamente, impedindo a formação de uma significativa fração do O_3 resultante. A taxa de aumento do ozônio depende, portanto, da quantidade de COVs presente e de suas reações formadoras de radicais peroxil ($RO_2^{\cdot}$), mas também da disponibilidade de radicais hidroxila. Deste modo, observa-se que a produção do ozônio continua enquanto há NO_2 suficiente, de modo que as reações entre os radicais peroxil e o NO cooperam para os incrementos na produção de O_3 (CARTER, 1994).

Os COVs foram, portanto, classificados como poluentes atmosféricos não regulamentados pela Agência de Proteção Ambiental estadunidense (USEPA), não havendo limite de concentração seguro para sua determinação no ar atmosférico. Desde 2002, a USEPA enfatiza sobre as determinações dos contaminantes orgânicos não

somente em termos de hidrocarbonetos totais, mas sim quanto à natureza dos COVs, devido ao seu contexto particular dos efeitos à saúde, como ao sistema nervoso central e apresentando caráter carcinogênico (JUNG *et al*., 2019; ZHANG *et al.*, 2018).

Segundo Mozaffar e Zhang (2020), em um estudo realizado nas principais áreas urbanas da China, as principais fontes de emissão de COVs são a queima de biomassa, usinas de carvão, estação de tratamento de resíduos e exaustão de veículos de carga. Este último de preocupação especial por apresentar o uso majoritário do diesel em relação a outros combustíveis (como a gasolina e o etanol). O estudo também apresentou os riscos mais relevantes à saúde que as classes de COVs podem causar, principalmente o cancerígeno.

O risco carcinogênico (RC) associado à inalação de COVs foi estimado por vários pesquisadores e observou-se que o RC devido à inalação de COVs atmosféricos está principalmente associado aos hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos halogenados. Estas espécies apresentam fontes de emissão semelhantes, principalmente caracterizadas pelas emissões veiculares, indústrias petroquímicas e queima de biomassa (MOZAFFAR; ZHANG, 2020).

Uma classe de compostos aromáticos de bastante relevância quanto aos índices de detecção na atmosfera, devido à sua periculosidade à saúde, são os HPAs. Estes, comumente liberados por emissões veiculares pela utilização de combustíveis fósseis, apresentam-se tanto na fase gasosa das emissões quanto adsorvida nas partículas (principalmente de classificação fina) e podem absorver outros componentes orgânicos, como álcoois e cadeias alifáticas de hidrocarbonetos, aumentando ainda mais a reatividade da fuligem em que se encontram adsorvidos (VERMA *et al.*, 2019).

3.3.4 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos (polinucleares) aromáticos (HPAs) são classificados como poluentes orgânicos persistentes (POPs), devido às suas propriedades físico-químicas, como a semi-volatilidade, baixa solubilidade em água e persistência pelo elevado tempo de meia-vida. Assim, pela deposição, podem alcançar solos de cultivo e águas subterrâneas/superficiais, posteriormente inseridas nos níveis tróficos pela alimentação humana por meio do fenômeno de biomagnificação (CETESB, 2014).

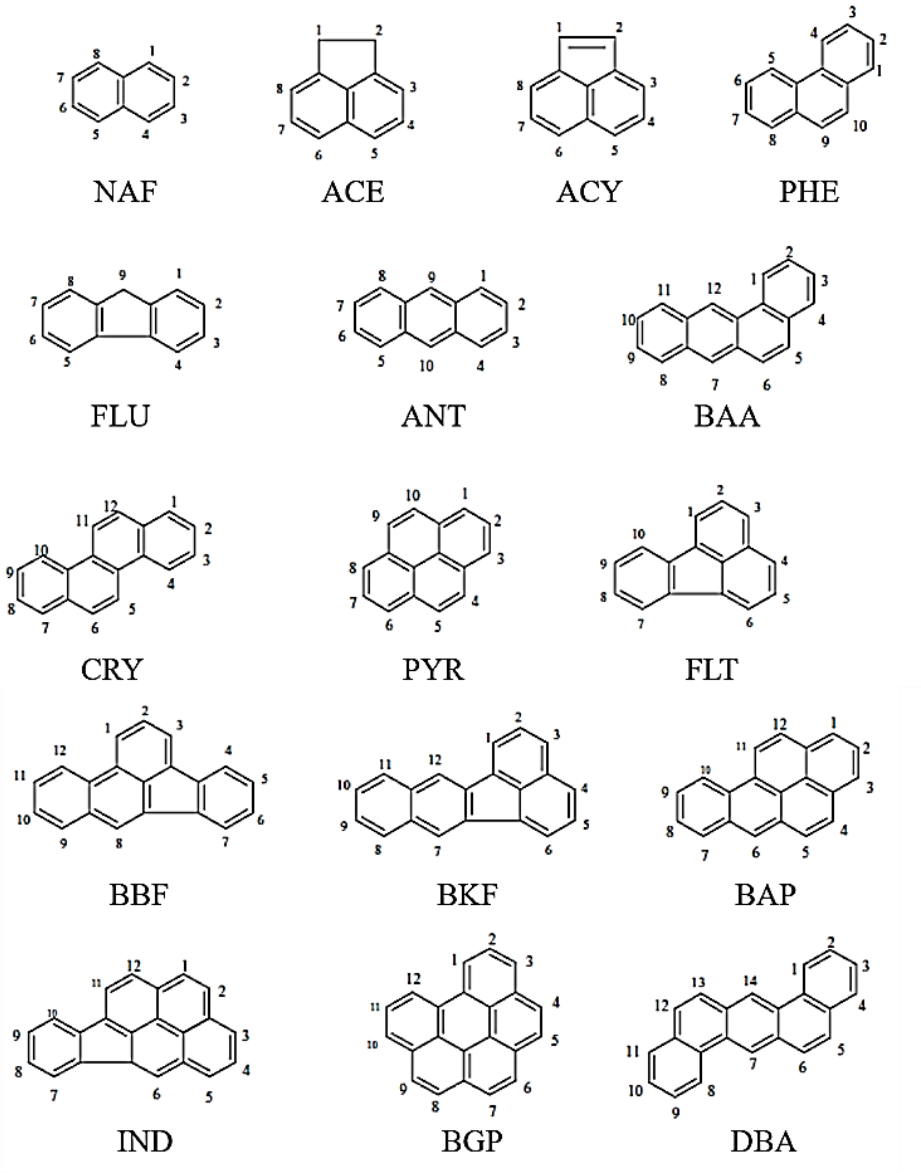
A estruturação molecular dos HPAs é diversa, apresentando dois ou mais anéis aromáticos conjugados, como o naftaleno e o benzo[ghi]perileno, que possuem dois e seis

anéis, respectivamente. Devido a esta diferença, esta classe pode apresentar-se tanto na fase gasosa quanto na particulada. Os compostos de menor massa molecular (de dois a três anéis em sua estrutura) compõem majoritariamente a fase gasosa destes contaminantes, e os compostos de maior massa molecular (quatro anéis ou mais) compõe, majoritariamente, a fase particulada. Visto a operação do veículo como um dos fatores determinantes na distribuição gás/partícula das emissões, esta interfere ativamente na formação dos HPAs e sua participação preferencial nas fases da poluição atmosférica (FANG *et al.*, 2019).

O risco potencial à saúde representado pelos HPAs pode ser incrementado de acordo com as reações químicas em que são submetidos na atmosfera, derivando em compostos ainda mais tóxicos, como os HPAs nitrados ou nitro-HPAs (apresentam maior mutagenicidade que os ordinários) e os HPAs hidroxilados (apresentam maior citotoxicidade e potencial de oxidação maior que os ordinários) (DAI *et al.*, 2013; LI *et al*., 2014).

A USEPA, devido à elevada toxicidade destes compostos, no ano de 1980 emitiu uma lista de 129 poluentes prioritários na qual encontravam-se 16 HPAs, sendo estes classificados, portanto, como os contaminantes prioritários de toda a classe. Esses 16 HPAs foram destacados por exibirem efeitos prejudiciais mais representativos dos HPAs em geral, por apresentarem maior chance de exposição, e de todos os HPAs possíveis já analisados, estes exibirem maiores concentrações. Na Figura 4 (p. 34) são apresentadas as estruturas químicas destes compostos.

Figura 4: Estrutura química dos HPAs prioritários identificados por suas respectivas siglas



NAF: Naftaleno; ACY: Acenaftileno; ACE: Acenafteno; FLU: Fluoreno; PHE: Fenantreno; ANT: Antraceno; FLT: Fluoranteno; PYR: Pireno; BAA: Benzo[a]antraceno; CRY: Criseno; BBF: Benzo[b]fluoranteno; BKF: Benzo[k]fluoranteno; BAP: Benzo[a]pireno; IND: Indeno[1,2,3-cd]pireno; DBA: Dibenzo[ah]antraceno; BGP: Benzo[ghi]perileno.

Fonte: Adaptado de YAN *et al.* (2004).

As espécies listadas no grupo dos prioritários apresentam a diferença expressiva quanto à quantidade de anéis aromáticos encontrados para esta classe, que no caso apresentado é de dois a seis, como visto na Figura 4. Segundo Ravindra, Sokhi e Van Grieken (2008), dentre estes explicitados, destacam-se o BAA, CRY, BAP, BBF, BKF, DBA e IND por suas características notoriamente mutagênicas/cancerígenas. Devido à semivolatilidade dos compostos, as vias de exposição aos HPAs são três principais, sendo

elas por inalação, ingestão e exposição dérmica. Dentre as três, a mais expressiva é a por inalação destes contaminantes, visto que se apresentam majoritariamente como constituintes da poluição atmosférica (FANG *et al.*, 2019).

Segundo Ravindra, Sokhi, Van Grieken (2008), esses compostos estão amplamente distribuídos na atmosfera, caracterizando-se pela ubiquidade, e são um dos primeiros poluentes atmosféricos a serem identificados como suspeitos de serem cancerígenos e, à medida que a massa molecular dos compostos aumenta, a carcinogenicidade dos HPAs também aumenta. Contudo, a toxicidade aguda (de desenvolvimento rápido) é inversamente proporcional ao aumento da massa molecular. Assim, tanto a fase gasosa quanto a particulada apresentam-se como riscos potenciais à saúde em diferentes graus toxicológicos, sendo a fase particulada de maior relevância em relação aos compostos cancerígenos. Na Tabela 1 são sumarizados os HPAs prioritários de acordo com a USEPA.

Tabela 1: Características físico-químicas dos 16 HPAs prioritários segundo a USEPA

HPA	**Sigla**	**Massa molar ($g\ mol^{-1}$)**	**Temperatura de fusão (°C)**	**Temperatura de Ebulição (°C)**	**Pressão de Vapor (Pa)**	**Solubilidade em água ($mg\ L^{-1}$)**
Naftaleno	NAF	128	81	217	10,4	30
Acenaftileno	ACY	152	93	270	$8,9x10^{-1}$	3,93
Acenafteno	ACE	154	94	279	$8,5x10^{-1}$	3,9
Fluoreno	FLU	166	116	295	$8,0x10^{-2}$	1,98
Fenantreno	PHE	178	100	240	$1,6x10^{-2}$	1,29
Antraceno	ANT	178	216	342	$8,0x10^{-4}$	$7,0x10^{-2}$
Fluoranteno	FLT	202	150	393	$6,0x10^{-4}$	$1,4x10^{-1}$
Pireno	PYR	202	109	275	$1,2x10^{-3}$	$2,6x10^{-1}$
Benzo[a]antraceno	BAA	228	161	400	$2,8x10^{-5}$	$1,4x10^{-2}$
Criseno	CRY	228	254	448	$8,4x10^{-5}$	$2,0x10^{-3}$
Benzo[b]fluoranteno	BBF	252	168	481	$6,7x10^{-5}$	$1,2x10^{-3}$
Benzo[k]fluoranteno	BKF	252	216	480	$1,3x10^{-8}$	$5,5x10^{-4}$
Benzo[a]pireno	BAP	252	178	496	$7,3x10^{-7}$	$3,8x10^{-3}$
Indeno[1,2,3-cd]pireno	IND	276	164	536	$1,3x10^{-8}$	$6,2x10^{-2}$
Dibenzo[ah]antraceno	DBA	278	267	524	$1,3x10^{-8}$	$5,0x10^{-3}$
Benzo[ghi]perileno	BGP	276	278	550	$1,3x10^{-8}$	$2,6x10^{-4}$

Fonte: GARCIA *et al.* (2014); USEPA (1980).

Os HPAs em si não são muito reativos em contato com macromoléculas biológicas nas condições fisiológicas normais. Ao serem inseridos no organismo, o sistema imunológico os detecta e inicia seu processo de remoção metabólico. As reações

metabólicas incluindo os HPAs ocorrem principalmente no fígado e são catalisadas por enzimas (como as do citocromo P-450). Após este processo em cadeia, os compostos adquirem maior polaridade e, portanto, maior solubilidade em água a fim de serem excretados facilmente. Entretanto, estas reações favorecem a formação de intermediários reativos capazes de formar adutos covalentes com ácidos nucléicos, levando à genotoxicidade (YU, 2002).

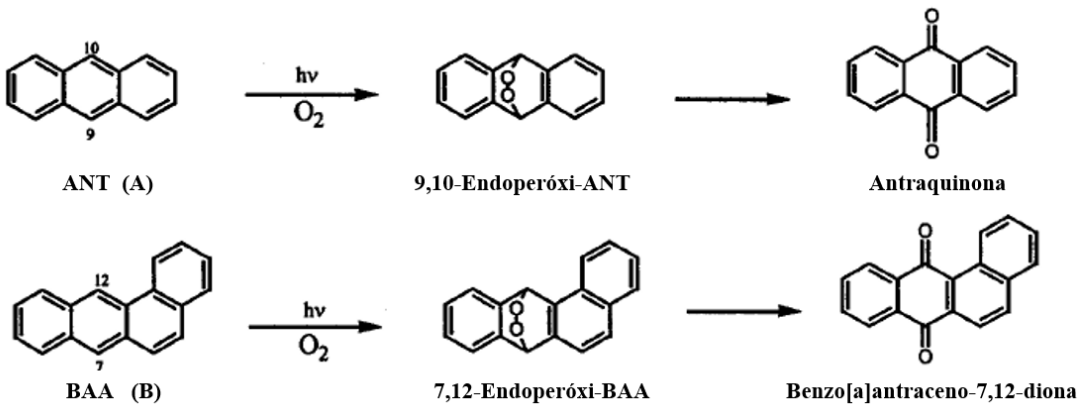
Os possíveis mecanismos de "ativação mutagênica" dos HPAs, os quais permitem a interação maléfica com o DNA, são quatro principais. Estes são caracterizados pela formação de diol-epóxido (mecanismo mais aceito); formação de radical-cátion; formação de quinona; e oxidação benzílica, os quais formam os adutos com DNA principalmente ligando-se aos sítios de nitrogênio, eletronegativos (LUZ *et al.*, 2016).

A via de contaminação humana por exposição dérmica é bastante preocupante. A pele contaminada pode ser exposta à radiação solar e desencadear reações catalisadas pela luz UV entre as espécies tóxicas e as células epiteliais, fenômeno este denominado fotoxicidade. Segundo Yan, *et al.* (2004), devido aos múltiplos anéis aromáticos em sua estrutura molecular, os HPAs possuem a capacidade de absorver radiação eletromagnética na região UVA (320 – 400 nm) e visível (> 400 nm), tornando-os ainda mais reativos devido ao estado de maior excitação eletrônica que adquirem, formando intermediários reativos com o oxigênio e outras espécies, danificando os constituintes celulares como membrana celular, ácidos nucléicos ou proteínas.

A via fotoquímica é semelhante à via de ativação enzimática em termos de conversão de HPAs pouco reativos em espécies altamente reativas que, posteriormente, poderão causar clivagem de fita simples de DNA, oxidação de bases de DNA e formar adutos covalentes de DNA (YAN *et al.*, 2004). Na Figura 5 (p. 37) pode-se ver a representação da reação fotoquímica de dois HPAs distintos.

A reação de fotoxidação dos HPAs, como os de três e quatro anéis representados pela Figura 5 (p. 37), forma um composto intermediário peróxido a partir da reação do composto inicial com o O_2 presente, favorecendo a formação de diferentes espécies de quinonas (reativas aos sítios de interação eletrofílicos DNA e moléculas semelhantes), resultando, portanto, em uma rota de ativação dos HPAs à mutagenicidade semelhante ao processo metabólico enzimático (YU, 2002).

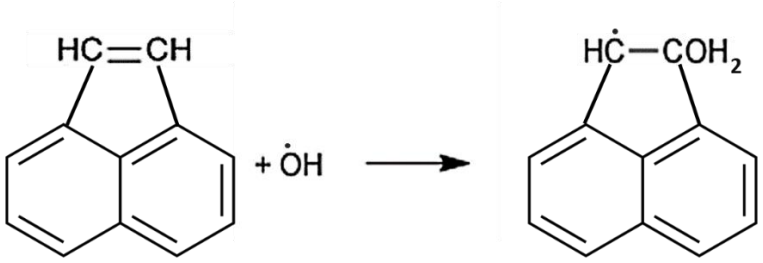
Figura 5: Reações de fotoxidação do ANT (A) e BAA (B)



Fonte: Adaptado de YU (2002).

Os estudos relacionados sobre emissões de HPAs focam em maioria pela concentração dos mesmos no MP, não abrangendo significativamente a fase gasosa da poluição devido à maior tendência cancerígena dos compostos presentes na fase particulada. Concomitantemente, por meio de reações homogêneas na fase gasosa, apresentam-se como fontes secundárias de quinonas, nitro-HPAs e oxi-HPAs. Na Figura 6 está representada uma possível reação de um HPA de três anéis com um radical hidroxila.

Figura 6: Reação do ACY com um radical hidroxila, formando um composto radicalar



Fonte: Adaptado de KEYTE; HARRISON; LAMMEL (2013).

A adição de um radical ˙OH ao anel aumenta parcialmente a saturação da molécula, tornando-a radicalar no carbono vicinal à adição da hidroxila, instáveis e altamente reativos (tóxicos). A reação destes compostos com outros radicais, como NO_3˙, geram nitro-HPAs, enquanto a formação de oxi-HPAs gera intermediários de radicais peróxidos. Estes ou reagem com outras moléculas do meio ou se decompõem, devido à sua alta energia de estabilização, produzindo quinonas ou compostos alifáticos. É notório

que a principal reação radicalar é conduzida pela presença de ˙OH, entretanto, há mais produtos de nitro-HPAs na atmosfera. Assim, segundo Keyte, Harrison e Lammel (2013), sugere-se que as reações noturnas na presença de NO_3˙, sem a indução de reações fotocatalíticas, contribuem significativamente para a geração destes compostos e sua dispersão na atmosfera.

A formação das substâncias orgânicas secundárias é bastante preocupante devido às suas propriedades tóxicas, apresentando características carcinogênicas, mutagênicas e estrogênicas, até mais acentuadas que seus hidrocarbonetos precursores. Estudos conduzidos por Wang, Atkinson e Arey (2007), demonstraram que uma espécie de quinona denominada 9,10-fenantroquinona encontrada na atmosfera é extensivamente formada pelas reações radicalares entre o fenantreno e os radicais ˙OH, NO_3˙ e O_3˙. As concentrações de nitro-HPAs e oxi-HPAs (OPAHs) na atmosfera, por exemplo, são menores do que as dos HPAs primários. Entretanto, a toxicidade destas classes de compostos formados posteriormente pode ser até 100.000 vezes maior que os compostos originais (ZHAO *et al.*, 2020).

Os motores a diesel são considerados fontes significativas de emissões de HPAs em ambientes urbanos em ambas as fases relatadas. Os compostos aromáticos liberados por estes veículos se originam da pirossíntese de cadeias alifáticas nas conformações mais estáveis (anéis), do combustível não queimado e do óleo lubrificante. Dentre a diferença entre as massas moleculares dos compostos, o combustível não queimado é o principal contribuinte para as emissões de HPAs de baixa massa molecular pelo escape de um motor a diesel de injeção direta. Os de alta massa molecular, entretanto, são formados durante a combustão (TORTAJADA-GENARO; VA; BORRA, 2009).

A concentração e o tipo de HPA presente nos produtos da combustão veicular, tendo o diesel como combustível, depende de diversos fatores, os quais incluem a carga aplicada ao motor durante o teste, as características do combustível (como o teor de enxofre), o uso de sistemas de controle de emissão (filtros de partículas de diesel) e o modelo do veículo e ano. A utilização extensiva do veículo em uma alta rotação do motor (em torno de 1.500 rpm) favorece o aumento na concentração de HPAs na emissão, devido ao tempo de duração do combustível no cilindro em alta velocidade ser curto, resultando em uma combustão incompleta. A qualidade do combustível utilizado

necessita ser gradativamente melhorada devido aos poluentes que podem ser emitidos por sua utilização (HE *et al.*, 2010).

Ao considerar a utilização preferencial do diesel S-10 ao S-500, a emissão de HPAs por essa fonte é reduzida substancialmente devido à participação do enxofre como um agente nucleante ou adsorvente dos compostos aromáticos (BURTSCHER, 2005). Outro avanço é a utilização do biodiesel junto ao diesel original, que, segundo Guarieiro *et al.* (2014), é possível reduzir a emissão de HPAs significativamente com uma mistura de biodiesel e diesel de até 20% v v^{-1}. Essa redução é explicada pela ausência da concentração ordinária de HPAs no biodiesel e por alcançar uma combustão mais próxima da ideal devido ao seu maior teor de oxigênio.

Segundo Souza e Corrêa (2015), em um estudo conduzido pela amostragem de um veículo de carga (motor à diesel) ano 2012, amostras de emissão do veículo em funcionamento a 1500 rpm, tanto a fase gasosa quanto a particulada, foram obtidos e analisados quanto à dispersão dos HPAs. Os HPAs presentes na fase gasosa apresentaram um percentual de 80% das emissões totais. A distribuição gás-MP quanto à presença dos HPAs permaneceu de acordo com o número de anéis aromáticos esperados quanto à literatura, sendo a maioria dos compostos de dois ou três anéis na fase gasosa e compostos com quatro anéis na fase particulada. Os autores concluíram que a condição de estado estacionário do motor sem carga, a baixa rotação mais frequente aplicada ao motor (< 1500 rpm) e o maior conteúdo de biodiesel são fatores que contribuem para baixas emissões de HPAs.

3.4 Padrões de qualidade do ar por emissões veiculares

A qualidade do ar satisfátoria à saúde humana adota padrões, que segundo a Organização das Nações Unidas (WHO, do inglês *World Health Organization*), variam de acordo com a localidade e suas características de produção, tendo como objetivo o balanceamento dos riscos à saúde humana. Para isso, consideram-se a viabilidade técnica e econômica regionais, incluindo os fatores políticos e sociais, devido ao caráter internacional da organização, auxiliando os governos independentes a emitirem resoluções normativas que considerem cuidadosamente suas circunstâncias, os locais de atuação e os valores limites a serem adotados, de acordo com suas respectivas características e necessidades (AZEVEDO, 2019).

A WHO, visualizando a necessidade de limitar as emissões atmosféricas em termos internacionais, sugeriu padrões de qualidade do ar desde 1987, sugerindo após a um nível global em 2005. Segundo a WHO (2017), a organização, desde então, desenvolve estudos e relatórios de apoio para beneficiar os atores públicos responsáveis por entender melhor os padrões de poluição e controlar os níveis de emissões em suas regiões. O Brasil estabeleceu seus parâmetros nacionais para a qualidade do ar por meio do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em 1990, baseando-se na legislação estadunidense de 1980, embora alguns padrões estaduais tenham sido previamente estabelecidos desde 1976, como no estado de São Paulo (SANT'ANNA *et al.*, 2021).

O CONAMA, a partir da emissão de sua Resolução 03/1990, caracteriza-se pelo estabelecimento pioneiro de padrões para qualidade do ar a nivel nacional. Anterior à resolução, de modo a iniciar a fiscalização e depois intensificar a proposição de metas de redução de poluentes, em 1986 houve a criação de um programa governamental denominado Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículo Automotores (PROCONVE). Este atua na proposição de metas para o setor automotivo, visando redução das emissões e maior eficiência energética dos veículos, bem como na formulação de legislações que estabelecem limites na emissão de poluentes (BRASIL, 2011).

As normas do PROCONVE foram implementadas inicialmente nos anos 1990 e o programa encontra-se, atualmente em sua sétima fase (P7), em concomitância à Resolução CONAMA 403/2008, sendo esta fase de implementação obrigatória desde 2012. As normas são baseadas nas normas EURO 5, avaliando poluentes esperados como monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio e material particulado no gás de escapamento dos veículos. A legislação P7 apresenta como mudança de sua última fase uma redução de 60% de óxido de nitrogênio (NOx) e de 80% das emissões de material particulado (MP), o que em termos internacionais se equivale à EURO 3, válida para veículos produzidos até dezembro de 2011. Em comparação ao início do Programa, em 1986, a redução do material particulado e NOx alcançaram, respectivamente, 96,3% e 87,3% (AZEVEDO, 2019).

Os novos limites estipulados pela P7, para serem atendidos, induziram as montadoras de veículos a modificarem os motores, integrarem novos sistemas de

pós-tratamento dos gases de escapamento e diesel com reduzido teor de enxofre. A legislação exige novas tecnologias para caminhões e ônibus. Uma das modificações estipuladas é a recirculação do gás de escapamento, EGR (do inglês *Exhaust Gas Recirculation*), por meio da qual esse gás retorna à admissão, reduzindo a temperatura da combustão e eliminando óxido de nitrogênio (NOx). É também necessário um sistema de turboalimentação mais complexo e filtro de partículas no sistema de escape. A outra tecnologia é a redução catalítica seletiva, SCR (do inglês *Selective Catalityc Reduction*). Quanto ao material particulado (MP), esse poluente é reduzido no próprio motor, durante a combustão (ANFAVEA, 2012).

Atualmente, a resolução que regulamenta a qualidade do ar em território brasileiro é a CONAMA 491/2018, revogando a de 1990. Ela é um dos instrumentos de gestão da qualidade, que unida às especificações do PROCONVE, define a concentração limite de poluentes na atmosfera em determinado tempo de exposição, para que o ambiente e a saúde humana sejam preservados em relação aos riscos e os danos causados pela poluição atmosférica (BRASIL, 2018). As especificações dos contaminantes regulamentados pelas resoluções abordadas estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2: Padrões finais brasileiros de qualidade do ar regulamentados em 1990 (primária) e em 2018 (vigente)

Poluente	**Tempo Médio**	**Concentração Média (µg m^{-3})**				
		CONAMA 03/1990	**CONAMA 491/2018**			
			PI-1	**PI-2**	**PI-3**	**PF**
PM_{10}	Anual	50	40	35	30	20
	24 horas	150	120	100	75	50
$PM_{2,5}$	Anual	NR	20	17	15	10
	24 horas	NR	60	50	37	25
O_3	8 horas	NG	140	130	120	100
	1 hora	160	NR	NR	NR	NP
NO_2	Anual	100	60	50	45	40
	1 hora	320	260	240	220	200
SO_2	Anual	80	40	30	20	20
	24 horas	365	125	50	30	NP
CO	8 horas	9	NR	NR	NR	9
Pb	Anual	NR	NR	NR	NR	0,5
MPT	24 horas	240	NR	NR	NR	240

NR: Não Regulamentado; NP: Não Permitido; PI-1 (2;3): Padrão Intermediário 1, 2 e 3; PF: Padrão Final.

Fonte: Adaptado de SICILIANO *et al.* (2020).

As modificações pontuais entre as resoluções visaram diminuir os valores máximos permitidos para a grande maioria dos contaminantes, porém ainda de forma inespecífica para alguns. Atenta-se ao fato de que, por exemplo, mesmo que o material particulado seccionado entre as frações MP_{10} e $MP_{2,5}$ (principais) tenham diminuído seus limites, o material particulado total (MPT) permanece o mesmo, sem maior rigidez em detrimento da atualização da norma. O chumbo (Pb), que é analisado em função do MPT passou a ser regulamentado, caracterizando um avanço neste parâmetro. Entrentanto, outros contaminantes presentes na emissão veicular continuam não regulamentados, como os HPAs. A WHO avaliou o risco de exposição a benzo[a]pireno como indicador do conteúdo total de HPAs e estimou uma unidade de risco de câncer em $8,7 \times 10^{-5}$ ng m^{-3} ao longo da vida. Dessa forma exposição a um aumento de 1,0 ng m^{-3} de BAP no ar ambiente em um período de 40 a 70 anos causa cerca de nove casos adicionais de câncer em uma população de 100.000 habitantes (WHO, 1998).

A agência toxicológica estadunidense ATSDR, em 2009, atualizou a regulamentação para uma exposição segura a HPAs no geral, tanto para o ar quanto para a água, acompanhada como regulamentação internacional de consulta para esta classe de compostos. O padrão estabelecido para o ar foi firmado, de forma mais estrita, pela Administração de Saúde e Segurança Ocupacional estadunidense (OSHA, do inglês *Occupational Safety and Health Administration*), firmando que o limite de exposição permitido para HPAs no ambiente de trabalho seja de até 0,2 mg m^{-3} em uma rotina de trabalho de 8 horas por dia. Para a água potável, desde 1980, o limite estabeleceu-se em valores crescentes, sendo 0,1 mg m^{-3} para o BAA; 0,2 mg m^{-3} para o BAP,BBF, BKF e CRY; 0,3 mg m^{-3} para o DBA; 0,4 mg m^{-3} para o IND, segundo a USEPA (ATSDR, 2009).

3.5 Parâmetros de controle de emissões veiculares

A determinação dos fatores de emissão veicular pode ser conduzida de maneiras distintas, destacando-se três. Estes são o teste de bancada (dinamômetro de chassi), teste de túnel e teste a bordo. No teste de bancada, calcula-se o fator de emissão dos motores dos veículos, de forma individual. A técnica em túnel prioriza um local parcialmente fechado, o qual as emissões se mantém, facilitando o cálculo final e estimando para uma média de veículos no local. O teste a bordo, mesmo que apresente eficácia e precisão na resolução dos fatores de emissão (como em valores de CO, NOx, MP e COVs), é restrita

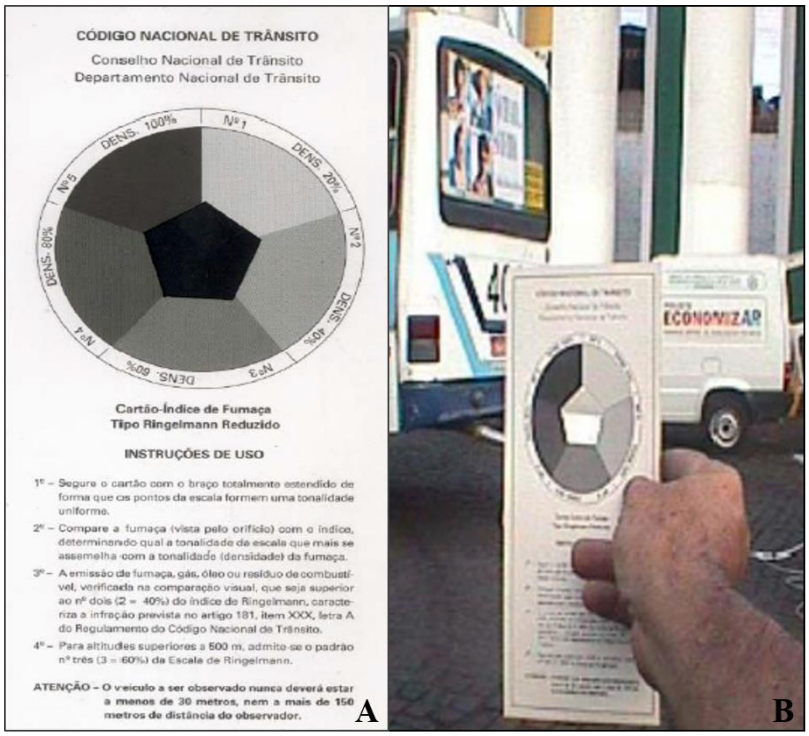
devido ao alto custo e à complexidade de instalação, visto que permite a coleta de dados sob condições reais de operação veicular (ZHANG *et al.*, 2018).

O controle quanto aos fatores de emissão, no Brasil, é obtido principalmente em chassis dinamométricos antes da venda dos veículos, principalmente para os veículos leves, os quais o cálculo é feito no próprio veículo. Os ensaios para veículos de carga são realizados no motor desacoplado do veículo e montado em um dinamômetro de bancada. Para a condução desses ensaios, entretanto, somente compostos presentes na fase gasosa podem ser avaliados diretamente, já que o material particulado não é conduzido para a avaliação no dinamômetro, necessitando tratamento prévio, resultando em fatores limitados e imprecisos frente à emissão total proveniente dos veículos (GUARIEIRO, Lilian L.N.; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011).

Em parceria com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) e o PROCONVE, o Programa Despoluir (sob o conselho da Confederação Nacional do Transporte – CNT, do Serviço Social do Transporte – SEST e do Serviço Nacional de Aprendizagem do Transporte – SENAT), auxilia na avaliação veicular ambiental, priorizando o bem-estar e a saúde dos trabalhadores do setor de transporte, aferindo ônibus e caminhões movidos a diesel nas próprias transportadoras. As operações utilizam opacímetro, tacômetro, computador portátil e *software* personalizado (CETESB, 2018).

A fiscalização robusta em territorio nacional, entretanto, encontra-se defasada. O PROCONVE apresenta limitações em seu formato de fiscalizar e promover o controle da poluição. O método oficial é o proposto pela escala de Ringelmann (avaliação da opacidade) no qual a detecção do grau poluidor é obtido visualmente, a partir da coloração da fumaça. O formato de uma escala de Ringelmann, fornecida pelo próprio Departamento Nacional de Trânsito (CETESB, 2018) pode ser visto na Figura 7 (p. 44).

Figura 7: Escala de Ringelmann (A) e utilização da escala na fiscalização das emissões veicualres (B)



Fonte: CETESB, 2018.

O formato de avaliação dos compostos também não apresenta detalhadamente o que é emitido à atmosfera. Na classe dos orgânicos, não há especificação individual dos compostos efetivamente emitidos, sendo combinados em um só grupo de poluidores. Além disso, a avaliação somente garante o grau poluidor dos veículos antes do uso, ainda novos, promovendo resultados que destoam dos reais, a partir de seu desgaste inerente ao uso. Seguindo o padrão atual de fiscalização, portanto, não se obtém resultados específicos sobre quais COVs e em quais concentrações estão sendo emitidos à atmosfera. Entretanto, a utilização do opacímetro tornou-se mais acentuada segundo as recomendações realizadas pela CETESB e Despoluir, caracterizando um avanço no método de fiscalização comparado à utilização da escala de Ringelmann. Contudo, o avanço não é tão significativo devido à falta de avaliação qualitativa e quantitativa dos compostos presentes nas emissões como um todo (CETESB, 2019).

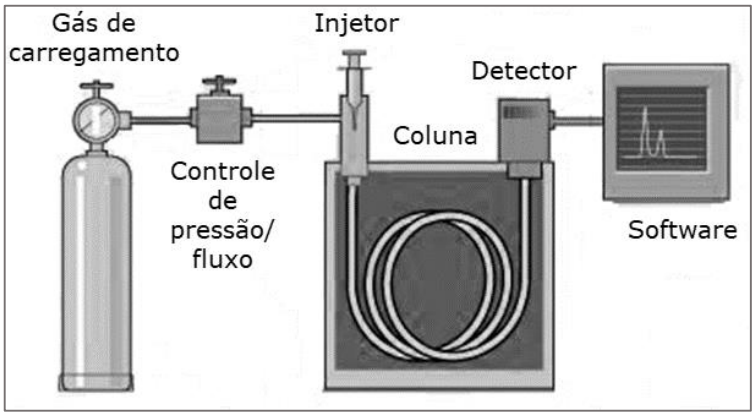
O desenvolvimento de amostradores que sejam aplicados na captura dos compostos presentes nas emissões veiculares, de forma precisa e acessível, é de suma importância, viabilizando-os à identificação em instrumentações analíticas, como a

cromatografia gasosa/líquida. Assim, por meio de um método analítico validado, é possível informar o caráter qualitativo e quantitativo das emissões veiculares, leves ou de carga.

3.6 Técnicas instrumentais para determinação de COVs em emissões veiculares

A confecção de um amostrador portátil que pode ser anexado diretamente na estrutura de exaustão dos veículos de carga e que possa ser utilizado no desenvolvimento de métodos de análises é de suma importância para a detecção e quantificação dos compostos presentes nas emissões, sendo estes de composição complexa e variada, orgânicos voláteis ou adsorvidos ao material particulado. O desenvolvimento concomitante de um método cromatográfico que contemple a análise desta variada classe de compostos é bastante necessária, visto que a cromatografia (de fase móvel ou líquida) é a técnica instrumental mais utilizada na determinação de COVs devido à versatilidade analítica. Assim, a detecção e quantificação dos HPAs são também contempladas (KUSCH, 2019; ZHANG *et al.*, 2018). A configuração de um cromatógrafo gasoso está representada na Figura 8.

Figura 8: Sistema operacional de um cromatógrafo gasoso



Fonte: Adaptado de DCTech (2015).

Observa-se que o sistema possui seis constituintes principais, sendo eles o gás de carregamento da amostra, o controle de pressão/fluxo, o injetor, a coluna, o detector e o *software*. A cromatografia gasosa utiliza um gás carreador inerte (mais comumente o hélio ou o nitrogênio) sob um fluxo pré-definido que permita a eluição das amostras, que após injetadas no equipamento (também por uma pressão pré-definida pelo método analítico), encaminham-se para a coluna cromatográfica. Na coluna, os compostos

percorrem todo o seu comprimento e, sendo revestida internamente por uma fase estacionária polar ou apolar, os compostos interagem com mais ou menos dificuldade a esses sítios de interação, permitindo que as moléculas de espécies semelhantes se agrupem gradativamente, separando-as das diferentes. Assim, alcançam o detector em tempos de retenção diferentes, o qual gera um sinal elétrico a ser traduzido pelo *software* como um pico, gerando o cromatograma com todas as espécies detectadas (VITHA, 2018).

Segundo a USEPA, dois métodos principais são utilizados para esta análise, sendo eles os métodos 610 e TO-13A. O Método USEPA 610, aborda tanto a cromatografia líquida quanto a gasosa, entretanto a gasosa (acoplada a um detector por ionização de chama) apresenta limitações neste método quanto à separação de quatros pares de HPAs (antraceno e fenantreno; criseno e benzo[a]antraceno; benzo[b]fluoranteno e benzo[k]fluoranteno; e dibenzo[ah]antraceno e indeno[1,2,3-cd] pireno). Assim, neste caso, a cromatografia líquida de alta eficiência no método 610 é mais apropriada. O Método USEPA TO-13A emprega cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas como detector. Este, denominado *"Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no ar ambiente usando cromatografia gasosa/espectrometria de massa (GC/MS)"*, apresenta menores limitações e abrange a determinação de vários compostos orgânicos que se encontram dispersos no ar, abrangendo melhor as especificidades do presente trabalho (USEPA, 1999).

O emprego da cromatografia gasosa na determinação de emissões veiculares apresenta-se como uma opção bastante satisfatória. Segundo Zhang *et al.* (2018), 97 espécies de COVs foram detectados utilizando o GC-MS e o GC-FID, dentre eles alcanos, aromáticos, halocarbonetos e orgânicos oxigenados, demonstrando a complexidade da composição das emissões veiculares. Os autores analisaram o ar interno a um túnel movimentado seguindo uma amostragem passiva por filtro cânister, garantindo eficiência na contenção dos compostos liberados pela combustão dos véiculos, sem, portanto, dispersão atmosférica.

Fang *et al.* (2019), por sua vez, ao fazer uso de uma metodologia parecida utilizando o GC-MS focado na determinação de HPAs, verificou que a as emissões dos veículos a gasolina e diesel emitiram prioritariamente FLU, PYR, CHR BAP, BBF, IND e BGP, sendo estas as espécies dominantes com 82% do total de HPAs.

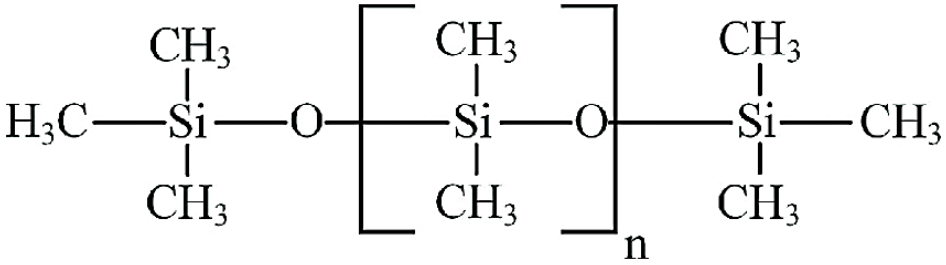
3.6.1 Dispositivo de extração "InTube" em fluxo

Uma estratégia inovadora de amostragem é a utilização de um dispositivo desenvolvido em 2018 pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Tecnologias Integradas (INTECHLAB) do CEFET-MG, denominado dispositivo de extração "In-Tube" em fluxo (*In-Tube Flux Extraction Device* – IT-FEx). Este é patenteado (nº BR1020180731670) intitulado "*Dispositivo revestido internamente com fase polimérica absorvente para captura e pré-concentração de compostos orgânicos em solução*".

O IT-FEx se apresenta como um aparato pertencente à cromatografia, o *liner*, que além de estar ligado diretamente à análise instrumental cromatográfica, é também aplicado no tratamento da amostra, de forma comparativa à microextração em fase sólida em tubo (*In-Tube Solid-Phase Microextraction* – IT-SPME). A IT-SPME dispõe de um recinto fechado na qual são inseridos tubos capilares com revestimento interno por uma fibra polimérica (podendo apresentar diferentes níveis de polaridade a depender do objetivo da análise), os quais permanecem em contato com a amostra, adsorvendo os analitos em uma etapa de pré-concentração, dispondo-os às análises instrumentais posteriores. Assim, o IT-FEx é um único instrumento que participa – de forma conjugada – tanto no procedimento de amostragem quanto na análise cromatográfica (CALDEIRA, 2020).

Na disposição padrão dos cromatógrafos, o *liner* é inserido no sistema injetor do equipamento, sendo o canal de acesso da amostra à coluna, sendo constituído por um tubo de vidro inerte de alta estabilidade termoquímica, como o borossilicato. Segundo Caldeira (2020), o diferencial do *liner* padrão para o IT-FEx é o revestimento interno do tubo de vidro com uma camada fina de fase polimérica de polidimetilsiloxano (PDMS), utilizado na retenção e concentração dos analitos. O PDMS (Figura 9, p. 48) é um organosilicone, quimicamente inerte, apresentando em sua estrutura molecular átomos de silício e oxigênio ligados de forma alternada, e grupos metil ligados covalentemente aos átomos de silício, conferindo ao polímero um caráter apolar (LIN *et al.*, 2008).

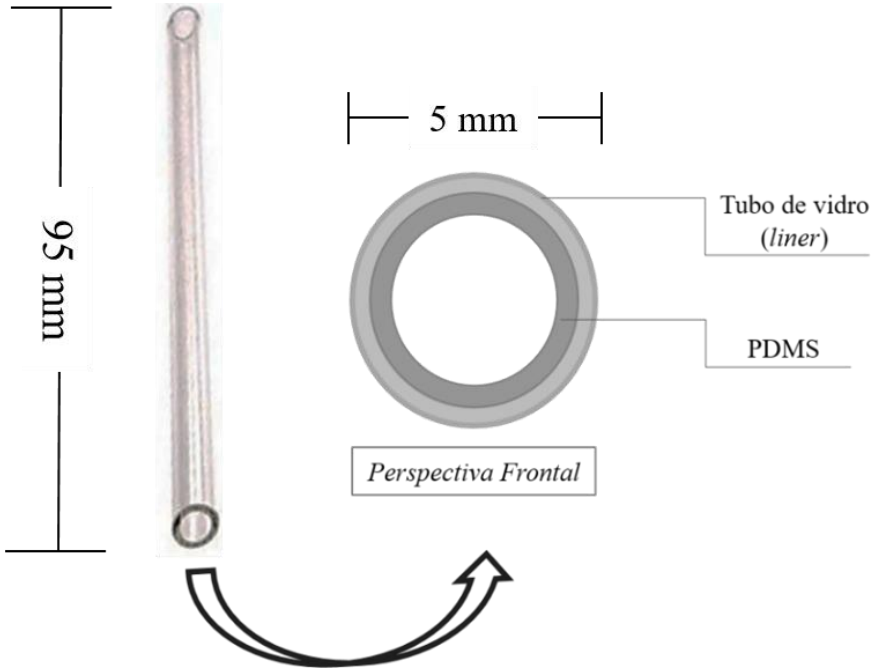
Figura 9: Estrutura química do PDMS em função dos monômeros formadores do polímero



Fonte: Adaptado de THANAKHUN; PUTTAPITUKPORN (2019).

O IT-FEx atua mimetizando a etapa de pré-concentração de analitos denominado microextração em fase sólida (IT-SPME), na qual uma fibra sorvente é imersa em amostras líquidas (aquosa) por contato direto ou gasosas por *headspace*. As espécies químicas são retidas pelo filme até o equilíbrio das fases ser atingido, proporcionalmente às suas respectivas concentrações originais na amostra. A configuração do IT-FEx está representada na Figura 10.

Figura 10: Configuração física do revestimento interno do IT-FEx



Fonte: Próprio Autor.

Segundo a patente, a inovação é uma nova configuração física de IT-SPME acoplado ao cromatógrafo gasoso, a qual atua como um dispositivo de amostragem na pré-concentração de compostos orgânicos presentes em solução aquosa ou gasosa. Ela ainda ressalta sua elevada resistência, baixo custo de produção e configuração compatível

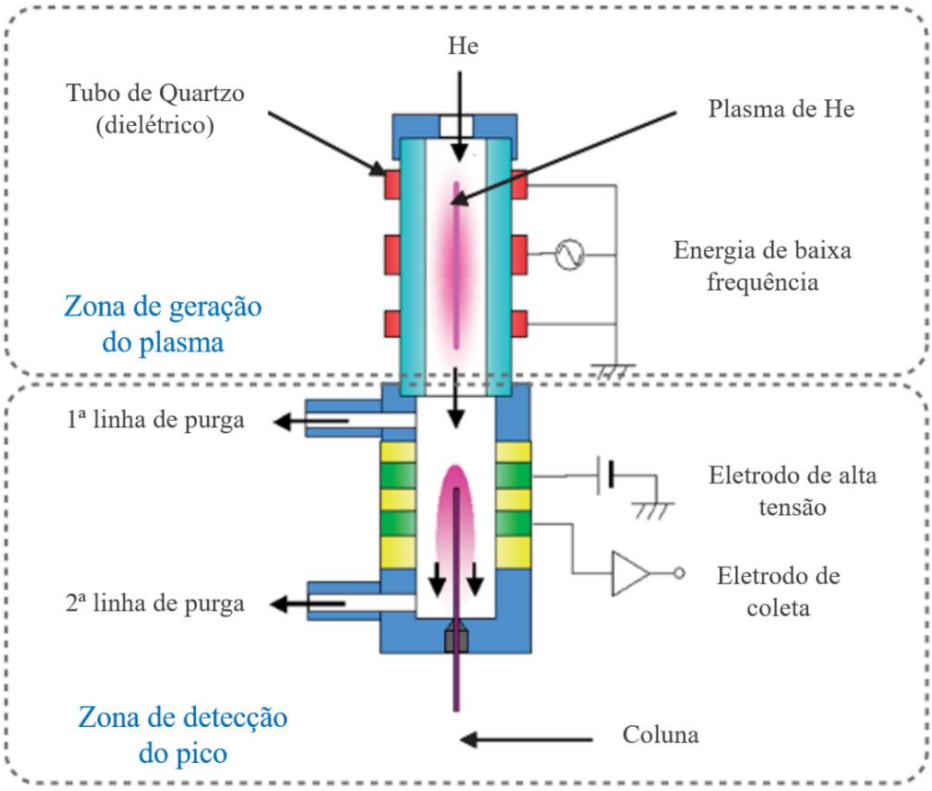
com o formato da câmara de injeção dos cromatógrafos gasosos, de modo a otimizar seu uso e manipulação. As emissões veiculares, por se apresentarem na partição gasosa/particulada, a capacidade de retenção direta do dispositivo é de grande valia, permitindo que seja anexado diretamente a um amostrador no escape do equipamento e concentre espécies químicas de baixa ou moderada polaridade presentes nas emissões, como o gás carbônico, mas também compostos de menor expressão quantitativa, como os HPAs (SOUZA *et al.*, 2018).

3.6.2 Cromatografia gasosa acoplada ao detector por ionização de descarga de barreira dielétrica

Os métodos cromatográficos disponíveis para a quantificação de HPAs, como previsto pela USEPA (1999) priorizam o detector por espectrometria de massas, devido a sua variedade de compostos passíveis de detecção e quantificação, auxílio na elucidação estrutural de moléculas e por fornecer a compatibilidade do analito desconhecido com a molécula presente na biblioteca do equipamento, segundo seu padrão de fragmentação. Esta técnica hifenada é vastamente utilizada não só para HPAs, mas diversas espécies químicas desde o início do século XX. Porém, um novo detector desenvolvido por meio de uma pesquisa colaborativa entre a empresa Shimadzu® e o Dr. Katsuhisa Kitano (Centro de Tecnologias Atômicas e Moleculares, Universidade de Osaka), resultando em três patentes nos Estados Unidos, é bastante atrativo devido às suas características inovadoras.

O detector por ionização de descarga de barreira dielétrica (*Barrier Discharge Detector* – BID) opera a partir da incidência de um plasma de hélio (He) de baixa temperatura, em um estado de desequilíbrio térmico. Este é produzido por uma descarga elétrica entre dois eletrodos, sendo que é necessário que ao menos apresente um material dielétrico em sua superfície. Uma corrente alternada de alta tensão é responsável por iniciar a descarga elétrica aplicada ao material dielétrico, gerando outra descarga (entre os eletrodos). As espécies e fótons produzidos pelo He ionizam, portanto, as moléculas eluídas da coluna cromatográfica (SHIMADZU, 2010). A estrutura do detector BID pode ser vista na Figura 11 (p. 50).

Figura 11: Estrutura interna seccionada do detector BID



Fonte: Adaptado de WANG *et al.* (2014).

O BID, que consiste em dois processos complementares na detecção (geração do plasma e o coletor de carga), é operado entre 5–30 kHz e 5–10 kV, e aplicada diretamente a um eletrodo interno central, enquanto dois eletrodos externos são aterrados. A barreira dielétrica é obtida pela utilização de um tubo de quartzo em que a descarga elétrica é iniciada, gerando um plasma ionizante de 17,7 eV na presença de He. A depender do nível de ionização das moléculas e sua abundância na amostra, um campo elétrico oscilante entre os eletrodos é produzido, e por conseguinte, a corrente de íons é detectada e traduzida em picos para o cromatograma (ANTONIADOU; ZACHARIADIS; ROSENBERG, 2019).

O produto inovador apresenta-se como um detector universal para a instrumentação analítica, capaz de analisar compostos orgânicos e inorgânicos, inclusive gases como H_2, O_2, N_2, CH_4, CO e CO_2, visto que a energia de ionização fornecida pelo plasma de He é equivalente a 17,7 eV. Assim, toda espécie ionizável a essa tensão, pode ser detectada pelo aparelho. Entretanto, sua limitação consiste na detecção do neônio (Ne), que possui energia de ionização equivalente a 21,6 eV e também o próprio He, caso

sejam os analitos de interesse. O BID, comparado a dois outros detectores bastante utilizados na cromatografia gasosa, sendo eles o detector por ionização de chama (FID) e o detector por condutividade térmica (TCD), apresenta sensibilidade até 100 vezes maior que o TCD e duas vezes maior que o FID, permitindo que compostos em baixíssimas concentrações (entre ppm e ppb) sejam detectados e quantificados, conferindo ao instrumento vasta aplicabilidade e até preferência (WANG, ZHUANGZHI *et al.*, 2014).

3.7 Amostragem na fase gasosa

A determinação de compostos orgânicos voláteis, devido à sua capacidade de apresentação no estado gasoso, pode ser a partir da aplicação da técnica cromatográfica gasosa, visto que a amostra necessita ser volatilizada para então, conduzir a análise. Entretanto, a disposição destes compostos já volatilizados sem tratamento prévio não é muito comum, podendo estar dessolvidos em uma matriz liquida e até sólida. Assim, uma técnica que promova a volatilização destes compostos em uma matriz não gasosa (principalmente a líquida) a fim de serem encaminhados à análise cromatográfica é de suma importância. A técnica de amostragem que dispõe os analitos a serem adsorvidos na fase gasosa pode ser também denominada por *headspace* (HS) (SLACK; SNOW; KOU, 2003).

O *headspace* refere-se a um espaço de ar em uma amostra inserida em um frasco fechado, de modo que o local de interesse do analito não esteja em contato com o líquido. Justamente por estar relacionado às determinações de voláteis, esta técnica é comumente acoplada ao GC. Seu funcionamento promove, portanto, a migração das espécies de interesse da fase líquida para a gasosa, na qual algum dispositivo de captura (como uma fibra) é inserido. A amostragem *headspace* pode ser aplicada de duas maneiras, sendo eles o estático e o dinâmico (BORGES; FIGUEIREDO; QUEIROZ, 2015).

3.7.1 Headspace estático

O *headspace* estático utiliza um espaço confinado no qual os analitos entram em equilíbrio entre as fases líquida e gasosa sob um coeficiente de partição (K), sem perda ou renovação das espécies durante o processo. Para induzir a fase à volatilização e permanência dos compostos na fase gasosa, a amostra é aquecida e, em certos casos, também agitada (KOLB; ETTRE, 2006).

3.7.2 Adsorção até o equilíbrio do sistema

A base para o modo de operação estático, tanto para amostras líquidas quanto gasosas, é o alcance do equilíbrio do sistema, visto que não há dissipação dos integrantes do mesmo. Assim, ocorre a interação entre os compostos e a fibra por absorção e adsorção, porém, tendo a adsorção como principal meio interativo (a ser exposto nos estudos bibliográfico seguintes). Os analitos (denominados por adsorbato) e a fibra utilizada (denominada adsorvente), na qual o soluto presente na fase fluida (gasosa ou líquida) se difunde para a fase sólida, até os sítios de ligação onde ocorre certos tipos diferentes de interação, sejam elas físicas ou químicas, a depender da natureza das forças envolvidas (RUTHVEN, 1984).

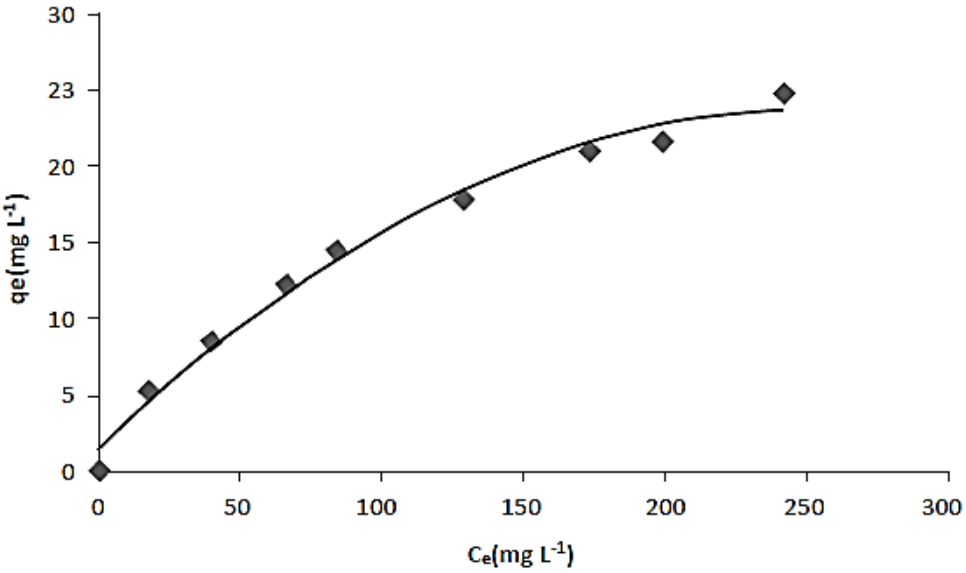
A adsorção física (fisissorção) apresenta interações menos específicas entre o adsorvato e adsorvente, a partir das forças de Van der Waals, consideradas relativamente fracas ao se comparar com interações dipolo-dipolo e de hidrogênio. Isto resulta em uma adsorção não localizada, ocorrendo em toda a superfície do adsorvente. A adsorção química (quimissorção), entretanto, requer novas ligações químicas a serem formadas para que ela ocorra. Assim, devido à necessidade de afinidade entre as moléculas do adsorbato e as da superfície do adsorvente, é caracterizada como específica (não ocorrendo em toda a dimensão do adsorvente) e muito mais forte devido às forças de ligação presentes. Ambas são adsorções reversíveis, porém, a quimissorção apresenta maior dificuldade para a dessorção que fisissorção (ADAMSON; GAST, 1997).

A estrutura do PDMS, similar às formas de interação das fibras de sílica, permite que os analitos (principalmente de baixa polaridade) interajam de forma menos específica e por toda a fibra disponibilizada pelo processo de fisissorção, visto que o polímero de PDMS apresenta estrutura de baixíssima polaridade. Contudo, segundo Adamson e Gast (1997), mesmo os conceitos de ambas as formas de adsorção serem distintos, os dois mecanismos não são completamente independentes, não apresentando claros resultados de qual adsorção certo processo está submetido, o que resulta em uma descrição de ambos nos termos da fisissorção, por ser mais abrangente.

O processo de adsorção em um sistema confinado irá acontecer, portanto, até o momento em que se alcançar o equilíbrio entre a fase adsorvida (soluto interagindo com a fibra) e a fase inical, sendo esta composta pelos analitos fora do adsorvente. Neste ponto, segundo Cooney (1999), há a saturação do processo de adsorção na temperatura constante

de equilíbrio, na qual o processo pode ser interrompido, visto que não alterará de forma significativa a quantidade de adsorbato retido, mantendo a concentração de soluto na fase fluida (C_e) constante. Na Figura 12 pode ser vista uma isoterma de adsorção padrão, a qual relacionou capacidade de adsorção (qe) em função da concentração (C_e) da fase fluida, obtidos a partir de dados experimentais.

Figura 12: Isoterma de adsorção padrão, alcançando seu ponto ótimo no equilíbrio



Fonte: NASCIMENTO *et al.* (2014).

Observa-se que em determinado ponto há o ínicio do achatamento da curva, indicando que a capacidade máxima de adsorção foi alcançada e maior tempo de amostragem não terá um efeito melhor no processo. Afirma-se, portanto, que neste ponto de amostragem na qual a capacidade de adsorção torna-se constante e em seu valor máximo, obtêm-se o tempo ótimo (t_{op}) do processo. Permanecendo constante as variáveis do processo, é este, então, o tempo desejado de contato para se obter a máxima adsorção na fibra. Este formato de adsorção não ocorre, porém, em um sistema dinâmico aberto, o qual os integrantes do processo de concentração na fibra se renovam e não retornam ao próprio sistema, necessitando então que a fibra funcione como uma espécie de "armadilha" para todo o soluto disposto sistema, sem alcançar o equilíbrio entre as fases, pois elas não permanecem em contato como no modo estático (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

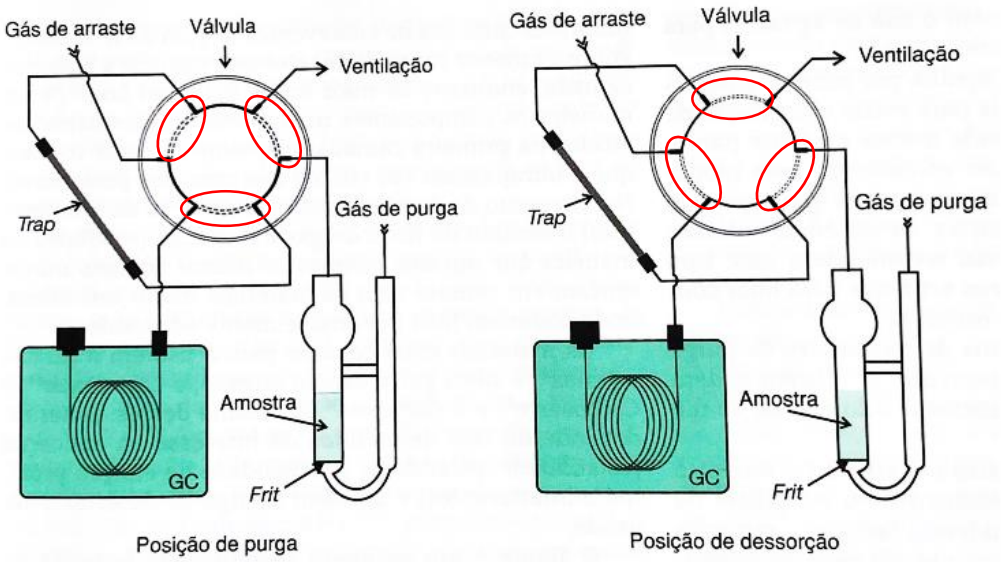
3.7.3 Headspace dinâmico

O trapeamento em *headspace* dinâmico, também chamado de "*purge and trap*" (PT) – purga e aprisionamento, em português – a fase gasosa (de interesse) é constantemente renovada, sendo os analitos presentes nesta fase, concentradas em um material adsorvente responsável pelo seu "trapeamento". Destaca-se, contudo, o modo dinâmico devido à sua similaridade às emissões veiculares como matriz de ensaio (KOLB; ETTRE, 2006; PAWLISZYN *et al.*, 2012).

O formato dinâmico apresenta, de forma principal, maior detectabilidade dos compostos voláteis em relação ao modo estático. Isso permite que os COVs de menores concentrações (até níveis traço) sejam mais facilmente detectados nesta modalidade, necessitando menores volumes de amostras que o necessário para o equilíbrio gasoso e alcançando menores limites de detecção e quantificação. A base de funcionamento desta amostragem dinâmica é a extração das espécies de interesse da matriz por volatilização, por aquecimento ou até borbulhamento, impedindo-as de serem perdidas à atmosfera, visto que não há um recipiente fechado. Assim, elas são retidas por um aparato fibroso que pode variar de polaridade (em função do objetivo do ensaio), adsorvendo as espécies em sua estrutura (PAWLISZYN *et al.*, 2012).

A técnica hifenada HS-GC é bastante favorável à identificação e quantificação dos compostos, visto que as substâncias já estarão pré-concentradas no estado gasoso, necessitando somente da dessorção térmica na coluna cromatográfica. A instrumentação encontra-se bastante automatizada, a qual apresenta um sistema de aparatos conjugados que volatilizam a amostra, aprisionam os analitos e as dispõem diretamente à análise cromatográfica. Na Figura 13 (p. 55) está esquematizado o sistema automatizado do HS dinâmico (BORGES; FIGUEIREDO; QUEIROZ, 2015).

Figura 13: Sistema de HS dinâmico acoplado ao cromatógrafo gasoso, demonstrados pela posição de purga e de dessorção



Fonte: BORGES; FIGUEIREDO; QUEIROZ (2015).

Observa-se que a modo dinâmico integrado ao GC possui dois estágios, sendo eles na posição de purga e de dessorção. A posição de purga faz com que a amostra seja volatilizada e inserida no *trap*, a qual é retida pela fibra componente do aparato. Em seguida, é aquecida e dessorvida, sendo então redirecionada ao injetor do cromatógrafo. A técnica utiliza o borbulhamento por gás inerte (principalmente o hélio), e não o aquecimento, impedindo maior volatilização da matriz, como os óleos e a água. Isso faz com que a amostra vá para o estado gasoso, retendo grande parte da matriz no estado sólido, visto que a inserção de vapor de água pode atrapalhar a interação dos analitos na fibra retensiva.

Segundo Borges *et al.* (2015), um material comumente utilizado para pré-concentrações recomendadas pela USEPA na retenção dos compostos é o SP-2100®. Este é constituído por uma fase OV-1® (100% PDMS), por sua composição simplificada, sendo aplicada junto ao trap com outra fibra complementar (de maior ou menor polaridade). Mesmo que a fibra de PDMS seja submetidas a maiores temperaturas (> 300ºC), ela corre o risco de ser liberada na coluna em forma de picos fantasmas (não identificados e não correspondentes à amostra e a matriz).

3.7.4 Headspace dinâmico por evaporação completa

Uma forma avançada da utilização da amostragem dinâmica na fase gasosa é o *headspace* de evaporação completa (HS/EC). Esta promove a evaporação completa dos COVs a partir do aquecimento da amostra, na qual uma fibra adsorvente é inserida no recipiente (aberto ou fechado), capturando todos os compostos volatilizados, visto que não há coeficiente de partição por não haver um sistema em equilíbrio. Para isso, utilizam-se menores volumes de amostras, principalmente para matrizes complexas como óleos. Não há equilíbrio entre as fases, pois a partir do aquecimento da amostra, todos os voláteis migram para a fase gasosa, sendo então conduzidos ao único meio de saída do recipiente, que é o aparato fibroso de aprisionamento dos compostos. Assim, como não há coeficiente de partição, o desenvolvimento da etapa de HS/EC considera, primordialmente, os parâmetros: (i) temperatura; (ii) volume de amostra; (iii) tempo de evaporação da amostra (LIMA, 2017).

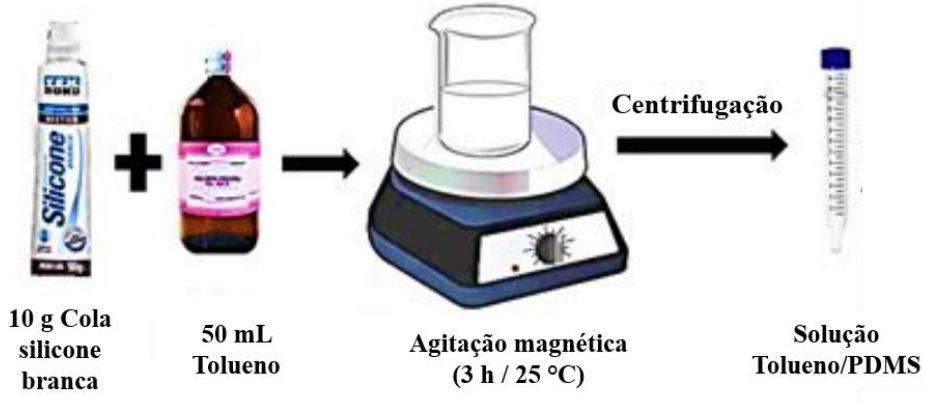
A técnica por evaporação completa, de modo a induzir a volatilização total dos compostos dispersos na matriz, utiliza temperaturas mais elevadas, em detrimento do sistema HS dinâmico automatizado – como o *"purge and trap"* – que utiliza um gás de arraste inerte. Este modo de procedimento, portanto, se assemelha à amostragem conduzida em um escapamento veicular, visto que os compostos são expelidos do veículo em consequência da queima do combustivel utilizado (altas temperaturas), sendo liberados na atmosfera, dispersos entre as fases gasosa e particulada. Uma possibilidade de verificação da técnica é a de evaporação completa da matriz, fazendo com que a mesma passe pelo mesmo caminho que os compostos de interesse, entretanto com a menor afinidade possível com a fibra de aprisionamento, fazendo com que seja expelida em forma de vapor em detrimento da retenção dos analitos, estes adsorvidos preferencialmente e, a seguir, dispostos à análise cromatográfica.

4 METODOLOGIA

4.1 Preparo da solução de PDMS a partir de cola adesiva comercial de silicone

A cola utilizada como matriz de extração do PDMS foi a de silicone acético branca da marca *Tekbond*®. O procedimento de extração do polímero de interesse e revestimento interno dos *liners* seguiu o método validado por Caldeira (2020). Este utilizou um solvente apolar (tolueno grau HPLC *Merck*, pureza > 99,999%), na proporção de 10,0 g da cola silicone medidos em balança analítica para 50 mL de tolueno medidos em proveta. O sistema, inicialmente bifásico, permaneceu sob agitação (950 rpm), utilizando um agitador magnético e chapa de agitação magnética, por 3 h à temperatura ambiente (25 ºC). Ao fim do procedimento de agitação, formou-se uma suspensão esbranquiçada, levada à centrifuga por 5,0 minutos a 4000 rpm, no intuito da separação total das duas fases presentes (sólido gelatinoso e o sobrenadante). O sobrenadante (contendo o solvente orgânico e a fração de PDMS efetivamente extraída da cola) foi separada e armazenada, denominando-a "solução Tolueno/PDMS". Na Figura 14 é apresentada de forma esquemática a extração do PDMS utilizando o tolueno.

Figura 14: Procedimento de extração do PDMS utilizando solvente orgânico tolueno



Fonte: Adaptado de CALDEIRA (2020).

Uma fração da solução Tolueno/PDMS foi reservada e transferida a uma placa de Petri, a fim de que fosse submetida a um tratamento térmico (150 ºC por 3 h em estufa) para a obtenção de um filme a ser caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e termogravimetria (TG). A análise TG foi realizada no equipamento Shimadzu DTG60H a uma temperatura gradativa de 10,0 a 800 °C, utilizando uma rampa de aquecimento de 10 ºC min^{-1}, sob fluxo de ar de

50 mL min^{-1}. A análise FTIR foi realizada no equipamento Shimadzu IRPrestige – 21, com acessório de reflectância total acentuada (ATR), e faixa de trabalho de 4.000 a 400 cm^{-1}. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais no CEFET–MG.

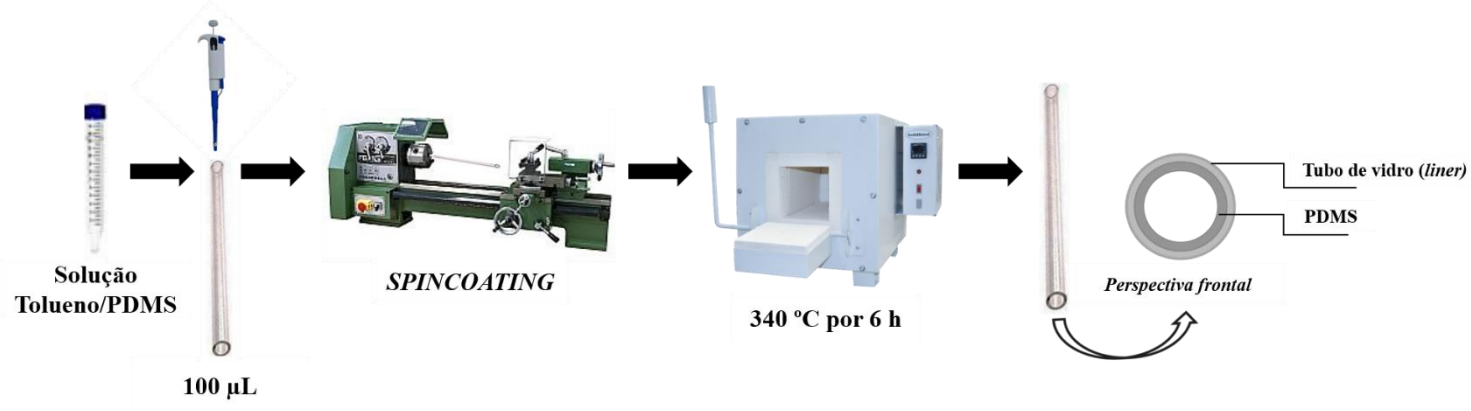
4.2 Confecção dos dispositivos IT-FEx

A confecção dos dispositivos se deu pela deposição da solução Tolueno/PDMS na porção interna do tubo de vidro. Os tubos utilizados eram compostos por borosilicato, apresentando diâmetro externo de 5 mm, diâmetro interno de 3,4 mm e comprimento de 95 mm.

Pipetou-se um volume equivalente a 100 µL da solução dentro de cada tubo, homogeneizando a dispersão do líquido pela parede interna do tubo. A seguir, aplicou-se a técnica desenvolvida pela INTECHLAB, denominada *Spincoating*, na qual o tubo é anexado a um torno mecânico, rotacionando-o a 1500 rpm sob aquecimento externo (~190 °C), com o auxílio de um soprador térmico Vonder®, a fim de retirar o tolueno presente na solução, favorecendo a deposição exclusiva do PDMS.

Aplicou-se a técnica relatada por cinco vezes seguidas para cada tubo. Após a deposição do PDMS, os dispositivos confeccionados foram levados à mufla à temperatura de 340 °C por 6 h. O procedimento de revestimento interno dos dispositivos está representado na Figura 15.

Figura 15: Revestimento interno dos dispositivos IT-FEx por Spincoating e aquecimento na mufla



Fonte: Próprio Autor.

Após o tratamento térmico (sob elevada temperatura de 340 °C na mufla por 6 h), garantindo a retirada total do tolueno por volatilização e a deposição estável e exclusiva

do PDMS, os dispositivos foram reservados e disponibilizados aos testes de amostragem, a fim de serem avaliados quanto à capacidade de retenção (amostragem e análise instrumental) das espécies de interesse. Este procedimento foi utilizado na confecção de 17 dispositivos IT-FEx, a fim de serem utilizados no presente trabalho e em futuros projetos.

Por fim, reservou-se um dispositivo confeccionado para avaliação microscópica, utilizando o microscópio eletrônico *Labomed CXRIII* acoplado à câmera digital *Hayear* (ampliação de 10x), para observação da interface entre o tubo de vidro borossilicato e o revestimento polimérico interno. As seções escolhidas foram tanto da extremidade quanto do meio do dispositivo, comparando-se a forma de distribuição do filme pela parede interna do tubo.

4.3 Mistura padrão de HPAs

A mistura padrão de HPAs utilizada é da marca *Sigma-Aldrich*, código de referência *UST122-1,5 mL*, contendo 15 compostos de referência, todos na mesma concentração de 1000 µg mL^{-1} em diclorometano, sendo eles (em ordem crescente de massa molar): naftaleno (1); acenaftileno (2); acenafteno (3), fluoreno (4); fenantreno (5); antraceno (6); fluoranteno (7); pireno (8); benzo[a]antraceno (9); criseno (10); benzo[b]fluoranteno (11); benzo[k]fluoranteno (12); indeno[1,2,3-cd]pireno (13); benzo[ah]antraceno (14); benzo[ghi]perileno (15). Para a condução dos procedimentos experimentais, todo o conteúdo da mistura padrão foi diluído para 50 mL em metanol (grau HPLC *Merck*, pureza > 99,999%), resultando em uma Solução Estoque (SE) de 30 µg mL^{-1}.

4.4 Otimização do método cromatográfico

O método cromatográfico otimizado pautou-se, preliminarmente, nas diretrizes do modelo estadunidense da Usepa (1999), "*Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)*", amplamente utilizado como referência principal na área de HPAs há duas décadas. A coluna utilizada foi uma HP-5MS de especificações: 30 m de comprimento; 0,25 mm de diâmetro interno; 0,25 µm de espessura do filme. Ao fim, realizou-se uma avaliação do índice de retenção de Kovats, com valores tabelados segundo uma série homóloga de alcanos saturados (C7-C30, 1000 µg mL^{-1} em hexano) da marca

Sigma-Aldrich, código de referência *49451-U*, e os valores calculados para cada HPA, segundo (VITHA, 2018).

A fim de se obter uma forma complementar de identificação da composição da mistura padrão de HPAs, utilizou-se uma técnica multidimensional, denominada cromatografia gasosa multidimensional abrangente (GCxGC). Dois equipamentos foram utilizados para essa finalidade, um presente no INTECHLAB (CEFET-MG) e outro no Departamento de Química da UFMG. O primeiro (CEFET-MG), com detector por ionização por chama (GCxGC/FID Agilent 8890; 1ª dimensão: HP-5MS – 20 m x 0,18 mm x 0,18 µm; 2ª dimensão: DB-17 – 5 m x 0,25 mm x 0,15 µm). O segundo (UFMG) com detector com espectrômetro de massas quadroplo por "tempo de voo" (GCxGC/Q-TOF-MS Agilent 7890; 1ª dimensão: HP-5MS – 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm; 2ª dimensão: DB-17HT – 5 m x 0,25 mm x 0,15 µm). O método cromatográfico utilizado (40 min) para as avaliações multidimensionais baseou-se nos estudos de Lundstedt *et al*. (2014), com as seguintes especificações:

- Modulação de 1,0 s (CFT).
- Volume de injeção de 1,0 µL; temperatura do injetor de 300 ºC; injeção automática no modo *Split* (5:1); pressão de 24,87 psi.
- Hélio de gás de arraste; fluxo de 6,00 mL min^{-1}; velocidade linear de 15,77 cm s^{-1}.
- Programação de temperatura na coluna:
    - 90 ºC, permanecendo por 1,0 min;
    - Taxa de aquecimento de 8 ºC min^{-1} até 260 ºC, permanecendo por 17,75 min.
- Temperatura do detector de 300 ºC.

4.5 Cinética de equilíbrio da adsorção dos HPAs no IT-FEx em fase aquosa

A avaliação da capacidade de interação da fase polimérica do dispositivo com o IT-FEx se deu a partir dos ensaios de cinética de equilíbrio dos compostos em uma matriz minimamente ativa (água destilada). O dispositivo IT-FEx utilizado foi o numerado como "*dispositivo* 7". Para isto, diluiu-se a SE para 0,1 µg mL^{-1} em um volume de 1,0 L (água destilada), denominada Solução de Trabalho 1 (ST1).

Os tempos estudados foram (em minutos): 2,5; 5,0; 10; 15; 20; 25; 30, em triplicata. Para cada replicata, 25,00 mL da ST foram dispostos em recipientes de

homogeineização (Figura 16) os quais o dispositivo permanecia conectado em suas extremidades, permitindo que a solução permanecesse em contato com a fase polimérica de forma contínua, retornando de um recipiente ao outro tendo a fase interna do tubo como meio. Ao fim de cada replicata, o dispositivo foi levado ao cromatógrafo, inserido no injetor, viabilizando os compostos dessorvidos à coluna cromatográfica, segundo o método otimizado.

Figura 16: Recipientes de equilíbrio aquoso para a fase polimérica e os HPAs no *mixer* digital



Fonte: Próprio Autor.

4.6 Teste comparativo entre os dispositivos IT-FEx

Os dispositivos confeccionados que resultaram na mesma massa do utilizado na etapa de cinética de equilíbrio (0,006 g) – cinco dispositivos numerados por D4, D7, D11, D15 e D17 – foram submetidos aos testes estatíticos de hipóteses F (variância) e t (média), a fim de se observar a existência de equivalência estatística entre eles quanto às áreas obtidas na integração dos picos. Destaca-se que os picos evidenciados para a comparação foram os referentes aos compostos 6, 7, e 8 (antraceno, fluoranteno e pireno, respectivamente), em triplicata. As especificações dos referidos testes de hipóteses estão evidenciadas a seguir:

Teste F:

H_0: As variâncias das áreas são iguais

H_a: As variâncias das áreas são diferentes

Dessa forma:

Se **p-valor** ≥ **0,05** não rejeição da hipótese nula (H_0)

Se **p-valor < 0,05** rejeição da hipótese nula (H_0)

Teste t:

H_0: As médias de áreas são iguais

H_a: As médias de áreas são diferentes

Dessa forma:

Se **p-valor** ≥ **0,05** não rejeição da hipótese nula (H_0)

Se **p-valor < 0,05** rejeição da hipótese nula (H_0)

4.7 Avaliação da adsorção dos HPAs pelo IT-FEx na fase dinâmica gasosa

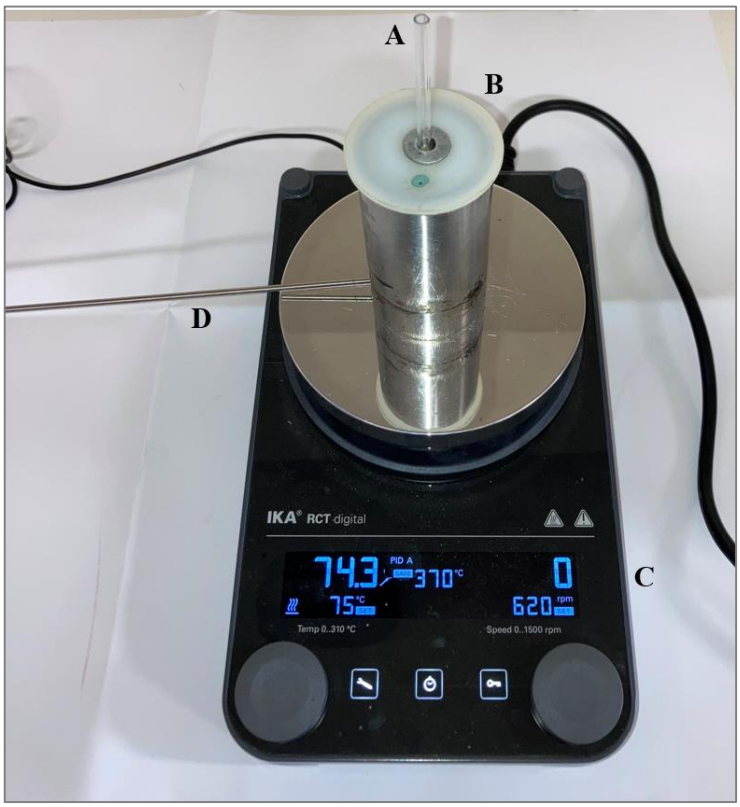
Verificou-se o modo de interação e retenção dos HPAs pela fibra polimérica do dispositivo IT-FEx em uma amostragem dinâmica na fase gasosa e, com única passagem do adsorbato pelo adsorbente. Para isso, utilizou-se uma câmara vedada e aquecida, apresentando uma única saída em que o dispositivo IT-FEx é inserido.

Aferiu-se a temperatura do cano de descarga de três diferentes veículos movidos a diesel em funcionamento, de diferentes anos de fabricação, cada um em uma fase do PROCONVE (P) e sua respectiva norma internacional EURO (E). Os veículos são, respectivamente, do ano de 1996 (P3/E1), 2006 (P5/E3) e 2012 (P7/E5). Ao fim, calculou-se a média das temperaturas para cada veículo e a média total da temperatura de emissão (referencial para ensaio de bancada).

Para a condução dos ensaios na fase dinâmica gasosa, diluiu-se 0,833 mL da Solução Estoque (30 µg mL^{-1}) para um balão volumétrico de 25 mL (em etanol P.A., *Dinâmica*), obtendo uma solução padrão de HPAs de concentração 1,0 µg mL^{-1}. Injetou se 1,00 mL de solução padrão de HPAs na câmara vedada e aquecida, a qual, imediatamente volatilizou-se, passando pelo IT-FEx na forma gasosa. Para isso, utilizaram-se as duas soluções de HPAs de concentrações diferentes, sendo elas de 1,0 e 30 µg mL^{-1}, respectivamente. O tempo de cada ensaio foi igual a 30 s, estando a câmara de evaporação a uma temperatura fixada de 75 °C. Injetou-se, também, 1,00 mL do solvente utilizado (etanol) na câmara com as mesmas condições dos testes com as soluções padrões, denominando esta de “Branco IT-FEx”. O aparato utilizado na

concentração dos compostos na fase polimérica do dispositivo no meio gasoso de forma dinâmica encontra-se apresentado na Figura 17.

Figura 17: Aparato de concentração dos compostos na fase polimérica em meio gasoso na forma dinâmica, sendo (a) o dipostivo IT-FEx, (b) a câmara de evaporação para injeção, (c) a chapa de aquecimento, (d) o termopar.



Fonte: Próprio Autor.

Após cada amostragem de adsorção realizada (soluções padrão de 1,0 µg mL^{-1}, 30 µg mL^{-1} e o Branco IT-FEx), o dispositivo foi imediatamente levado ao cromatógrafo e inserido no *inlet* do injetor, para então dessorção térmica diretamente na coluna e análise cromatográfica. Experimentalmente, fez-se necessário trocar a coluna capilar do cromatógrafo. Outra de mesmas características (HP-5MS, espessura do filme de 0,25 µm, diâmetro interno de 0,25 mm, comprimento de 30 m) foi então instalada. Observou-se a necessidade de leves adequações no método otimizado devido aos tempos de retenção pouco maiores que os mesmos compostos apresentaram. Assim, as mudanças aconteceram somente no programa de temperatura – alcançando um tempo de 27 min – sendo este:

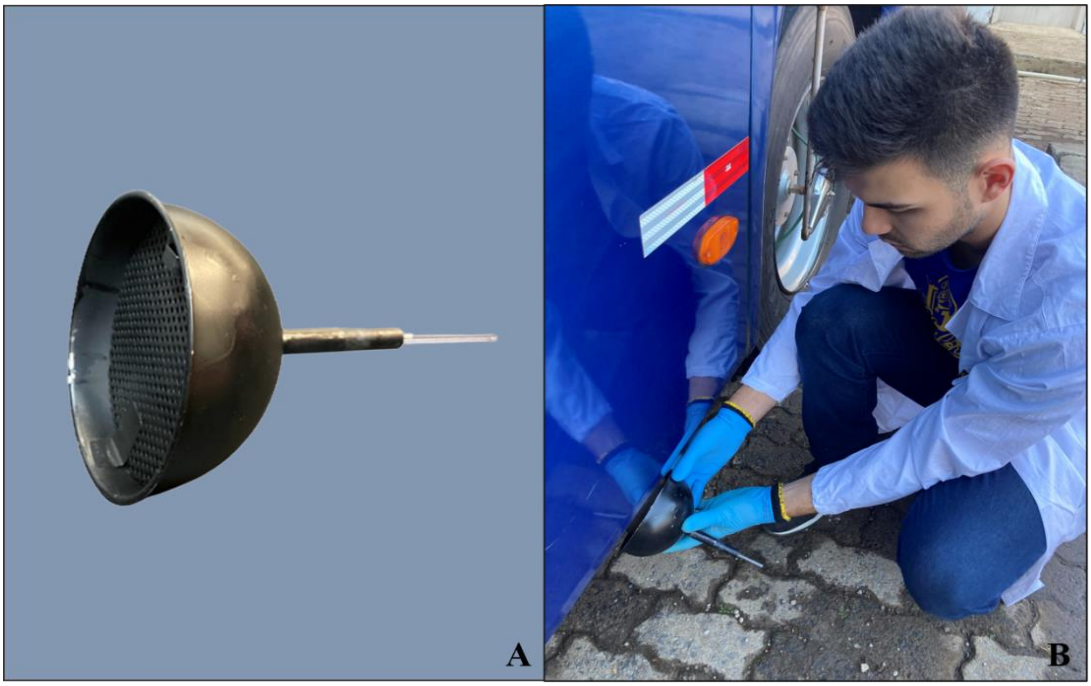
- 50 ºC, permanecendo por 1,0 min;
- Taxa de aquecimento de 26 ºC min^{-1} até 170 ºC, permanecendo por 7,0 min;

- Taxa de aquecimento de 20 ºC min^{-1} até 315 ºC, permanecendo por 7,13 min.

4.8 Procedimento de amostragem em veículos a diesel utilizando o IT-FEx

A avaliação das emissões reais foi estabelecida para dois veículos movidos a diesel de diferentes anos de fabricação, sendo eles de 2006 e 2012 (em duplicata). O veículo de 2006 é da marca Volkswagen®, modelo Comil Campione R, enquanto o veículo de 2012 é da marca Agrale®, modelo Eurobus Euro 450R. O procedimento de amostragem seguiu conforme o detalhado por Batista (2022), a qual desenvolveu um amostrador para amostragem dinâmica de emissões veiculares. Na Figura 18 pode-se ver o amostrador (A) e o modo de uso do mesmo pelo operador (B).

Figura 18: Amostrador portátil (A) e o procedimento de amostragem das emissões dos veículos a diesel (B)



Fonte: Próprio Autor.

O amostrador (Figura 18A) é constituído por aço inox, com pintura de tinta fosca termoresistente, o qual internamente à grade é fixado um filtro de fibra de vidro para retenção de particulados, tendo o "*dispositivo 11*" inserido ao fim do amostrador. Posicionou-se o amostrador à saída do cano de descarga do veículo para cada amostragem, conforme a Figura 18B, durante 30 s de funcionamento do veículo. O funcionamento do veículo seguiu as diretrizes da Instrução Normativa IBAMA nº 6/2010, composta por ciclos de 10 s, no qual cada ciclo é dividido por 6,0 s em aceleração máxima

(5.000 a 6.000 rpm) e 4,0 s sem acelerar (1.000 rpm). Assim, as duplicatas para ambos os veículos constaram de uma amostragem de três ciclos, alcançando os 30 s de captura elucidados nos estudos de Batista (2022).

Ao fim de cada procedimento de amostragem nos veículos, os dispositivos foram levados ao cromatógrafo e inseridos ao *inlet* do injetor para análise cromatográfica, segundo o método otimizado adaptado pela troca da coluna capilar, segundo o item "*4.3.7. Avaliação da adsorção dos HPAs pelo IT-FEx na fase dinâmica gasosa*" (p. 62).

Utilizou-se, também, a técnica cromatográfica multidimensional na avaliação das emissões veiculares. Repetiu-se o mesmo procedimento em ambos os veículos e, em seguida, para cada ensaio, adicionaram-se 500 µL de solvente extrator diclorometano (100%, *Honeywell*) no lado interno do IT-FEx, vedando-o de ambos os lados vertendo-o nas duas direções axiais por 2,0 min. A seguir, verteu-se o volume adicionado em um *vial*, injetando-o posteriormente no GCxGC/FID – de mesmas especificações técnicas do item "*4.3.4 Otimização do método cromatográfico*" (p. 59) – para análise cromatográfica multidimensional.

O mesmo procedimento de extração pelo solvente diclorometano foi realizado internamente ao dispositivo, porém sem nenhum composto previamente adsorvido pelo mesmo, sendo este denominado "Branco da Extração", para fins de comparação com os cromatogramas das emissões. O método cromatográfico adotado (40 min) pela análise multidimensional abrangente (GCxGC/FID) é apresentada a seguir:

- Modulação de 1,0 s (CFT).
- Volume de injeção de 1,0 µL; temperatura do injetor de 300 ºC; injeção automática no modo *Split* (5:1); pressão de 24,87 psi.
- Hélio de gás de arraste; fluxo de 6,00 mL min^{-1}; velocidade linear de 15,77 cm s^{-1}.
- Programação de temperatura na coluna:
    - 90,0 ºC, permanecendo por 1,0 min;
    - Taxa de aquecimento de 8 ºC min^{-1} até 260 ºC, permanecendo por 17,75 min.
- Temperatura do detector de 300 ºC.

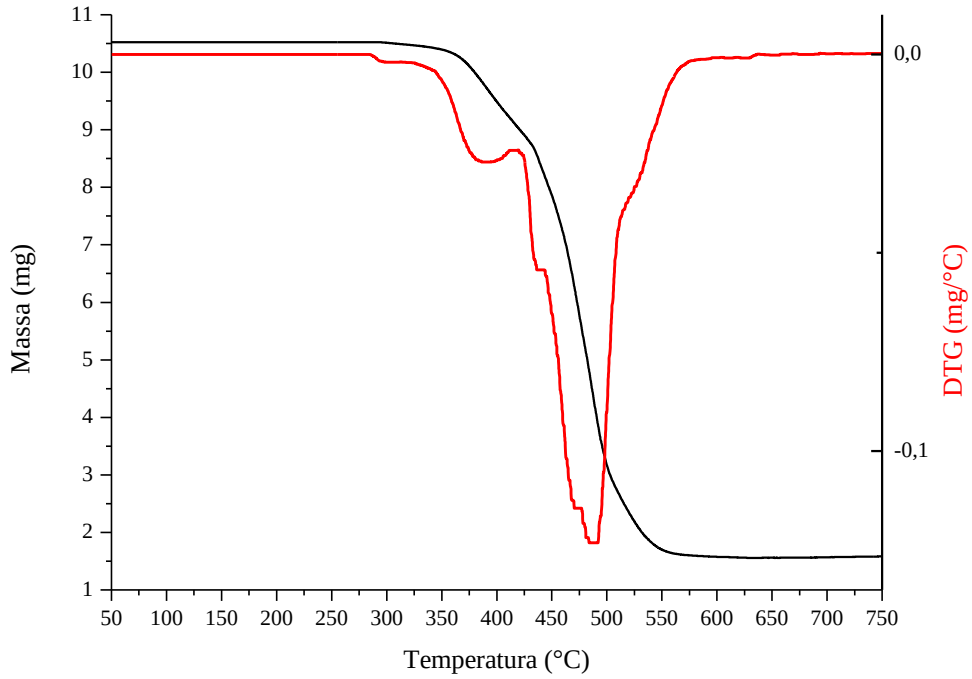
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do PDMS extraído da cola silicone branca

5.1.1 Análise termogravimétrica do filme polimérico

Na Figura 19 é apresentada a degradação dos componentes do filme originado pela solução Tolueno/PDMS em decorrência do aumento gradual de temperatura.

Figura 19: Análise termogravimétrica do filme proveniente da solução Tolueno/PDMS



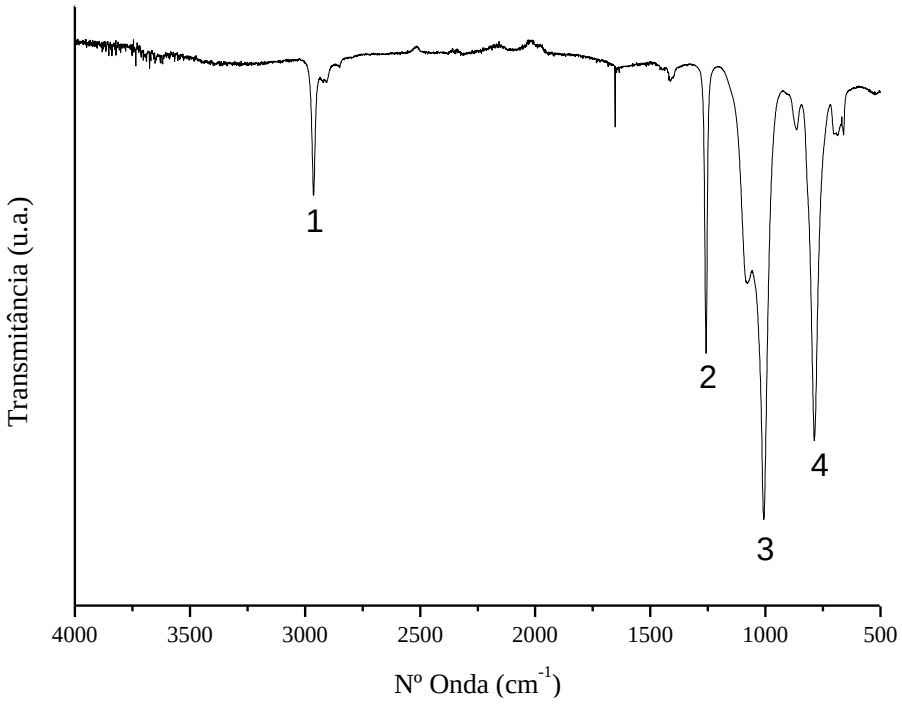
Fonte: Próprio Autor.

A análise termogravimétrica (Figura 19) apresenta um estágio de perda bem significativo após alcançar 400 ºC. Com o auxílio da derivada de ordem primeira desta curva (denominada DTG), é possível observar que esta perda expressiva de massa se divide em duas regiões, uma (bem menor) em torno de 420 ºC e a outra (a majoritária) em torno de 460 ºC. Segundo Hall e Patel (2006), a primeira refere-se ao início da degradação oxidativa do PDMS, alcançando a degradação completa do polímero até o núcleo de sílica, caracterizada pela segunda região. A temperatura mínima observada para a degração do PDMS permite, portanto, que o dispositivo IT-FEx seja inserido no injetor do cromatógrafo e submetido a altas temperaturas (como injeções a 300 °C), mantendo a estabilidade do revestimento interno polimérico.

5.1.2 Análise espectroscópica (FTIR) do filme polimérico

O espectro infravermelho do filme originado da Solução Tolueno/PDMS, no intervalo de 4.000 a 500 cm^{-1} pode ser visualizado na Figura 20.

Figura 20: Espectro infravermelho do filme proveniente da solução Tolueno/PDMS



Fonte: Próprio Autor.

O espectro (Figura 20) apresenta 4 regiões de bandas de transmitância bem demarcadas. A região 1 refere-se às bandas associadas a vibrações de estiramentoentre os átomos de hidrogênio ligados a carbonos primários e secundários, próximo a 3000 cm^{-1}, referentes às ligações C-H relacionados aos grupos metila. Contudo, as regiões seguintes (2, 3 e 4) são caraterísticas do polímero PDMS (LAI; BATRA; COHEN, 2005; ZHAO, Yi; ZHANG, 2007).

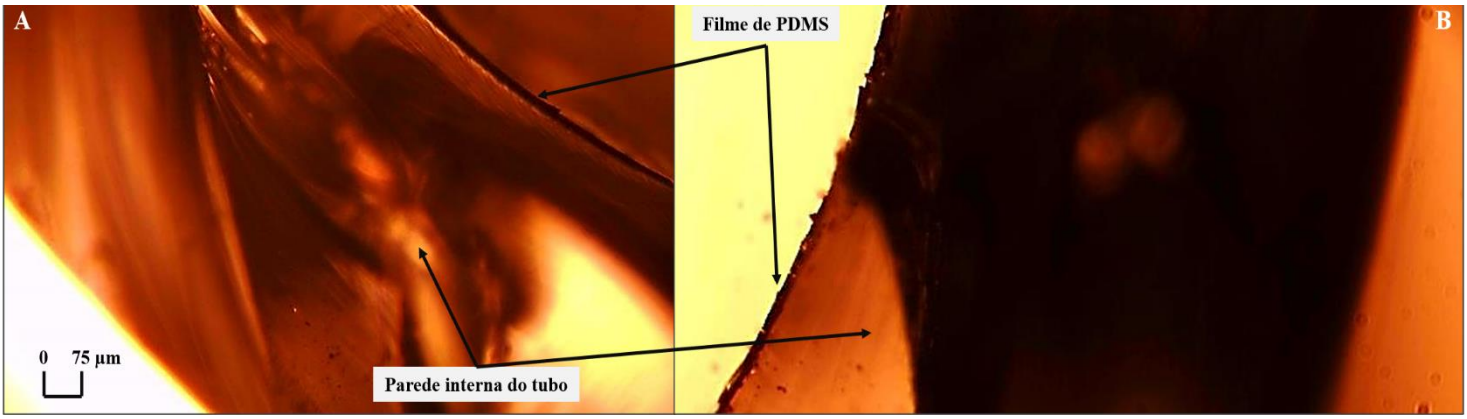
A região 2 apresenta uma banda em 1260 cm^{-1} que está associada à vibração de deformação simétrica entre um C-H presente na molécula de CH_3 de uma ligação Si-CH_3. A região 3 apresenta uma banda associada ao estiramento assimétrico Si-O-Si entre 1100 e 1000 cm^{-1}. Por sua vez, a região 4 apresenta uma banda associada ao estiramento da ligação entre o silício e o carbono na ligação Si-CH, entre 789 e 796 cm^{-1} (LAI; BATRA; COHEN, 2005; ZHAO, Yi; ZHANG, 2007).

As bandas destacadas no espectro, portanto, corroboram à afirmação de que a solução extraída é de fato composta majoritariamente por PDMS, sendo este o polímero que compõe a membrana de revestimento interno do dispositivo.

5.2 Avaliação microscópica do revestimento interno dos dispositivos IT-FEx

Na Figura 21 pode-se ver a microscopia óptica digital com ampliação de 10x, obtida para as seções do dispositivo avaliadas, sendo a extremidade e o meio.

Figura 21: Microscopia óptica digital do revestimento interno da extremidade (A) e do meio (B) do dispositivo



Fonte: Próprio Autor.

Observa-se que a espessura do filme na extremidade (Figura 21A) e no meio do dispositivo (Figura 21B) são visualmente semelhantes, segundo a escala evidenciada. Verificou-se, portanto, que a espessura obtida para o revestimento interno do tubo é de aproximadamente 29 µm. Ao se avaliar as fibras poliméricas comercializadas para pré-concentração, afirma-se que este valor está em concordância com as espessuras de fibras de SPME, as quais, segundo Shirey (2012), variam entre 7 e 100 µm.

5.3 Otimização do método cromatográfico

O método cromatográfico foi condicionado a altas temperaturas, tanto na injeção, quanto na coluna, proporcionando a eluição efetiva de todos os compostos. Isto se fez necessário devido a elevada massa molar dos HPAs, visto que são constituídos por vários anéis aromáticos, segundo a USEPA (1999). Primeiramente, uma vigorosa rampa de temperatura foi aplicada, aumentando a temperatura da coluna de 50,0 a 315 ºC a 20 ºC min^{-1}. Entretanto, vários compostos coeluíram, do início ao fim da corrida cromatográfica. Assim, observou-se a necessidade de duas rampas de aquecimento,

garantindo uma boa separação entre os picos em um tempo de corrida cromatográfica satisfatório.

As rampas foram então aplicadas, não diretamente da temperatura inicial (50,0 ºC) à final (315 ºC), mas sim até relativamente a metade da corrida (160 ºC) e desta temperatura até o fim da corrida (315 ºC), porém, permanecendo em 160 ºC por 7,0 min para garantir a melhor separação entre compostos. Observou-se que a injeção no modo alta pressão foi satisfatória (utilizando pressão de 400 kPa), o que permite aos compostos um fluxo extra de inserção na coluna. Estas condições proporcionaram picos mais simétricos com menor alargamento de bandas, promovidos por uma baixa distribuição radial dos compostos, melhorando a resolução entre eles (VITHA, 2018).

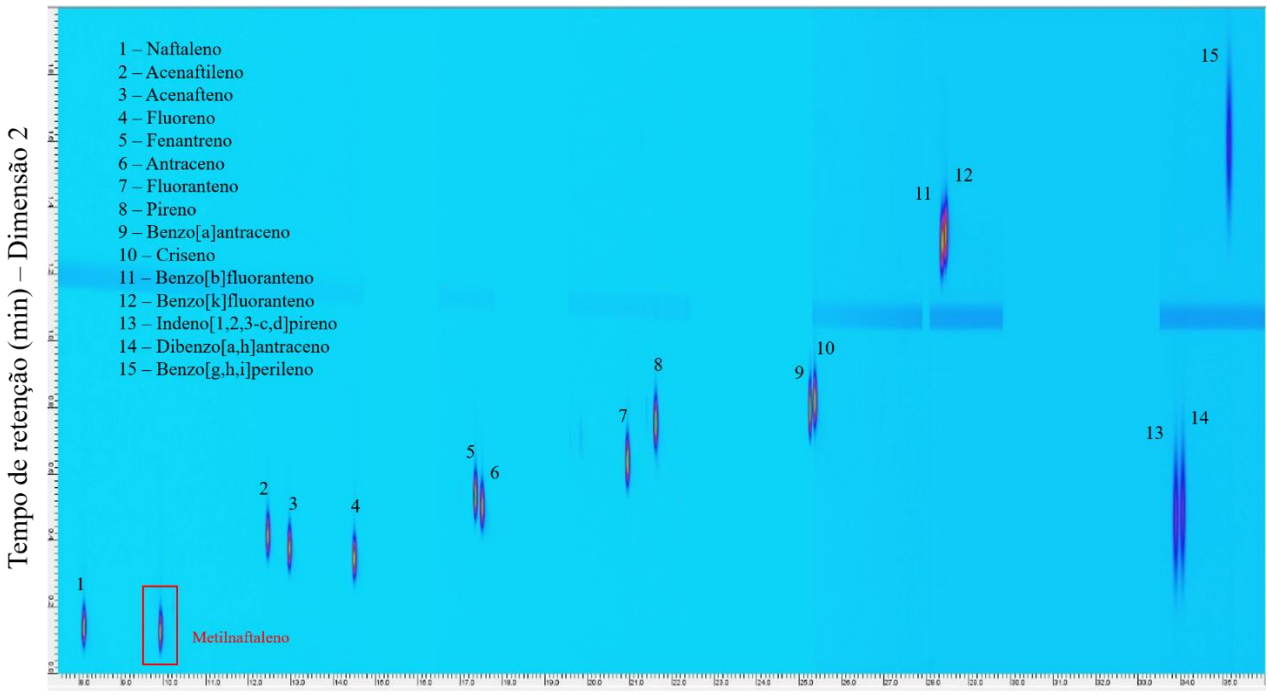
O método otimizado de 25,5 min, apresentou, portanto, as seguintes condições:

- Volume de injeção de 1,0 µL; temperatura do injetor de 300 ºC; injeção automática no modo *Split* (50:1); modo alta pressão de 400 kPa.
- Hélio de gás de arraste; fluxo de 1,07 mL min^{-1}; velocidade linear de 25,0 cm s^{-1}.
- Programação de temperatura na coluna:
    - 50 ºC, permanecendo por 1,0 min;
    - Taxa de aquecimento de 20 ºC min^{-1} até 160 ºC, permanecendo por 7,0 min;
    - Taxa de aquecimento de 20 ºC min^{-1} até 315 ºC, permanecendo por 4,25 min.
- Temperatura do detector de 320 ºC.

Em seguida à otimização do método para o perfil cromatográfico por GC/BID, uitilizou-se a cromatografia gasosa multidimensional a fim de se comprovar a natureza dos compostos eluídos unida a uma separação satisfatória dos picos (GCxGC). Assim, a técnica referida (utilizando os dois equipamentos de cromatografia gasosa dimensional abrangente) teve por objetivo alcançar uma separação efetiva dos picos e visualização do perfil cromatográfico, pela união das duas dimenões cromatográficas de polaridades diferentes (HP-5MS de caráter apolar e DB-17HT de mesopolaridade), a fim de melhorar a separação entre os compostos (utilizando o cromatograma proveniente da análise no GCxGC/FID), e, a caracterização destes compostos (devido ao Q-TOF-MS, obtendo similaridade de compostos, segundo a tabela NIST, maior que 80% para todos).

O método utilizado nestes cromatógrafos, no entanto, é menos célere (com rampas de aquecimento mais brandas), a fim de alcançar a máxima separação e resolução dos compostos à partir desta técnica cromatográfica tão eficiente. Na Figura 22 é apresentado o cromatograma dos HPAs presentes na solução padrão utilizada pela técnica cromatográfica multidimensional.

Figura 22: Análise cromatográfica multidimensional da mistura padrão de HPAs



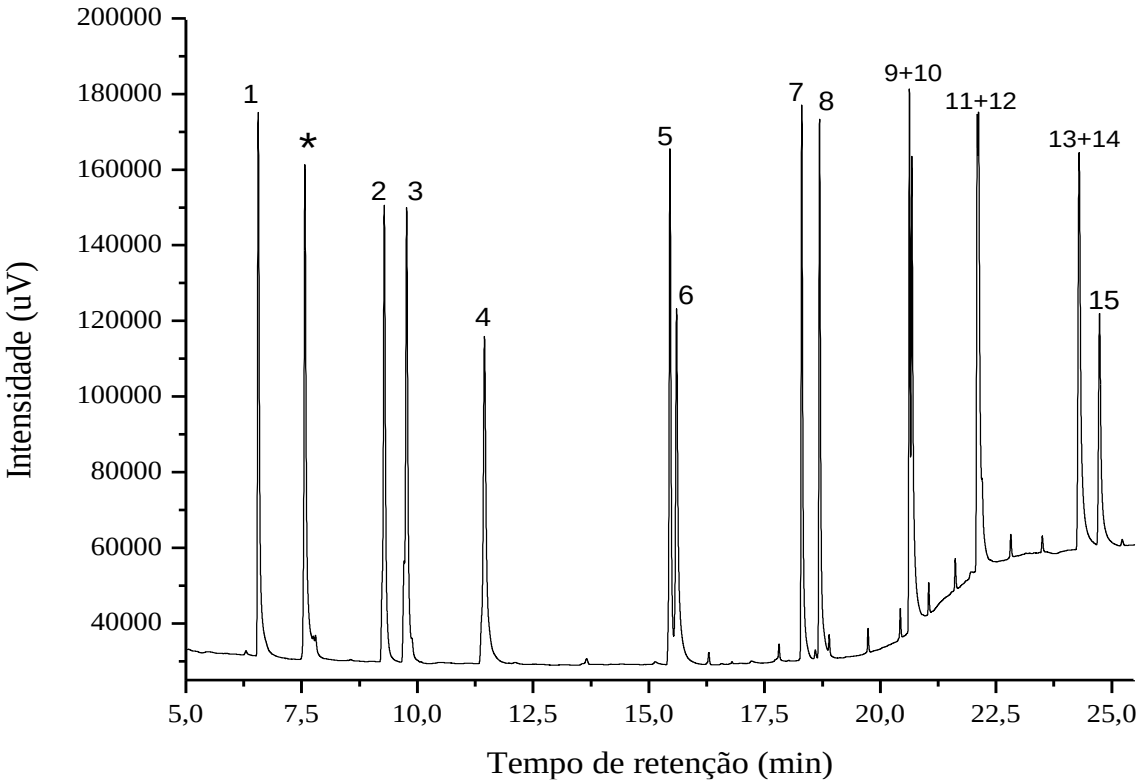
Fonte: Próprio Autor.

Observa-se que o segundo composto detectado (sendo um dos possíveis isômeros posicionais do metilnaftaleno) não foi considerado um HPA a ser avaliado, visto que não consta no certificado da mistura padrão de HPAs e não é um dos 16 prioritários. É possivel constatar também, que mesmo utilizando uma técnica de alta resolução e com um método mais brando (com rampa de temperatura igual a 8 °C min^{-1} e tempo total de 40 min), o que dificulta ainda mais a coeluição dos compostos, alguns não apresentaram resolução tão satisfatória, como as duplas dos compostos 9 e 10 (benzo[a]antraceno e criseno); 11 e 12 (benzo[b]fluoranteno e benzo[k]fluoranteno; 13 e 14 (indeno[1,2,3-cd]pireno e dibenzo[ah]antraceno).

Verificou-se, portanto, que mesmo com equipamentos de altíssima resolução e um método de aquecimento brando, a resolução entre os compostos citados ainda é dificultada, devido à grande similaridade estrutural de cada dupla supracitada.

A análise cromatográfica da solução padrão de HPAs, utilizando o GC/BID segundo o método otimizado e por injeção automática, mediante a prévia análise no GCxGC, é apresentada pela Figura 23.

Figura 23: Cromatograma da solução padrão de HPAs sob o método otimizado



Fonte: Próprio Autor.

A ordem de eluição dos compostos segue a relatada no item “4.3 Mistura Padrão de HPAs”, (p. 59). Esta ordem condiz com os resultados encontrados na bibliografia, os quais os autores utilizaram colunas de polaridade e condições cromatográficas semelhantes a Andrianova, Quimby (2019) e David, Klee, (2009), pela avaliação da comparação do índice de retenção de Kovats dos valores teóricos e os calculados para cada composto e, ainda, pela confirmação mediante análise cromatográfica multidimensional. A separação foi adequada para todos os picos, segundo o parâmetro de resolução mínima igual a 1,5 entre dois picos, exceto para as três duplas de picos já citadas, como esperado, sendo estes os picos 9 e 10 (benzo[a]antraceno e criseno); 11 e

12 (benzo[b]fluoranteno e benzo[k]fluoranteno; 13 e 14 (indeno[1,2,3-cd]pireno e dibenzo[ah]antraceno).

Tabela 3: Relação dos picos observados, seus respectivos compostos e a avaliação por índice de retenção de Kovats

Ordem dos picos	Tempo de retenção (min)	Composto correspondente	Kovats Teórico	Kovats Calculado	EIR%
1	6,546	Naftaleno (NAP)	1179	1166	1,07
*	7,671	Metilnaftaleno	-	-	-
2	9,285	Acenaftileno (ACY)	1424	1393	2,21
3	9,769	Acenafteno (ACE)	1461	1443	1,22
4	11,457	Fluoreno (FLU)	1578	1604	1,64
5	15,456	Fenantreno (PHE)	1797	1918	6,71
6	15,597	Antraceno (ANT)	1802	1930	7,12
7	18,303	Fluoranteno (FLT)	2126	2198	5,09
8	18,688	Pireno (PYR)	2126	2249	5,79
9	20,628	Benzo[a]antraceno (BAA)	2445	2485	1,65
10	20,628	Criseno (CRY)	2472	2494	0,90
11	22,122	Benzo[b]fluoranteno (BBF)	2708	2671	1,36
12	22,122	Benzo[k]fluoranteno (BKF)	2708	2671	1,36
13	24,293	Indeno[1,2,3-cd]pireno (IND)	2677	2747	2,62
14	24,293	Dibenzo[ah]antraceno (DBA)	2761	2755	0,24
15	24,736	Benzo[ghi]perileno (BGP)	3185	3317	4,15

EIR – Erro do índice de retenção

Fonte: Próprio Autor.

A avaliação comparativa entre os índices de retenção de Kovats teóricos dos compostos e os índices calculados (de acordo com seus respectivos tempos de retenção) resultou em baixos valores no erro do índice de retenção (EIR%), variando entre 0,24% a 7,12% (todos abaixo de 10%). Isto indica que foi possível realizar a identificação satisfatória dos picos, comparando os índices relatados (tabelados e calculados), sem perdas significativas de caráter qualitativo.

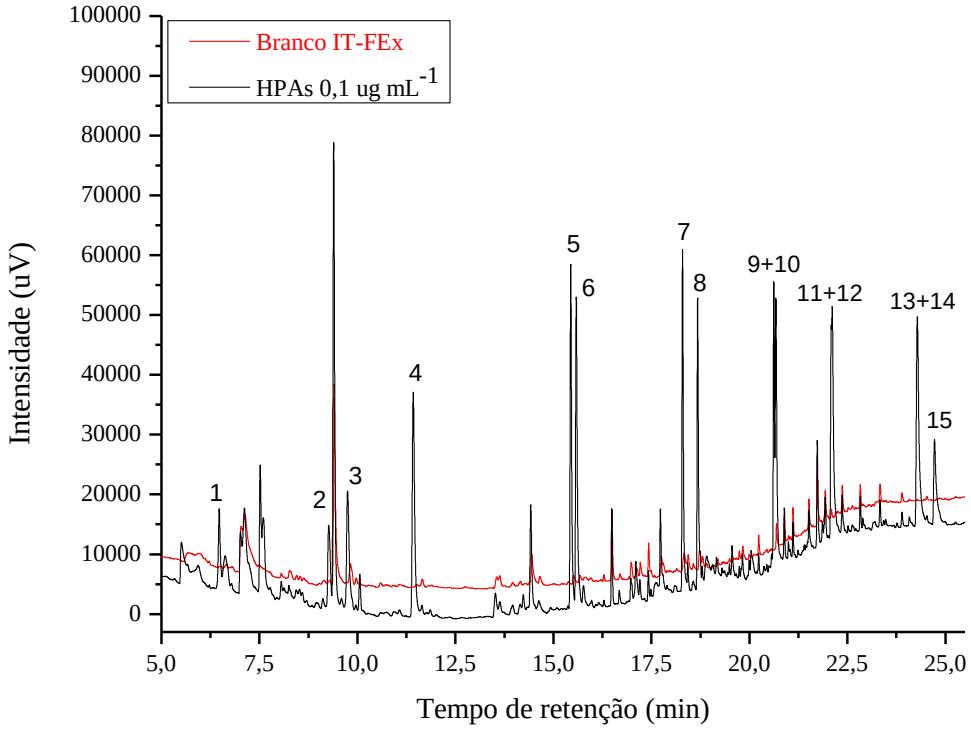
De acordo com a bibliografia, trabalhos prévios realizados na determinação de HPAs por cromatografia gasosa somente conseguiram uma melhor separação entre estes compostos de duas formas: (i) utilizando uma coluna específica para eles (DB-EUPAH), segundo Wang *et al*. (2019) e segundo Andrianova e Quimby (2019); (ii) utilizando o espectrômetro de massas como detector no modo *SIM* (*Selected Ion Monitoring*), segundo Guidotti *et al*. (2003), o qual prioriza somente os íons correspondentes aos compostos de interesse, eliminando a detecção de todas as espécies presentes na amostra.

A determinação dos compostos BAA-CRY, BBF-BKF e IND-DBA foi feita de forma somada, obtendo os resultados qualitativos e quantitativos de forma conjunta para cada dupla de compostos. Como modo de reiterar este formato, observa-se que outros autores, trabalhando com HPAs, também utilizaram o modo conjunto, como Carreras *et al.* (2013), que detectou e quantificou o criseno e trifenileno desta forma.

5.4 Cinética de equilíbrio da interação dos HPAs no IT-FEx

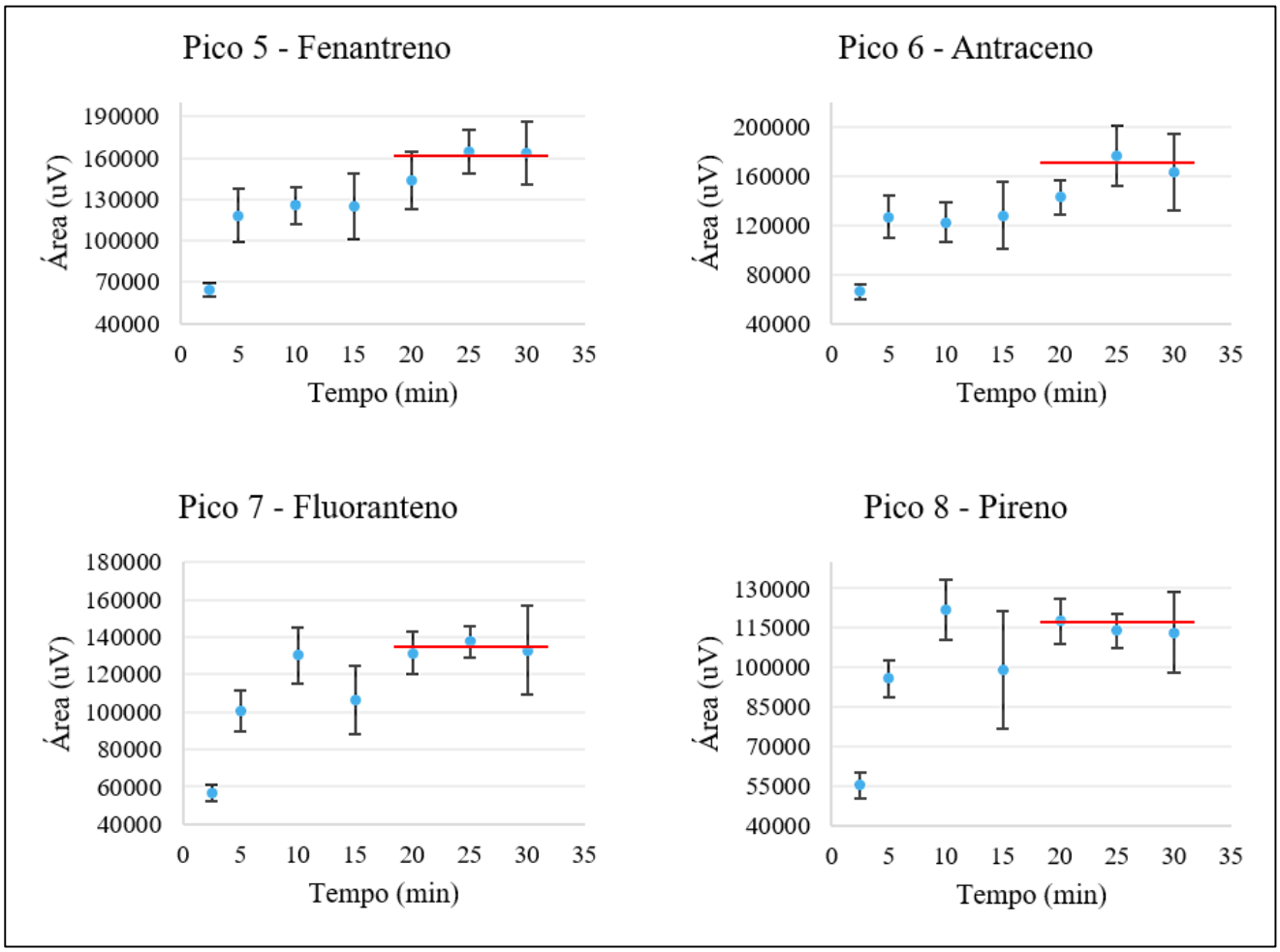
A cinética de interação dos HPAs com o PDMS na fase aquosa permitiu observar que a interação dos diferentes compostos com o polímero não é homogênea, havendo certa competição entre eles pelos sítios de ligação no IT-FEx, favorecendo os HPAs de tamanho médio (quatro anéis aromáticos) em detrimento dos menores (um a três anéis) e maiores (cinco a seis anéis), havendo maior aumento da intensidade dos picos 5, 6, 7 e 8 (fenantreno, antraceno, fluoranteno e pireno, respectivamente) de forma gradativa ao longo do tempo. Na Figura 24 pode-se ver o cromatograma dos HPAs previamente concentrados pelo IT-FEx e dispostos à corrida cromatográfica e na Figura 25 (p. 74), a cinética de equilíbrio em meio aquoso para os quatro compostos evidenciados.

Figura 24: Cromatograma da solução aquosa de HPAs pré-concentrados no IT-FEx



Fonte: Próprio Autor.

Figura 25: Cinética de equilíbrio em meio aquoso para os compostos 5, 6, 7 e 8 com o IT-FEx



Fonte: Próprio Autor.

Observa-se que o tempo de equilíbrio se encontra entre 20 e 30 min, segundo o a tendência de estagnação nas respostas das áreas, demarcadas pela linha vermelha como o intervalo de estabilização (equilíbrio do sistema), para os três últimos tempos testados. O tempo médio resultante dessa avaliação é correspondente a 25 min (período de maior sensibilidade adsortiva), sendo esta a referência para os testes comparativos entre os dispositivos utilizados a partir de uma mesma matriz (aquosa).

5.5 Teste comparativo entre os dispositivos IT-FEx

Os resultados dos testes estatísticos para os cinco dispositivos avaliados estão dispostos na Tabela 4 (p. 75).

Tabela 4: Resultados dos testes de hipóteses F e t para os dispositivos comparados em relação ao p-valor das respostas

Dispositivos	***Parâmetro***	**Pico 6**		**Pico 7**		**Pico 8**	
		p-valor	**Resposta**	**p-valor**	**Resposta**	**p-valor**	**Resposta**
4 e 7	Média	0,003	Diferentes	0,001	Diferentes	0,001	Diferentes
11 e 7	Média	0,002	Diferentes	0,052	Iguais	0,056	Iguais
15 e 7	Média	0,031	Diferentes	0,656	Iguais	0,156	Iguais
17 e 7	Média	0,816	Iguais	0,057	Iguais	0,036	Diferentes
4 e 11	Média	0,825	Iguais	0,118	Iguais	0,112	Iguais
4 e 15	Média	0,001	Diferentes	0,002	Diferentes	0,002	Diferentes
4 e 17	Média	0,003	Diferentes	0,663	Iguais	0,314	Iguais
11 e 15	Média	0,001	Diferentes	0,054	Iguais	0,060	Iguais
11 e 17	Média	0,001	Diferentes	0,054	Iguais	0,090	Iguais
15 e 17	Média	0,046	Diferentes	0,021	Diferentes	0,011	Diferentes

Nível de significância dos testes: 95%; $\alpha = 0,05$.

Fonte: Próprio Autor.

Escolheu-se a avaliação comparativa para os picos referentes aos compostos 6, 7 e 8 devido à melhor interação com o PDMS, de forma consonante ao estudo de cinética de equilíbrio em meio aquoso. Observa-se que os cinco dispositivos, mesmo possuindo a mesma massa, não são todos equivalentes, apresentrndo, principalmente, os valores de médias divergentes. Os equivalentes, considerando a igualdade entre as médias ($\alpha = 0,05$) para os três compostos, são, portanto, os dispositivos 4 e 11. Os dispositivos 7, 17 e 15 apresentam equivalência para dois dos três compostos estudados, sendo então considerados não equivalentes sob o parâmetro referenciado (três picos – 6, 7 e 8). Ressalta-se que os testes foram realizados em triplicata, a fim de avaliar a variância dos dados, aplicando a cálculo correto para a avaliação das médias.

Para os ensaios posteriores, sendo estas a avaliação da adsorção dos HPAs em fase dinâmica no meio gasoso e, então, a amostragem das emissões de veículos a diesel, separou-se o dispositivo de maiores intensidades de picos (empiricamente observados), quanto à intensidade dos picos para os compostos comparados (antraceno, fluoranteno e pireno), sendo este o "*dispositivo 11*".

5.6 Avaliação da adsorção dos HPAs pelo IT-FEx na fase dinâmica gasosa

A inserção do dispositivo revestido internamente pela fibra polimérica na câmara vedada e aquecida tem como objetivo verificar o modo de interação entre os analitos e o

PDMS no formato *in loco* aos veículos de carga. Visto que o IT-FEx não se apresentava em contato contínuo com um volume bem definido de amostra (como na avaliação em matriz aquosa até alcançar o equilíbrio), o trapeamento das espécies químicas somente poderia ocorrer em um processo dinâmico em matriz gasosa, justamente como se caracteriza uma emissão veicular.

O tempo de amostragem de 30 s foi definido segundo os resultados apresentados por Batista (2022), a qual desenvolveu um amostrador portátil para emissões veiculares e observou que para diferentes veículos (com diferentes temperaturas de emissões), os tempos de 30 s a 2,0 min eram estatisticamente equivalentes quanto às áreas dos picos cromatográficos. Confirmando seus resultados, observou-se também que após 1,0 min o procedimento torna-se inviável, visto que o amostrador aquece ao ponto de inviabilizar a continuação da execução pelo operador.

A temperatura definida para a avaliação da adsorção em fase dinâmica gasosa é apresentada pela Tabela 5.

Tabela 5: Relação entre a temperatura das emissões e o ano de fabricação dos veículos

Temperatura (durante aceleração)	**Ano do veículo (Fase PROCONVE/Padrão EURO)**		
	1996 (P3/E1)	2006 (P5/E3)	2012 (P7/E5)
Mínima	100 °C	60 °C	35 °C
Máxima	120 °C	80 °C	55 °C
Média (veículo)	110 °C	70 °C	45 °C
Média (total)		**75 °C**	

Fonte: Próprio Autor.

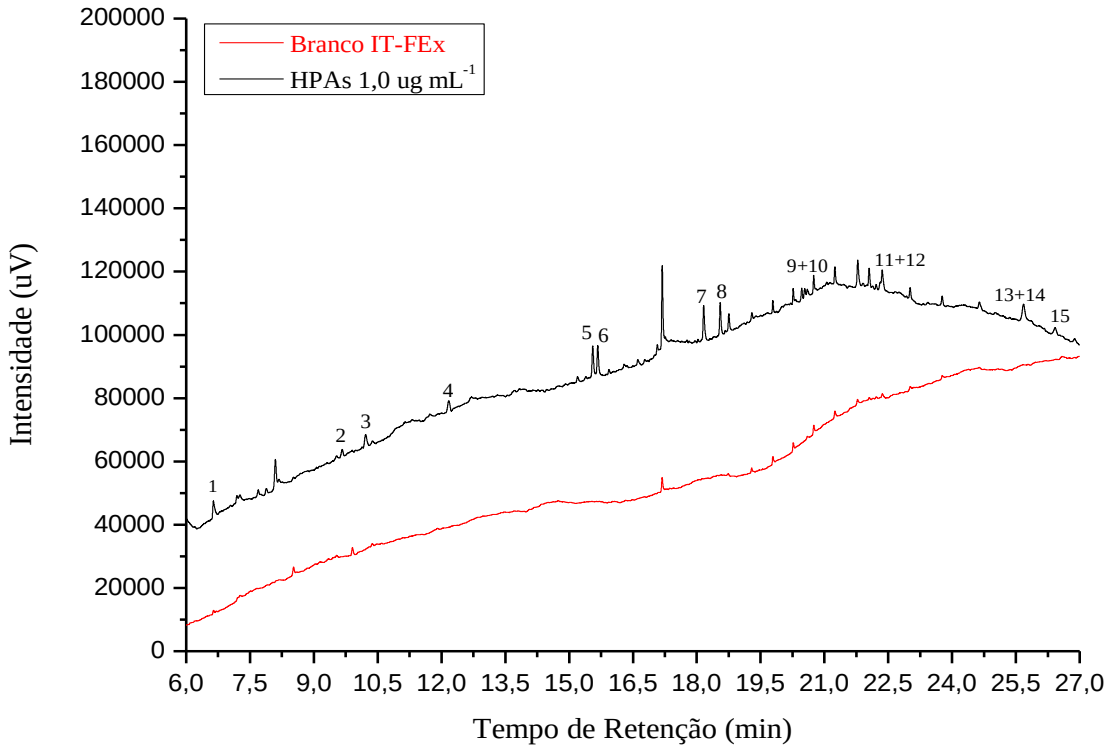
Observa-se na Tabela 5 que três veículos de diferentes anos de fabricação, cada um constando de uma fase de regulamentação das emissões veiculares, foram submetidos à medição da temperatura de emissão. Salienta-se que à medida que o ano de fabricação do veículo torna-se mais recente, menor é a temperatura da emissão – tanto em mínima aceleração quanto em máxima – segundo Brasil (2010) para as recomendações de avaliações veiculares. Assim, a partir do cálculo da média da temperatura em cada estágio de aceleração para cada veículo e posteriormente para os três avaliados, a temperatura obtida que contemplaria um referencial adequado para captura em fase dinâmica gasosa da adsorção dos compostos pelo PDMS foi selecionada como 75 °C.

Foram avaliadas outras faixas de temperaturas (90, 120 e 150 °C), não sendo eficazes ao propósito de trapeamento dos compostos, visto que a matriz ao ser adicionada

na câmara volatilizava de forma brusca. Assim, ao entrar em contato com a única via de escape – o dispositivo IT-FEx – o vapor condensava na parede interna do tubo (já que o vidro borosilicato não se encontrava na mesma temperatura da câmara por ser não ser um bom condutor de energia como o aço) e era expelida já na forma líquida, sendo projetada de forma brusca como um "jato". Considerando ainda a temperatura de ebulição do etanol (78 °C), a escolha pela temperatura de 75 °C permitia que a solução adicionada passasse pelo processo de evaporação completa, porém sem sua condensação no vidro, eliminando a possibilidade de projeções pelo canal do dispositivo.

Outros volumes de amostra foram testados, após a avaliação da temperatura. Observou-se, contudo, que volumes acima de 1,0 mL, além da rápida eliminação da matriz em forma gasosa, resquícios da solução adicionada ainda restavam ao fundo da câmara após os 30 s (durando até 10 min para um volume de 5,0 mL). Por fim, os parâmetros de aquecimento da câmara e volume de amostras foram, finalmente, fixados em 75 °C e 1,0 mL, respectivamente. Na Figura 26 é apresentado o cromatograma do Branco (somente etanol) e os HPAs (solução 1,0 µg mL^{-1}) previamente adsorvidos pelo dispositivo IT-FEx, ambos sob as condições de amostragem da fase dinâmica.

Figura 26: Cromatograma da análise dos HPAs (1,0 µg mL^{-1}) adsorvidos no IT-FEx na fase dinâmica gasosa

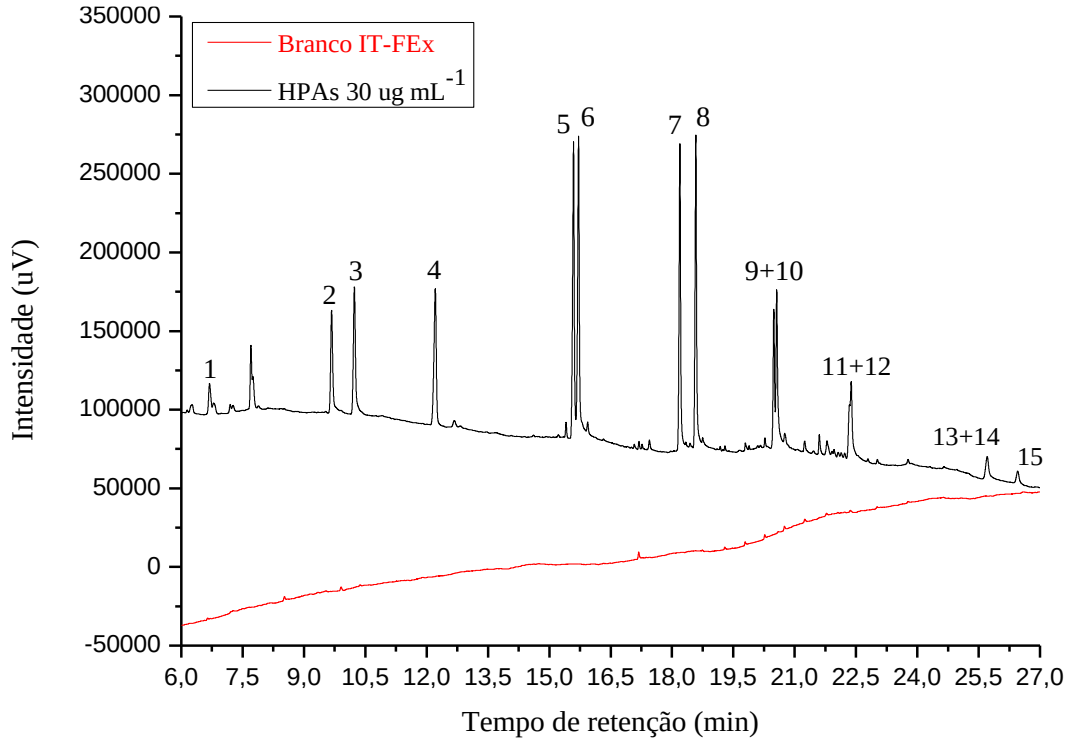


Fonte: Próprio Autor.

Observa-se no cromatograma referente à solução de 1,0 µg mL^{-1} que a adsorção dos compostos pelo filme polimérico foi positiva, disponibilizando-os à dessorção térmica e análise cromatográfica, visto que sua detecção foi eficaz (segundo os respectivos tempos de retenção dos HPAs para este método). Comparando o perfil cromatográfico da solução com a do Branco do IT-FEx, observa-se que os picos homólogos não foram identificados, sendo estes referentes ao próprio dispositivo, o que não é relevante à avaliação na presença dos HPAs. Assim, é possível observar que todos os analitos foram detectados, mesmo que em baixos níveis de intensidade.

Afirma-se, portanto, que nas condições de ensaio amostral na câmara de evaporação já relatadas, para uma solução de concentração conhecida, igual a 1,0 µg mL^{-1}, o método de amostragem e análise instrumental mostraram-se viáveis para este grupo de compostos. Na Figura 27 é apresentado o cromatograma do Branco (somente etanol) e os HPAs (solução 30 µg mL^{-1}) previamente adsorvidos pelo dispositivo IT-FEx, ambos sob as condições de amostragem da fase dinâmica.

Figura 27: Cromatograma da análise dos HPAs (30 µg mL^{-1}) adsorvidos no IT-FEx na fase dinâmica gasosa



Fonte: Próprio Autor.

Observa-se na Figura 27 que a adsorção dos HPAs presentes na solução mais concentrada (30 µg mL^{-1}) foi muito expressiva, comparando-a com o mesmo Branco do

IT-FEx e com a solução menos concentrada (1,0 µg mL^{-1}), presente na Figura 26 (p. 77). Os analitos, de uma forma geral, apresentaram maior intensidade em seus respectivos picos, confirmando maior nível de detecção dos mesmos pela análise instrumental. Esta detecção, contudo, só foi possível devido ao trapeamento eficiente dos compostos pelo dispositivo IT-FEx na fase dinâmica gasosa no procedimento de amostragem, o que corrobora com sua aplicabilidade e conjugação da técnica de amostragem com a de análise instrumental cromatográfica.

O perfil cromatográfico apresentado pela Figura 27 é muito semelhante ao obtido pelo estudo de cinética de equilíbrio em meio aquoso (item 5.4, p. 73), obtendo uma interação heterogênea entre o PDMS e os HPAs, o que pode ser consequência de uma competição entre os compostos e os sítios de ligação no IT-FEx, favorecendo os HPAs de tamanho médio (quatro anéis aromáticos) em detrimento dos menores (um a três anéis) e maiores (cinco a seis anéis), havendo aumento na intensidade dos picos 5, 6, 7 e 8 (fenantreno, antraceno, fluoranteno e pireno, respectivamente).

Afirma-se, então, que foi possível observar um perfil de seletividade adsortiva dos compostos e seguinte disponibilização à análise cromatográfica por dessorção térmica em um procedimento de amostragem em meio gasoso (processo dinâmico com duração de 30 s) semelhante ao obtido por um procedimento de amostragem submetido ao alcance do equilíbrio (maior tempo de contato), o qual foi observado em 25 min (tempo obtido de maior sensibilidade ao trapeamento dos compostos em meio aquoso).

Observa-se que a sensibilidade do trapeamento no sistema em equilíbrio é maior, visto que a solução utilizada era de concentração bem inferior (0,1 µg mL^{-1}) à utilizada na fase dinâmica (30 µg mL^{-1}), pelo fato da amostra estar continuamente em contato com a fase adsorvente por muito mais tempo, permitindo maior interação e retenção. Contudo, a eficiência do trapeamento na fase dinâmica também foi observada, mesmo que submetida a um curto período de amostragem, como foi comprovada pelo perfil cromatográfico dos HPAs (Figura 27, p. 78). Na Tabela 6 (p. 80) é apresentada a relação dos HPAs nas soluções mais e menos concentradas adsorvidos pelo IT-FEx na fase dinâmica gasosa e detectados pelo GC/BID.

Tabela 6: Relação de adsorção e detecção dos HPAs pelo IT-FEx em diferentes soluções na fase dinâmica gasosa

Pico	Tempo de retenção (min)	Área dos picos (Soluções HPAs)		Razão das áreas (30 µg mL^{-1}/1 µg mL^{-1})
		1 µg mL^{-1}	30 µg mL^{-1}	
1	6,741	22628	109203	5
2	9,676	20480	234857	11
3	10,232	14475	311437	22
4	12,212	12956	354040	27
5	15,592	26146	537960	21
6	15,715	25065	618530	25
7	18,193	27226	531015	20
8	18,583	23866	551495	23
9+10	20,526	15543	544104	35
11+12	22,382	24797	249028	10
13+14	25,708	25967	75805	3
15	26,455	9243	38449	4

Fonte: Próprio Autor.

Observa-se que os tempos de retenção foram pouco diferentes dos obtidos na etapa de otimização do método, visto que a coluna foi trocada entre as etapas. Assim, mesmo que elas sejam de mesmas especificações (HP-5MS), certos ajustes brandos no método são necessários, principalmente no programa de temperatura, como relatado no item "*4.3.7 Avaliação da adsorção dos HPAs pelo IT-FEx na fase dinâmica gasosa"* (p. 62), o que não impossibilitou identificação dos compostos.

Observa-se, segundo a razão entre as áreas calculadas para cada pico homólogo (soluções de 30 e 1,0 µg mL^{-1}), que a avaliação quanto ao perfil cromatográfico é corroborada. As áreas dos picos calculados para a solução menos concentrada não apresentam grandes diferenças entre si. Entretanto, as áreas dos picos calculados para a solução mais concentrada apresentam uma divergência de grandeza entre si considerável.

Ao se calcular a razão das áreas, é possível observar que, de fato, a adsorção dos compostos menores e maiores não é tão efetiva, apresentando valores menores ou iguais a 11 (proporção entre as áreas dos picos de um mesmo HPA em uma solução de concentração conhecida e outra 30x mais concentrada), como ocorrido para os picos 1, 2, 11+12, 13+14 e 15 (naftaleno, acenaftileno, benzo[b]fluoranteno + benzo[k]fluoranteno, indeno[1,2,3-cd]pireno + dibenzo[ah]antraceno, benzo[ghi]perileno, respectivamente).

A avaliação dos picos intermediários (3 a 10), contudo, foi positiva, estando a maioria próxima ao esperado (razão igual a 30), apresentando uma proporção na faixa de

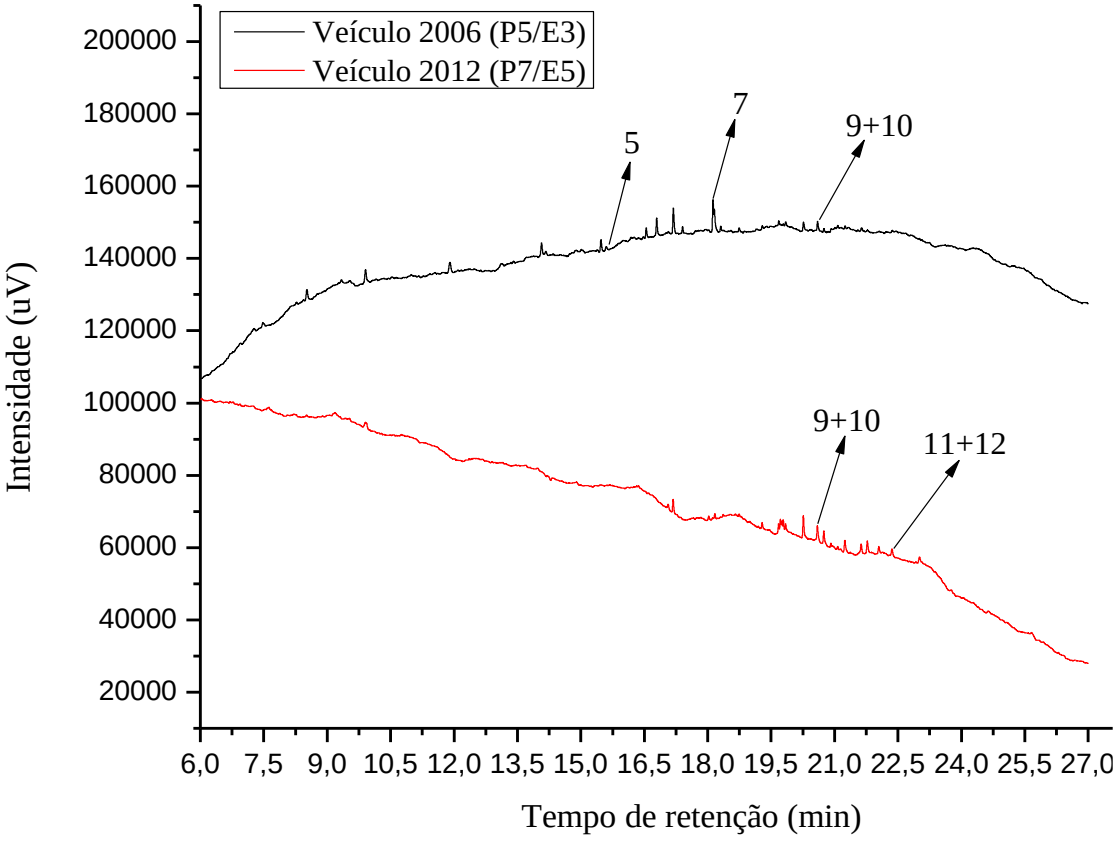
20 a 35 (picos 3 ao 9+10), com valor médio igual a 25, inferindo à avaliação comparativa da adsorção dos HPAs, um comportamento que indica linearidade sob as condições propostas. Por fim, afirma-se que houve uma proporcionalidade na adsorção dos HPAs para as duas soluções, apresentando eficiência e aplicabilidade da técnica de amostragem em questão para amostras contendo HPAs (ou COVs no geral) de menores concentrações.

5.7 Amostragem real em veículos a diesel utilizando o IT-FEx

A escolha dos dois veículos a diesel, sendo um de 2006 e outro de 2012, foi baseada na atualização das fases de regulamentação PROCONVE para emissões veiculares. Devido às mudanças tecnológicas no controle interno da emissão implantadas à partir de 2012 (P7), como a redução catalítica seletiva, SCR (do inglês *Selective Catalityc Reduction*), a qual diminui consideravelmente a combustão incompleta e o escape de materiais particulados (MP), visto que este é reduzido no próprio motor durante a combustão (ANFAVEA, 2012).

A comparação entre as emissões dos diferentes veículos, portanto, avalia tanto a eficácia de trapeamento do IT-FEx em fase dinâmica gasosa, quanto a diferença de COVs emitidos por cada (devido às restrições regulamentadas supracitadas). O cromatograma obtido para ambas as emissões (veículos de 2006 e 2012) pode ser visto na Figura 28 (p. 82). Observa-se que as emissões apresentaram perfis cromatográficos diferentes. Ambos os veículos apresentaram picos de compostos desconhecidos, os quais podem ser incluídos à classe dos COVs, visto que são provenientes da queima incompleta do óleo diesel e óleo lubrificante, formando subprodutos orgânicos indesejados de diferentes funções orgânicas, como observado por Zhang *et al.* (2018), o qual detectou 97 espécies de COVs por GC-MS, desde alcanos, hidrocarbonetos halogenados a compostos aromáticos de massa molecular elevada (como HPAs). Estes, mesmo que se apresentem em concentrações muito mais baixas que comparadas aos óxidos principais (CO_2, NO_x, SO_2), como observado pela altura dos picos, não descartam sua periculosidade à saúde humana.

Figura 28: Cromatograma comparativo entre a emissão do veículo de 2006 e 2012



Fonte: Próprio Autor.

O veículo mais antigo (2006) apresentou maior detecção de compostos desconhecidos que o mais novo (2012), como esperado, já que por ser menos tecnológico, não apresenta os avanços na contenção da formação e emissão dos compostos formados, como no veículo mais recente (padrão Euro 5). Observa-se ainda, que segundo uma avaliação comparativa com o tempo de retenção dos compostos provenientes das emissões e o tempo de retenção dos HPAs nas soluções padrões (Tabela 6, p. 80) – ambos segundo o processo de amostragem no IT-FEx e posterior dessorção térmica no GC/BID – alguns HPAs foram detectados, como é apresentado na Tabela 7 (p. 83).

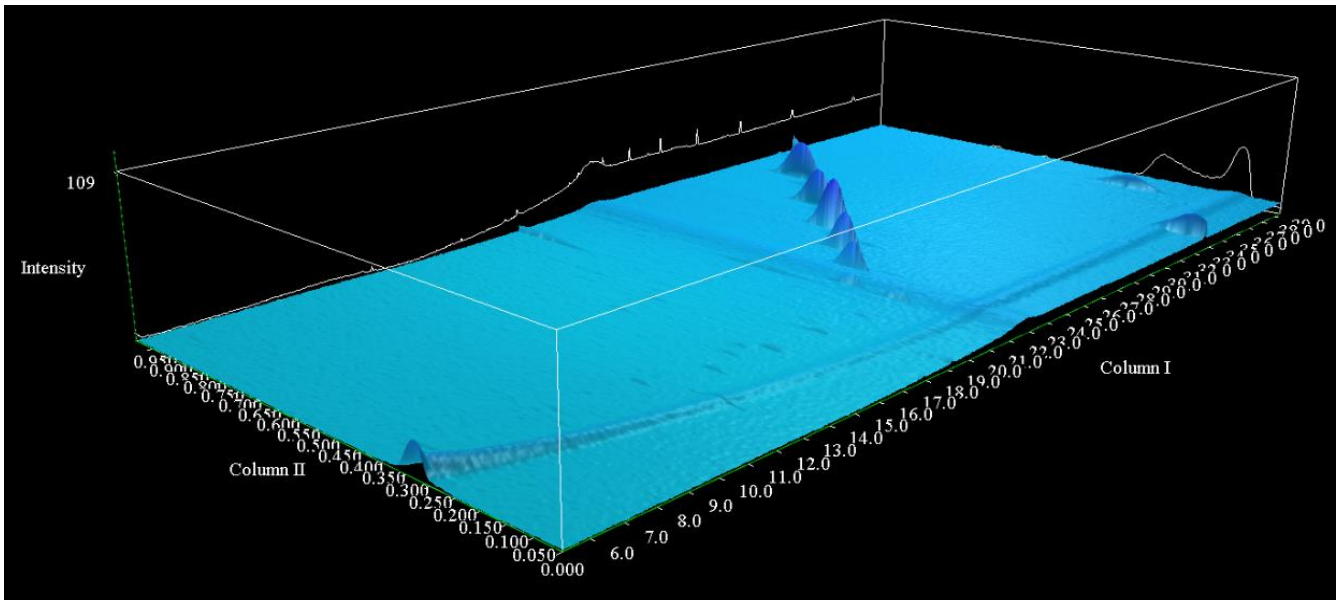
Tabela 7: Compostos detectados por GC/BID nas amostras de emissões veiculares

Emissão - Veículo 2006 (P5/E3)			Emissão - Veículo 2012 (P7/E5)		
Pico	**HPA correspondente**	**Tempo de retenção (min)**	**Pico**	**HPA correspondente**	**Tempo de retenção (min)**
5	Fenantreno	15,586	9+10	Benzo[a]antraceno Criseno	20,596
7	Fluoranteno	18,138			
9+10	Benzo[a]antraceno Criseno	20,596	11+12	Benzo[b]fluoranteno Benzo[k]fluoranteno	22,351

Fonte: Próprio Autor.

A fim de se obter uma separação melhor entre os picos e, consequente visualização aprimorada dos compostos provenientes das emissões veiculares a diesel trapeadas pelo IT-FEx, utilizou-se o GCxGC/FID (pertencente ao INTECHLAB, no CEFET-MG), obtendo uma vista 3D dos cromatogramas, a partir de uma extração por solvente diclorometano e injeção no equipamento. Na Figura 29 é apresentado o cromatograma obtido pela injeção apenas do diclorometano após a etapa de extração no IT-FEx sem compostos adsorvidos, sendo este o branco de extração.

Figura 29: Cromatograma 3D do branco da extração com diclorometano no IT-FEx



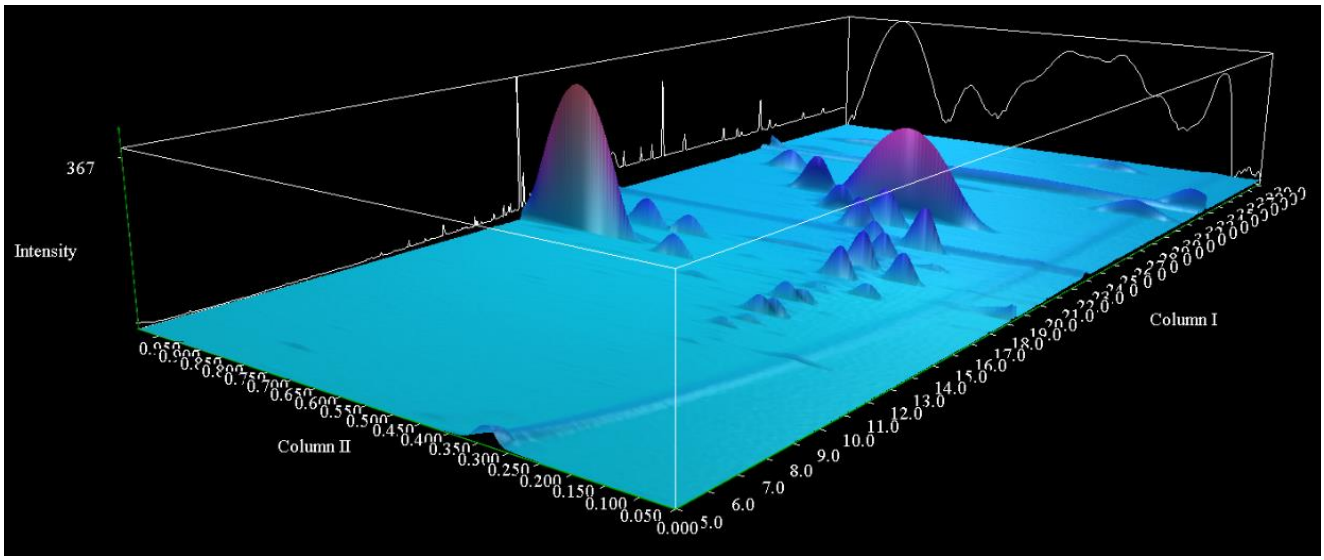
Fonte: Próprio Autor.

Observam-se alguns picos enfileirados bem demarcados, indicando que a própria etapa de extração utilizando o solvente diclorometano em contato com o filme de PDMS

não geram um cromatograma isento de compostos detectados, sendo este o perfil cromatográfico fundamental para a avaliação na detecção de compostos provenientes das emissões (os quais devem ser diferentes dos já apresentados pelo branco do IT-FEx).

Utilizou-se o solvente diclorometano por ser um hidrocarboneto clorado, aumentando parcialmente sua polaridade. Assim, possui afinidade (necessária para o caráter extrator exigido) com moléculas de polaridades diferentes, não somente as classes polares ou apolares, mas também as de mesopolaridade. Esta operação se faz necessária, visto que a inserção de amostra no GCxGC/FID é somente por injeção (manual ou automática), sem a inserção do IT-FEx na câmara de injeção (*inlet*) do cromatógrafo. Na Figura 30 é apresentado o cromatograma referente à avaliação da emissão proveniente do veículo de 2006 (P5/E3), após extração por solvente e injeção no cromatógrafo.

Figura 30: Cromatograma 3D da emissão do veículo de 2006 (P5/E3)



Fonte: Próprio Autor.

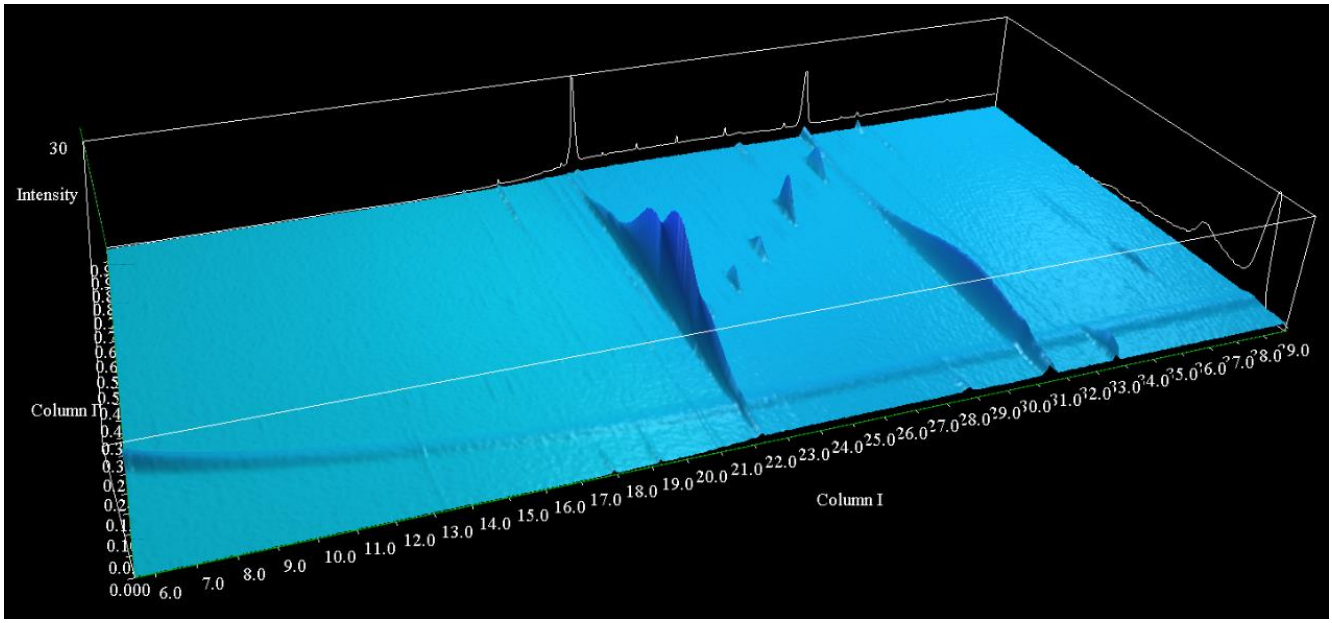
Observam-se no cromatograma da Figura 30, diferentes picos, além dos apresentados na avaliação do branco. A união das duas colunas (a primeira de caráter apolar e a segunda de mesopolaridade) ao método permitiu uma melhor separação e consequente resolução entre os picos, sendo este o fundamento da imagem em três dimensões. Assim, compostos que coeluiríam com outros, foram separados e, portanto, melhor visualizados neste formato.

Os variados picos de diferentes alturas e volumes observados, corroboram a afirmação de que a emissão do veículo analisado apresentou diferentes compostos

orgânicos voláteis indesejados pela queima incompleta do diesel e óleo lubrificante, visto que os produtos ideiais seriam somente o gás carbônico e água, segundo Manahan (2013). Essa afirmação está de acordo com os resultados obtidos por Zhang *et al.* (2018), o qual analisou a emissão de veículos movidos a diesel, por GC/MS, detectando numerosas espécies de COVs, como alcanos, alcenos, hidrocarbonetos aromáticos, halocarbonos e COVs oxigenados, resultando em 97 compostos.

Os compostos presentes na emissão analisada (possivelmente de diferentes funções orgânicas, como hidrocarbonetos simples a aromáticos policíclicos) foram, portanto, pré-concentrados de forma efetiva e sem seletividade aparente (o que é desejado para aplicação em vastas classes de compostos poluidores presentes na atmosfera) pelo filme polimérico interno ao IT-FEx e dessorvidos no cromatógrafo. O cromatograma referente à avaliação da emissão proveniente do veículo de 2012 (P7/E5), após extração por solvente e injeção no cromatógrafo pode ser visto na Figura 31.

Figura 31: Cromatograma 3D da emissão do veículo de 2012 (P7/E5)



Fonte: Próprio Autor.

O cromatograma apresentado na Figura 31 difere bastante da Figura 30 (p. 84). Observa-se que o perfil cromatográfico proveniente da emissão veicular do veículo de 2012 é muito parecido com o obtido para o branco de extração, com alguns picos detectados a mais (dois compostos próximos aos 22 min de corrida, um composto próximo aos 31 min da corrida cromatográfica e outros compostos de menor intensidade

após os 33 min da corrida). Isto indica que sua emissão concentra COVs em um nível bem inferior ao obtido para o veículo de 2006 (o qual apresentou grande variedade de picos dos 13 aos 39 min da corrida), sendo, portanto, caracterizado como um agente poluidor atmosférico bem mais brando, apresentando uma emissão veicular mais desejada (menor volume de compostos danosos à saúde).

Afirma-se, portanto, que a opção pelo cromatógrafo gasoso multidimensional teve por objetivo amplificar a visualização não só dos HPAs, mas de toda gama de COVs oriundos das emissões, mesmo que não identificados, mas detectados e traduzidos nos picos observados pelos cromatogramas 3D. A adsorção dos compostos no IT-FEx seguida da análise cromatográfica, deste modo, apresentou diferença na quantidade de compostos detectados nas emissões, como esperado pelas datas de fabricação (e, também, pelo tempo de uso) dos veículos e suas respectivas fases no PROCONVE, as quais foram se atualizando e tornando-se mais rígidas quanto ao controle nas emissões. Isto demonstra o potencial de captura e concentração dos HPAs (e COVs) na estrutura fibrosa interna ao dispositivo, em meio gasoso sob um fluxo dinâmico, disponibilizando-os às posteriores análises cromatográficas.

6 CONCLUSÃO

A confecção dos dispositivos IT-FEx foi realizada de forma eficaz, bem como a caracterização físico-química do filme polimérico (PDMS) e a avaliação da espessura do revestimento interno dos dispositivos. O método cromatográfico desenvolvido e otimizado possibilitou a detecção e quantificação dos HPAs. A avaliação quanto ao caráter adsorvente do PDMS interno ao tubo de vidro foi observada, obtendo resultados satisfatórios tanto para o meio aquoso, a partir do estudo da cinética de equilíbrio na adsorção dos HPAs, quanto em meio gasoso, sem submeter o sistema ao equilíbrio, caraterizado pelo processo dinâmico (análogo ao procedimento de amostragem das emissões veiculares).

A avaliação comparativa entre os dois resultou em uma adsorção favorável dos compostos em meio aquoso com maior sensibilidade em 25 min, mas também em meio gasoso sob um fluxo dinâmico (30 s), mesmo que com maior efetividade em meio aquoso (como esperado, devido ao elevado tempo dos analitos em contato com a fibra polimérica).

O filme polimérico apresentou seletividade adsortiva em relação aos HPAs, visto que para os dois meios (aquoso e gasoso), os perfis cromatográficos não diferiram significativamente, apresentando melhor interação do PDMS com os HPAs de tamanho médio (quatro anéis aromáticos), em relação aos menores (um a três anéis) e maiores (cinco a seis anéis).

A aplicação da técnica de amostragem em fase dinâmica gasosa desenvolvida, utilizando soluções padrões de HPAs em ensaios de bancada foi possível também para amostras reais de emissões veiculares, observando certos HPAs nas emissões de ambos os veículos movidos a diesel (2006 - P5 e 2012 - P7), e viabilizando a avaliação dos perfis poluidores, comprovando a aplicação favorável do IT-FEx no trapeamento de COVs em emissões veiculares. Afirma-se, portanto, que a amostragem veicular proposta é útil e viável, sendo possível detectar e catalogar compostos provenientes de diferentes emissões veiculares.

Conclui-se, portanto, que foi possível desenvolver uma metodologia que conjugasse as etapas de preparo de amostras e análise instrumental, utilizando o dispositivo IT-FEx, e aplicando-o à matriz gasosa em fase dinâmica, não somente em sistemas aquosos sob equilíbrio estático, reduzindo os erros sistemáticos do processo e, ainda, melhorando sua sensibilidade. Contudo, é necessária a validação analítica, contemplando as figuras de mérito exigidas pelas referências internacionais e nacionais, como a Eurachem (2014) e INMETRO (2016), garantindo a reprodutibilidade dos resultados e aplicando a diferentes fontes de emissões, sendo o objetivo futuro deste trabalho.

7 REFERÊNCIAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. Physical Chemistry of Surfaces. **New York: Wiley**, 1997.

AGRON, E.; AMBIENTAL, E.; MESTRE, E.; EMPRESARIAL, E. Saúde Humana E a Poluição Do Ar. **Conhecimento em Destaque**, vol. 4, no. 10, p. 1–19, 2015.

ANDRADE, F.; ORSINI, C.; MAENHAUT, W. Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in Sao Paulo City, Brazil. **Atmospheric Environment**, vol. 28, no. 14, p. 2307–2315, 1994. https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)90484-7.

ANDRIANOVA, A. A.; QUIMBY, B. D. **Optimized GC / MS Analysis for PAHs in Challenging Matrices and midcolumn backflush**, 2019. Available at: www.agilent.com/chem.

ANFAVEA. Diesel e emissões: a nova legislação 2012. **Motorpress Brasil**, vol. 1, p. 8, 2012. Available at: www.transportemundial.com.br.

ANTONIADOU, M.; ZACHARIADIS, G. A.; ROSENBERG, E. Investigating the performance characteristics of the barrier discharge ionization detector and comparison to the flame ionization detector for the gas chromatographic analysis of volatile and semivolatile organic compounds. **Analytical Letters**, vol. 52, no. 17, p. 2822–2839, 2019. DOI 10.1080/00032719.2019.1628247. Available at: https://doi.org/10.1080/00032719.2019.1628247.

APARECIDA, D.; BRANDÃO, B. A. Intoxicação por Monóxido de Carbono em Carbonizados Forensic Toxicology : Carbon Monoxide Poisoning in Carbonized. **Brazilian Journal of Forensic Sciences , Medical Law and Bioethics Toxicologia Forense**, vol. 5, no. 3, p. 314–327, 2016.

ARTAXO, P.; GERAB, F.; YAMASOE, M. A.; MARTINS, J. V. Fine mode aerosol composition at three long-term atmospheric monitoring sites in the Amazon Basin mass concentration up to 700 • tg / m particle mass concentration alone can go as high as 400 • tg / m The fine mode biogenic and burning in Tropical Rain Fo. **Journal of Geophysical Research**, vol. 99, no. Dll, p. 22857–22868, 1994.

ATSDR. Case Studies in Environmental Medicine: Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). **Agency for Toxic Substances and Disease Registry**, vol. 1, p. 68, 2009.

AZEVEDO, J. Proposta Metodológica Para Elaboração De Fatores De Emissão De Veículos De Carga A Partir De Perfis De Condução. **Trabalho de Dissertação (UFC)**, p. 161, 2019.

BATISTA, I. G. da S. Desenvolvimento de amostrador portátil para captura de emissões de escapamentos de veículos do ciclo diesel. **Dissertação de Metsrado (CEFET-MG)**, p. 89, 2022.

BENBRAHIM-TALLAA, L.; BAAN, R. A.; GROSSE, Y.; LAUBY-SECRETAN, B.; EL GHISSASSI, F.; BOUVARD, V.; GUHA, N.; LOOMIS, D.; STRAIF, K.; INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER MONOGRAPH WORKING GROUP. Carcinogenicity of diesel-engine and gasoline-engine exhausts and some nitroarenes. **The lancet oncology**, vol. 13, no. 7, p. 663–664, 2012. DOI 10.1016/s1470-2045(12)70280-2. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/S1470-2045(12)70280-2.

BORGES, K. B.; FIGUEIREDO, E. C. de; QUEIROZ, M. E. C. **Preparo de Amostras para Análise de Compostos Orgânicos**, 2015.

BRASIL. 1º Inventário Nacional de Emissões Atmosféricas por Veículos Automotores Rodoviários - Relatório Final. **Ministério do Meio Ambiente**, p. 114, 2011.

BRASIL. Instrução Normativa IBAMA nº 6/2010. **Ministério do Meio Ambiente**, 2010. Available at: https://www.despoluir.org.br/LegislacaoAmbiental/Detalhe/4.

BRASIL. Plano Nacional de Logística PNL 2035 - Relatório Executivo (Versão Preliminar). **Ministério da Infraestrutura**, vol. 1, p. 159, 2021.

BRASIL. Resolução CONAMA 491/18. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)**, p. 4, 2018.

BURTSCHER, H. Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. **Journal of Aerosol Science**, vol. 36, no. 7, p. 896–932, 2005. https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2004.12.001.

CALDEIRA, G. S. Estudo da reprodução na confecção do dispositivo de captura IT-FEx com diferentes deposições de PDMS para análise de BTEX em águas subterrâneas. **G.S. Caldeira, Estudo da reprodução na confecção do dispositivo de captura IT-FEx com diferentes deposições de PDMS para análise de BTEX em águas subterrâneas, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2020.**, p. 102, 2020.

CARRERAS, H. A.; CALDERÓN-SEGURA, M. E.; GÓMEZ-ARROYO, S.; MURILLO-TOVAR, M. A.; AMADOR-MUÑOZ, O. Composition and mutagenicity of PAHs associated with urban airborne particles in Córdoba, Argentina. **Environmental Pollution**, vol. 178, p. 403–410, 2013. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.016.

CARTER, W. P. L. Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. **Journal of the Air and Waste Management Association**, vol. 44, no. 7, p. 881–899, 1994. https://doi.org/10.1080/1073161x.1994.10467290.

CETESB. Emissão Veicular, 2020. 2020. **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo**. Available at: https://cetesb.sp.gov.br/emissao-veicular.

CETESB. Emissões Veiculares no Estado de São Paulo. **Secretaria de Infraestrutura e Meio Ambiente**, vol. 1, p. 193, 2019.

CETESB. Fontes Móveis – fumaça preta, 2018. 2018. **Companhia Ambiental do Estado de São Paulo**. Available at: https://cetesb.sp.gov.br/fontes-moveis-fumaca-preta.

CETESB. Histórico e legislação de poluentes orgânicos persistentes (POPs) no Brasil. **Centro Regional da Convenção de Estolcomo sobre POPs para a América Latina e Caribe**, vol. 1, p. 25, 2014. Available at: https://cetesb.sp.gov.br/pops/wp-content/uploads/sites/19/2018/06/Histórico-e-legislação-de-poluentes-orgânicos-persistentes-POPs-no-Brasil.pdf.

CHAUHAN, A. J.; INSKIP, H. M.; LINAKER, C. H.; SMITH, S.; SCHREIBER, J.; JOHNSTON, S. L.; HOLGATE, S. T. Personal exposure to nitrogen dioxide (NO2) and the severity of virus-induced asthma in children. **Lancet**, vol. 361, no. 9373, p. 1939–1944, 2003. https://doi.org/10.1016/S0140-6736(03)13582-9.

CIENCEWICKI, J.; JASPERS, I. Air pollution and respiratory viral infection. **Inhalation Toxicology**, vol. 19, no. 14, p. 1135–1146, 2007. https://doi.org/10.1080/08958370701665434.

CNT. Anuário CNT do Transporte: Estatísticas Consolidadas. **Confederação Nacional do Transporte**, p. 242, 2020.

COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. **Florida: CRC Press**, 1999.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. **Atmospheric Environment**, vol. 40, no. 35, p. 6821–6826, 2006. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.05.068.

CUI, Y.; ZHANG, Z. F.; FROINES, J.; ZHAO, J.; WANG, H.; YU, S. Z.; DETELS, R. Air pollution and case fatality of SARS in the People's Republic of China: An ecologic study. **Environmental Health: A Global Access Science Source**, vol. 2, p. 1–5, 2003. https://doi.org/10.1186/1476-069X-2-1.

DAI, P.; GE, Y.; LIN, Y.; SU, S.; LIANG, B. Investigation on characteristics of exhaust and evaporative emissions from passenger cars fueled with gasoline/methanol blends. **Fuel**, vol. 113, p. 10–16, 2013. DOI 10.1016/j.fuel.2013.05.038. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.05.038.

DAVID, F.; KLEE, M. S. **Fast Analysis of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Using Agilent Low Thermal Mass (LTM) GC / MS and Capillary Flow Technology QuickSwap for Backflush Application Note**. [*S. l.*: *s. n.*], 2009. Available at: www.agilent.com/chem.

DCTECH. Entendo o sistema de um cromatógrafo gasoso (GC). 2015. **Laboratory Technologies**. Available at: https://www.dctech.com.br/entendendo-um-sistema-de-cromatografia-gasosa- cg/.

DELFINI CANÇADO, J. E.; BRAGA, A.; AMADOR PEREIRA, L. A.; ARBEX, M. A.; NASCIMENTO SALDIVA, P. H.; SANTOS, U. D. P. Clinical repercussions of exposure to atmospheric pollution. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**, vol. 32, p. 5–11, 2006. https://doi.org/10.1590/S1806-37132006000800003.

EURACHEM. The Fitness for Purpose of Analytical Methods: A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. **Eurachem Guide**, vol. 2, p. 70, 2014. DOI 10.1016/S0014-2999(99)00500-2. Available at: www.eurachem.org.

FAJERSZTAJN, L.; VERAS, M.; NASCIMENTO SALDIVA, P. H. Como as cidades podem favorecer ou dificultar a promoção da saúde de seus moradores? **Estudos Avancados**, vol. 30, no. 86, p. 7–27, 2016. https://doi.org/10.1590/S0103-40142016.00100002.

FANG, X.; WU, L.; ZHANG, Q.; ZHANG, J.; WANG, A.; ZHANG, Y.; ZHAO, J.; MAO, H. Characteristics, emissions and source identifications of particle polycyclic aromatic hydrocarbons from traffic emissions using tunnel measurement. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, vol. 67, no. February, p. 674–684, 2019. DOI 10.1016/j.trd.2018.02.021. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.trd.2018.02.021.

GARCIA, L. P.; GONÇALVES, B. L.; PANHO, G.; SCUSSEL, V. M. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em alimentos: uma revisão. **PUBVET, Publicações em Medicina Veterinária e Zootecnia**, vol. 8, no. 19, p. 47, 2014.

GUARIEIRO, A. L. N.; JOÃO, V.; SANTOS, S.; EIGUREN-FERNANDEZ, A.; TORRES, E. A.; GISELE, O.; ANDRADE, J. B. De. Redox activity and PAH content in size-classified nanoparticles emitted by a diesel engine fuelled with biodiesel and diesel blends. **Fuel**, vol. 116,

p. 490–497, 2014. DOI 10.1016/j.fuel.2013.08.029. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.029.

GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M. C. Air pollutants from the burning of fossil fuels and biofuels: A brief review. **Revista Virtual de Quimica**, vol. 3, no. 5, p. 434–445, 2011. https://doi.org/10.5935/1984-6835.20110047.

GUIDOTTI, M.; STELLA, D.; OWCZAREK, M.; DE MARCO, A.; DE SIMONE, C. Lichens as polycyclic aromatic hydrocarbon bioaccumulators used in atmospheric pollution studies. **Journal of Chromatography A**, vol. 985, no. 1–2, p. 185–190, 2003. https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01452-8.

HALL, A. D.; PATEL, M. Thermal stability of foamed polysiloxane rubbers: Headspace analysis using solid phase microextraction and analysis of solvent extractable material using conventional GC-MS. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 91, no. 10, p. 2532–2539, 2006. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.12.017.

HE, C.; GE, Y.; TAN, J.; YOU, K.; HAN, X.; WANG, J. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons emissions of diesel engine fueled with biodiesel and diesel. **Fuel**, vol. 89, no. 8, p. 2040–2046, 2010. DOI 10.1016/j.fuel.2010.03.014. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.014.

HUANG, C.; WANG, Y.; LI, X.; REN, L.; ZHAO, J.; HU, Y.; ZHANG, L.; FAN, G.; XU, J.; GU, X. Articles Clinical features of patients infected with 2019 novel coronavirus in Wuhan , China. , p. 497–506, 2020. https://doi.org/10.1016/S0140-6736(20)30183-5.

INMETRO. Orientação sobre validação de métodos analíticos. **Coordenação Geral de Acreditação**, vol. 6, p. 31, 2016. DOI DOQ-CGCRE-008. Available at: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf.

IPEA. Rodovias brasileiras: gargalos, investimentos, concessões e preocupações com o futuro. **Instituto de Pesquisa Econômica**, p. 60, 2010. Available at: http://repositorio.ipea.gov.br/handle/11058/5305.

ITÁLIA. Covid-19 – Situazione in Italia. 2020. **Ministério da Saúde**. Available at: http://wwwsalutegovit/portale/nuovocoronavirus/dettaglioContenutiNuovoCoronavirusj sp?lingua=italiano&id=5351&area=nuovoCoronavirus&menu=vuoto.

JESUS, E. F. R. de. A Importância Do Estudo Das Chuvas Ácidas No Contexto Da Abordagem Climatológica. **Sitientibus**, no. 14, p. 143–153, 1996.

JUNG, S.; MUN, S.; CHUNG, T.; KIM, S.; SEO, S.; KIM, I.; HONG, H.; CHONG, H.; SUNG, K.; KIM, J.; HONG, Y. Emission characteristics of regulated and unregulated air pollutants from heavy duty diesel trucks and buses. **Aerosol and Air Quality Research**, vol. 19, no. 2, p. 431–442, 2019. https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.05.0195.

KEYTE, I. J.; HARRISON, R. M.; LAMMEL, G. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons-a review. **Chemical Society Reviews**, vol. 42, p. 59, 2013. https://doi.org/10.1039/c3cs60147a.

KOLB, B.; ETTRE, L. S. Static headspace-gas chromatography: theory and practice. **John Wiley & Sons, Inc.**, vol. 2, 2006.

KUSCH, P. Gas Chromatography - The Most Versatile Analytical Technique. **IntechOpen**, p. 4, 2019.

LAI, S. K.; BATRA, A.; COHEN, C. Characterization of polydimethylsiloxane elastomer degradation via cross-linker hydrolysis. **Polymer**, vol. 46, no. 12, p. 4204–4211, 2005. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.02.051.

LI, L.; CHEN, Y.; ZENG, L.; SHAO, M.; XIE, S.; CHEN, W.; LU, S.; WU, Y.; CAO, W. Biomass burning contribution to ambient volatile organic compounds (VOCs) in the chengdu-chongqing region (CCR), China. **Atmospheric Environment**, vol. 99, p. 403–410, 2014. DOI 10.1016/j.atmosenv.2014.09.067. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.067.

LIMA, N. K. Determinação dos compostos orgânicos voláteis (COVs) do bio-óleo de pirólise rápida por headspace CG-DIC. **Trabalho de Dissertação (UTFP)**, p. 65, 2017.

LIN, I. K.; LIAO, Y. M.; LIU, Y.; CHEN, K. S.; ZHANG, X. Elastic and viscoelastic characterization of polydimethylsiloxane (PDMS) for cell-mechanics applications. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, vol. 1052, p. 81–86, 2008. https://doi.org/10.1557/proc-1052-dd03-02.

LIU, Z.; LI, X.; LEE, J. Y.; BOLIN, T. B. Oxidation of elemental mercury vapor over γ-Al2O3 supported CuCl2 catalyst for mercury emissions control. **Chemical Engineering Journal**, vol. 275, p. 1–7, 2015. DOI 10.1016/j.cej.2015.04.022. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.04.022.

LUNDSTEDT, S.; BANDOWE, B. A. M.; WILCKE, W.; BOLL, E.; CHRISTENSEN, J. H.; VILA, J.; GRIFOLL, M.; FAURE, P.; BIACHE, C.; LORGEOUX, C.; LARSSON, M.; FRECH IRGUM, K.; IVARSSON, P.; RICCI, M. First intercomparison study on the analysis of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (oxy-PAHs) and nitrogen heterocyclic polycyclic aromatic compounds (N-PACs) in contaminated soil. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, vol. 57, p. 83–92, 2014. DOI 10.1016/j.trac.2014.01.007. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2014.01.007.

LUZ, R. de L. F.; CAMPOS, S. A. S.; REIS, E.; GARRONI, N.; ABREU, L. R. de. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em leite e derivados : contaminação e influência na saúde dos consumidores Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in dairy products : pollution and influence on consumer health Hidrocarburos aromáticos p. **REAS, Revista Eletrônica Acervo Saúde**, vol. 8, no. 2, p. 868–875, 2016.

MANAHAN, S. E. Química Ambiental. **Porto Alegre: Bookman**, ed. 9, p. 912, 2013.

MARTELLETTI, L.; MARTELLETTI, P. Air Pollution and the Novel Covid-19 Disease: a Putative Disease Risk Factor. **SN Comprehensive Clinical Medicine**, vol. 2, no. 4, p. 383–387, 2020. https://doi.org/10.1007/s42399-020-00274-4.

MCLEOD, S.; SCHAPPER, J. H. M.; CURTIS, C.; GRAHAM, G. Conceptualizing freight generation for transport and land use planning: A review and synthesis of the literature. **Transport Policy**, vol. 74, no. November 2018, p. 24–34, 2019. DOI 10.1016/j.tranpol.2018.11.007. Available at: https://doi.org/10.1016/j.tranpol.2018.11.007.

MONKS, P. S.; GRANIER, C.; FUZZI, S.; STOHL, A.; WILLIAMS, M. L.; AKIMOTO, H.; AMANN, M.; BAKLANOV, A.; BALTENSPERGER, U.; BEY, I.; BLAKE, N.; BLAKE, R. S.;

CARSLAW, K.; COOPER, O. R.; DENTENER, F.; FOWLER, D.; FRAGKOU, E.; FROST, G. J.; GENEROSO, S.; … VON GLASOW, R. Atmospheric composition change - global and regional air quality. **Atmospheric Environment**, vol. 43, no. 33, p. 5268–5350, 2009. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.021.

MOREIRA, L. de A.; SANTOS, S. F. dos. Revisão bibliográfica sobre o modal de transporte rodoviário no Brasil. **Research, Society and Development**, vol. 8, no. 3, p. 17, 2019. https://doi.org/http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v8i3.728.

MOZAFFAR, A.; ZHANG, Y. L. Atmospheric Volatile Organic Compounds (VOCs) in China: a Review. **Current Pollution Reports**, vol. 6, no. 3, p. 250–263, 2020. https://doi.org/10.1007/s40726-020-00149-1.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q.; RAULINO, G. S. C. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC)**, vol. 1, p. 256, 2014.

PASQUA, L. A.; DAMASCENO, M. V.; CRUZ, R.; MATSUDA, M.; MARTINS, M. A. G.; MARQUEZINI, M. V.; LIMA-SILVA, A. E.; SALDIVA, P. H. N.; BERTUZZI, R. Exercising in the urban center: Inflammatory and cardiovascular effects of prolonged exercise under air pollution. **Chemosphere**, vol. 254, p. 7, 2020. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126817.

PAWLISZYN, J.; BAYONA, J. M.; LUIGI, H. L. L.; LE, X. C. Comprehensive Sampling and Sample Preparation Analytical Techniques for Scientists. **Elsevier Inc**, vol. 1, p. 2995, 2012. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960077902004344.

PEDRO, P. A.; LOPES, W. A.; CARVALHO, L. S.; DA ROCHA, G. O.; DE CARVALHO BAHIA, N.; LOYOLA, J.; QUITERIO, S. L.; ESCALEIRA, V.; ARBILLA, G.; DE ANDRADE, J. B. Atmospheric concentrations and dry deposition fluxes of particulate trace metals in Salvador, Bahia, Brazil. **Atmospheric Environment**, vol. 41, no. 36, p. 7837–7850, 2007. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.06.013.

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; VAN GRIEKEN, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, vol. 42, no. 13, p. 2895–2921, 2008. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010.

RUEHL, C.; SMITH, J. D.; MA, Y.; SHIELDS, J. E.; BURNITZKI, M.; SOBIERALSKI, W.; IANNI, R.; CHERNICH, D. J.; CHANG, M. C. O.; COLLINS, J. F.; YOON, S.; QUIROS, D.; HU, S.; DWYER, H. Emissions during and Real-world Frequency of Heavy-duty Diesel Particulate Filter Regeneration. **Environmental Science and Technology**, vol. 52, no. 10, p. 5868–5874, 2018. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05633.

RUSOKE-DIERICH, O. Intoxication of Breathing Gases During Diving. **Diving Medicine**, p. 283–306, 2018. https://doi.org/10.1007/978-3-319-73836-9_26.

RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption processes. **John Wiley & Sons, Inc**, 1984.

SALDIVA, P. H. N.; ARDEN POPE, C.; SCHWARTZ, J.; DOCKERY, D. W.; LICHTENFELS, A. J.; MARCOS SALCE, J.; BARONE, I.; MIKLOS BOHM, C. Air pollution and mortality in elderly people: Atime-series study in sao paulo, Brazil. **Archives of Environmental Health**, vol. 50, no. 2, p. 159–163, 1995. https://doi.org/10.1080/00039896.1995.9940893.

SANT'ANNA, A.; ALENCAR, A.; PINHEIRO, B.; ARAÚJO, C.; VORMITTAG, E.; WICHER, H.; BORGES, K.; FARIA, M.; ANDRADE, M. D. E. F.; PORTO, P.; ARTAXO, P.; ROCHA, R.; ESTURBA, T.; SIMONI, W. F. de. O Estado Da Qualidade Do Ar No Brasil. **Wri Brasil**, p. 1–32, 2021. Available at: https://wribrasil.org.br/pt/publicacoes.

SANTOS JUNIOR, D. A. M. DOS. Emissões Veiculares em São Paulo: Quantificação de Fontes com Modelos Receptores e Caracterização do Material Carbonáceo. **Trabalho de Dissertação (USP)**, p. 137, 2015.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change. **John Wiley & Sons, Inc**, vol. 1, no. 3, p. 1152, 2016.

SHIMADZU. Tracera (GC-BID) Solution. **Shimadzu Scientific Instruments**, p. 27, 2010. https://doi.org/LAAN-B-GC004.

SHIREY, R. E. **SPME Commercial Devices and Fibre Coatings**. [*S. l.*]: Elsevier Inc., 2012. DOI 10.1016/B978-0-12-416017-0.00004-8. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-416017-0.00004-8.

SICILIANO, B.; DANTAS, G.; DA SILVA, C. M.; ARBILLA, G. The updated Brazilian national air quality standards: A critical review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 31, no. 3, p. 523–535, 1 Mar. 2020. https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190212.

SIMA. Position Paper: Relazione circa l'effetto dell'inquinamento da particolato atmosferico e la diffusione di virus nella popolazione. 2020. **Sociedade Italiana de Medicina Ambiental**. Available at: https://www.simaonlus.it/wpsima/wp-content/uploads/2020/03/COVID19_Position-Paper_Relazione-circa-l'effetto-dell'inquinamento-da-particolato-atmosferico-e-la-diffusione-di-virus-nella-popolazione.pdf.

SLACK, G. C.; SNOW, N. H.; KOU, D. Sample preparation techniques in analytical chemistry. **John Wiley & Sons, Inc.**, vol. 162, 2003.

SOUZA, P. P.; OLIVEIRA, P. P. S.; PEDROSO, E. F.; CALDEIRA, G. S.; COUTO, M. L. S.; SANTOS, T. V; REIS, G. D. Dispositivo revestido internamente com fase polimérica absorvente para captura e pré-concentração de compostos orgânicos em solução. **Pedido Nacional de Invenção , Modelo de Utilidade , Certificado de Adição de Invenção e Entrada Na Fase Nacional Do PCT**, Brasil, no. BR 1020180731670, 2018.

STREIT, H. Investigation on Emissions from Buses with Compressed Natural Gas and Diesel Engines. **College of Environmental Science and Forestry Digital**, vol. paper 6, p. 26, 2013.

THANAKHUN, K.; PUTTAPITUKPORN, T. PDMS material models for anti-fouling surfaces using finite element method. **Engineering Journal**, vol. 23, no. 6, p. 381–398, 2019. https://doi.org/10.4186/ej.2019.23.6.381.

TORTAJADA-GENARO, L. A.; VA, M.; BORRA, E. Polycyclic aromatic hydrocarbon exhaust emissions from different reformulated diesel fuels and engine operating conditions. **Atmospheric Environment**, vol. 43, p. 5944–5952, 2009. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.010.

USEPA. Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Compendium Method TO-13A: Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). **Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S.**

Environmental Protection Agency Cincinnati, OH 45268, vol. II, no. EPA/625/R-96/010b, p. 78, 1999.

USEPA. EPA's 126 Priority Pollutants. **Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency**, p. 249, 1980.

USEPA. Integrated Science Assessment (ISA) for Particulate Matter (Final Report – 2019). 2019. **U. S. Environment Protection Agency, EPA/600/R-19/188**. Available at: https://cfpub.epa.gov/ncea/isa/recordisplay.cfm?deid=347534.

VERMA, P.; STEVANOVIC, S.; ZARE, A.; DWIVEDI, G.; VAN, T. C.; DAVIDSON, M.; RAINEY, T.; BROWN, R. J.; RISTOVSKI, Z. D. An overview of the influence of biodiesel, alcohols, and various oxygenated additives on the particulate matter emissions from diesel engines. **Energies**, vol. 12, no. 10, 2019. https://doi.org/10.3390/en12101987.

VIEIRA DE SOUZA, C.; CORRÊA, S. M. Polycyclic aromatic hydrocarbon emissions in diesel exhaust using gas chromatography-mass spectrometry with programmed temperature vaporization and large volume injection. **Atmospheric Environment**, vol. 103, p. 222–230, 2015. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.047.

VITHA, M. F. Cromatography: Principles and Instrumentation. **John Wiley & Sons, Inc.**, New Jersey, vol. 1, ed. 1, p. 281, 2018.

WANG, L.; ATKINSON, R.; AREY, J. Formation of 9,10-phenanthrenequinone by atmospheric gas-phase reactions of phenanthrene. **Atmospheric Environment**, vol. 41, no. 10, p. 2025–2035, 2007. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.11.008.

WANG, S. W.; HSU, K. H.; HUANG, S. C.; TSENG, S. H.; WANG, D. Y.; CHENG, H. F. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in cosmetic products by gas chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Food and Drug Analysis**, vol. 27, no. 3, p. 815–824, 2019. DOI 10.1016/j.jfda.2019.01.003. Available at: https://doi.org/10.1016/j.jfda.2019.01.003.

WANG, Z. M.; LOCK, N.; WHITNEY, R.; TAYLOR, C. M. New Applications Using GC BID Detector. **Shimadzu Corporation**, Columbia, MD, vol. 1, p. 6, 2014. https://doi.org/PO-CON1406E.

WHO. Coronavirus disease (COVID-19): Events as they happen. 2020. **World Health Organization Ano:** Available at: https://www.who.int/emergencies/diseases/novel-coronavirus-2019/events-as-they- happen.

WHO. Evolution of WHO air quality guidelines: past, present and future. **Copenhagen: WHO Regional Office for Europe**, p. 39, 2017.

WU, X.; NETHERY, R. C.; SABATH, M. B.; BRAUN, D.; DOMINICI, F. Air pollution and COVID-19 mortality in the United States: Strengths and limitations of an ecological regression analysis. **Science Advances**, vol. 6, no. 45, p. 1–7, 2020. https://doi.org/10.1126/SCIADV.ABD4049.

YAN, J.; WANG, L.; FU, P. P.; YU, H. Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list. **Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, vol. 557, no. 1, p. 99–108, 2004. https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2003.10.004.

YU, H. Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: Photochemistry and phototoxicity. **Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews**, vol. 20, no. 2, p. 149–183, 2002. https://doi.org/10.1081/GNC-120016203.

ZHANG, Q.; WU, L.; FANG, X.; LIU, M.; ZHANG, J.; SHAO, M.; LU, S.; MAO, H. Emission factors of volatile organic compounds (VOCs) based on the detailed vehicle classification in a tunnel study. **Science of the Total Environment**, vol. 624, p. 878–886, 2018. DOI 10.1016/j.scitotenv.2017.12.171. Available at: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.171.

ZHAO, T.; YANG, L.; HUANG, Q.; ZHANG, Y.; BIE, S.; LI, J.; ZHANG, W.; DUAN, S.; GAO, H.; WANG, W. PM2.5-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives (nitrated-PAHs and oxygenated-PAHs) in a road tunnel located in Qingdao, China: Characteristics, sources and emission factors. **Science of the Total Environment**, vol. 720, p. 137521, 2020. DOI 10.1016/j.scitotenv.2020.137521. Available at: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137521.

ZHAO, Y.; ZHANG, X. Mechanical Properties Evolution of Polydimethylsiloxane during Crosslinking Process. **Materials Research Society**, vol. 975, p. 7, 2007.