



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



ANA CARLA DIAS REGIS

**AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO MP_{2,5}.
POR CROMATOGRÁFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE**

Salvador-Ba
2018

ANA CARLA DIAS REGIS

**AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO MP_{2,5}.
POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Jaílson B. de Andrade

Salvador-Ba
2018


TERMO DE APROVAÇÃO

ANA CARLA DIAS REGIS

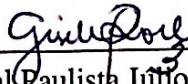
“AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO MATERIAL PARTICULADO MP_{2,5}.
POR CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE”

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

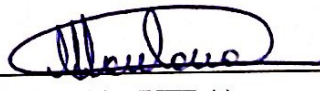
Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade


Doutorado em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio)
Universidade Federal da Bahia

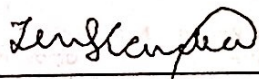
Prof^a. Dr^a. Gisele Olímpio da Rocha


Doutorado em Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP)
Universidade Federal da Bahia

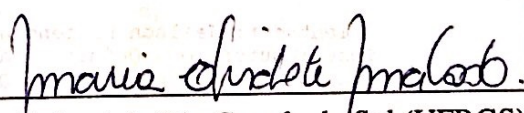
Prof^a. Dr^a. Marta Valéria Almeida Santana


Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade do Estado da Bahia

Prof^a. Dr^a. Zenilda de Lourdes Cardeal


Doutorado em Química, Université de Paris XI (Paris-Sud - França)
Universidade Federal de Minas Gerais

Prof^a. Dr^a. Maria Elisabete Machado


Doutorado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 26 de março de 2018.

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

Dias Regis, Ana Carla
Avaliação da composição química do material
particulado MP2,5 por cromatografia gasosa
bidimensional abrangente / Ana Carla Dias Regis. --
Salvador, 2018.
138 f. : il

Orientador: Jaílson Bittencourt de Andrade.
Tese (Doutorado - Química Analítica) -- Universidade
Federal da Bahia, Instituto de Química, 2018.

1. . I. Bittencourt de Andrade, Jaílson. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus por me abençoar com a vida e por me dar força pra não desistir nunca apesar das adversidades. Também agradeço:

Aos meus pais, Laura e Luiz Carlos, por serem em minha vida os maiores exemplos de honestidade, garra e respeito, por me auxiliar ao longo da trajetória longe de casa e principalmente pelo amor incondicional que sempre dispensaram a minha pessoa.

Ao meu amado irmão Kaio, por ser companheiro e por sempre me incentivar e apoiar em todas as decisões.

Ao professor Jaílson B. de Andrade por ter me aceitado como sua orientanda e ter me incentivado desde a seleção para o mestrado. Nunca irei esquecer o privilégio que tive de trabalhar com ele, as oportunidades oferecidas e os esclarecimentos.

À professora Gisele O. da Rocha pelos puxões de orelha e paciência dedicadas a mim. Sou imensamente grata por tudo.

À professora Maria Elisabete Machado, pela amizade, pelas inúmeras contribuições e por toda dedicação no desenvolvimento do trabalho.

Aos demais professores da UFBA em especial ao Prof. Pedro Afonso, Prof. Luiz S. Carvalho, Prof. Sergio Ferreira pelo apoio e sugestões valiosas.

Ao meu amor, Jorge Carneiro, por todo carinho, compreensão e incentivo durante essa difícil jornada.

Aos colegas do LPQ que sempre estiveram à disposição para ajudar, sempre estiveram presentes nos momentos de descontração e sempre me incentivaram a seguir em frente.

Ao Guéri (Nina, Ana Celia, Elayne, Luciane, Jeancarlo e Rogerio) amigos e parceiros para todas as horas e que foram fundamentais neste período.

À, Grazielle, Eliane e Marcela pela amizade e companheirismo nesse processo.

À Maria Antonieta (Nina) e Ana Célia (Aninha) por terem sido fundamentais nessa caminhada. Sem o apoio de vocês seria muito difícil. Minhas irmãs queridas!!!

Ao meu querido amigo Aldo (Guxo), meu irmão para todas as horas.

Aos amigos inseparáveis João Victor e José Domingos pela amizade e parceria de sempre.

À Jeane Quelle pela amizade de longa data.

À todos os meus familiares e demais amigos pelo carinho. Aos funcionários da pós, por sua presteza.

Aos servidores do Instituto de Química da UFBA, principalmente Dona Margarida e Dona Nice, pelo apoio e pelas maravilhosas feijoadas que salvaram os almoços.

À administração da Estação da Lapa e à Prefeitura de Salvador por gentilmente cederem espaço e condições de amostragem.

À Professora Elina Bastos Caramão e à todos em seu laboratório pela ajuda com as análises e pelo aprendizado no período que estive na UFRGS.

Ao CNPq, CAPES, FINEP, INCT de Energia e Ambiente, PRONEX - FAPESB - CNPq, Petrobras, FAPEX, FAPESB pelas bolsas concedidas e financiamento dos projetos de pesquisa e o Programa de Pós-Graduação em Química da UFBA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Esquema do mecanismo simplificado do processo de condensação e nucleação durante a diluição e refrigeração da exaustão distribuição de tamanho de aerossol (adaptado de Wang, et al., 2016). -----	31
Figura 2- Representação das áreas de deposição das partículas no sistema respiratório (fonte Guarierio et al., 2011). -----	34
Figura 3- Constituintes químicos de uma partícula. -----	36
Figura 4- Reação de transesterificação. -----	38
Figura 5- Fermentação alcoólica. -----	40
Figura 6- Esquema geral de um sistema de cromatografia gasosa abrangente (adaptado de Mostafa et al., 2012). -----	47
Figura 7- Representação do processo de geração e visualização dos cromatogramas em GC×GC (adaptado de Dallüge et al., 2003). -----	49
Figura 8A- Local de amostragem o subsolo da estação da Lapa. 8B- Esquema do amostrador de grande volume (AGV) Hi-Vol. -----	54
Figura 9- Esquema da extração de MP para análise em GC×GC. -----	56
Figura 10- Esquema da extração de MP para análise em CI. -----	57
Figura 11- Diagrama de cores mostrando o perfil de distribuição dos compostos para o SRM 1649b. Os destaques em vermelho representam quatro regiões de coeluição. <i>Condições cromatográficas descritas no item 4.5.1 da experimental.</i> -----	65
Figura 12A- Distribuição percentual de número de picos de compostos tentativamente identificados. 12B- Distribuição das áreas percentuais por classe de compostos tentativamente identificados. -----	67
Figura 13- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos compostos para o SRM 1649b. -----	68
Figura 14A- Exemplo de deconvolução espectral: região do gráfico de dispersão contendo os picos de interesse do SRM. 14B- espectro do criseno. 14C- espectro do Benzo[a]dibenzotiofeno. -----	69
Figura 15- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos para o SRM 1649b. -----	70

Figura 16- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos hidrocarbonetos aromáticos e policíclicos aromáticos (HPA's) para o SRM 1649b. -----	71
Figura 17- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos ácidos e ésteres para o SRM 1649b. Onde Cx representa o número de carbonos da cadeia carbônica do ácido ou éster. -----	72
Figura 18- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos carbonílicos para o SRM1649b. -----	73
Figura 19- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos sulfurados para o SRM 1649b. -----	74
Figura 20A- Distribuição das áreas percentuais por classe nas 7 amostras analisadas em 2010. 20B- Distribuição das áreas percentuais por classe nas 7 amostras analisadas em 2013. -----	77
Figura 21- Dendrograma das amostras em estudo. Análise de agrupamento hierárquico empregando método de Ward e distância Euclidiana. -----	78
Figura 22A- Diagrama de cores obtidos por GC×GC/TOFMS para a amostra AMD 28/04 de material particulado coletada na estação da LAPA. 22B Diagrama de cores obtidos por GC×GC/TOFMS para a amostra AMT 17/10 de material particulado coletada na estação da LAPA. <i>Condições cromatográficas descritas no item 4.5.1 da experimental.</i> -----	80
Figura 23A- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos compostos presentes na amostra AMD 28/04. 23B- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos compostos presentes na amostra AMD 28/04. -----	83
Figura 24A- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos hidrocarbonetos para a amostra AMD 28/04. 24B Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos hidrocarbonetos para a amostra AMT 17/10. -----	85
Figura 25A- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos Ácidos e ésteres para a amostra AMD 28/04. 25B- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos Ácido e ésteres para a amostra AMT 17/10. -----	88
Figura 26A- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos Carbonílicos para a amostra AMD 28/04. 26B- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos Carbonílicos para a amostra AMT 17/10. -----	90
Figura 27A- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos HPA's para a amostra AMD 28/04. 27B- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos HPA's para a amostra AMT 17/10. -----	94

Figura 28A- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos Sulfurados para a amostra AMD 28/04. **28B-** Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos Sulfurados para a amostra AMT 17/10. -----96

Figura 29A- Região de eluição dos organossulfitos no diagrama de cores obtido para amostra AMT 17/10. **29B-** Composto selecionado para análise, Éster de ácido sulfuroso, C19. **29C-** Espectro de massas. -----98

Figura 30A- Região de eluição dos organossulfitos no diagrama de cores obtido para amostra AMT 17/10. **30B-** Composto selecionado para análise, Benzenesulfonamida, C₃. **30C-** Espectro de massas. -----99

Figura 31A- Cromatograma da amostra AMT 17/10, obtido por IC. **31B-** Cromatograma da amostra AMT 17/10, obtido por IC, com adição dos padrões (fluoreto, nitrato, metanosulfonato, bromato e sulfito). -----100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Limites máximos de emissão para veículos novos, leves e pesados. (adaptado de CETESB, 2012). -----	28
Tabela 2- Estudos de diversas matrizes em GC×GC acoplada a diferentes detectores. -----	50
Tabela 3- Número de picos identificados, percentual de picos e percentual em área para o SRM 1649b, analisado por GC×GC/TOFMS. -----	66
Tabela 4- Número de picos tentativamente identificados, percentual de picos e percentual em área para as 7 amostras analisadas em 2010, analisados por GC×GC/TOFMS. -----	76
Tabela 5- Número de picos tentativamente identificados, percentual de picos e percentual em área para as 7 amostras analisadas em 2013, analisados por GC×GC/TOFMS. -----	76
Tabela 6- Teste de hipóteses para avaliação da similaridade entre as amostras AMD 28-04 e AMT 17-10. O nível de confiança adotado foi de 95 %. -----	79
Tabela 7- Número de picos tentativamente identificados, percentual de picos e percentual em área para o SRM e para as amostras AMD 28/04 e AMT 17/10, analisadas por GC×GC/TOFMS. -----	81
Tabela 8- Coeluições encontradas entre hidrocarbonetos para as amostras AMD28/04 e AMT 17/10. -----	86
Tabela 9- Coeluições entre classes encontradas para os Ácidos e ésteres das amostras AMD28/04 e AMT 17/10. -----	89
Tabela 10- Coeluições entre classes encontradas para os Carbonílicos das amostras AMD28/04 e AMT 17/10. -----	92
Tabela 11- Coeluições entre classes encontradas para os HPA's das amostras AMD28/04 e AMT 17/10. -----	95
Tabela 12- Coeluições entre classes encontradas para os Sulfurados das amostras AMD28/04 e AMT 17/10. -----	97
Tabela 13- Tempo de retenção dos íons de enxofre estudados, no padrão e em uma amostra (AMT 17/10). -----	101
Tabela A1- Identificação dos compostos presentes no SRM 1649b por GC×GC/TOF MS. -----	125

Tabela A2- Identificação dos compostos presentes na amostra AMD 28/04
por GC×GC/TOF MS. -----130

Tabela A3- Identificação dos compostos presentes na amostra AMT 17/10
por GC×GC/TOF MS. -----134

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACN	Acetonitrila
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ATSDR	Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças - do inglês " <i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry</i> "
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CNT	Confederação Nacional do Transporte
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CONTRAN	Conselho Nacional de Trânsito
CRE's	Compostos reduzidos de enxofre
D _a	Diâmetro aerodinâmico
¹ D	Primeira dimensão
² D	Segunda dimensão
1D-GC	Cromatografia gasosa monodimensional - do inglês " <i>gas chromatography</i> "
DB-17	Fase estacionária polidimetilsiloxano com 50 % de grupos fenila
DB-5	Fase estacionária 5% difenil – dimetilpolisiloxano
DCM	Diclorometano
DETRAN	Departamento Estadual de Trânsito
DENATRAN	Departamento Nacional de Trânsito
EC	Elemental Carbon
EPA	Environmental Protection Agency
Eq	Equivalente

ESI-MS	Detector de espectrometria de massas com ionização por eletro spray – do inglês <i>“Electrospray ionization mass spectrometry”</i>
GC	Cromatografia Gasosa – do inglês <i>“Gas Chromatography”</i>
GC/MS	Cromatografia gasosa associada a detector de espectrometria de massas – do inglês <i>“gas chromatography/mass spectrometry”</i>
GC/qMS	Cromatografia gasosa acoplada a detector de espectrometria de massas com analisador quadrupolar – do inglês <i>“gas chromatography/ quadrupole mass spectrometry”</i>
GC×GC	Cromatografia gasosa bidimensional abrangente – do inglês <i>“two-dimensional gas chromatography”</i>
CG×CG/FID	Cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector por ionização em chama – do inglês <i>“two- dimensional gas chromatography/flame ionization detector”</i>
GC×GC/TOFMS	Cromatografia gasosa bidimensional abrangente associada a espectrometria de massas por tempo de voo – do inglês <i>“two- dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry”</i>
TOFMS	Analisador de massa por tempo de voo - do inglês <i>“two- dimensional gas chromatography/time-of-flight mass spectrometry”</i>
GEE	Gases Efeito Estufa
Gg	Giga grama
HC	Hidrocarboneto
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - do inglês <i>“High performance liquid chromatography”</i>
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IC	Cromatografia iônica – do inglês <i>“Ion chromatography”</i>
IPCC	Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas - do inglês <i>“Intergovernmental Panel on Climate Change”</i>
LTPRI	Índice de Retenção Linear com Temperatura Programada - do ingles <i>“Linear Temperature Programmed Retention Indexes”</i>

MMA	Ministério do Meio Ambiente
MME	Ministério de Minas e Energia
MP	Material Particulado
MP _{1,0}	Material particulado com diâmetro menor que 1 µm
MP _{2,5}	Material particulado com diâmetro menor que 2,5 µm
MP ₁₀	Material particulado com diâmetro menor que 10 µm
NIST	Instituto Nacional de padrões e tecnologia - do inglês " <i>National Institute of Standards and Technology</i> "
OGR	Óleo de Gordura Residual
PBT	Peso Bruto Total
PDA	Arranjo de Diodo – do inglês " <i>Photodiode Arrays</i> "
PI	Partículas Inaláveis
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do ar por Veículos Automotores
PTFE	Politetrafluoretileno
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SIM	Monitoramento seletivo de íons - do inglês " <i>Select Ion Monitoring</i> "
SOF	Fração orgânica solúvel - do inglês " <i>Soluble organic fractio</i> "
SRM	Material de referencia padrão - do inglês " <i>Standard reference material</i> "
¹ t _R	Tempo de retenção na primeira dimensão
² t _R	Tempo de retenção na segunda dimensão
UFBA	Universidade Federal da Bahia
UV	Ultra Violeta
VOC's	Compostos orgânicos voláteis - do inglês " <i>Volatile organic compouds</i> "

Este trabalho caracterizou qualitativamente os compostos presentes em 14 amostras de material particulado ($MP_{2,5}$) coletadas nos anos de 2010 e 2013 em uma estação de transbordo de Salvador, BA através do emprego da cromatografia gasosa bidimensional abrangente com detector de espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS). As classes químicas predominantes foram hidrocarbonetos (saturados e insaturados), espécies poli-oxigenadas (ácidos, ésteres, aldeídos, cetonas, álcoois, éteres) e compostos com heteroátomos de nitrogênio e enxofre. Todas identificadas com base no tempo de retenção, na comparação espectral e no índice de retenção com programação linear de temperatura (LTPRI). Verificou-se, através de testes estatísticos, um perfil semelhante para estas amostras, o que demonstrou a homogeneidade no perfil do $MP_{2,5}$ analisado. Duas amostras de anos diferentes foram selecionadas para um estudo mais detalhado a fim de verificar o potencial da técnica bidimensional quanto a capacidade de identificação e separação de compostos. Nesta etapa, pode-se constatar que compostos de grande importância ambiental, como muitos HPA's, coeluem entre si e com outras espécies na 1D , por exemplo o benzo[a]antraceno, criseno e trifenileno, que foram identificados graças a presença da 2D . Também a benzofenona, considerada como possível carcinogênica para o homem foi identificada e confirmada por LTPRI, livre de interferentes. Da mesma forma, outros poluentes atmosféricos importantes como, acetamida, caprolactama foram detectados e confirmados por LTPRI. Alguns compostos de enxofre que podem ser de grande relevância na acidificação do MP e composição foram detectados e discutidos pela primeira vez. O emprego da GC×GC/TOFMS proporcionou uma maior capacidade de pico, seletividade, estruturação cromatográfica e pureza espectral, estas características aliadas a ferramenta de deconvolução espectral e o uso do LTPIR proporcionaram uma boa caracterização das amostras com um grande número de compostos tentativamente identificados e apontou caminhos para novas pesquisas no entendimento da formação e composição do MP.

ABSTRACT

This work qualitatively characterized the compounds present in 14 samples of particulate material (MP_{2.5}) collected in the years 2010 and 2013 at a bus station in Salvador, BA using comprehensive two-dimensional gas chromatography with mass spectrometry detectors (GC×GC/TOFMS). The predominant chemical classes were hydrocarbons (saturated and unsaturated), poly oxygenated species (acids, esters, aldehydes, ketones, alcohols, ethers) and compounds with heteroatoms of nitrogen and sulfur. All were identified based on retention time, spectral comparison and retention index with linear temperature programming (LTPRI). A similar profile for these samples was verified through statistical tests, which demonstrated the homogeneity in the MP_{2.5} profile analyzed. Two samples from different years were selected for a more detailed study to verify the potential of the two-dimensional technique regarding the ability of identification and separation of compounds. In this stage, it can be observed that compounds of great environmental importance, such as many HPA's, with each other and with other species in the ¹D, for example benzo[a]anthracene, chrysene and triphenylene, which were identified thanks to the presence of ²D. Also, benzophenone, considered as a possible carcinogenic to humans, was identified and confirmed by interferon-free LTPRI. Similarly, other hazardous air pollutants such as acetamide, caprolactam were detected and confirmed by LTPRI. Some sulfur compounds that may be of great relevance in the acidification of PM and composition were detected and discussed for the first time. The use of GC×GC/TOFMS provided greater peak capacity, selectivity, chromatographic structuring and spectral purity, these characteristics allied to the spectral deconvolution tool and the use of LTPIR provided a good characterization of the samples with a large number of compounds tentatively identified and pointed the way for further research in the understanding of MP training and composition.

LISTA DE FIGURAS	-----vi
LISTA DE TABELAS	-----ix
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	-----x
RESUMO	-----xiii
ABSTRACT	-----xiv
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	-----19
CAPÍTULO 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	-----22
2.1 POLUIÇÃO VEICULAR EM REGIÕES METROPOLITANAS	-----22
2.1.1 A contribuição dos Veículos pesados	-----24
2.1.2 Controle das emissões	-----26
2.2 MATERIAL PARTICULADO	-----29
2.2.1 Formação	-----29
2.2.2 Classificação por tamanho	-----31
2.2.3 Efeitos à saúde	-----32
2.2.4 A Composição Química	-----35
2.3 UTILIZAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS	-----37
2.3.1 Biodiesel	-----37
2.3.2 Etanol	-----39
2.4 ESTUDOS EM MATERIAL PARTICULADO	-----41
2.5 TÉCNICAS DE IDENTIFICAÇÃO	-----45
2.5.1 Cromatografia bidimensional abrangente (GC×GC)	-----47
CAPÍTULO 3 OBJETIVOS	-----51
3.1 GERAL	-----51

3.2 ESPECÍFICOS -----	51
CAPÍTULO 4 MATERIAIS E MÉTODO -----	53
4.1 LOCAL DE AMOSTRAGEM -----	53
4.2 AMOSTRAGEM -----	53
4.3 AMOSTRAS -----	54
4.4 EXTRAÇÃO -----	55
4.4.1 Extração dos compostos orgânicos nas amostras -----	55
4.4.2 Extração dos compostos orgânicos no material certificado (SRM 1649b) -----	55
4.4.3 Extração das amostras para IC -----	56
4.5 ANÁLISE -----	57
4.5.1 Análise por GCxGC -----	57
4.5.2 Processamento de dados e identificação dos compostos por GCxGC -----	59
4.5.2.1 Identificação por Índice de Retenção com Programação Linear de Temperatura (LTPRI) -----	59
4.5.2.2 Identificação semiquantitativa dos compostos -----	60
4.5.3 Análise por IC -----	61
4.5.4 Quantificação dos compostos por IC -----	62
4.5.5 Tratamento estatístico dos dados -----	62
CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	63
5.1 ANÁLISE DOS COMPOSTOS PRESENTES NO MATERIAL PARTICULADO, POR GCxGC -----	63
5.1.1 Análise do material certificado de referencia SRM 1649b -----	63
5.1.1.1 Avaliação da composição relativa das classes de interesse no SRM -----	65
5.1.1.2 Perfil de distribuição das classes de interesse no SRM -----	67
5.1.2 Análise das amostras de material particulado da estação da LAPA -----	75

5.1.3 Análise dos compostos presentes nas amostras de material particulado AMD 28/04 e AMT 17/10 da estação da LAPA -----	79
5.1.3.1 Avaliação da composição relativa das classes de interesse nas amostras AMD 28/04 e AMT 17/10 da estação da LAPA -----	81
5.1.3.2 Perfil de distribuição das classes de interesse nas amostras AMD 28/04 e AMT 17/10 da estação da LAPA -----	82
5.1.3.2.1 Hidrocarbonetos -----	84
5.1.3.2.2 Ácidos e ésteres -----	86
5.1.3.2.3 Carbonílicos -----	89
5.1.3.2.4 HPA's e derivados -----	92
5.1.3.2.5 Compostos de enxofre -----	95
5.1.3.2.6 Outros -----	102
CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES -----	104
CAPÍTULO 7 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS -----	106
CAPÍTULO 8 ARTIGOS PUBLICADOS -----	107
CAPÍTULO 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	108
ANEXOS -----	125

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A queima de combustíveis fósseis, como o diesel e a gasolina, resulta na emissão de um grande número de compostos para a atmosfera, tanto na forma de gases quanto de partículas, e tem se tornado a principal fonte de poluentes em áreas urbanas.

O material particulado (MP) é uma mistura complexa de partículas líquidas e sólidas (aerossóis) em suspensão no ar. Seus tamanhos variam entre 1 nm até perto de 100 μm . Essas partículas podem ser liberadas diretamente de suas fontes ou serem formadas por reações químicas na atmosfera (Baird, 2002; Kelly & Fussell, 2012). As características do MP variam, dependendo principalmente do combustível utilizado, do uso de catalisadores e das condições do veículo e de tráfego (De Andrade et al., 2002; Popovicheva et al., 2015).

As medidas das concentrações de MP na atmosfera têm objetivos tanto científico, quanto de regulamentação. Estudos de caráter científico buscam, em geral, relacionar a composição química e faixa de tamanho, às fontes do MP e ao provimento de subsídios para uma melhor compreensão dos efeitos adversos do MP à saúde humana. (EPA, 2016; De Menezes & Catalunã, 2008; De Souza & De Melo, 2010).

O MP atmosférico compreendido na fração fina ($\text{MP}_{2,5}$, aerossol com diâmetro aerodinâmico $\leq 2,5\mu\text{m}$) desempenha um papel importante na dispersão e absorção da radiação solar, podendo causar impactos no clima global. A exposição humana a estas partículas está associada às doenças respiratórias e cardiovasculares (Riva et al., 2016; Shalamzari et al., 2015; Shiraiwa et al., 2017; Zhou et al., 2018). Também participa de reações químicas heterogêneas, afetando a abundância e distribuição de gases atmosféricos.

Entre as substâncias que podem provocar ou aumentar a toxicidade do MP, pode-se citar os aldeídos, cetonas, benzeno, dioxinas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's), HPA's alquilados (alquil-HPA's) e seus derivados nitrados (nitro-PAH's) e oxigenados (quinonas) (Delgado-Saboroti et al., 2013) e compostos de enxofre orgânicos (ATSDR, 1992; Moliner-Martínez, et al., 2013). Compostos inorgânicos também estão presentes de forma significativa no MP, podendo ser utilizados como traçadores desse tipo de poluição (Mkoma et al., 2014; Da Rocha et al., 2003; Da Rocha et al., 2005; Allen et al., 2004; Vasconcellos et al., 2010). Assim,

tendo em vista a variedade de compostos, presentes em diferentes concentrações, o MP é considerado uma matriz altamente complexa e de difícil elucidação completa.

A caracterização dos compostos supracitados, presentes no MP, tem sido realizada por diferentes técnicas, como a cromatografia líquida de alta eficiência com detectores de arranjo de diodos (DAD), ultra violeta (UV), espectrômetros de massa com ionização por eletro spray (ESI-MS), cromatografia iônica por condutividade, espectrometria de massas (MS) e a cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) (Rodrigues et al., 2012; Karim et al., 2003; Domingos et al., 2012; VanderBoer et al., 2012; Riva et al., 2016; Da Rocha et al., 2009; Barrado et al., 2013; Santos et al., 2016). Dentre estas técnicas, a GC/MS é a mais utilizada, e apresenta bons resultados para compostos individuais e classes específicas. Entretanto, devido à complexidade da matriz, que envolve compostos de diferentes classes químicas e presentes em níveis de traços, nem sempre fornece suficiente resolução e sensibilidade para a caracterização completa do MP.

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (TOFMS) é uma técnica que submete toda a amostra inserida no sistema cromatográfico a dois mecanismos de separação diferentes em duas colunas, sendo que a separação na segunda dimensão (²D) ocorre no mesmo período em que a análise se completa na primeira dimensão (¹D). A introdução de fragmentos das bandas cromatográficas do efluente da ¹D na ²D ocorre através de um modulador, durante curtos períodos, correspondendo ao tempo de análise cromatográfica na ²D. Esta técnica oferece superior capacidade de pico, seletividade, sensibilidade e possibilidade de estruturação dos picos cromatográficos no espaço bidimensional, de acordo com as propriedades físico químicas destes. (Adahchour et al., 2006a; Mostafa et al., 2012; Burel et al., 2017)

As pesquisas científicas relacionadas aos compostos orgânicos presentes no MP, utilizando GC×GC são ainda bastante escassas (Xu et al., 2003; Hamilton et al., 2004; Fushimi et al., 2012; Alam et al., 2013) e aquelas feitas através de 1D-GC são focadas em compostos e classes específicas (Da Rocha et al., 2009; Barrado et al., 2013; Santos et al., 2016). Sabe-se que o amplo conhecimento dos compostos orgânicos no MP pode levar a uma maior compreensão sobre os seus efeitos no ambiente e na saúde humana, além de revelar características diferenciais e únicas de locais específicos em relação a outros.

Neste sentido, o presente trabalho empregou a GC×GC/TOFMS para caracterizar a composição química orgânica de amostras de MP_{2,5} coletadas em Salvador-BA, Brasil, nos anos de 2010 e 2013. Este é o primeiro trabalho que utiliza a técnica para a identificação completa de compostos orgânicos (confirmados por índice de retenção) em MP_{2,5} urbano.

CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 POLUIÇÃO VEICULAR EM REGIÕES METROPOLITANAS

A poluição atmosférica urbana representa um dos maiores desafios ambientais que a humanidade enfrenta no século XXI. Países em pleno desenvolvimento, como a China e a Índia, sofrem com a poluição atmosférica severa provocada pelo rápido desenvolvimento de suas economias e urbanização. Globalmente, a tendência de urbanização deverá continuar, é estimado que 70% da população mundial residirá em centros urbanos até 2050, e existirão 41 megacidades, com mais de 10 milhões de habitantes, até 2030 (IPCC, 2013; United Nations, 2014; Zhang et al., 2015)

Os poluentes do ar consistem em uma combinação complexa de gases e material particulado (MP). As partículas finas (com diâmetro aerodinâmico igual/inferior a $2,5\mu\text{m}$ ou $\text{MP}_{2,5}$) merecem especial atenção por afetar profundamente a saúde humana, a visibilidade, o ecossistema e o clima. Esses efeitos estão relacionados principalmente às propriedades do aerossol, incluindo a concentração, tamanho e composição química. O MP é emitido diretamente para a atmosfera (poluentes primários) ou formado na atmosfera através da conversão gás partícula (secundária) (Zhang et al., 2012).

No Brasil, as fontes móveis e fixas são responsáveis pela emissão para a atmosfera de cerca de 138 mil t/ano de monóxido de carbono, 35 mil t/ano de hidrocarbonetos, 77mil t/ano de óxidos de nitrogênio, 5 mil t/ano de material particulado e 9 mil t/ano de óxidos de enxofre. Desses totais, se observa que os veículos automotores são as principais fontes de monóxido de carbono, hidrocarbonetos totais e óxidos de nitrogênio. Para os óxidos de enxofre, as indústrias e os veículos são importantes fontes (CETESB, 2013).

As emissões dos veículos têm sido reconhecidas há muito tempo como fontes antrópicas significativas de compostos gasosos e de espécies tóxicas na atmosfera. O estudo das partículas provenientes da combustão interna de motores é de suma importância, vista a elevada complexidade dessa matriz. O entendimento do comportamento dessas emissões na atmosfera é cada vez mais necessário, e a origem, a classificação e os efeitos sobre a saúde humana e o meio ambiente são as

principais questões a serem resolvidas (Bakeas et al., 2011; Rounce et al., 2012).

Uma consequência natural do desenvolvimento, principalmente nas grandes cidades, é o aumento da demanda por meios de transporte que, sendo atendida, reflete em um aumento considerável da frota de veículos. Dessa forma, pode-se afirmar que nos grandes centros populacionais do país, os veículos automotores são uma fonte bastante significativa de emissão de contaminantes do ar, podendo contribuir com emissões da queima e da evaporação dos combustíveis e óleos lubrificantes utilizados nos motores (Güllü et al., 2005; Fontenele et al., 2009).

Sendo a poluição gerada por veículos automotores significativa dentro do contexto ambiental, isso associa diretamente as emissões veiculares aos prejuízos ao meio ambiente e, por conseguinte, ao bem estar da população. Motores a diesel têm ajudado a movimentar a economia mundial por mais de um século e, desde então, são lançados na atmosfera uma mistura de diferentes compostos. (Corrêa & Arbilla, 2006; Guarieiro et al., 2008).

As emissões de diesel são importantes fontes de poluição do ar ambiente, principalmente devido à elevada quantidade de material particulado formado (MP) e carbono elementar (EC). Vários estudos têm demonstrado a relação da exposição PM a mortes prematuras (Bernstein, et al., 2004; Torricelli et al., 2013). No entanto, as emissões de diesel são quimicamente complexas e bastante variáveis, apresentando diversos fatores, como a composição do combustível, tipo de motor e condições de funcionamento que devem ser considerados em seu estudo, o que pode dificultar ainda mais a compreensão dos riscos que os componentes presentes na exaustão podem causar (Guarieiro et al., 2014).

O Brasil, por ser um país em desenvolvimento, tem tido, recentemente considerável aumento na demanda por meios de transporte e, portanto, da taxa de uso de combustíveis fósseis. O estado de São Paulo, por exemplo, enfrenta uma situação particularmente preocupante por deter cerca de 40% da frota automotiva do país, conforme dados da (CETESB, 2012). Isso faz com que haja a emissão de algumas toneladas/ano de poluentes na atmosfera.

Existem ainda regiões no país que não contam com um monitoramento adequado dos poluentes emitidos na atmosfera, ou estão começando a realizar estudos nessa área. A Bahia teve seu primeiro inventário sobre emissão de gases do efeito estufa (GEE) publicado em 2010. Neste inventário as emissões de GEE do setor energético da Bahia em 2008 totalizaram 28.555 GgCO₂-eq. O segmento

energético é o maior responsável pelas emissões, com 32% de participação, seguido dos segmentos de transporte e indústria com 30% e 20%, respectivamente. Mesmo não sendo o segmento mais poluente na Bahia, as emissões do setor de transporte subiram 80% entre 1990 e 2008 em função do nodal rodoviário, com 97% de crescimento (CETESB, 2010a).

As emissões de um veículo automotor podem ocorrer pelo escapamento (emissões diretas) ou podem ser de natureza evaporativa do combustível, aparecendo durante o uso e/ou repouso do veículo. São influenciadas por vários fatores, dentre os quais podem ser destacados: tecnologia do motor, porte e tipo de uso do veículo e idade do veículo (Braun et al., 2003).

As emissões de escapamento decorrem da queima dos combustíveis pelo motor, compreendendo uma série de substâncias como monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrocarbonetos (HC), óxidos de nitrogênio (NO_x) e material particulado (MP). As emissões evaporativas são constituídas pelos hidrocarbonetos (HC) que evaporam do sistema de alimentação de combustível do veículo. Tais emissões ocorrem pelos processos de emissões diurnas, perdas em movimento e emissões evaporativas do veículo em repouso com o motor quente (Braun, et al., 2003).

Mesmo compondo apenas uma pequena porcentagem da frota brasileira (9,8%), os veículos pesados apresentam fatores de emissão mais elevados se comparados aos veículos leves. Além deste fator de emissão, os veículos pesados percorrem distâncias mais longas e são responsáveis por um consumo aproximado de 30,9 milhões de barris de diesel, o que significam 52% dos combustíveis consumidos no Brasil (DENATRAN, 2017; ANP, 2018).

2.1.1 A contribuição dos Veículos pesados

Os motores diesel são amplamente utilizados em sistemas de transporte on-road e off-road pelo mundo, graças a alta eficiência térmica e emissões reduzidas. Baixos teores de hidrocarbonetos (HC) e monóxido de carbono (CO) impulsionam um grande ressurgimento do interesse na tecnologia diesel para automóveis. Além dos benefícios atrelados ao desempenho de alto torque em baixas rotações que o motor movido a diesel proporciona (Maricq, 2007; Sarvi, et al., 2011; Zhour et al., 2014).

O diesel combustível derivado do petróleo é constituído principalmente por hidrocarbonetos alifáticos contendo de 9 a 28 átomos de carbono. Durante o processo de produção, o diesel é destilado em temperaturas na faixa de 433 a 683 K, enquanto que a gasolina destila na faixa de 353 a 393 K. O diesel contém ainda outros compostos que destilam na mesma faixa de temperatura, tais como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados alquílicos (Karavalakis et al., 2009).

Algumas características do óleo diesel são de suma importância na avaliação da emissão de poluentes: o número de octano, teor de enxofre, teor de aromáticos e a densidade. Dentre elas, o alto teor de enxofre encontrado em sua composição tem dificultado a evolução de motores no que diz respeito à redução nas emissões, principalmente por que este índice elevado pode provocar envenenamento de catalisadores, frequentemente utilizados para redução de emissão (Ferreira et al., 2008).

Comercialmente, a composição do diesel varia muito, devido a diferentes origens do petróleo utilizado como matéria-prima e diferentes processos de refino. Entretanto, os teores de cada componente presente são regulamentados e fiscalizados, sempre buscando a redução nas emissões. O teor de enxofre que já chegou a variar de 13% a 0,5%, (13.000 mg/kg a 500 mg/kg) no Brasil hoje é comercializado em regiões metropolitanas, regiões com as maiores frotas em circulação e condições climáticas adversas à dispersão dos gases resultantes da combustão do óleo diesel, com teor de 0,01% (10 mg/kg) (MMA, 2011).

A mistura da exaustão de motores à diesel é bastante complexa, sendo composta por três fases: sólidos, líquidos e gases. A operação em condições oxidantes das máquinas diesel, que contribui para uma boa economia de combustível, resulta em elevados níveis de emissão MP e de compostos responsáveis pelo odor característico da emissão diesel, sendo a emissão desses últimos altamente crítica durante condições de operação em baixo nível de temperatura (Maricq, 2007).

Quimicamente, o material emitido é composto de carbono orgânico (OC – *organic carbon*), carbono elementar (EC – *elementar carbon*), hidrocarbonetos (HC) em fase líquida e uma pequena porção de sulfatos adsorvidos. Os HC presentes no filme líquido no MP são uma combinação de gasóleo e óleo lubrificante evaporado que aparecem como fração orgânica solúvel (SOF – *soluble organic fraction*) ou

compostos orgânicos voláteis, (VOC's – volatile organic compounds) que tendem a adsorver-se sobre as partículas de carbono seco. Os principais constituintes na fase gasosa são os hidrocarbonetos (compostos mais leves), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO, NO₂, etc.) e dióxido de enxofre (SO₂) (Martins et al., 2012; Gill et al., 2012).

Atualmente, em virtude da fase do PROCONVE P7- Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores - instituído pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), equivalente ao Euro 5, já em vigor na Europa e em países de outros continentes, a comercialização do diesel S-50 foi ampliada em território nacional. O combustível está disponível em todos os estados brasileiros, sendo substituídos gradativamente pelo diesel S-10 que o tornará ainda mais limpo (CNT, 2012a).

A ampla utilização do diesel, tanto em sistemas móveis quanto estacionários, justificam a grande preocupação e investimentos para a melhoria de suas características e composição para a diminuição do grande número de poluentes emitidos a partir de sua queima.

2.1.2 Controle das emissões

As agências reguladoras do meio ambiente têm por objetivos principais a gestão ambiental para proteção da saúde e bem estar das populações e melhoria da qualidade de vida com o objetivo de permitir o desenvolvimento econômico e social do país de forma ambientalmente segura, pela limitação dos níveis de emissão de poluentes por fontes de poluição atmosférica com vistas a: uma melhoria na qualidade do ar, o atendimento aos padrões estabelecidos, o não comprometimento da qualidade do ar em áreas consideradas não degradadas (Resolução CONAMA, 1989).

As primeiras regulamentações dos níveis de emissão automotiva dos EUA, mais especificamente da Califórnia, datam de 1959 e, da Europa, de 1956, ambas com o intuito de regulamentar as emissões de CO e HC. Em 1966, foi criada a primeira legislação no Japão, a fim de regulamentar apenas a emissão de CO (Braun, et al., 2003). O Brasil foi o primeiro país da América do Sul a adotar uma legislação de redução de emissões veiculares, isso em 1976, com o Conselho

Nacional de Trânsito (CONTRAN), que estabeleceu por meio da Resolução nº 507 o controle da emissão de gases e vapores do cárter (DENATRAN, 2010).

Em 6 de maio de 1986, o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, no uso de suas atribuições legais e, considerando que os veículos automotores dos ciclos Otto e Diesel são fontes relevantes de emissão de monóxido de carbono, hidrocarbonetos, óxidos de nitrogênio, fuligem, aldeídos, emissão evaporativa de combustível e considerando que a emissão de poluentes por veículos automotores contribui para a contínua deterioração da qualidade do ar, especialmente nos centros urbanos, criou o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE).

Coordenado pelo IBAMA, o PROCONVE veio para definir os primeiros limites de emissão para veículos leves e contribuir para o atendimento aos padrões de qualidade do ar instituídos pelo Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar (PRONAR) (Resolução CONAMA nº18, 1986). O cumprimento de exigências passou a ser aferido por meio de ensaios padronizados em dinamômetro e com combustíveis de referência (próprios para os ensaios). Além disso, o PROCONVE também impôs a certificação de protótipos (homologação), o acompanhamento estatístico em novos veículos produzidos, a autorização do IBAMA para uso de combustíveis alternativos, o recolhimento ou reparo de veículos e motores encontrados em desconformidade com a produção ou projeto e a proibição da comercialização de modelos de veículos não homologados (CETESB, 2010b).

A homologação de protótipos é, de fato, o maior sustentáculo do PROCONVE, e faz com que as montadoras apliquem conceitos de projetos que assegurem um baixo potencial poluidor aos veículos novos, além de uma taxa de deterioração das emissões ao longo de sua vida útil que garanta o atendimento aos limites estabelecidos.

Outro ponto importante a ressaltar é que o controle pelo programa se dá a partir da classificação dos veículos em razão de seu peso bruto total (PBT), sendo que as fases caracterizadas por “L” para veículos leves e “P” para veículos pesados, vêm sendo implantadas segundo estratégias diferenciadas (IBAMA, 2010). Apesar dos primeiros encaminhamentos para o controle da emissão de veículos a diesel terem acontecido somente a partir de 1993, por meio da Resolução CONAMA nº 8, de 31 de agosto, as inovações foram mais visíveis no segmento de veículos pesados.

O PROCONVE foi estabelecido com base em alguns procedimentos que norteiam sua evolução até hoje. Procedimentos avançados e utilizados internacionalmente para ensaio de veículos, motores e poluentes foram adotados, visando promover a harmonização normativa e estabelecer no país um referencial tecnológico atualizado (La Rovere et al., 2002).

Para veículos leves (aqueles com massa de até 3856 kg) foram adotados os procedimentos norte americanos de ensaio do veículo para medição dos gases de escapamento (FTP-75) e evaporação de combustível. Para veículos pesados optou-se pelo procedimento europeu para ensaio do motor e medição da emissão dos gases de escapamento. Além da tradição europeia no desenvolvimento de motores a diesel que praticamente dominam esse segmento no Brasil, o procedimento europeu requer o uso de bancadas dinamométricas mais simples e já existentes na maioria dos fabricantes instalados no país (Guarieiro, 2009).

A evolução tecnológica dos veículos proporcionou o atendimento dos limites de emissão cada vez mais restritos. O PROCONVE foi responsável pelo controle das emissões veiculares até o momento e pode-se afirmar que uma parcela importante dos ganhos esperados pelo programa ainda está por vir, com o sucateamento dos veículos antigos. Dessa forma, a tabela 1 apresenta os limites máximos estabelecidos pelo PROCONVE para emissão de veículos leves e pesados, fases L6 e P7 respectivamente, baseados na resolução CONAMA 403/08 que entrou em vigor em janeiro de 2012 (CETESB, 2012).

Tabela 1- Limites máximos de emissão para veículos novos, leves e pesados.

PROCONVE	EURO	CO (g/Kw.h)	HC ¹ (g/Kw.h)	NMHC (g/Kw.h)	NOx (g/Kw.h)	MP (g/Kw.h)	aldeídos ²	Emissão evaporativa (g/ensaio)	Emissão de gás no cárter	Teor de enxofre (S)
Fase L6	—	1,3	0,3	0,05	0,08	0,025	0,02	2,00	nula	—
Fase P7	Euro 5	1,50	0,46	—	2,00	0,02	—	—	—	10ppm

Adaptado de CETESB, 2012.

1- apenas para motores movidos a gás natural.

2- aplicável somente a veículos movidos a gasolina e etanol.

2.2 MATERIAL PARTICULADO

O material particulado (MP) engloba características físicas e componentes químicos diferentes, muitos dos quais foram citados como potenciais contribuintes para sua toxicidade (Jin et al., 2014).

O risco causado pelo MP pode estar associado ao seu pequeno tamanho, grande área superficial e compostos orgânicos adsorvidos (De Menezes, & Catalunã, 2008; De Souza & De Melo, 2010; EPA, 2016). No que diz respeito à poluição global, o MP afeta diretamente o clima do planeta através da dispersão e absorção da radiação solar e, indiretamente, atuando como núcleo de condensação nos processos de formação de nuvens (Ramanathan et al., 2007; Kumar et al., 2010; Guarieiro et al., 2014).

2.2.1 Formação

A distribuição por tamanho de partículas na atmosfera tem relação direta com seus processos de formação destacando o grande intervalo de tamanho envolvido na formação e evolução do tamanho das partículas. Normalmente, existem três principais formas de partículas. O aglomerado de partículas primárias, carbono elementar e orgânico (fuligem, ou centro sólido), as gotículas semi-voláteis que compoem normalmente a moda de nucleação e as partículas finas que irão se adsorver em partículas pré existentes ou formar partículas sólidas separadas a partir do modo de nucleação (Kelly & Fussell, 2012).

A moda de nucleação (fração ultra-fina, núcleos de Aitken), devido ao pequeno tamanho de suas partículas, pouco contribui para a massa total do material particulado, mas responde pela maior parte do número de partículas. Nesta moda ocorre a nucleação homogênea e conversão química de vapores pouco voláteis, sendo as partículas formadas através da condensação de espécies gasosas de baixa pressão de vapor (Nøjgaard et al., 2012; Hussein et al., 2004).

As partículas pertencentes à essa moda têm como principal fonte os processos de combustão e apresentam curto tempo de vida no ambiente devido à sua alta reatividade (Hussein et al., 2004). O processo de crescimento da partícula segue basicamente a seguinte ordem: condensação de vapores de nucleação; ativação de vapores solúveis; nucleação heterogênea; condensação com aumento

de carga; auto-coagulação e reações químicas multi-fásicas (Nøjgaard et al., 2012; Kulmala et al., 2004a; Kulmala et al., 2004b).

A moda de acumulação representa caracteristicamente partículas criadas por acumulação de material condensado, proveniente de processos de combustão primários, e são características de emissões relativamente recentes como as que dominam uma área tipicamente urbana (De Souza & De Melo, 2010). A sua formação se dá pelo crescimento dos núcleos de condensação e pela coagulação das partículas menores na faixa de nucleação. Dois picos no modo de acumulação são resultado de diferentes processos atmosféricos agindo sobre as partículas menores: modo de condensação e modo de gotículas (Nøjgaard et al., 2012; Kulmala et al., 2004a).

A moda de partículas grossas é produzida, em geral, por processos mecânicos, como a fragmentação de partículas maiores, ventos com poeira, emissões, aerossóis marinhos, vulcões, poluição industrial, os grãos de pólen e os borrifos de água do mar (seasalt spray) (De Souza & De Melo, 2010).

Estas partículas de tamanhos maiores possuem baixas concentrações. Nessas condições normalmente não coagulam entre si, mas outras espécies podem se misturar a elas por meio de troca de massa com a fase gasosa (Braun et al., 2003). Em função de seu tamanho, estas partículas grossas são rapidamente retiradas da atmosfera por processos de remoção, tais como deposição seca e úmida.

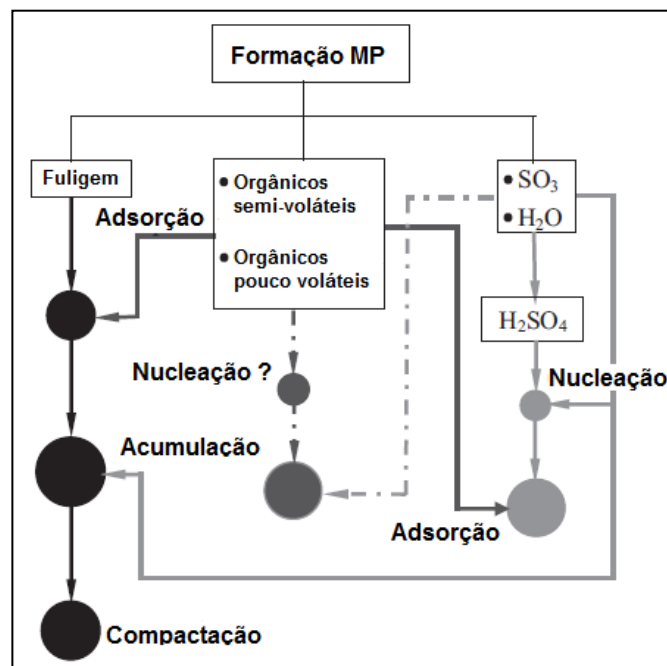
Em um motor diesel a formação das partículas é, muitas vezes, como mostrado na figura 1. Durante uma fase inicial, as partículas primárias são geradas pelo processo de combustão, do combustível e resquícios de óleo lubrificante. Além disso, os aditivos metálicos no óleo lubrificante podem ser transformados em fase gasosa e, em seguida, experimentarem uma reação gás-partícula (Wang et al., 2016).

A maioria das partículas apresenta o maior crescimento na faixa de acumulação com adsorção de alguns compostos. Ao sair do escapamento, a diluição e o resfriamento contribuem para a conversão de gás em partículas dos semi-voláteis, hidrocarbonetos voláteis provenientes de óleos lubrificantes e dos compostos de enxofre para ácido sulfúrico. Isso leva à nucleação e adsorção/condensação sobre partículas existentes. No processo de resfriamento, existe uma competição entre nucleação e adsorção, e quase não há acumulação. A

rápida diluição favorece a nucleação sobre a adsorção (Wang et al., 2016; Guarieiro et al., 2014).

As partículas finas e, principalmente, as ultrafinas, uma vez liberadas na atmosfera, sofrem processos físicos e químicos, mudando continuamente a distribuição por tamanho. Dessa forma, conjuntos de partículas de diferentes fontes misturam-se em pequena escala, por difusão e coagulação, e em grande escala por processos de reações atmosféricas.

Figura 1- Esquema do mecanismo simplificado do processo de condensação e nucleação durante a diluição e refrigeração da exaustão distribuição de tamanho de aerossol.



Adaptado de Wang, et al., 2016.

2.2.2 Classificação por tamanho

O material particulado pode ser classificado segundo o tamanho das partículas. Isso pode diferir, segundo sua origem, composição química e características físicas.

Para o entendimento da divisão das partículas por tamanho é fundamental que se defina o Diâmetro aerodinâmico (D_a), como sendo, o diâmetro de uma esfera com unidade de densidade igual a 1 g.cm^{-3} , de modo que tenha a velocidade de deposição final considerada. Este diâmetro efetivo é particularmente importante, pois

ele determina o tempo de residência no ar e também reflete a sessão do sistema respiratório no qual a partícula será depositada (Fynlanson-Pitts e Pitts, 2000).

O material particulado pode ser dividido em grosso, fino e ultrafino ou nanométrico. Partículas com diâmetro aerodinâmico (D_a) maior que 2,5 μm , denominadas de partículas grossas e aquelas com o (D_a) menor que 2,5 μm , denominadas de partículas finas, partículas com o (D_a) $> 0,3$ e $< 0,1$ μm denominadas ultrafinas e partículas com o (D_a) menor que 0,1 μm , denominadas nanopartículas (Fynlanson-Pitts e Pitts, 2000; Guarieiro et al., 2014).

A fração grossa é formada mecanicamente por dispersão do solo ou outros materiais da crosta terrestre, escombros de construção, pólenes, materiais biológicos e processos agrícolas (Colombini, 2008).

A fração fina que é composta por partículas derivadas da combustão incompleta em fontes móveis e estacionárias, como automóveis, incineradores e termoelétricas, pode atingir as porções mais inferiores do trato respiratório, prejudicando as trocas gasosas. Entre seus principais componentes estão o carbono, chumbo, vanádio, bromo e os óxidos de enxofre e nitrogênio, que na forma de aerossóis (uma estável mistura de partículas suspensas em um gás), são a maior fração das partículas finas (Colombini, 2008).

A fração ultrafina pode ser produzida pela condensação de metais ou compostos orgânicos vaporizados a altas temperaturas (combustão de produtos fósseis). Geralmente, são constituídas por nitrato, sulfato, carbono, amônia e traços de metais (Wang et al., 2016).

A classificação é fundamental para se entender a dinâmica das partículas na atmosfera. Tendo em vista que as frações de diâmetros aerodinâmicos diferentes possuem propriedades físicas e químicas distintas.

2.2.3 Efeitos à saúde

O comportamento das partículas na atmosfera e no Sistema respiratório humano é determinado em grande parte por suas propriedades físicas que dependem fortemente do tamanho, variável de alguns nanômetros à dezenas de micrômetros. As partículas inaláveis (PI) são aquelas que vão desde o diâmetro ligeiramente inferior a 10 μm até valores da ordem de 1 nm. Dentro desse grupo

temos as partículas respiráveis que têm diâmetro igual ou inferior a 2,5 μm (Colombini, 2008; Nøjgaard et al., 2012).

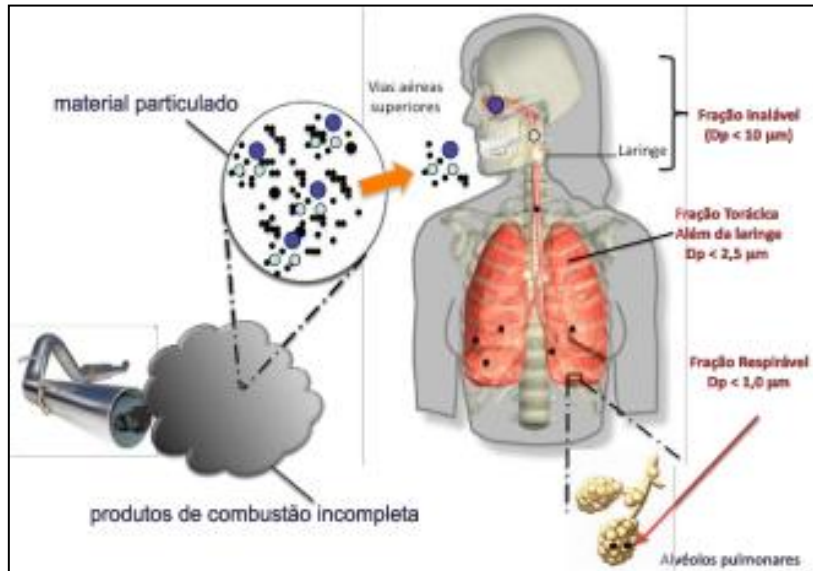
Todas estas partículas são capazes de penetrar no sistema respiratório humano e se depositarem desde as vias nasais até os alvéolos pulmonares e, portanto, representam um risco para o desenvolvimento e o agravamento de doenças respiratórias e cardiovasculares. O maior número de partículas está na faixa de tamanho ultrafino, constituído de MP com um diâmetro igual ou inferior à 0,1 μm . Estas partículas dominam áreas poluídas e decorrem em grande parte da combustão primária. Penetram nos alvéolos e nos bronquíolos terminais, podendo participar de trocas gasosas (Nøjgaard et al., 2012).

O MP fino consiste em partículas com um diâmetro entre 0,1 e 2,5 μm . Essa faixa, juntamente com o modo ultrafino, é designada $\text{MP}_{2,5}$. O modo fino contém partículas primárias de combustão e partículas secundárias, que cresceram por coagulação e condensação. Devido sua capacidade de penetrar na região alveolar, $\text{MP}_{2,5}$ é também referido como Partículas respiráveis (Nøjgaard et al., 2012; Guarieiro et al., 2014).

O modo de partícula grossa consiste em partículas com diâmetros superiores a 2,5 μm . Além das partículas secundárias, as partículas grossas incluem pólen, mofo, poeira e demais partículas ambientais, que se depositarão na nasofaringe (Nøjgaard et al., 2012).

Quanto menor o tamanho da partícula, maior será o efeito danoso sobre a saúde, pois estas podem alcançar as partes mais profundas dos pulmões e se depositar nos alvéolos pulmonares onde ocorrem as trocas gasosas. (Oberdörster, 2001; Freitas & Solci, 2009; Guarieiro et al., 2011). Dessa forma, as partículas podem ser classificadas de acordo com o seu tamanho em inaláveis (2,5 – 10 μm), torácicas (1,0 - 2,5 μm) e respiráveis (0 – 1,0 μm) (Figura 2).

Figura 2- Representação das áreas de deposição das partículas no sistema respiratório.



Fonte Guarierio et al., 2011.

O estudo do material particulado e seu efeito à saúde humana é um ponto que merece especial atenção, visto que a legislação ambiental estabelece padrões de qualidade do ar somente em termos de sua concentração em massa, não levando em consideração a toxicidade. No entanto, há de se considerar que partículas de emissão diesel apresentam potencial tóxico significativamente maior do que a de aerossol marinho, por exemplo (Shiraiwa et al., 2017).

Os componentes do MP são alvo de estudo para avaliação do potencial nocivo à saúde e a contribuição de cada um deles para a toxicidade do material. Sulfatos e nitratos são componentes comuns nos sistemas biológicos e, mesmo sendo todas as suas espécies ácidas, elas apresentam forças diferentes. Os efeitos adversos provocados por aerossóis ácidos inalados, provavelmente resultam da deposição de íons de hidrogênio dentro das vias aéreas, o que pode diminuir o pH nos locais onde as partículas se depositam (Nøjgaard et al., 2012).

Estudos epidemiológicos em todo o mundo têm associado efeitos adversos à saúde ao material particulado atmosférico. No entanto, entendimento das causas e os mecanismos destes efeitos ainda são limitados (Birmili et al., 2006). Alguns estudos epidemiológicos realizados na América do norte e Inglaterra fazem associações entre sulfatos, aerossóis ácidos e regiões com alta concentração de partículas primárias (combustão), com mortalidade e morbidade (Maynard et al., 2007; Pope III et al., 2002).

Recentemente, um estudo examinou a relação do tamanho das partículas e composição, com uma gama de efeitos à saúde, Atkinson e colaboradores (2010) relataram uma associação significativa entre as concentrações de poluentes secundários e aumento no número de doenças respiratórias em Londres.

Estudos relacionados aos efeitos da poluição na saúde mostraram a associação entre a exposição ao material particulado fino com mortes prematuras, doenças mutagênicas e problemas respiratórios, pois é esta a fração que penetra no trato respiratório humano (nível alveolar), onde os mecanismos de expulsão destes poluentes não são eficientes (Oberdörster, 2001; Ju Suh et al., 2009).

O material particulado grosso pode acumular-se nas vias respiratórias superiores, agravando problemas pré-existentes, como asma. O perigo causado pela inalação de partículas depende não só da forma e tamanho das mesmas, como também da composição química e do local em que elas foram depositadas no sistema respiratório (Freitas & Solci, 2009).

2.2.4 A Composição Química

A composição química dos aerossóis atmosféricos depende de diversos fatores. A contribuição de fontes específicas (naturais e antrópicas, gases e partículas) pode ter um impacto direto sobre os diferentes componentes. As variáveis meteorológicas, tais como insolação, temperatura, velocidade do vento e umidade, entre outras, são um segundo fator a se levar em conta, pois podem afetar significativamente os níveis de MP (Pey et al., 2010).

As características químicas mais importantes das partículas incluem: composição elementar, íons inorgânicos e carbono orgânico e elementar. Os aerossóis atmosféricos são basicamente constituídos por sulfatos, nitratos, amônio, água, compostos orgânicos, sais marinhos (NaCl) (Maricq, 2007).

O particulado inalável (conjunto que engloba as partículas das modas fina e grossa menores que 10 μm) é constituído por sulfatos, nitratos, amônia, aerossol carbonáceo, sais marinhos (NaCl), elementos de solo (Al, Ca, Fe, Si, Ti), metais (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, Zn e outros) e água (Queiroz et al., 2007).

Essa fração particular do MP é conhecida por exercer efeitos tóxicos, devido ao fato de que esses metais podem promover a liberação de radicais livres no

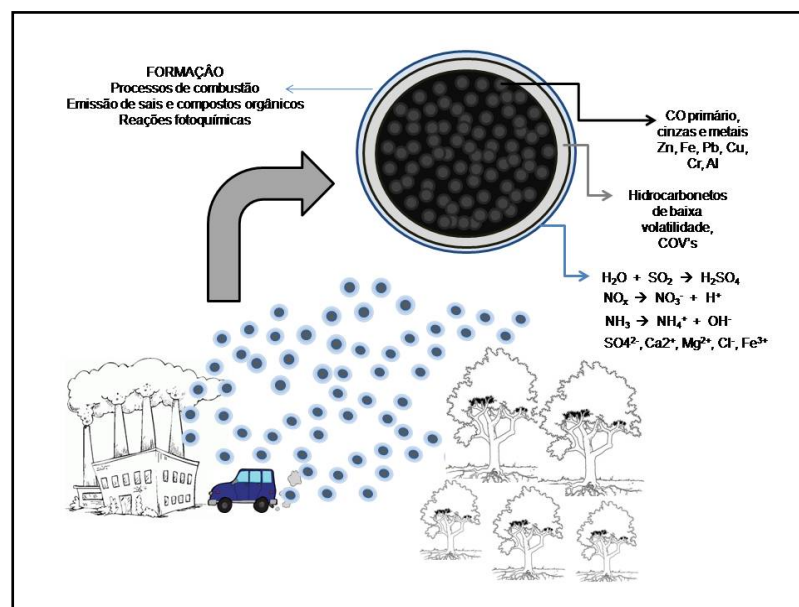
líquido do pulmão através da reação de fenton, havendo com isso a hipótese de causar inflamação celular (Birmili et al., 2006).

Os metais estão presentes na atmosfera em níveis cada vez mais altos como resultado de emissões antrópicas e naturais. Frequentemente, as emissões antrópicas causam níveis mais elevados de metal em partículas em suspensão que os naturais (Pereira et al., 2007). Esses metais são oriundos dos lubrificantes utilizados, combustíveis e do desgaste de peças metálicas (Nøjgaard et al., 2012).

As partículas primárias, geradas através de processos de combustão, consistem principalmente de fuligem formada pela queima de combustíveis, tais como gasolina, diesel, carvão, etc. Os constituintes químicos majoritários das partículas secundárias presentes em centros urbanos são: ácido sulfúrico, sulfato de amônio, outros compostos de amônio, nitratos e compostos orgânicos (Gill et al., 2012) (Figura 3).

Os hidrocarbonetos pouco voláteis, os sulfatos, o ácido sulfúrico e a água, bem como o combustível, o óleo lubrificante não queimado, os compostos de nitrogênio (em menor quantidade), começam a adsorver-se sobre o material particulado enquanto ainda estão dentro da câmara de combustão, e continuam a adsorver-se conforme os componentes da exaustão são resfriados e diluídos, na descarga. Eventualmente, um grau de dessorção pode ocorrer à medida que o fluxo de exaustão vai se diluindo em direção à atmosfera (Braun et al., 2003; Nøjgaard et al., 2012).

Figura 3- Constituintes químicos de uma partícula.



2.3 UTILIZAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

A combustão do óleo diesel emite centenas de compostos em fase gasosa e particulada. Nessa combustão são lançadas na atmosfera grandes quantidades de materiais particulados, metais, frações orgânicas solúveis e compostos de enxofre (Braun et al., 2003). Entre esses compostos orgânicos muitos são nocivos ou são suspeitos de serem nocivos (formaldeído, acroleína, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, benzeno, compostos sulfurados, etc) (Alves, 2005).

Sendo os motores diesel parte do eixo da indústria mundial, fornecendo alto torque, durabilidade e consumo de combustível econômico sob uma variedade de condições, conseguem dominar setores como estradas e comboios de transporte, agrícola, militar, de construção, de mineração, marítimo, entre outros. Acontece que, a demanda de combustível ainda tem que ser atendida por produtos petrolíferos primitivos, e, por isso, os estudos de combustíveis alternativos são movidos pela necessidade de novas fontes de energia e a necessidade de proteger o meio ambiente (Kumar et al., 2013)

A utilização de compostos oxigenados, como aditivos de combustível para facilitar a queima mais limpa do diesel, já é estudada há muito tempo. Desde sua introdução, pesquisadores têm avaliado o impacto da mistura de vários compostos oxigenados com o combustível diesel. Os aditivos oxigenados mais comumente investigados são os álcoois (Xing-cai et al., 2004) e ésteres metílicos ou etílicos (biodiesel) (Knothe et al., 2003). A mistura de aditivos oxigenados com óleo diesel fornece o oxigênio necessário para formar CO_2 , em vez de partículas ricas em carbono. Isto, por sua vez, pode ocasionar uma redução das emissões de partículas (Di et al., 2010).

2.3.1 Biodiesel

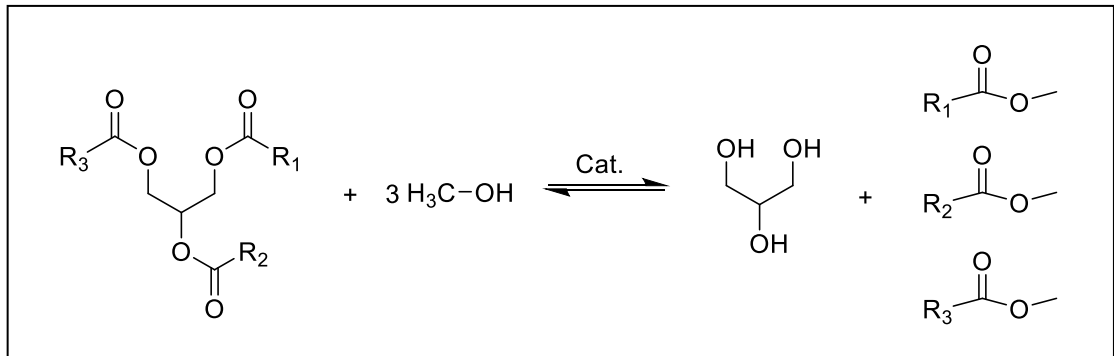
Óleos vegetais e gorduras animais podem causar dano aos motores do ciclo diesel se usados in natura (Osaki & Batalha, 2008) devido à elevada viscosidade. No entanto, estes problemas podem ser superados por meio de uma reação de transesterificação, por exemplo, onde se obtêm o biodiesel, que pode ser de origem vegetal ou animal, constituído de uma mistura de monoalquil-ésteres derivados de ácidos graxos, cujas estruturas moleculares apresentam alguma semelhança físico-

química com as estruturas dos constituintes do óleo diesel mineral (Souza et al, 2007).

Como matérias-primas, para obtenção do biodiesel, podem ser utilizados diferentes óleos vegetais (dendê, soja, girassol, amendoim, algodão, etc.), gorduras animais, além de óleos e gorduras residuais (Mothé et al, 2005). Entretanto, o óleo vegetal in natura é bem diferente do biodiesel, que deve atender à especificação estabelecida pela Resolução ANP n°46/2011 (ANP, 2013).

A transesterificação (Figura 4) é o processo mais utilizado para a obtenção de biodiesel e possui basicamente as seguintes etapas: reação; decantação; lavagem e secagem. Na reação, os triacilgliceróis, presentes no óleo, reagem com um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol, sendo o primeiro o mais utilizado), em presença de um catalisador (geralmente KOH), tendo como produto o biodiesel (mistura de ésteres) e como co-produto o glicerol (Pinto et al., 2005).

Figura 4- Reação de transesterificação.



O biodiesel pode ser considerado 95% renovável se o álcool utilizado em sua produção também for de fonte renovável e se o equilíbrio for feito em massa de carbono. A elevada percentagem renovável justifica a consideração zero de emissões de CO₂ provenientes da queima de biodiesel em diretivas europeias. No entanto, a avaliação das emissões de CO₂ deve ser contabilizada, a fim de avaliar o impacto do biodiesel sobre o efeito estufa global, por exemplo. Os resultados de emissões de CO₂ podem não ser muito confiáveis, graças ao grande número de variáveis, mas uma economia entre 50% e 80% (e ainda mais no caso do biodiesel de óleos residuais) em relação às emissões de diesel de petróleo poderia ser aceita com bastante confiabilidade (Lapuerta et al., 2008).

O biodiesel de origem vegetal apresenta uma vantagem significativa do ponto

de vista ambiental. Por não conter enxofre em sua composição, não contribui para geração de compostos de enxofre, precursores do ácido sulfúrico na atmosfera. Dessa forma, vários estudos são realizados para avaliar a eficiência de motores a diesel quando utilizadas misturas de óleo diesel e biodiesel, além dos poluentes emitidos de sua exaustão (Tiyapongpattana et al., 2008).

A mistura de biodiesel no diesel mineral já é uma realidade na Europa, nos Estados Unidos e no Brasil. No final de 2010, o Brasil contava com 64 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) para operação, correspondendo a uma capacidade total autorizada de $13.155,33 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$. Destas 64 plantas, 47 possuíam autorização para comercialização do biodiesel produzido, correspondendo a $11.542,80 \text{ m}^3 \text{ dia}^{-1}$ de capacidade (ANP, 2010). Atualmente existem 68 plantas produtoras de biodiesel autorizadas pela ANP para operação no País, correspondendo a uma capacidade total autorizada de $21.491,76 \text{ m}^3/\text{dia}$. Destas, 61 possuem autorização para comercialização do biodiesel produzido, correspondendo a $19.316,04 \text{ m}^3/\text{dia}$ de capacidade autorizada para comercialização (ANP, 2013).

No mundo, o uso de diesel de petróleo está principalmente ligado ao setor de transporte. Este combustível, utilizado especialmente no transporte de passageiros e de cargas, é o mais utilizado no Brasil atualmente. A adição do biodiesel ao diesel se tornou realidade efetiva no Brasil no ano de 2006 com o teor de 2% biodiesel adicionado ao diesel (mistura B2) desde então essa porcentagem vem aumentando e o uso comercial passou pelo B5 (mistura de 5% do biodiesel ao diesel) entre 2009 e 2014 e atualmente é de uso obrigatório no Brasil em um teor de 8% (mistura B8) (ANP, 2018). Testes coordenados pelo Ministério de Ciência e Tecnologia, que contaram com a participação da Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores (Anfavea), demonstraram, até o momento, não haver a necessidade de qualquer ajuste ou alteração nos motores e veículos que utilizem essa mistura (ANP, 2018).

2.3.2 Etanol

O etanol começou a ser produzido no Brasil em 1920 com a criação da Estação Experimental de Combustíveis e Minérios (futuro Instituto Nacional de Tecnologia – INT), testes em veículos movidos a bioetanol foram realizados

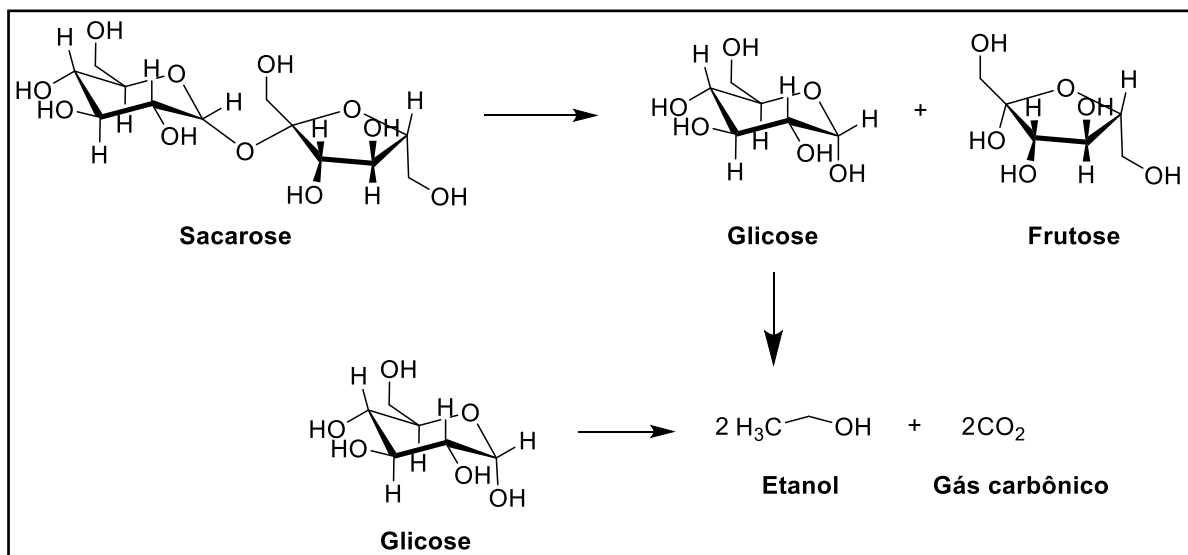
(denominado na época álcool-motor), com o objetivo de substituir a gasolina derivada de petróleo, produto que se revelava mais caro. Em princípio, a ênfase foi a produção de etanol anidro para ser misturado à gasolina. Depois passou a ser o etanol hidratado, usado puro em motores adaptados para o combustível. (ANP, 2011). Desde 1992 a gasolina brasileira é livre de chumbo, graças ao uso do etanol como melhorador antidetonante (Guarierio et al., 2011).

Entre 1983 e 1988, mais de 90% dos automóveis vendidos no país eram movidos a etanol e, apesar das flutuações conjunturais, o etanol manteve-se como importante componente na matriz energética brasileira, já que passou a ser misturado à gasolina em percentuais de até 25% (ANP, 2011; Streva et al., 2011).

O etanol pode ser produzido a partir de diversas fontes vegetais, em sua maioria pela fermentação de açúcares desses vegetais (cereais, beterraba, milho, cana-de-açúcar e outros), que corresponde à produção de etanol de primeira geração. Mas a cana-de-açúcar é a que oferece mais vantagens energéticas e econômicas. Cerca de 90% da produção mundial de etanol é realizada através da fermentação de açúcares e no Brasil o etanol é produzido a partir da cana (ANP, 2011).

No processo de produção do etanol a sacarose é transformada em glicose e frutose que são convertidos em etanol (Figura 5). O Brasil apresenta as maiores vantagens comparativas na produção de etanol de primeira geração que é produzida a partir da cana-de-açúcar.

Figura 5- Fermentação alcoólica.



Atualmente, o etanol, também tem se mostrado um combustível promissor para ser misturado ao óleo diesel. Estudos mostram que a utilização de etanol puro, como aditivo melhorador do número de octano, pode reduzir, entre outras coisas, a emissão de MP (Ribeiro et al., 2007; Song, et al., 2007; Kumar et al., 2013).

Estudos pioneiros sobre o uso do etanol em motores diesel foram realizados na África do Sul em 1970 e, posteriormente, na Alemanha e Estados Unidos (De Caro et al., 2001). Desde o começo, resultados experimentais indicam que misturas de etanol-diesel poderiam reduzir significativamente o material particulado (MP) e emissões de fumaça. As misturas contendo 83-94% de óleo diesel, etanol 5-15% e 1-3% de aditivo melhorador de cetano poderiam diminuir algo em torno de 41% do MP (Ahmed, 2001). Misturas de 15% etanol-diesel poderiam gerar uma queda de 32% na concentração de massa de fuligem (Abu-Qudais, 2000).

O uso de etanol misturado ao óleo diesel pode contribuir para uma redução de MP (Ahmed, 2001; Xing-cai et al., 2004; Song et al., 2007; Song et al., 2010). Este fator e outros tantos colocam o etanol como boa escolha para utilização em motores diesel. Entretanto, esta estratégia é bastante complexa e exige decisões importantes por exemplo, como lidar com a baixa miscibilidade entre os dois combustíveis Etanol-Diesel, que depende das taxas de etanol na mistura, da temperatura de utilização e da composição química do combustível diesel.

Se o álcool for usado como o componente principal do combustível (cerca de 95% em massa), haverá a necessidade de modificações no sistema do motor a fim de superar a fraca propriedade de auto-ignição do etanol. Dessa forma, o motor diesel não pode operar normalmente com misturas etanol-diesel sem a utilização de aditivos (Pidol et al., 2012; Kumar et al., 2013).

2.4 ESTUDOS EM MATERIAL PARTICULADO

Na literatura aberta existem muitos estudos sobre a emissão de compostos regulamentados, gerada por motores diesel, mas não é tão simples comparar esses resultados, uma vez que são utilizados diferentes tipos de motores, combustíveis, misturas combustíveis, condições de trabalho. E esses fatores têm influencia significativa na emissão dos compostos. Em se tratando dos poluentes regulamentados por lei, emitidos por motores do ciclo diesel, temos os NO_x, MP, CO, CO₂ e SO_x. Toneladas de diesel queimadas diariamente levam a um aumento nas

emissões desses compostos e muitos outros gases tóxicos (Shahid & Jamal, 2008; MMA, 2012).

Alguns estudos já relataram que ocorre um aumento das emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) quando adicionado biodiesel ao diesel (Nabi et al., 2006; McCormick et al., 2001). De forma contrária, alguns estudos apresentam resultados com a diminuição de NO_x nas emissões de motores diesel contendo misturas do combustível fóssil com biocombustíveis (Guariero et al., 2009). De forma que, o efeito das misturas de combustíveis oxigenadas sobre as emissões de NO_x ainda não é conclusivo. O número de variáveis que a queima dos combustíveis nos motores a diesel envolve é considerada por muitos para justificar tamanha variedade de resultados nas emissões de NO_x (Lapuerta et al., 2008).

Bakeas e colaboradores (2011), em estudo, apresentaram o perfil de emissão de compostos regulamentados de um Euro 4, motor compatível a automóveis comuns de transporte de passageiros. Foram utilizados quatro biodieseis diferentes, misturados em proporções de 10%, 20%, e 30% v/v. Emissões de MP, HC e CO diminuíram com a adição de biodiesel. As emissões de NO_x foram aumentadas com o uso de misturas de biodiesel e positivamente correlacionada com os níveis de insaturação de combustível.

A utilização de óleos vegetais sem transesterificação ou esterificação (Straight vegetable oil - SVO) tem sido considerada como uma possível alternativa ao combustível de motores diesel fóssil. Fontoras e colaboradores (2011), em estudo, tentaram identificar o impacto da aplicação SVO no consumo de combustível e emissões de compostos regulamentados e não-regulamentados, em um motor Euro 3 compatível a um carro de passageiro movido a diesel. Foram observadas elevações estatisticamente significativas sobre o CO_2 , CO e HC, além de reduções em emissões de MP, especialmente para as misturas de óleo de girassol, enquanto NO_x permaneceu praticamente inalterado.

Estudos de emissões de partículas e gases foram realizados por Shi, et al. (2005). Misturas combustíveis contendo 15% e 20% de etanol foram utilizadas e as emissões foram investigadas em comparação com o combustível diesel base. Observações mostraram que houve uma redução das emissões de partículas (MP) com o aumento do teor de oxigênio nos combustíveis, mas as emissões de óxidos de nitrogênio (NO_x) aumentaram.

Pang et al. (2006), dentre outros compostos, estudaram a emissão de MP e

NO_x de emissões de misturas combustíveis biodiesel-etanol-diesel (BE-diesel). Em comparação com diesel fóssil, o BE-diesel apresentou uma redução expressiva na emissão de MP e um ligeiro aumento na emissão de NO_x.

Nas avaliações de impacto das emissões veiculares, tradicionalmente, as medições são limitadas aos compostos regulamentados: MP em suspensão, HC, CO, NO_x, SO_x e ozônio. As emissões destes poluentes estão melhor documentadas. Já as emissões de compostos não regulamentados, tais como compostos carbonílicos (CC), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA's) e alguns compostos de enxofre, em veículos movidos a diesel, ainda precisam de maior atenção. Alguns desses compostos têm um potencial tóxico significativo (Karavalakis et al., 2011).

Assim, podem-se destacar os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) e os nitro HPA's, por suas comprovadas propriedades mutagênicas, compostos carbonílicos, compostos de grande toxicidade e geralmente presentes nas emissões veiculares (De Andrade et al., 1998), e também compostos de enxofre (CREs, mercaptanas, sulfetos orgânicos) que causam grande incômodo, mesmo em baixas concentrações (Moliner-Martínez et al., 2013). Partindo desse pressuposto, se tornam necessários estudos que busquem avaliar não somente os impactos das emissões de compostos regulamentados, mas também a influencia de compostos não regulamentados por lei.

Alguns estudos para determinação de substâncias não regulamentadas, tais como: HPAs, nitro-HPAs, CC e hidrocarbonetos aromáticos leves em fase vapor e particulada, concluem que uma menor quantidade de compostos mutagênicos podem ser emitidos quando se utiliza misturas biodiesel/diesel como combustível em motores diesel (Bünger et al., 1998; Chien et al., 2009; Karavalakis, et al., 2009). Porém, existem alguns resultados contraditórios, os quais apontam para a necessidade de estudos mais aprofundados de tais substâncias.

Correa & Arbila, em 2006, obtiveram resultados, por GC/MS, que levaram a conclusão de que a utilização de biodiesel adicionado ao diesel pode trazer reduções na emissão de HPA's de 2,7% (B2), 6,3% (B5), e 17,2% (B20). Entretanto, observaram um aumento nas emissões de alguns HPA's e Hidrocarbonetos aromáticos (fenantreno, etil benzeno e trimetil benzeno) para as misturas de biodiesel.

Karavalakis et al., (2011) em um estudo, observou os efeitos de diferentes

misturas de biodiesel nas emissões não regulamentadas de motores Euro 4, compatível com automóveis de passageiros. Dois combustíveis de biodiesel de diferentes matérias-primas foram misturados com diesel contendo baixo teor de enxofre em proporções de 10%, 20%, e 30% v/v. Os resultados obtidos por GC/MS revelaram que a adição de biodiesel gerou aumentos na maioria dos HAP's. Da mesma forma, houve aumento na emissão de compostos carbonílicos.

Corrêa & Arbilla (2008) estudaram a emissão de quatro mercaptanas (metil, etil, n-propilen-butilmercaptana) em um motor diesel, alimentado com diesel puro(D) e misturas de biodiesel (v/v) a 2%(B2), 5% (B5), 10% (B10), e 20% (B20). As mercaptanas foram amostradas com filtros de fibra de vidro impregnados com acetato de mercúrio e analisadas em GC/MS. Os resultados indicaram que as emissões de mercaptanas exibem uma redução com o aumento do teor de biodiesel, mas esta redução é inferior quando a massa molar da mercaptana aumenta.

A importância do acompanhamento das emissões de Compostos de enxofre na queima de combustíveis e em misturas entre combustíveis oxigenados (etanol, biodiesel) e o diesel, reside justamente no teor de enxofre nesses combustíveis que pode levar a formação de diversos compostos sulfurados. Entretanto, mesmo com estudos mostrando que até 90% da contribuição antrópica para estes poluentes se encontra na queima de combustíveis fósseis, pouco existe na literatura sobre o assunto.

Em estudo realizado na cidade de Salvador-BA, Brasil foram analisados formaldeído e acetaldeído presentes na fase gasosa e os níveis detectados foram correlacionados com a frota veicular. Uma estação de ônibus (LAPA) foi utilizada como região de assinatura das emissões diesel, uma vez que é fortemente impactada por esta emissão. Enquanto que os estacionamentos fechados de shoppings, foram utilizados como assinatura de veículos leves. Um cálculo simples utilizando a composição da frota em locais de circulação e a relação formaldeído/acetaldeído permitiu concluir que os níveis atmosféricos de formaldeído e acetaldeído em Salvador apresentam uma correlação com a composição da frota veicular (De Andrade et al., 1998).

Em um estudo realizado na cidade de Salvador-BA, Brasil em material particulado atmosférico, 16 HPA's prioritários foram analisados. As fontes de HPA's nos sítios estudados, foram determinadas através de razões diagnóstico e indicaram fontes predominantemente de origem antrópica, tais como veículos de pequeno e

grande portes, carregamentos do porto, ressuspensão de partículas do solo, queima de diesel das embarcações e a queima de carvão e madeira para produção de energia. Na estação de ônibus (LAPA) correlações moderadas à fortes entre fenantreno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-c,d]pireno, dibenz[a,h]anthracene e benzo[g,h,i]perileno ($0,51 < r < 0,99$, emissão diesel de veículos pesados) mostram a forte contribuição dessa fonte para o sito analisado (Da Rocha et al., 2009).

Recentemente, utilizando um método simultâneo para a análise de HPA's, nitro HPA's e quinonas, foram quantificados compostos como, como benzo [a] pireno, 1-nitropireno, 3-nitrofluoranteno e 9,10-antraquinona em amostras de material particulado coletadas em uma estação de ônibus em Salvador-BA, Brasil (LAPA). As concentrações estimadas indicam o impacto de fontes de emissão e processos de combustão incompletos, principalmente motores diesel e gases de escape diesel (Santos et al., 2016).

Conforme os autores citados, pode-se perceber uma variedade significativa de resultados. Alguns mostram aumento na emissão de compostos, outros diminuição para os mesmos compostos. As diferenças entre as emissões produzidas pela queima do combustível podem estar diretamente relacionadas ao tipo de combustível utilizado e a fatores como características do motor e as condições de funcionamento (Bakeas et al., 2011). A combinação de todas estas variáveis pode levar a diferentes conclusões dentre os estudos realizados até então. Sendo assim, há um incentivo para futuras pesquisas nesta área.

2.5 TÉCNICAS DE IDENTIFICAÇÃO

A quantificação de analitos em matrizes complexas permanece um desafio. Muitas questões têm de ser meticulosamente tratadas durante o desenvolvimento do método analítico, incluindo preparação de amostras, separação e detecção. Métodos cromatográficos, acoplados - ou não - com módulos adequados (espectrômetro de massa, injetores específicos, colunas seletivas), são relevantes devido à sua capacidade de separar os componentes de forma a minimizar os problemas de detecção (Burel et al., 2017).

A cromatografia gasosa é uma técnica bem estabelecida atualmente e oferece alta capacidade de separação, tendo sua eficiência complementada por

detectores, *hardware* e *software*. Isso permite sua aplicação com grande êxito em amostras ambientais, como o material particulado (Da Rocha et al., 2009; George et al., 2014; Souza et al., 2015; Santos et al., 2016). Entretanto, evoluções são sempre necessárias, uma vez que amostras complexas podem apresentar compostos em níveis traço, por exemplo, que facilmente coeluem com compostos mais concentrados, além de isômeros que dificilmente são separados em uma única fase, e isso pode acarretar em determinações errôneas.

A HPLC é uma das ferramentas muito utilizadas para a análise de carbonílicos em amostras ambientais, permitindo a associação de várias técnicas de detecção, incluindo luz ultravioleta (UV), a detecção com arranjo de diodo (DAD) e espectrometria de massa (MS). A dificuldade de detecção dos compostos mais leves dessa classe dificulta a análises por cromatografia gasosa. Este fator, por exemplo, contribui para ampla difusão da HPLC comparada a essa técnica analítica (De Andrade et al., 1998; Rodrigues et al., 2012; Prokopowicz et al., 2015).

A cromatografia iônica, que foi introduzida no começo basicamente como um método cromatográfico simples para a determinação de íons inorgânicos, graças às evoluções, permite a detecção de íons orgânicos, separação simultânea de ânions e cátions, além da utilização de uma grande variedade de detectores. Atualmente a CI não funciona apenas como método de rotina, mas permite a análise de várias matrizes e tem resultado em vários trabalhos na literatura nos anos recentes, em que novas modalidades de pré-tratamento de amostras, separação, detecção, têm sido avaliados para melhorar a análise (Haddad et al., 2008; VandenBoer et al., 2012; Domingos et al., 2012; Mkoma et al., 2014).

Espectrômetros de massa por suas características de precisão na detecção, capacidade de resolução em massa e sensibilidade estão sendo bastante utilizados para a caracterização de compostos orgânicos individuais em misturas complexas de amostras ambientais, como, material particulado. Métodos de ionização mais brandos tem sido empregados, em substituição aos mais severos (exemplo *Electron Ionization*) por permitirem a formação de íons positivos e negativos sem grande número de fragmentações (Romero & Oehme 2005; Gao et al., 2006; Nizkorodov et al., 2011).

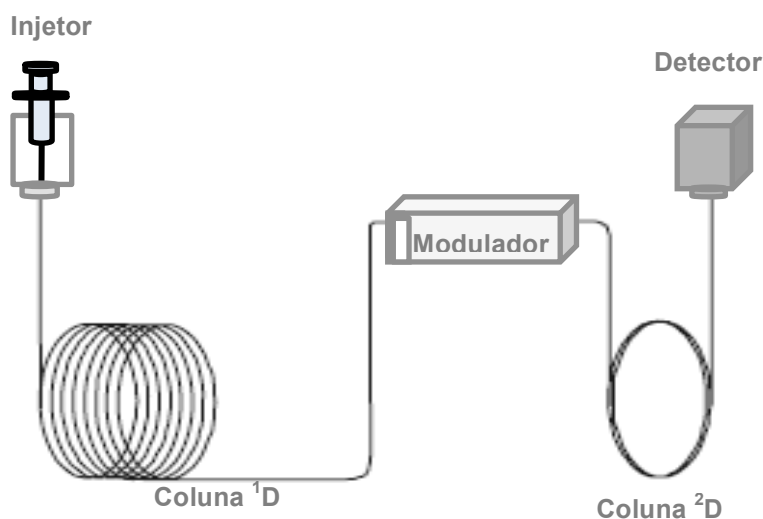
A utilização de técnicas complementares facilita cada vez mais a identificação e quantificação de cada classe de compostos presentes em matrizes diversas. Amostras de material particulado atmosférico, por conta da alta complexidade

precisam ser melhores identificadas para que seja possível compreender a partir de seus componentes os mecanismos de formação e o impacto direto que este material pode ter sobre a saúde e o meio ambiente. O uso da GC×GC tem se mostrado bastante efetiva para resolver estes inconvenientes na análise de amostras de elevada complexidade (Zini, 2009), isso torna essa ferramenta analítica muito interessante para a análise de material particulado.

2.5.1 Cromatografia bidimensional abrangente (GC×GC)

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC×GC) foi introduzida pela primeira vez há pouco mais de duas décadas. Atualmente, é uma das técnicas mais poderosas e eficazes para a caracterização e análise de uma variedade de misturas complexas. Baseia-se em separações com duas colunas capilares de seletividade diferente, ligadas em série por uma interface conhecida como modulador, como pode ser visto na figura 6 (Mostafa et al., 2012).

Figura 6 Esquema geral de um sistema de cromatografia gasosa abrangente.



Adaptado de Mostafa et al., 2012.

O modulador coleta o efluente oriundo da coluna da primeira dimensão (1^{D}) durante um certo período de tempo e depois injeta a fração completa que coletou na coluna da segunda dimensão como um pulso cromatográfico curto. Em seguida, coleta outra fração de efluente da primeira coluna enquanto a fração anterior é

separada na coluna da segunda dimensão (2D). Este processo de coleta e injeção de efluentes repete-se ao longo de toda a análise (Górecki et al., 2004).

A coluna secundária executa então outra separação da amostra, que é extremamente rápida, de forma que a separação obtida na primeira coluna seja mantida, resultando em uma separação cromatográfica abrangente e com maior sensibilidade (Marriott et al., 2002; Von Mühlen et al., 2007). A segunda coluna deve ser curta o suficiente para que o material coletado e posteriormente reinjetado seja completamente eluído antes que a próxima fração seja nela introduzida. A escolha do conjunto de colunas é dependente dos compostos presentes na amostra analisada e, por isso, o conjunto de colunas ideal deve ser investigado previamente (Pedroso et al., 2009).

Em princípio, todos os tipos de fase estacionária podem ser utilizados na primeira dimensão de um sistema GC×GC. No entanto, em termos gerais, são preferidas fases não polares, especialmente por razões de ortogonalidade. A ortogonalidade é verdadeiramente observada se as dimensões constituintes do sistema operam independentemente. Dado que o mecanismo de separação numa fase não polar é, em princípio, baseado apenas na volatilidade e em uma fase polar na polaridade, a segunda coluna, por operar essencialmente de forma isotérmica, deve apresentar característica polar ou de média polaridade (Adahchour et al., 2006a; Zini, 2009).

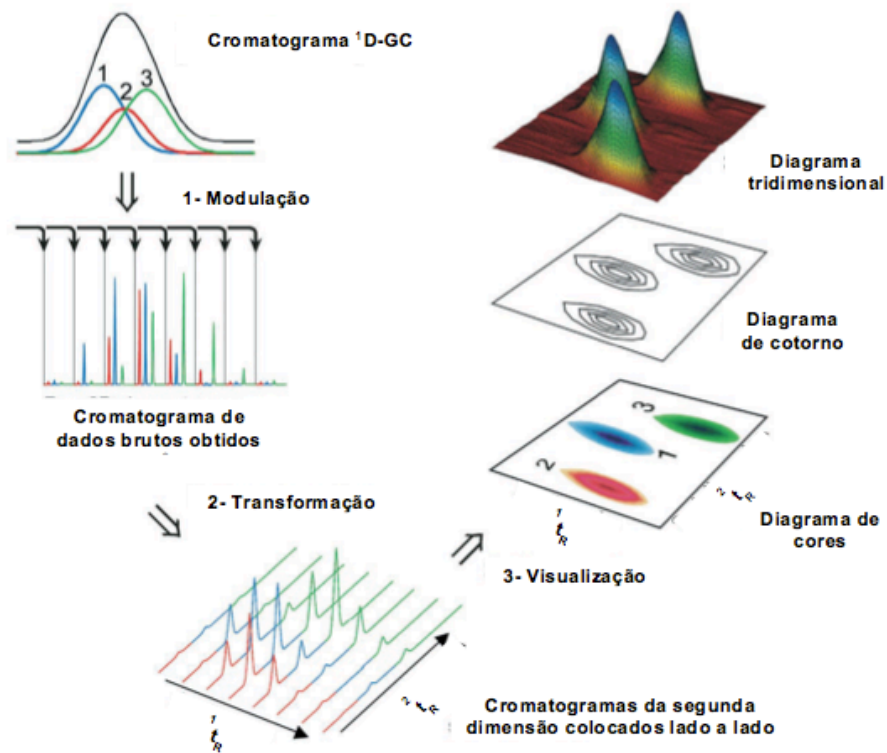
Finalmente, o material que sai da coluna de segunda dimensão é passado para o detector para obter uma série de cromatogramas de segunda dimensão curtos, um após o outro. A complexidade final do sistema GC×GC e do software empregado depende do tipo de detector empregado, sendo que a detecção por MS torna o sistema mais complexo que com outros detectores (Pedroso et al., 2009; Adahchour et al., 2006b).

A GC×GC permite análises qualitativas e quantitativas de uma amostra injetada. Contudo, a representação gráfica dos resultados é feita de forma diferente da 1D -GC. Na figura 7 é possível observar como ocorre o processo de aquisição e visualização de dados em GC×GC. Três processos ocorrem basicamente em cada ciclo: 1- modulação, 2- transformação e 3- visualização.

A modulação promove uma série de cromatogramas curtos obtidos na 2D . Em um sistema cromatográfico adequado, pelo menos três cromatogramas consecutivos de separação são gerados. O cromatograma bruto da 2D é transformado em um

cromatograma bidimensional (1t_R VS. 2t_R) através de um software (transformação). Na visualização, os cromatogramas obtidos são convertidos em diagramas tridimensionais, onde a altura dos picos é representada por linhas de contornos ou por uma escala de cores. O *software* utiliza o período de modulação e o tempo em que ocorrem os pulsos de injeção para gerar o cromatograma da segunda dimensão (Zini, 2009; Dallüge et al., 2003; Górecki et al., 2004).

Figura 7 - Representação do processo de geração e visualização dos cromatogramas em GC×GC.



Adaptado de Dallüge et al., 2003

Nos últimos anos, a GC×GC tem apresentado um desenvolvimento substancial, especialmente na análise de amostras de combustíveis, óleos essenciais e amostras ambientais. A técnica traz os benefícios de duas colunas que exibem seletividade diferente, bem como a reconcentração de banda do soluto durante cada passo de modulação. Conseqüentemente, GC×GC fornece maiores capacidades de pico, detecção de compostos em nível de traços e aumento da sensibilidade (Alam & Harrison, 2016; Burel et al., 2017).

Separações de hidrocarbonetos, HPA's e alguns outros componetes orgânicos (ácidos, carbonílicos) já foram relatados na literatura tanto na fase gasosa quanto na fase particulada (Xu et al., 2003; Welthagen et al., 2003; Hamilton et al., 2004; Manzano et al., 2012; Xu et al., 2015).

Em um trabalho realizado por Hamilton e colaboradores (2004) compostos orgânicos de MP_{2.5} foram coletados em Londres, Inglaterra, e analisados usando GCXGC/TOFMS). Mais de 10 mil componentes orgânicos voláteis individuais foram isolados de cerca de 10 µg de material particulado e 130 compostos orgânicos voláteis foram identificados por semelhança com os espectros da biblioteca NIST.

Amostras de MP_{2.5} foram coletadas em Birmingham, Reino Unido, e analisadas por GC×GC/TOFMS, em um trabalho desenvolvido por Alam e colaboradores (2013). A identificação de compostos foi realizada usando a biblioteca espectral NIST e revelou grande diversidade de compostos, alguns dos quais não haviam sido relatados em análises no ar. Os grupos de compostos identificados apresentava um grande número de orgânicos voláteis e suas fontes industriais.

A cromatografia GC×GC foi aplicada por Xu e colaboradores (2015) para estudar hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP's) e n-alcenos em partículas na atmosfera urbana de Xangai, China. Entre eles, os HPA's de 2 anéis, 3 anéis e 4 anéis representavam a maioria dos HPA's totais e hidrocarbonetos de C₁₀ - C₁₅ representavam a maioria dos n-alcenos em particular. Além dos trabalhos descritos, outros trabalhos são mostrados na tabela 2. Entretanto, muito ainda é necessário para que todo o potencial da técnica seja aplicado a esse tipo de amostra.

Tabela 2- Estudos de diversas matrizes em GC×GC acoplada à diferentes detectores.

Referências	Compostos	Matriz	Detector
BUREL ET AL., 2017	Alcanos: C19-C24, dibenzotiofeno HPA	Padrões	FID
MORAES ET AL., 2011	Ácidos, aldeídos, cetonas, álcoois, nitrogenados, fenol	Bio-oleo de bagaço de laranja	FID; TOF/MS
MACHADO ET AL., 2011(A)	Compostos sulfurados	Alcatrão de carvão	TOF/MS
KALLIO ET AL., 2003	HPA's	Ar	FID; QMS
MACHADO ET AL., 2011(B)	Organossulfurados	Betume de carvão	TOF/MS
XU ET AL., 2003	VOC's	Ar	TOF/MS; FID
WELTHAGEN ET AL., 2003	Ácidos, aldeídos, cetonas, álcoois, nitrogenados,	Ar	TOF/MS
SCHNELLE-KREIS ET AL., 2005	hidrocarbonetos, HPA's álcoois, nitrogenados, hidrocarbonetos, HPA's	Ar	TOF/MS
ÁVILA ET AL., 2014	Organossulfurados	Petróleo	TOF/MS
ÖZEL ET AL., 2009	Compostos nitrogenados	Ar	TOF/MS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar o potencial analítico da cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas por tempo de voo (GC×GC/TOFMS) na determinação da composição química de amostras de material particulado atmosférico na fração MP_{2,5}, emitidas por veículos que utilizam como combustível misturas diesel/biodiesel, no interior de uma estação de transbordo de Salvador – BA.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Empregar o material certificado SRM 1649b a fim de otimizar a metodologia de análise e identificação dos compostos por GC×GC/TOFMS;
- Aplicar a metodologia otimizada para o SRM 1649b nas 14 amostras de material particulado MP_{2,5};
- Realizar um *Screening* das 14 amostras de material particulado para identificar as diferentes classes de compostos presentes;
- Aplicar testes estatísticos a fim de verificar o grau de similaridade entre as 14 amostras coletadas na estação de transbordo de Salvador;
- Caracterizar qualitativamente e semi-quantitativamente compostos presentes nas amostras de material particulado MP_{2,5} de anos diferentes;
- Calcular o Índice de Retenção com Programação Linear de Temperatura (LTPRI) para os compostos identificados nas duas amostras de material particulado e comparar o LTPRI encontrado de cada composto com o da literatura encontrada na biblioteca NIST.

- Determinar compostos de enxofre presentes na forma inorgânica no material particulado MP_{2,5}.

CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 LOCAL DE AMOSTRAGEM

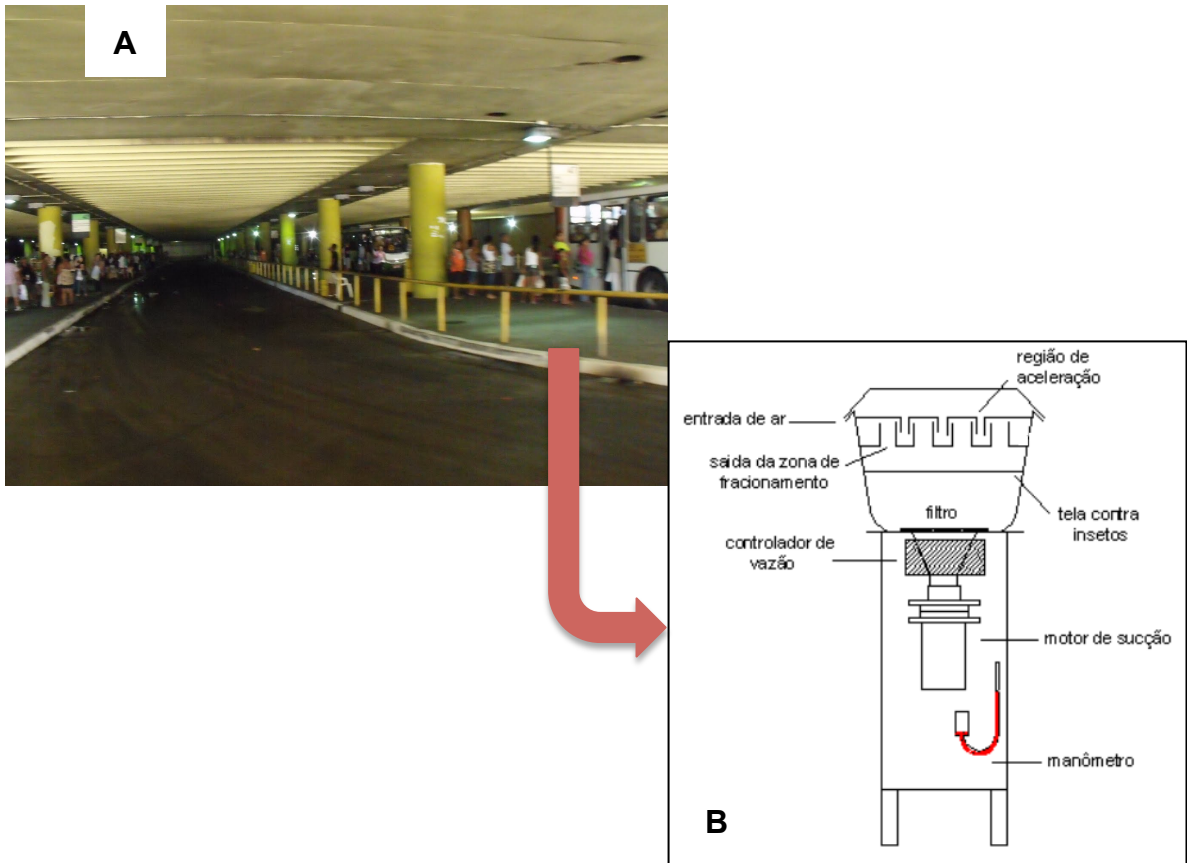
Amostras de material particulado fino ($MP_{2,5}$) foram coletadas na estação de transbordo Clériston Andrade (estação da LAPA), localizada em Salvador, estado da Bahia, Brasil ($12^{\circ}58'58''S$ $38^{\circ}30'41''W$). A estação da LAPA é dividida em dois andares, térreo e subsolo, é a maior da cidade, cerca de 510 veículos e 500 mil pessoas transitam diariamente no local. O subsolo (Figura 8A) foi escolhido para a coleta das amostras por ser um ambiente fechado, com baixa circulação de ar e dispersão de poluentes e, por isso, impactado quase exclusivamente por emissões diesel dos veículos de transporte (Mkoma et al., 2014).

4.2 AMOSTRAGEM

As amostras de MP foram coletadas por um amostrador de grande volume (AGV) ou Hi-Vol (do inglês - *high volume*) (Energética, RJ, Brasil), equipado com separador de partículas Thermo Andersen 2,5 μm Inlet™ (*Thermo Electron Corp*) para coleta de MP com diâmetro aerodinâmico $\leq 2,5 \mu m$, horâmetro, programador de tempo (timer), regulador de vazão (tipo venturi) e medidor de pressão. O sistema de controle de fluxo e pressão (tipo Venturi) do AGV MP 2,5 opera a uma vazão média de $1,13 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ (Figura 8B).

O amostrador foi alocado no local próximo a plataforma de embarque e desembarque de passageiros. As amostragens foram realizadas nos anos de 2010 e 2013 em dois períodos distintos: de 27 de abril à 16 de maio de 2010, e de 17 à 28 de outubro de 2013. Os períodos selecionados em cada ano contemplam as duas estações características da região, de chuva e de seca, respectivamente. Cada amostra foi coletada em um período de 24 horas em filtros de fibra de quartzo de alta pureza (UP), 22,8 X 17,7 cm, (Pallflex Products Corp, EUA.) e (Whatman, USA).

Figura 8A- Local de amostragem o subsolo da estação da Lapa. **8B-** Esquema do amostrador de grande volume (AGV) Hi-Vol



Antes da coleta os filtros foram pesados em laboratório em balança analítica com precisão, armazenados em uma caixa hermetica, a temperatura de aproximadamente 18°C e transportados até a estação da Lapa onde foram então inseridos no AGV. Após o período de coleta, os filtros foram retirados do AGV e armazenados em folha de seda e sacos do tipo ziploc, levados até o laboratório para nova pesagem e refrigerados até a análise.

4.3 AMOSTRAS

As amostras de material particulado selecionadas para estudo foram coletadas de segunda a sexta-feira, na estação da LAPA, por estes dias correspondem ao maior fluxo de veículos e pessoas na estação. Um total de 14 amostras foi selecionado para análise, além das amostras foi analisado também o branco de campo e o material certificado de poeira urbana (SRM 1649b urban dust NIST®, 2009). A identificação das amostras e do SRM foi feita da seguinte forma:

- **AMD** seguido da data de coleta, para amostras coletadas em 2010. Exemplo: AMD 28/04.
- **AMT** seguido da data de coleta, para amostras coletadas em 2013. Exemplo: AMT 17/10.
- **SRM** para o material certificado de poeira urbana (SRM 1649b).

4.4 EXTRAÇÃO

4.4.1 Extração dos compostos orgânicos nas amostras

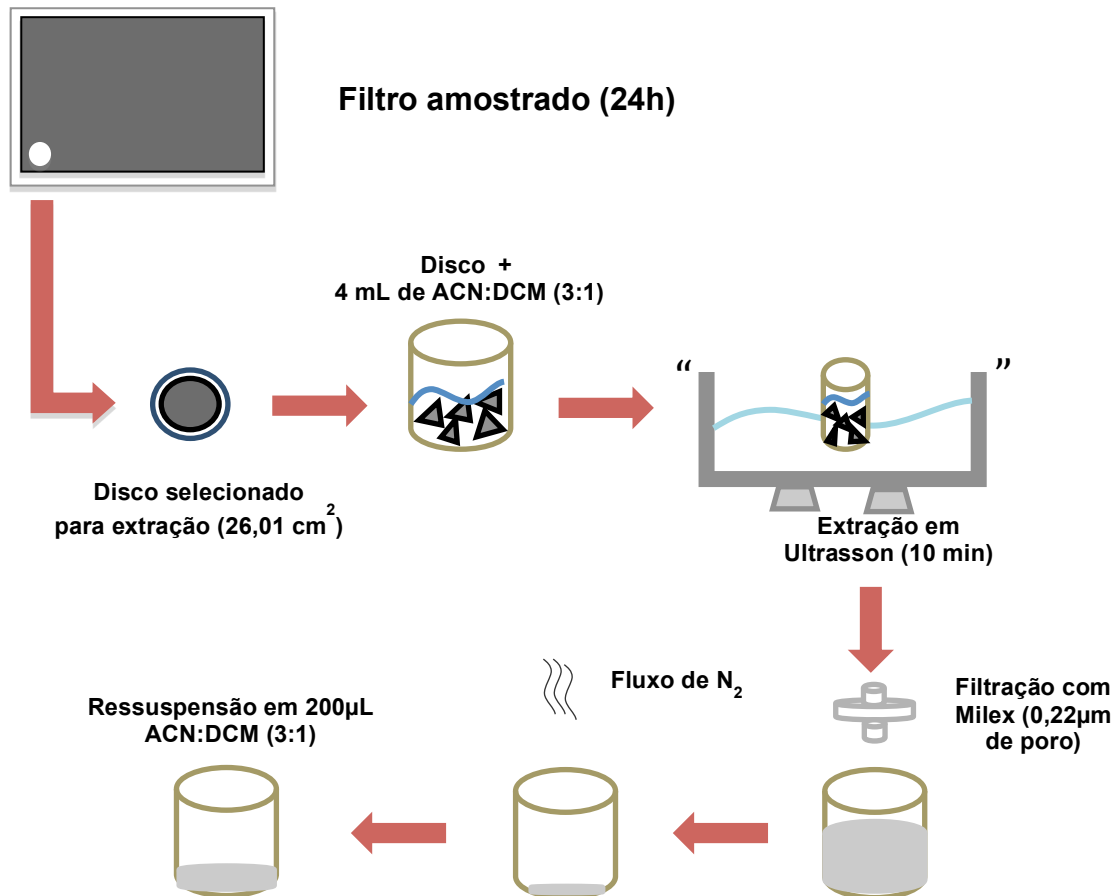
Para extração dos compostos orgânicos presentes nos filtros foram retirados discos de 26,1cm². Estes discos foram cortados em pequenos pedaços e transferidos para um frasco âmbar, adicionou-se alíquotas de 4 mL de ACN:DCM (3:1, v:v), ambos grau HPLC (J.T. Baker). A mistura foi então sonicada em ultrassom (Odontobras-1440D, 50/60Hz) por 10 minutos. Os extratos obtidos foram filtrados em filtros Millex com 0,22 µm de porosidade (Millipore) e posteriormente concentrados por fluxo de N₂ até securo e ressuspendidos em 200µL de ACN:DCM 3:1 em vial de 1,5 mL, conforme figura 9. Toda metodologia seguiu o trabalho desenvolvido por Lopes, et al, 2008.

4.4.2 Extração dos compostos orgânicos no material certificado (SRM 1649b)

O SRM 1649b consiste em um material particulado atmosférico coletado na cidade de Washington, DC, por um período de 12 meses passando por processo de peneiramento para obter uma menor granulometria, a que se deve a denominação 1649b. (SRM 1649b urban dust NIST®, 2009). Por se tratar de SRM de material particulado de área urbana, foi empregado no presente estudo como uma referência para o comportamento dos compostos.

O SRM foi empregado neste trabalho com o objetivo de fornecer um parâmetro de comparação para identificação dos compostos de interesse no espaço bidimensional por GC×GC. O procedimento de extração dos compostos orgânicos do SRM 1649b foi o mesmo descrito no item supracitado, a exceção da quantidade de amostra (20 mg) e do volume de ACN:DCM (3:1, v:v) que foi de 2 mL.

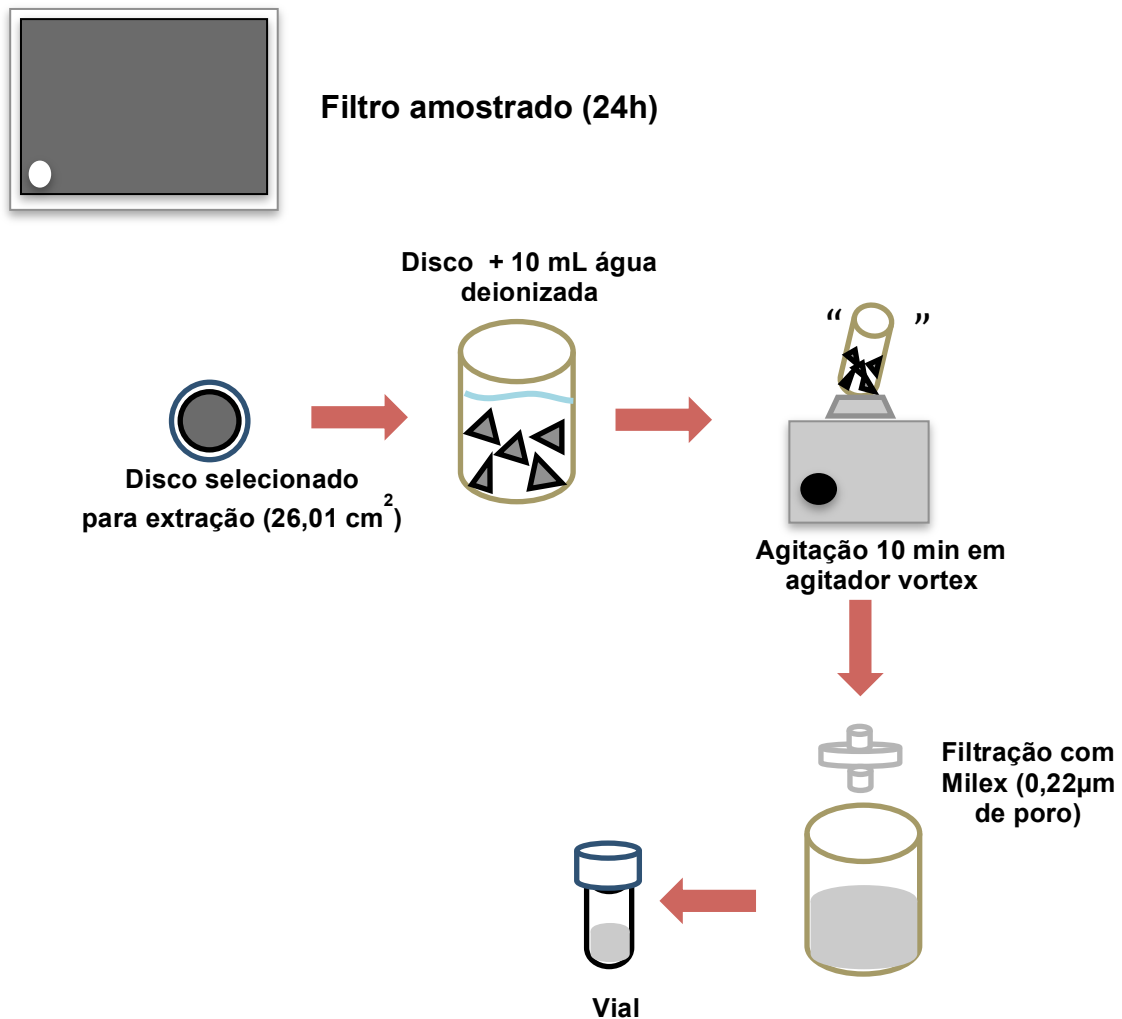
Figura 9- Esquema da extração de MP para análise em GC×GC.



4.4.3 Extração das amostras para IC

Para extração dos compostos inorgânicos presentes nos filtros, discos de 26,1cm² foram retirados da amostra. A extração foi realizada com 10 mL de água deionizada (MiliQ) e agitação em agitador do tipo vortex (3800 RPM, Fanem, Mod. 251) por 10 min, à temperatura ambiente. O extrato foi filtrado e transferido para vials, conforme figura 10 (Domingos, et al., 2012).

Figura 10- Esquema da extração de MP para análise em CI.



4.5 ANÁLISE

4.5.1 Análises por GC×GC

GC×GC-TOF/MS foi utilizada para separar e identificar os compostos orgânicos presentes nas 14 amostras de aerossóis urbanos coletados em 2010 e 2013 e no SRM 1649b. As análises GC×GC/TOFMS foram conduzidas usando um equipamento Pegasus 4D LECO, que consiste em um cromatógrafo a gás Agilent 6890N equipado com detector de espectrometria de massa por tempo de voo (TOF/MS), com amostrador automático Combi PAL (CTC Analytics AG, Zwingen, Suíça) e um modulador térmico de dois estágios com quatro jatos de N₂ (*quad jet*), sendo dois jatos quentes que são aquecidos pelo próprio bloco do modulador e dois

jatos frios, resfriados por N₂ líquido, gerando duas armadilhas criogênicas em série. (LECO, St. Joseph, MI, EUA).

Foi empregado um conjunto convencional de colunas capilares, constituído por uma coluna DB-5 na primeira dimensão (¹D), com fase estacionária 5% fenil e 95% polidimetilsiloxano de 60 m × 0,25 mm d.i. × 0,25 µm de espessura de fase estacionária e uma coluna DB-17 na segunda dimensão (²D), com fase estacionária 50% fenil 50% metilpolisiloxano de 2,1 5 m × 0,18 mm d.i. × 0,25 µm de espessura de fase estacionária). Ambas as colunas foram adquiridas da Agilent Technologies – J&W Scientific (Pablo Alto, CA, EUA). A escolha deste conjunto de colunas foi feito de acordo com dados da literatura científica (Hamilton et al., 2004; Özel et al., 2009; Manzano et al., 2012).

Foram otimizados empregando o SRM 1649b os seguintes parâmetros cromatográficos: diferença de temperatura entre os fornos, período de modulação e períodos de duração de jato quente. Os parâmetros foram ajustados a fim de minimizar o fenômeno de pico fora de ciclo e também melhorar a distribuição dos picos cromatográficos no espaço de separação.

As condições de análise otimizada foram: um mililitro da amostra foi injetado no modo splitless com injetor a 280 °C. A temperatura inicial do forno (60 °C) foi mantida durante 0,2 min seguida de aquecimento a 3 °C/min até 300 °C, onde permaneceu por 20 min. O período de modulação foi de 6s. A temperatura da linha de transferência foi de 280 °C e a temperatura da fonte de íons de 250°C. Hélio com pureza 99,999% foi o gás de arraste empregado (Linde Gases, Canoas, Brasil), a um fluxo constante de 1,0 mL min⁻¹. Um mililitro da amostra foi injetado no modo splitless com injetor a 280 °C.

4.5.2 Processamento de dados e identificação dos compostos por GC×GC

A partir das injeções realizadas no GC×GC/TOFMS as amostras foram processadas empregando o *software* ChromaTOF versão 3.32, incluindo ferramentas como mecanismo de busca e deconvolução espectral utilizado e a biblioteca de massas NIST.

No processamento de dados, o *software* fornece uma tabela de picos com 1000 componentes, entre os quais se encontram picos considerados desconhecidos pelo programa, picos de solvente, de sangria da coluna e picos de intensidade muito baixa que apresentam áreas e similaridades pouco significativas.

A identificação dos compostos no diagrama bidimensional foi realizada, pela comparação dos espectros de massas dos compostos com aqueles da biblioteca comercial NIST. Identificações foram consideradas positivas com valores de similaridade superiores a 700 seguindo limites adotados em outros estudos (Özel, et al, 2009; Moraes et al., 2011; Alam et al., 2013). Também foram considerados alguns parâmetros como: tempo de retenção na ¹D e ²D; estruturação das regiões no espaço bidimensional e deconvolução espectral.

4.5.2.1 Identificação por Índice de Retenção com Programação Linear de Temperatura (LTPRI)

Para a confirmação dos compostos tentativamente identificados também foi usado o índice de retenção, desenvolvido por Kovatz para as análises isotérmicas (Kovats, 1958) e modificado por Van den Doll e Kratz para análises com programação linear de temperatura, LTPRI (do inglês "*Linear Temperature Programmed Retention Index*") (Dool e Kratz, 1963).

O índice de retenção baseia-se na comparação dos tempos de retenção de séries homólogas (hidrocarbonetos lineares, ésteres metílicos, entre outros) com os tempos de retenção dos compostos tentativamente identificados na amostra. Tal comparação é realizada através de fórmulas matemáticas que intercalam o analito de interesse com a série homóloga previamente escolhida. O valor desse índice é calculado pela equação 1: Os valores do LTPRI para cada composto foram comparados com os da literatura para colunas contendo como fase estacionária a

composição de 5% fenil – 95% metilpolisiloxano.

Equação 1:

$$\text{LTPRI} = 100 N + 100 \left(\frac{T_{R(i)} - T_{R(n)}}{T_{R(n+1)} - T_{R(n)}} \right)$$

Onde: T_R corresponde ao tempo de retenção, i representa o analito, N é o número de carbono da cadeia do alcano linear que elui antes do analito e $n+1$ representa o número de carbonos da cadeia do alcano linear que elui depois do analito.

Para a determinação do índice de retenção dos compostos foi injetado 1 μL de uma mistura padrão de n-alcenos ($\text{C}_6\text{-C}_{30}$) no GC \times GC/TOFMS sob as mesmas condições das amostras.

O valor do índice de retenção foi calculado para cada composto da amostra, de acordo com a equação 1. Os valores obtidos foram comparados com os valores da literatura da biblioteca NIST. A diferença máxima considerada entre os LTPRI experimentais e da literatura foi de até 20 unidades para uma identificação positiva.

4.5.2.2 Identificação semiquantitativa dos compostos

Os dados gerados na tabela de picos foram transferidos para o programa *Microsoft Excel*TM onde foi possível a construção de gráficos de dispersão para as amostras, permitindo uma melhor visualização da distribuição dos compostos no espaço bidimensional.

Para avaliar a contribuição de cada composto tentativamente identificado em relação a área total foi utilizada uma abordagem semiquantitativa. Para isso fez-se normalização de área, ou seja, a soma de todas as áreas dos picos da amostra foi considerada 100% e para cada pico foi atribuída uma percentagem correspondente a sua área. As áreas dos solventes e da sangria não foram consideradas.

Em relação às classes químicas dos compostos, estes foram classificados genericamente como: hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, ésteres, HPA's e derivados (quinonas e nitros) aldeídos, cetonas, compostos sulfurados, álcoois,

éteres, compostos nitrogenados, ftalatos e fenóis. Alguns critérios foram adotados, seguindo outros trabalhos (Moraes et al., 2011; Dal Molin, 2015) para a classificação dos compostos presentes nas amostras:

- As funções mistas (com dois grupos distintos) foram consideradas uma única vez, levando em consideração o nome oficial do composto. Exemplos: hidroxihexanona, classificada como cetona; metóxibutanol, classificado como álcool.

- Os compostos ramificados, devido à dificuldade em definir exatamente a localização da ramificação foram identificados apenas com o número total de carbonos. Exemplo: 3,7,11-trimetil-1-Dodecanol, denominado Pentadecanol.

- As cadeias alquílicas em compostos cíclicos, devido à dificuldade em considerar a posição do substituinte no anel e o tamanho deste substituinte, também foram simplificada e representadas pela letra C seguida de um índice numérico indicando o número de carbonos na cadeia lateral. Exemplos: 4 metil dibenzotiofeno, denominado C₁ Dibenzotiofeno; 2,7-dimetil Quinolina, denominado C₂ Quinolina.

- A identificação dos hidrocarbonetos também foi simplificada, pois a similaridade na biblioteca do equipamento é muito baixa para estes compostos devido à sua facilidade de sofrer quebras e rearranjos gerando picos muito semelhantes para todos os compostos durante a ionização, o que dificulta a observação do pico de peso molecular.

- Ao final da identificação dos compostos, os mesmos foram reagrupados de acordo com o número de isômeros encontrados.

4.5.3 Análise por IC

As análises das amostras foram realizadas por um cromatógrafo com dois módulos e detector de condutividade (Dionex, Sunnyvale, USA) modelo ICS-1100 e ICS-2100, para cátions e ânions respectivamente, com injetor automático modelo AS-DV 40, e sistema de regeneração de eluentes, ambos da (Dionex, Sunnyvale, USA).

As colunas utilizadas neste sistema foram da marca Dionex, (Sunnyvale, USA) modelo IonPac AS11-HC Analytical Column, 2×250mm e IonPac AG11-HC GuardColumn: 2×50mm, para ânions e IonPac CS16 AnalyticalColumn: 3×250mm e IonPac CG16 e GuardColumn: 3×50mm, para cátions. A supressão foi feita através

da passagem do eluente pelas de membranas de troca iônica e de eletrodos de platina.

Neste trabalho foi utilizado o método adaptado descrito em Domingos, et al., 2012, com o seguinte gradiente: Concentração inicial de 1,10 mmol L⁻¹ KOH foi mantida até 7,0 min; aumento até 9 mmol L⁻¹ KOH por 13,0 min, em seguida aumento até 16 mmol L⁻¹ KOH a até 20,0 min, aumento a 20 mmol L⁻¹ KOH a até 27,0 min e um último aumento para 36 mmol L⁻¹ KOH a até 37,0 min. O tempo total da corrida foi 37,0 min, fluxo do eluente de 0,38 mL min⁻¹ e corrente de supressão de 38 mA. O volume de injeção foi de 50 µL.

4.5.4 Quantificação dos compostos por IC

As soluções estoque foram feitas para os ânions (flúor, cloreto, nitrato, nitrito, succinato, metanosulfonato, sulfito, sulfato, brometo, bromato) Cada solução estoque individual de 1000 mg L⁻¹ foi feita a partir de sais de sódio, potássio, amônio ou cloreto dos íons estudados com os graus de pureza cromatográfica de ACS e/ou cromatografia, adquiridos de Sigma-Aldrich (EUA), Merck (Alemanha) ou J.T. Baker (EUA). Após o preparo, as soluções estoque foram mantidas em refrigerador. As misturas padrão analíticas novas foram preparadas através de diluições sucessivas de cada solução estoque individual. Oito a dez níveis de concentração de padrões analíticos variaram de 25 µg L⁻¹ a 1000 µg L⁻¹ para a curva analítica de calibração externa. A quantificação dos compostos se deu por meio da curva de calibração analítica, seguindo o método adaptado de Domingos et al., (2012).

4.5.5 Tratamento estatístico dos dados

Após a identificação dos compostos presentes nas 14 amostras obtidas pela GC×GC utilizou-se o software Statística 7.0 (Statsoft, USA), para a análise de agrupamento hierárquico, o Teste F e o Teste t-student para avaliação comparativa das amostras. O objetivo foi identificar se as amostras coletadas em tempos diferentes apresentavam diferenças significativas e como elas estavam agrupadas.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE DOS COMPOSTOS PRESENTES NO MATERIAL PARTICULADO, POR GC×GC

O material particulado é uma mistura complexa e heterogênea que muda no tempo e no espaço, engloba muitos componentes químicos com características físicas diferentes, muitos dos quais (HPA's, nitro-HPA's) são citados como potenciais contribuintes para a toxicidade do material. Cada componente tem múltiplas fontes, e cada fonte gera vários componentes de diferentes classes. Identificar e quantificar compostos específicos, especialmente quando as partículas são oriundas de processos de combustão, representa uma das áreas mais desafiadoras da pesquisa dos constituintes atmosféricos (Kelly & Fussell, 2012).

Dentre os compostos presentes no material particulado primário temos o CO e os NO_x como sendo produtos da combustão em motores a combustão interna. Os hidrocarbonetos não queimados são emitidos pelo escapamento dos veículos e, também, pela evaporação dos combustíveis e dos óleos lubrificantes. Os HPA's são formados tipicamente durante a combustão incompleta de combustíveis fósseis à temperaturas elevadas, seus derivados a partir de reações subseqüentes. Os compostos de enxofre estão relacionados principalmente à presença no combustível (Ueda & Tomaz, 2011).

Neste trabalho, a análise dos compostos presentes no material particulado atmosférico coletadas na estação Lapa, região urbana que sofre grande impacto de emissão de material particulado, utilizou como referência o SRM 1649b considerando que este material tipifica a matéria particulada atmosférica obtida em uma área urbana e por isso pode servir como uma referência no presente estudo (SRM 1649b urban dust NIST®, 2009)

5.1.1 Análise do material certificado de referencia SRM 1649b

Inicialmente realizou-se a análise do material certificado SRM 1649b com o objetivo de obter um perfil cromatográfico e usá-lo como um padrão de confirmação para os compostos detectados nas amostras reais.

O perfil cromatográfico do SRM 1649b obtido por GC×GC pode ser observado no diagrama de cores da figura 11. Nesta figura, o eixo x representa a separação cromatográfica obtida na primeira dimensão (¹D), o eixo y a separação na segunda dimensão (²D) e cada ponto colorido no espaço bidimensional representa um composto com espectro de massas característico. A separação na ¹D ocorre por volatilidade e na ²D por polaridade. Como pode ser observado no destaque em vermelho na figura 11, no SRM 1649b várias coeluições ocorrem na ¹D, o que significa que em uma análise cromatográfica monodimensional, esses compostos não são separados.

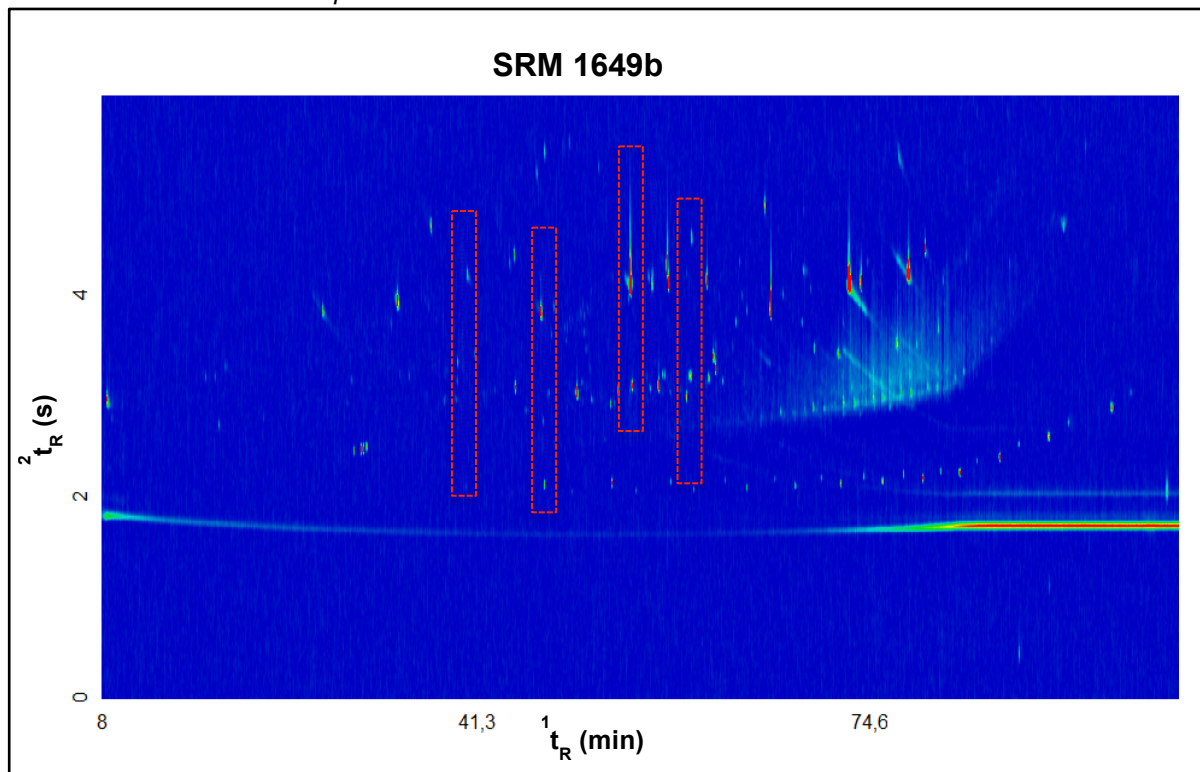
Também, neste diagrama (Figura 11) alguns picos apresentaram cauda devido à polaridade dos compostos, que interagem fortemente com a coluna da segunda dimensão. Uma possível solução para estas caudas seria derivatização da amostra. Entretanto, esse procedimento leva a dificuldades analíticas maiores, pois mascara a presença de compostos apolares e aumenta a possibilidade de perdas, por isso as amostras foram extraídas e analisadas diretamente.

No SRM foram identificados 262 compostos, sendo 126 confirmados por IR pertencentes as classes de ácidos carboxílicos, álcoois, aldeídos, ésteres, éteres, cetonas, fenóis, hidrocarbonetos, HPA's e derivados, sulfurados, ftalatos e compostos nitrogenados (Tabela A1, Anexo).

Entre os compostos certificados do SRM temos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's), nitro-substituídos (nitro-HPA's) pesticidas clorados e componentes inorgânicos em material particulado atmosférico. Além de valores certificados, também são fornecidos valores de referência ou de informação para éteres, hidrocarbonetos e cetonas. Os compostos identificados por GC×GC encontram-se destacados em negrito na tabela A1, do anexo.

Verificou-se que entre os compostos certificados, ocorrem coeluições parciais na primeira dimensão entre compostos de mesma classe como, benzo[e]pireno e benzo[a]pireno, fenantreno e antraceno e ocorrem também entre compostos de classes distintas como, tetracoseno e criseno, heptacosano e benzo[a]pireno. (Tabela A1, Anexo).

Figura 11- Diagrama de cores mostrando o perfil de distribuição dos compostos para o SRM 1649b. Os destaques em vermelho representam quatro regiões de coeluição. *Condições cromatográficas descritas no item 4.5.1 da experimental.*



5.1.1.1 Avaliação da composição relativa das classes de interesse no SRM

O MP contém uma grande variedade de compostos, a divisão em classes de interesse permite uma melhor avaliação dos componentes e direciona o estudo para aquelas classes mais importantes que podem trazer os maiores riscos. No presente trabalho, os compostos foram classificados como: hidrocarbonetos, HPA's e derivados (oxi e nitro HPA's), ácidos e ésteres, compostos carbonílicos (aldeídos e cetonas), sulfurados e outros (álcoois, éteres, fenóis, compostos com fósforo, compostos com nitrogênio e ftalatos).

O resultado da composição das classes de interesse no SRM em relação ao número de picos e percentual encontra-se na tabela 3 e figura, 12A. Os compostos com maior percentual de picos são os hidrocarbonetos com 34,4%, seguido do grupo outros com 24,4% e ácidos e ésteres com 15,3%. Estas classes juntas correspondem a 74% dos picos do SRM os outros 26% estão distribuídos entre carbonílicos, HPA's e derivados e sulfurados com 10,7%, 10,3% e 5% respectivamente (Figura 12A).

As maiores áreas percentuais também são dos hidrocarbonetos com 49,2%, seguidas dos outros com 21%, ácidos e ésteres, 18,5%, carbonílicos e HPA's e derivados com 3,9% e 4,2% respectivamente e sulfurados com 3,1%.

Uma comparação entre o número de picos e a área percentual, permite verificar, por exemplo, que o conjunto de hidrocarbonetos mesmo não apresentando metade do número de picos identificados, apresenta área percentual 49,2% ou seja, metade da área identificada. (Tabela 3 e Figura 12B).

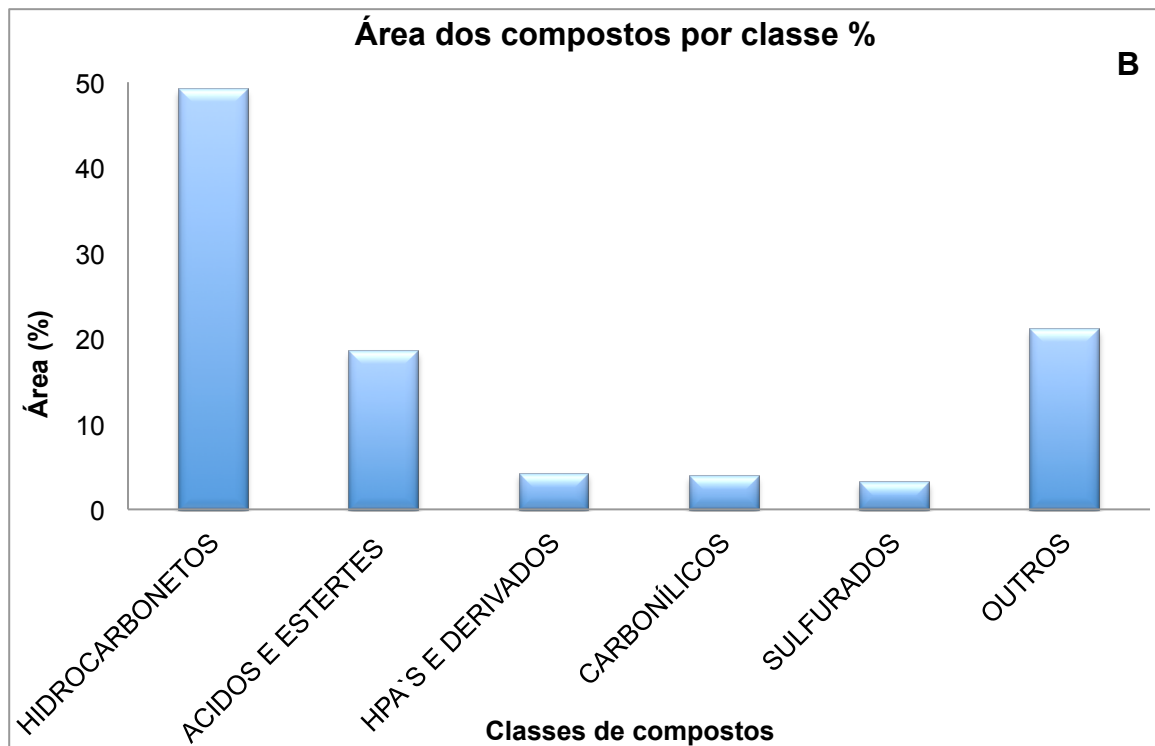
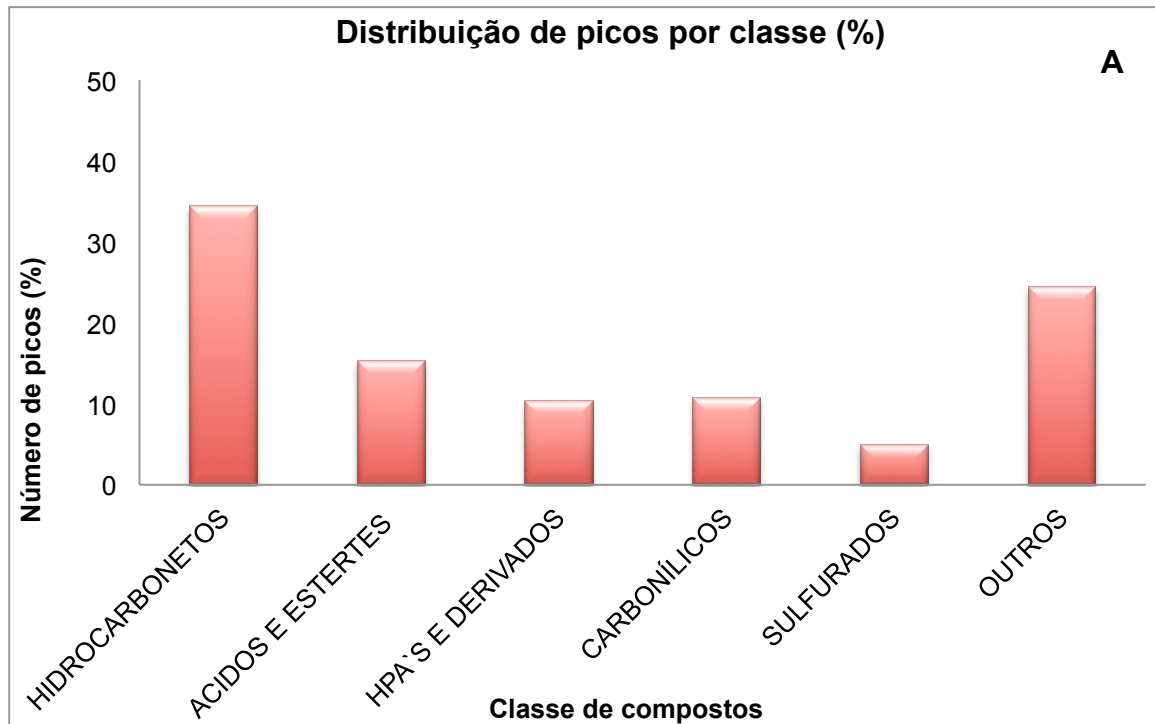
Para os HPA's e derivados e os carbonílicos, observa-se que mesmo apresentando um número significativo de picos (27 e 28 respectivamente) as classes apresentam uma área % relativamente baixa (4,2% e 3,9%) quando comparadas à classe sulfurados, que apresenta um número bem menor de picos (13 picos) e área % próxima (3,1%) (Tabela 3 e Figura 12A). Esse fato pode estar relacionado as baixas concentrações dos compostos nas amostras.

Não foram encontrados relatos na literatura referente a análise do SRM 1649b por GC×GC, impossibilitando uma discussão comparativa. Com relação a identificação individual de compostos, estes serão abordados a medida que as amostras forem discutidas.

Tabela 3- Número de picos identificados, percentual de picos e percentual em área para o SRM 1649b, analisado por GC×GC/TOFMS.

Classe	Número de picos	Número de picos (%)	Área (%)
HIDROCARBONETOS	90	34,4	49,2
ACIDOS E ESTERTES	40	15,3	18,5
HPA'S E DERIVADOS	27	10,3	4,2
CARBONÍLICOS	28	10,7	3,9
SULFURADOS	13	5,0	3,1
OUTROS	64	24,4	21,1
TOTAL	262	100	100

Figura 12A- Distribuição percentual de número de picos de compostos tentativamente identificados. **12B-** Distribuição das áreas percentuais por classe de compostos tentativamente identificados.



5.1.1.2 Perfil de distribuição das classes de interesse no SRM

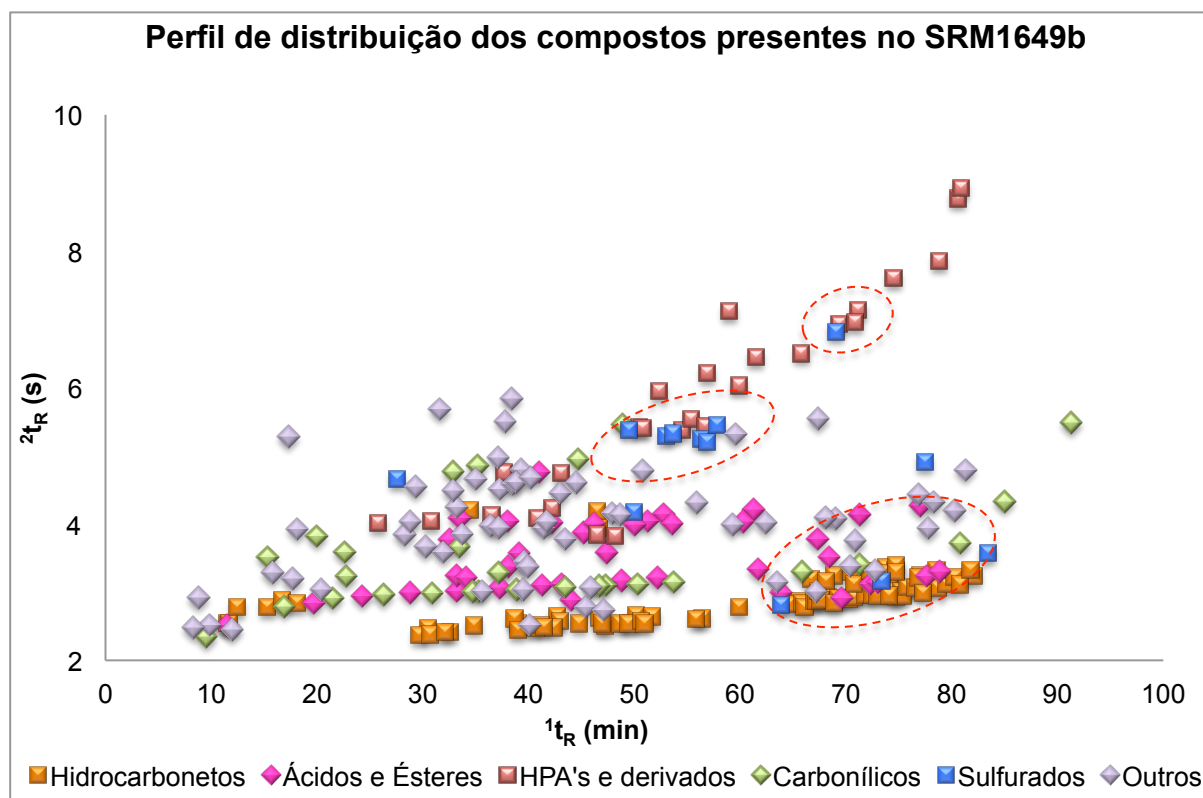
A aparência ordenada de compostos quimicamente relacionados é uma característica da GC×GC e permite melhor identificação de espécies, devido às

semelhanças físico-químicas (Alam et al., 2013). A visualização dos compostos no espaço bidimensional é mais efetiva com o auxílio do programa *Microsoft Excel*TM através de gráficos de dispersão, já que estes levam em consideração apenas o tempo de retenção na ¹D e ²D e não a área do pico, conforme pode ser visualizado na figura 13 para a amostra de SRM.

Para melhorar a visualização da distribuição estrutural dos compostos de acordo com o número de carbonos na cadeia, os compostos cujo tempo de retenção na ²D excederam o período de modulação (tempo de 6 segundos que a amostra leva para ser transferida para a ²D), ou seja, estavam fora de ciclo (*wrap-around*), foram corrigidos adicionando o período de modulação ao tempo da ²D. Isto facilita a identificação da correlação espacial entre analitos da mesma classe (Marciel et al., 2016; Dal Molin, 2015).

A comparação entre a figura 11, obtida pelo programa ChromaTOF e a figura 13, gerada pelo Excel, permite verificar que a visualização da distribuição dos compostos e a complexidade da amostra, caracterizada pelas inúmeras coeluições na ¹D é bem mais nítida na figura 13.

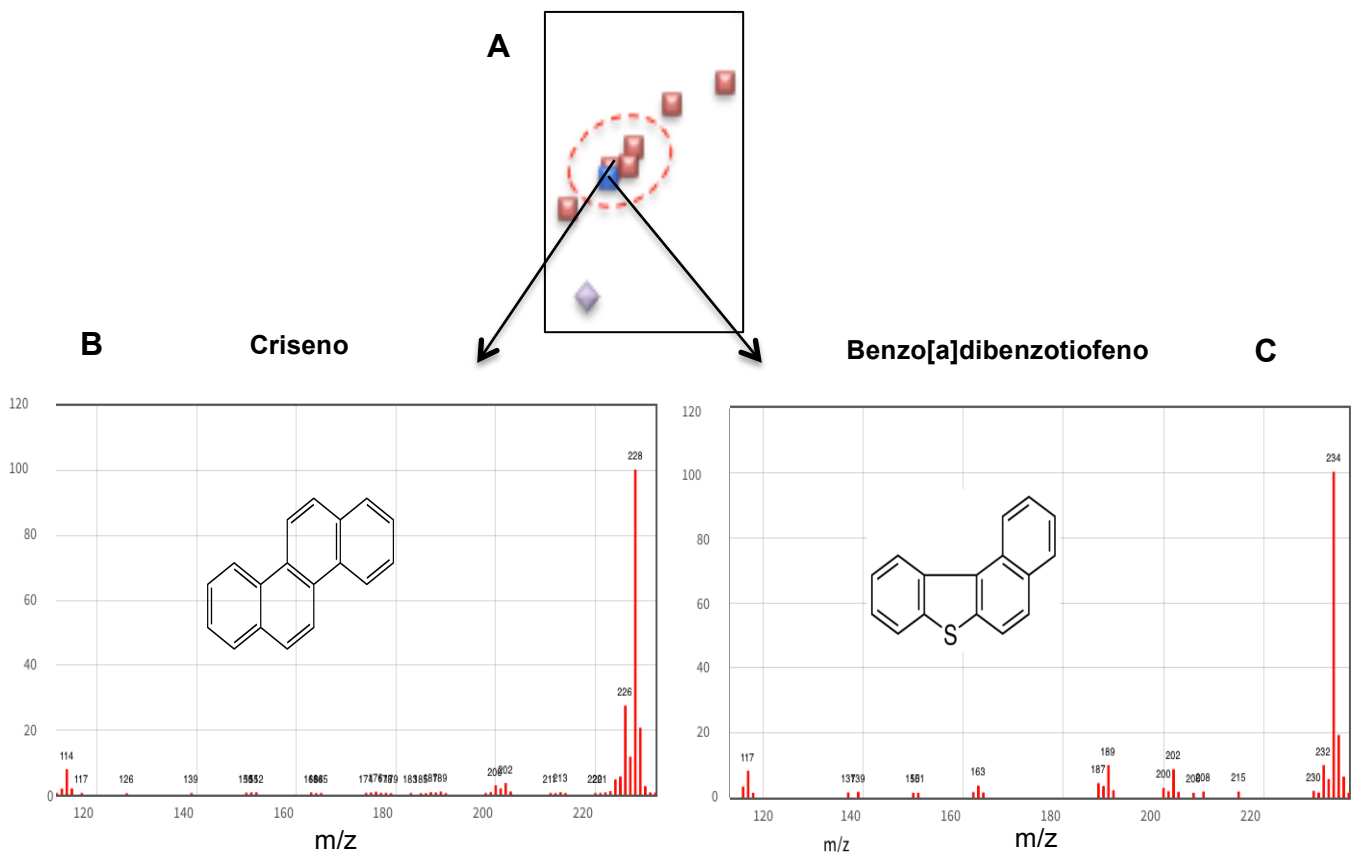
Figura 13- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos compostos para o SRM 1649b.



Pelo perfil de distribuição dos compostos (Figura 13), observa-se uma boa seletividade da GC×GC, conferida pelas duas colunas com fases estacionárias distintas, porém, esta não é suficiente para separar compostos co-eluídos em ambas as dimensões, como pode ser observado na figura (algumas regiões dentro de círculos vermelhos há um acúmulo de picos com baixa resolução no que se refere a separação). Nestas situações, o emprego do detector TOFMS permite o uso do software de deconvolução, o qual possibilita resolver dois ou mais compostos minimamente separados, através das diferenças existentes em seus espectros de massas. Essa ferramenta assegura a obtenção de um espectro de massas com alta pureza espectral, mesmo com a separação cromatográfica não eficiente.

Na figura 14 é apresentado um exemplo de deconvolução espectral realizado para compostos na amostra de SRM na ¹D, em que é possível verificar espectros totalmente diferentes, o que permite identifica-los separadamente. A figura 14A traz a região de eluição dos compostos, a figura 14B o espectro do criseno e a figura 14C o espectro do Benzo[a]dibenzotiofeno.

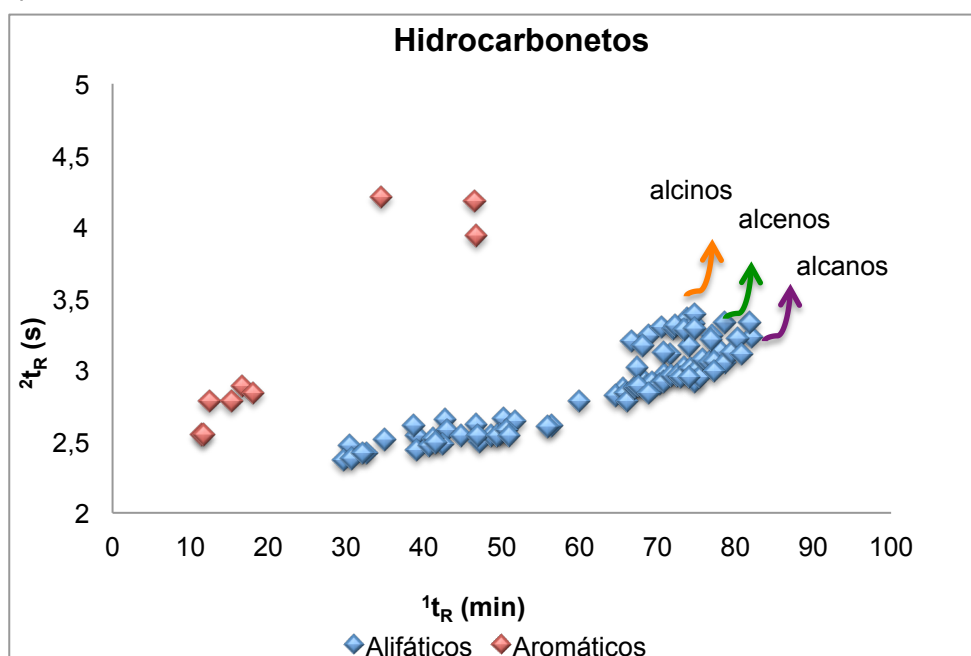
Figura 14A- Exemplo de deconvolução espectral: região do gráfico de dispersão contendo os picos de interesse do SRM. **14B-** espectro do criseno. **14C-** espectro do Benzo[a]dibenzotiofeno.



Nas figuras de 15 a 19 são mostrados os gráficos de dispersão dos compostos identificados em cada uma das classes de interesse. O objetivo é mostrar o perfil de distribuição das classes individuais e o potencial da GC×GC. Conforme já informado, a identificação individual de compostos, está na tabela 1 do anexo.

Para a classe dos hidrocarbonetos (Figura 15) foram identificados 90 compostos (10 por IR) com cadeias carbônicas entre C₁₃ – C₂₇. É possível notar uma nítida separação na ²D entre os hidrocarbonetos aromáticos e os alifáticos (alcanos, alcenos e alcinos). Em uma análise cromatográfica monodimensional, não seria possível a separação e a identificação individual da maioria desses compostos. Sendo que, os hidrocarbonetos alifáticos ocupam o espaço bidimensional na região ²D com tempos de retenção entre 2 e 3,3 (s), em virtude da menor polaridade destes compostos, e os aromáticos, mais polares, com tempos de retenção entre 2,6 e 4,5 (s).

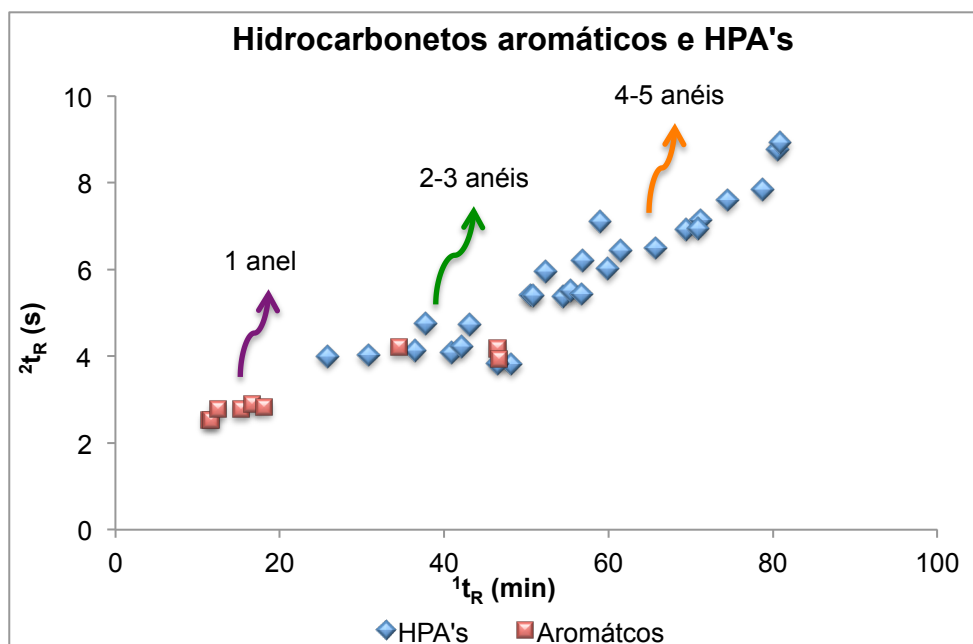
Figura 15- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos para o SRM 1649b.



Os HPA's e seus derivados são compostos de grande relevância na matriz estudada. No SRM foram identificados 27 compostos (19 por IR). O perfil de distribuição dessa classe de compostos (Figura 16) permite observar que a organização espacial se dá também levando em consideração o número de anéis

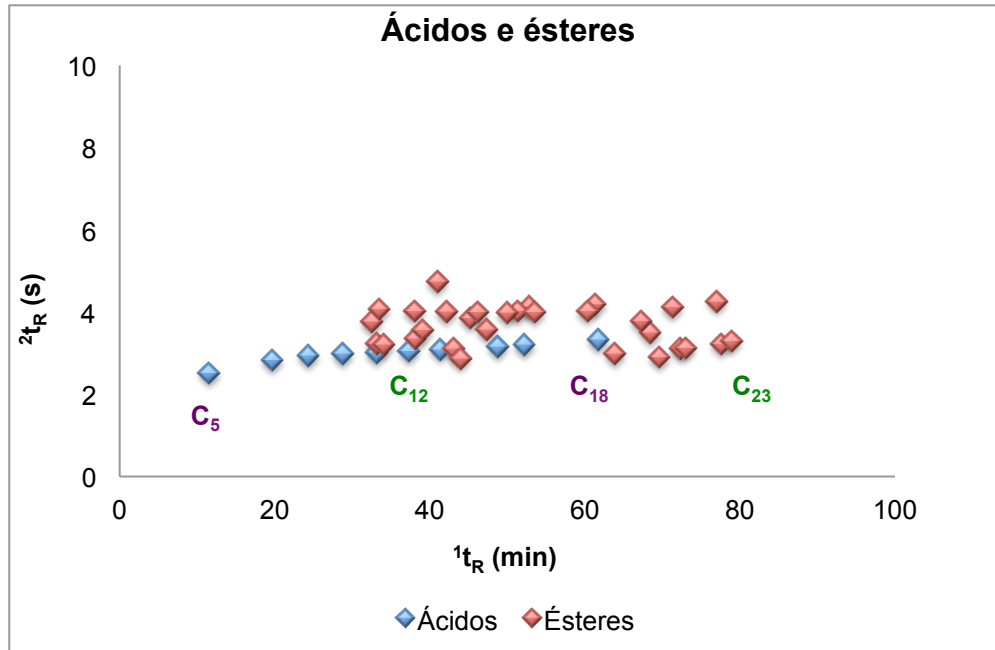
em cada composto, o que auxilia bastante na identificação destes analitos.

Figura 16- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos hidrocarbonetos aromáticos e policíclicos aromáticos (HPA's) para o SRM 1649b.



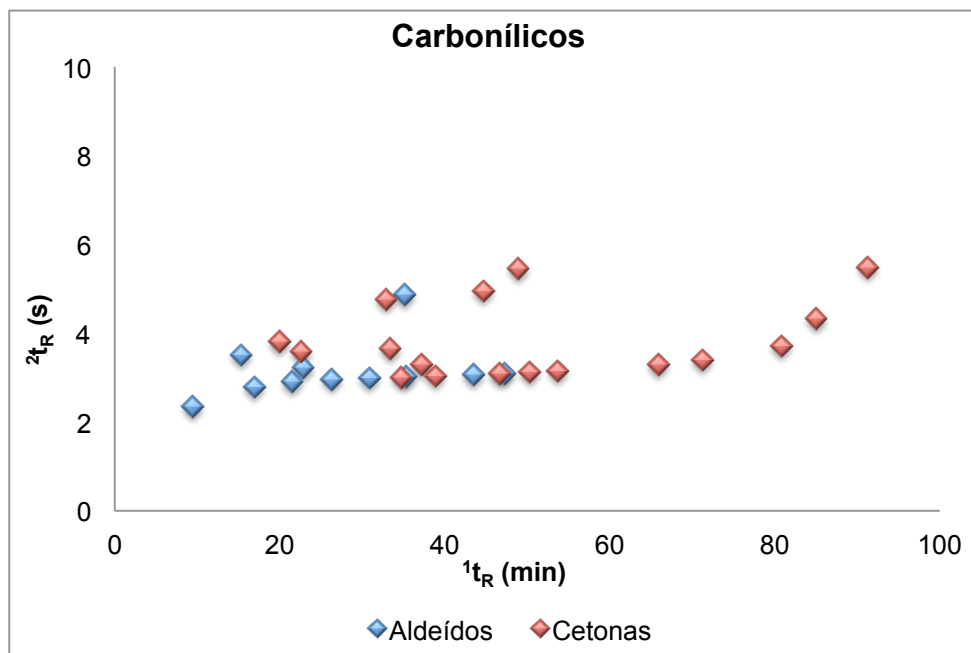
Para a classe dos ácidos e ésteres (Figura 17) foram identificados 40 compostos (36 por IR), verifica-se que os ácidos identificados apresentam um perfil de organização espacial mais simples, da mesma forma, a posição no cromatograma se dá conforme o aumento da cadeia carbônica ($C_5 - C_{18}$), estes compostos eluem na mesma região que os hidrocarbonetos alifáticos saturados na 1D (Figura 13) sendo separados somente na segunda dimensão. Os ésteres ($C_{12} - C_{23}$) apresentam um comportamento semelhante, quando em cadeias alifáticas saturadas apresentam tempos mais baixos na 2D , entretanto, quando apresentam ramificações ou duplas ligações o posicionamento de seus compostos no cromatograma apresentam maiores tempos de retenção na 2D . Novamente, verifica-se o potencial da técnica bidimensional, pela separação de ácidos e ésteres em uma única análise cromatográfica.

Figura 17- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos ácidos e ésteres para o SRM 1649b. Onde Cx representa o número de carbonos da cadeia carbônica do ácido ou éster.



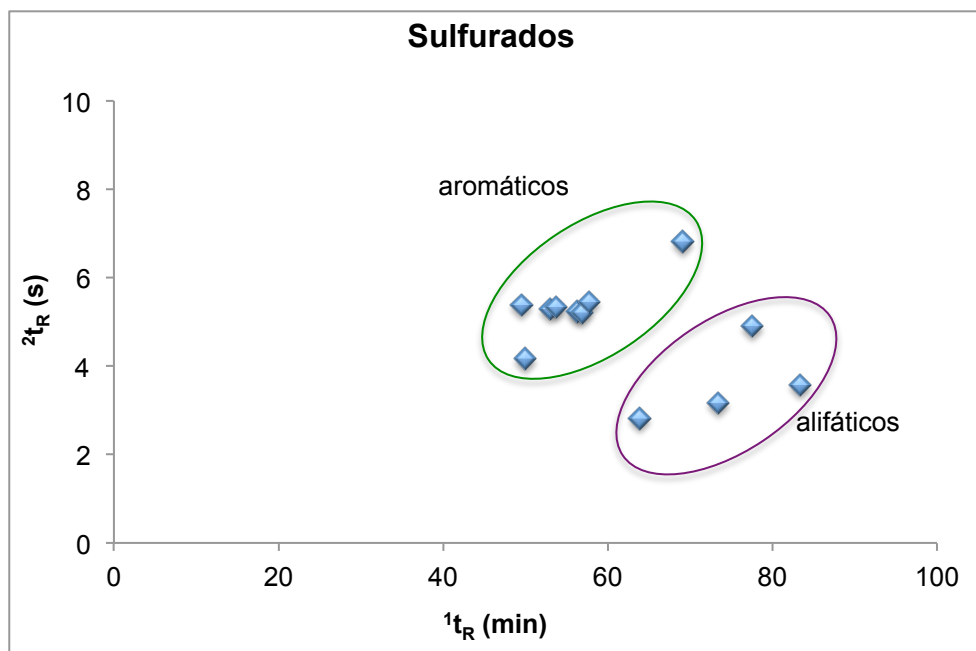
A classe dos compostos carbonílicos (cetonas e os aldeídos) apresentam grandes similaridades nas estruturas, por isso estão agrupadas. Foram identificados 28 compostos (27 por IR) entre C₆ – C₂₈ e o comportamento observado tanto para cetonas, quanto para os aldeídos, está diretamente relacionado com a cadeia carbônica a qual fazem parte. Os compostos de cadeia alifática tendem a ocupar a região de menores tempos na 2D , enquanto que os compostos presentes com anéis aromáticos ocupam a região de maiores tempos, por apresentarem maior interação com a coluna da 2D (Figura 18). Aqui, novamente, pode se observar o poder de separação da técnica visto que, compostos da mesma classe puderam ser separados em uma única análise e sem a necessidade de etapas de preparo de amostra, devido a 2D .

Figura 18- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos carbonílicos para o SRM 1649b.



Para a classe dos compostos sulfurados pode-se notar a presença de sulfitos orgânicos, sulfonamidas, mercaptanas, tiofenos e outros (ver tabela 1 em anexo, para identificação dos compostos individuais), foram identificados 13 compostos (6 por IR) entre C_{12} – C_{21} . O comportamento observado também está diretamente relacionado com a cadeia carbônica a qual fazem parte. Os compostos de cadeia alifática tendem a ocupar a região de menores tempos de retenção na 2D , enquanto que os compostos com anéis aromáticos ocupam a região de maiores tempos de retenção, por apresentarem maior interação com a coluna (Figura 19).

Figura 19- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos sulfurados para o SRM 1649b.



A classe outros compreende algumas classes químicas distintas como já descrito na sessão 5.1.1.1, os compostos identificados para essas classes estão detalhados na tabela 1 do anexo. Estes compostos receberam pouca atenção em estudos de amostras semelhantes relatados na literatura (Rodrigues et al., 2012; Barrado et al., 2013; Ashraful et al., 2015). Os ftalatos e os organofosfatos, por exemplo, são substâncias químicas onipresentes no ambiente e são utilizados comercialmente como plastificantes, mas geralmente não são medidos na atmosfera (Alam et al., 2013). Mais detalhes serão discutidos no item das amostras.

Após o estudo do SRM 1649b foi possível observar que a GC×GC se mostrou uma técnica poderosa para a separação e identificação de compostos em matrizes complexas, como o MP, permitindo a identificação de um grande número de compostos, a separação de compostos que coeluem na 1^D , além da possibilidade de separação por classes. A próxima etapa do trabalho, foi empregar a técnica para identificação de amostras de MP coletadas na estação da LAPA, usando a identificação obtida no SRM como uma referência.

5.1.2 Análise das amostras de material particulado da estação da LAPA

As 14 amostras do material particulado analisadas em 2010 e 2013, tiveram por objetivo fazer um acompanhamento das emissões na estação da LAPA no intervalo de três anos. As tabelas 4 e 5 e a figura 20 mostram a composição relativa (%) e a área (%) dos compostos tentativamente identificados em cada uma das amostras. A identificação dos compostos presentes em cada amostra consta nas tabelas A2 e A3 do anexo .

A composição dos combustíveis utilizados, os motores, a rotação, e o tempo do veículo, são fatores que tem relação direta com o tipo de partícula que será emitida após a queima. Dessa forma, as diferenças nos cromatogramas GC×GC de corrente iônica total (TIC) de amostras de ar, podem ser substanciais (Welthagen et al., 2003).

A partir do estudo das 14 amostras foi possível identificar a semelhança na distribuição dos picos por classes, proximidade no número de picos tentativamente identificados e composição relativa (Tabela 4 e 5 e Figura 20). O número total de picos tentativamente identificados nas 14 amostras de acordo com as classes químicas, foi de no mínimo 96 para amostra AMT 25/10 (Tabela 4) e no máximo 254 para AMD 27/04 (Tabela 5).

Tabela 4- Número de picos tentativamente identificados, percentual de picos e percentual em área para as 7 amostras analisadas em 2010, analisados por GC×GC/TOFMS.

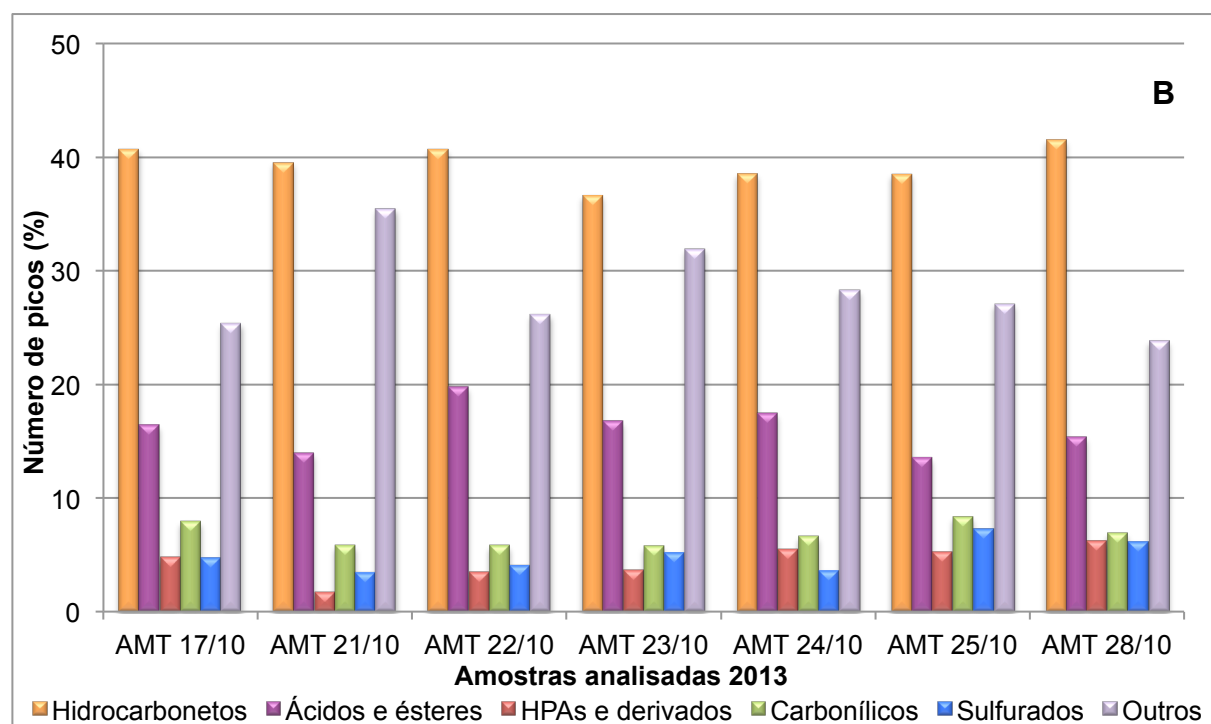
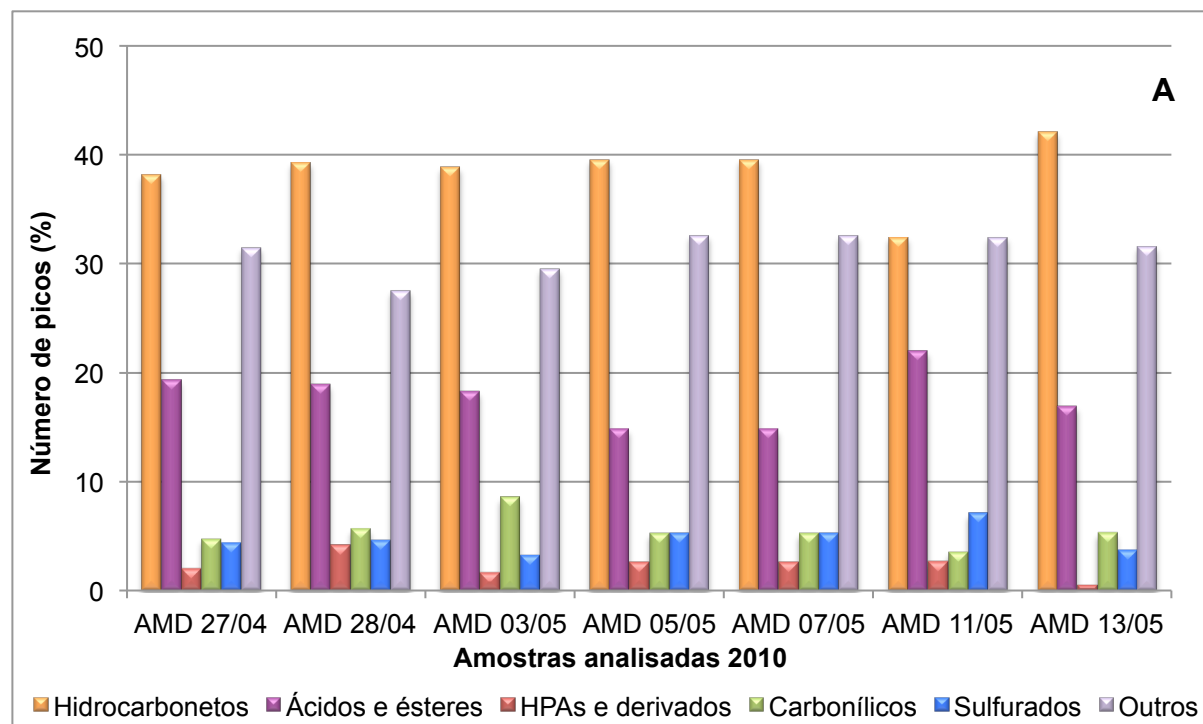
Classes de interesse	AMD 27/04			AMD 28/04			AMD 03/05			AMD 05/05			AMD 07/05			AMD 11/05			AMD 13/05		
	P	P (%)	A (%)	P	P (%)	A (%)	P	P (%)	A (%)	P	P (%)	A (%)	P	P (%)	A (%)	P	P (%)	A (%)	P	P (%)	A (%)
HC	97	38,2	46,7	77	39,3	40,6	96	38,9	34,4	64	34,6	23,5	91	39,6	28,9	37	32,5	27,8	80	42,1	25,7
ACE	49	19,3	18,7	37	18,9	20,5	45	18,2	28,1	37	20,0	21,7	34	14,8	16,3	25	21,9	17,4	32	16,8	8,9
HPA'S	5	2,0	0,1	8	4,1	0,5	4	1,6	0,1	7	3,8	0,5	6	2,6	0,3	3	2,6	0,2	1	0,5	0,0
CC	12	4,7	1,9	11	5,6	2,4	21	8,5	1,8	9	4,9	1,5	12	5,2	1,3	4	3,5	2,8	10	5,3	5,0
SULFU	11	4,3	1,2	9	4,6	2,1	8	3,2	2,4	12	6,5	4,2	12	5,2	4,3	8	7,0	6,0	7	3,7	2,5
OUTROS	80	31,5	31,5	54	27,6	33,8	73	29,6	33,2	56	30,3	48,6	75	32,6	48,8	37	32,5	45,9	60	31,6	57,8
TOTAL	254	100	100	196	100	100	247	100	100	185	100	100	230	100	100	114	100	100	190	100	100

Tabela 5- Número de picos tentativamente identificados, percentual de picos e percentual em área para as 7 amostras analisadas em 2013, analisados por GC×GC/TOFMS.

Classes de interesse	AMT 17/10			AMT 21/10			AMT 22/10			AMT 23/10			AMT 24/10			AMT 25/10			AMT 28/10		
	P	P (%)	A (%)	P	P (%)	A (%)	P	P (%)	A (%)	P	P (%)	A (%)	P	P (%)	A (%)	P	P (%)	A (%)	P	P (%)	A (%)
HC	77	41,0	44,0	68	39,5	40,8	70	40,7	34,9	70	36,6	36,5	64	38,6	39,6	37	38,5	44,8	54	41,5	35,8
ACE	31	16,5	20,3	24	14,0	16,8	34	19,8	23,0	32	16,8	11,8	29	17,5	22,0	13	13,5	16,3	20	15,4	26,3
HPA'S	9	4,8	0,3	3	1,7	0,5	6	3,5	0,5	7	3,7	0,2	9	5,4	0,7	5	5,2	0,7	8	6,2	1,0
CC	15	7,4	3,2	10	5,8	5,6	10	5,8	8,2	11	5,8	7,9	11	6,6	6,9	8	8,3	6,9	9	6,9	4,4
SULFU	9	4,8	2,7	6	3,5	3,9	7	4,1	3,9	10	5,2	3,9	6	3,6	1,3	7	7,3	5,0	8	6,2	7,0
OUTROS	48	25,5	29,6	61	35,5	32,4	45	26,2	29,5	61	31,9	39,7	47	28,3	29,6	26	27,1	26,3	31	23,8	25,5
TOTAL	189	100	100	172	100	100	172	100	100	191	100	100	166	100	100	96	100	100	130	100	100

P=n° de picos; P(%)= percentual de picos encontrados por classe; A(%)= percentual de area encontrada por classe.

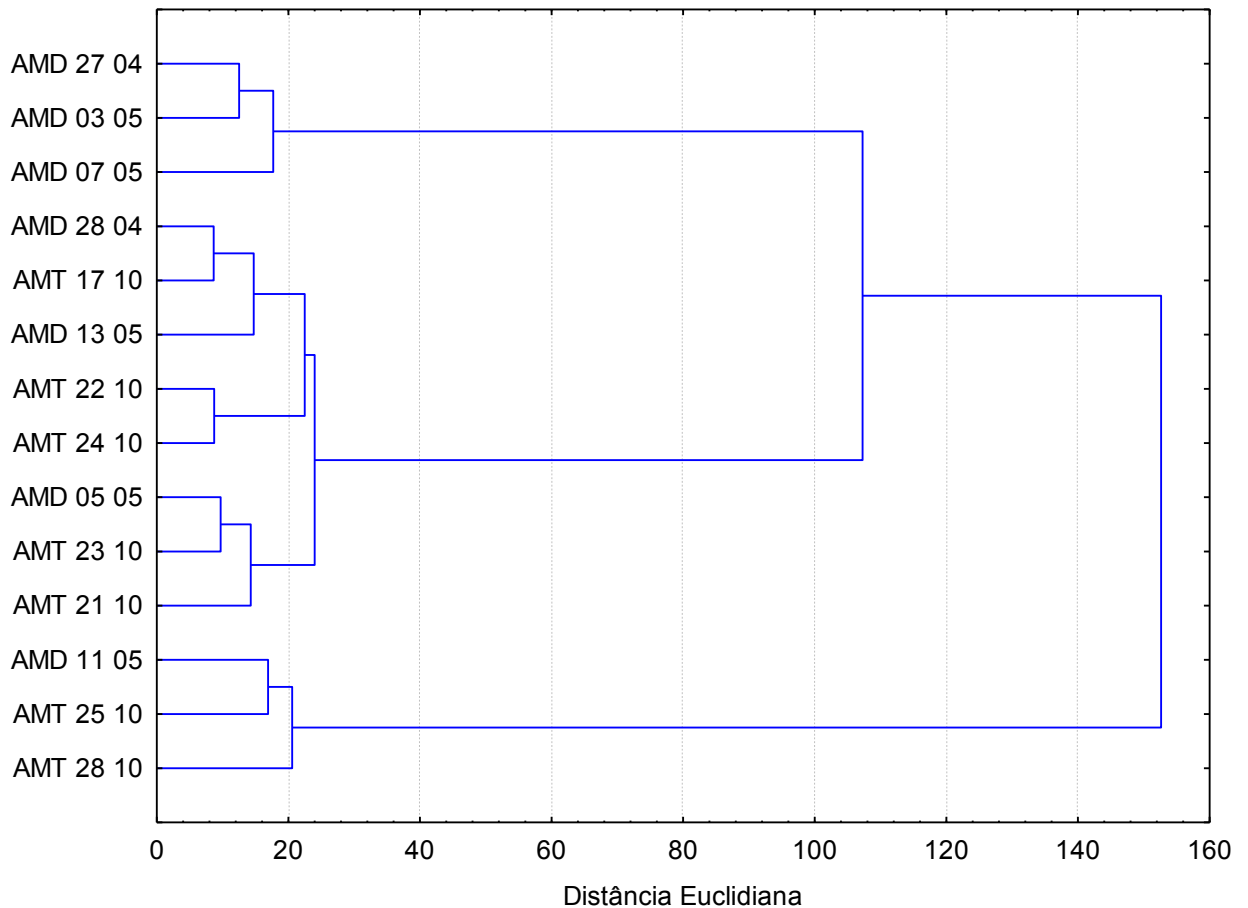
Figura 20A- Distribuição das áreas percentuais por classe nas 7 amostras analisadas em 2010. **20B-** Distribuição das áreas percentuais por classe nas 7 amostras analisadas em 2013.



Pode-se verificar, pelos dados da tabela 4 e 5, que as amostras têm uma certa similaridade na composição ao longo do tempo. Para avaliar essas possíveis similaridades empregou-se a análise de agrupamento hierárquico (HCA) com método de Ward e distância Euclidiana.

O resultado pode ser observado no dendrograma da figura 21 que mostra a formação de três grandes grupos, sendo o maior deles composto por 8 amostras (AMD 28/04, AMT 17/10, AMD 13/05, AMT 22/10, AMT 24/10, AMD 05/05, AMT23/10, AMT21/10) grande similaridade encontrada considerando a distribuição de picos por classes. O segundo grupo composto por 3 amostras (AMD 27/04, AMD 03/05, AMD 07/05) e o terceiro e último com menor similaridade em relação as outras amostras (AMD 11/05, AMT 25/10, AMT 28/10). Entre todas as amostras, escolheu-se AMD 28/04 e AMT 17/10 por apresentarem a maior similaridade (número de picos detectados por classes) dentro do maior conjunto de amostras.

Figura 21- Dendrograma das amostras em estudo. Análise de agrupamento hierárquico empregando método de Ward e distância Euclidiana.



Para verificar se as amostras AMD 28/04 e AMT 17/10 não diferem estatisticamente em número totais de picos detectados por classes, foi empregado o teste *t* de Student considerando variâncias equivalentes. Para isso, foi necessário calcular inicialmente o valor de F (Teste F) para verificar se as variâncias entre os dois conjuntos de dados são equivalentes (Tabela 6). O valor de F calculado foi de 1,13; inferior ao valor de F crítico (5,05) mostrando que as variâncias não diferem significativamente ao nível de 95% de confiança. Deste modo, um teste *t* considerando variâncias equivalentes foi realizado e o valor de *t* calculado foi de 0,052, inferior ao valor de *t* crítico (2,23). Deste modo, pode-se inferir que não há diferença estatisticamente significativa entre as amostras AMD 28/04 e AMT 17/10 ao nível de 95 % confiança.

Com base nas avaliações estatísticas realizadas, pode-se verificar que não há diferenças significativas entre as amostras e, por isso, optou-se pela análise detalhada das amostras AMD 28/04 e AMT 17/10, representando avaliação entre os anos de amostragem.

Tabela 6- Teste de hipóteses para avaliação da similaridade entre as amostras AMD 28-04 e AMT 17-10. O nível de confiança adotado foi de 95 %.

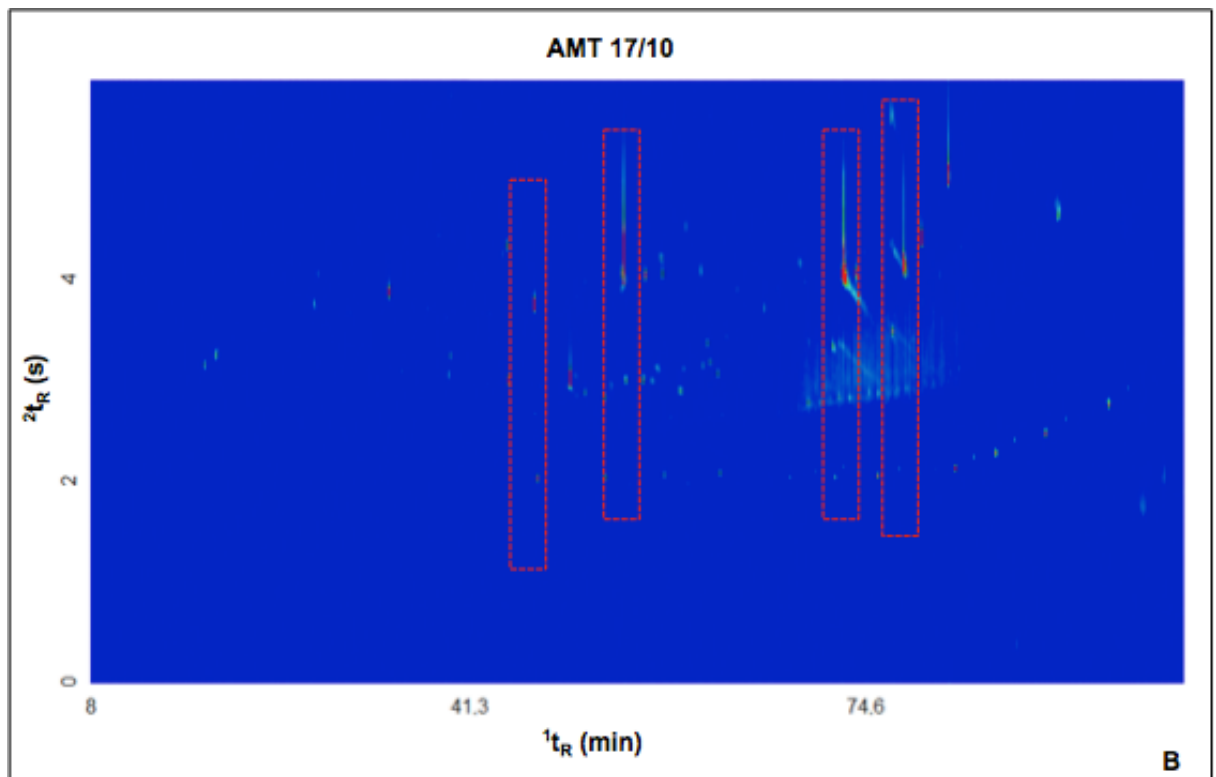
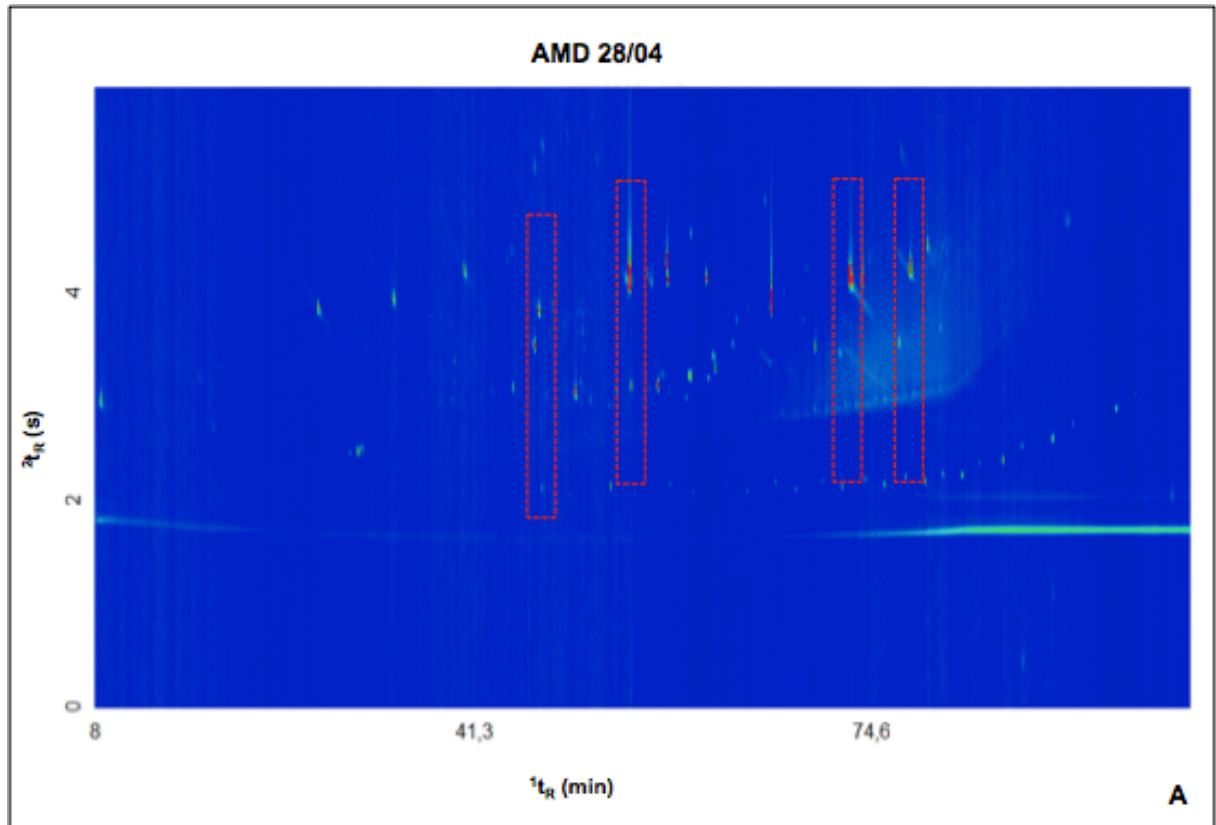
Amostras		Avaliação estatística		
AMD 28/04	AMT 17/10		AMD 28/04	AMT 17/10
77	77	Média	32,6	31,5
37	31	Variância	827	732
8	9	F (calculado)	1,13	
11	15	F (crítico)	5,05	
9	9	T (calculado)	0,052	
54	48	T (crítico)	2,228	

5.1.3 Análise dos compostos presentes nas amostras de material particulado AMD 28/04 e AMT 17/10 da estação da LAPA

A análise cromatográfica das amostras escolhidas permitiu a identificação tentativa de 196 e 189 picos para AMD 28/04 e AMT 17/10 respectivamente, com identificação por índice de retenção de 75 e 62 picos, listados na tabela A2 e A3 do anexo. O perfil cromatográfico das amostras pode ser visto no diagrama de cores da figura 22A e 22B. Conforme pode ser observado, ambas são muito semelhantes no que se refere aos principais compostos (pontos mais intensos na figura). Conforme esperado, da mesma forma que no SRM, são amostras complexas, com várias

coeluições na 1D (algumas destacadas em vermelho na figura) se as amostras fossem analisadas por cromatografia monodimensional, confirmando assim a maior eficiência da técnica bidimensional para a caracterização deste tipo de amostra.

Figura 22A- Diagrama de cores obtidos por GC×GC/TOFMS para a amostra AMD 28/04 de material particulado coletada na estação da LAPA. **22B** Diagrama de cores obtidos por GC×GC/TOFMS para a amostra AMT 17/10 de material particulado coletada na estação da LAPA. *Condições cromatográficas descritas no item 4.5.1 da experimental.*



5.1.3.1 Avaliação da composição relativa das classes de interesse nas amostras AMD 28/04 e AMT 17/10 da estação da LAPA

Nas amostras AMD 28/04 e AMT 17/10 (Tabela 7) as classes aparecem distribuídas como segue: hidrocarbonetos 39,3% e 40,7%; ácidos e ésteres 18,9% e 16,4%; HPA's e derivados 4,1% e 4,8%; carbonílicos 5,6% e 7,9%; sulfurados 4,6% e 4,8%; outros 27,6% e 25,4% respectivamente.

Ambas as amostras apresentaram semelhante distribuição percentual de classes que o SRM sendo que os compostos com maior área percentual pertencem a classe dos hidrocarbonetos e dos ácidos e ésteres, seguidos pelos carbonílicos e depois sulfurados e HPA's e derivados. O conjunto "outros" por englobar diversas classes, apresenta um percentual significativo nas amostras (Tabela 7).

Uma comparação, entre as amostras e o SRM deve ser feita com cautela, pois mesmo se tratando de amostras semelhantes de material particulado (partículas finas), tendo sido coletadas em regiões urbanas e com influências de emissão veicular diesel, por exemplo, cada amostra é singular, permitindo comparações seguras apenas no perfil de distribuição das classes em cada material e não na composição individual de analítos.

Alguns fatores podem ser associados a singularidade das amostras coletadas na estação da Lapa como, a composição do diesel, (no período das amostragens contava com a adição de 5% de biodiesel); o local de coleta, (com pouca circulação de ar, ausência de incidência solar, o que diminui a formação de poluentes secundários a partir das partículas primárias emitidas) (Nizkorodov et al., 2011); o teor de enxofre, (no Brasil é considerado alto - 500mg/kg e 50mg/kg em relação aos EUA - 15 mg/kg, local de coleta do SRM (CNT, 2012b).

Tabela 7- Número de picos tentativamente identificados, percentual de picos e percentual em área para o SRM e para as amostras AMD 28/04 e AMT 17/10, analisadas por GC×GC/TOFMS.

Classe	Número de picos			Número de picos (%)			Área (%)		
	SRM	AMD 28/04	AMT 17/10	SRM	AMD 28/04	AMT 17/10	SRM	AMD 28/04	AMT 17/10
HC	90	77	77	34,4	39,3	40,7	49,2	40,6	43,9
ACE	40	37	31	15,3	18,9	16,4	18,5	20,5	20,3
HPA'S	27	8	9	10,3	4,1	4,8	4,2	0,5	0,3
CC	28	11	15	10,7	5,6	7,9	3,9	2,4	3,4
SULFU	13	9	9	5,0	4,6	4,8	3,1	2,1	2,7
OUTROS	64	54	48	24,4	27,6	25,4	21,1	33,8	29,5
TOTAL	262	195	189	100	100	100	100	100	100

Comparando-se os anos de 2010 e 2013 com relação as classes, verifica-se que para hidrocarbonetos, ácidos e ésteres, HPA's e derivados, as áreas percentuais não sofreram reduções significativas de 2010 para 2013. É importante salientar que as amostras foram coletadas no subsolo da estação que por se tratar de um ambiente semi-fechado, não favorece a dispersão ou mesmo a remoção do que é emitido para o ar. Mudanças na estrutura do subsolo, no ano de 2013 foram realizadas no intuito de garantir circulação adequada do ar, entretanto, de acordo com os dados da tabela 7, este fato não gerou grandes mudanças nos percentuais de compostos coletados nas partículas emitidas na região.

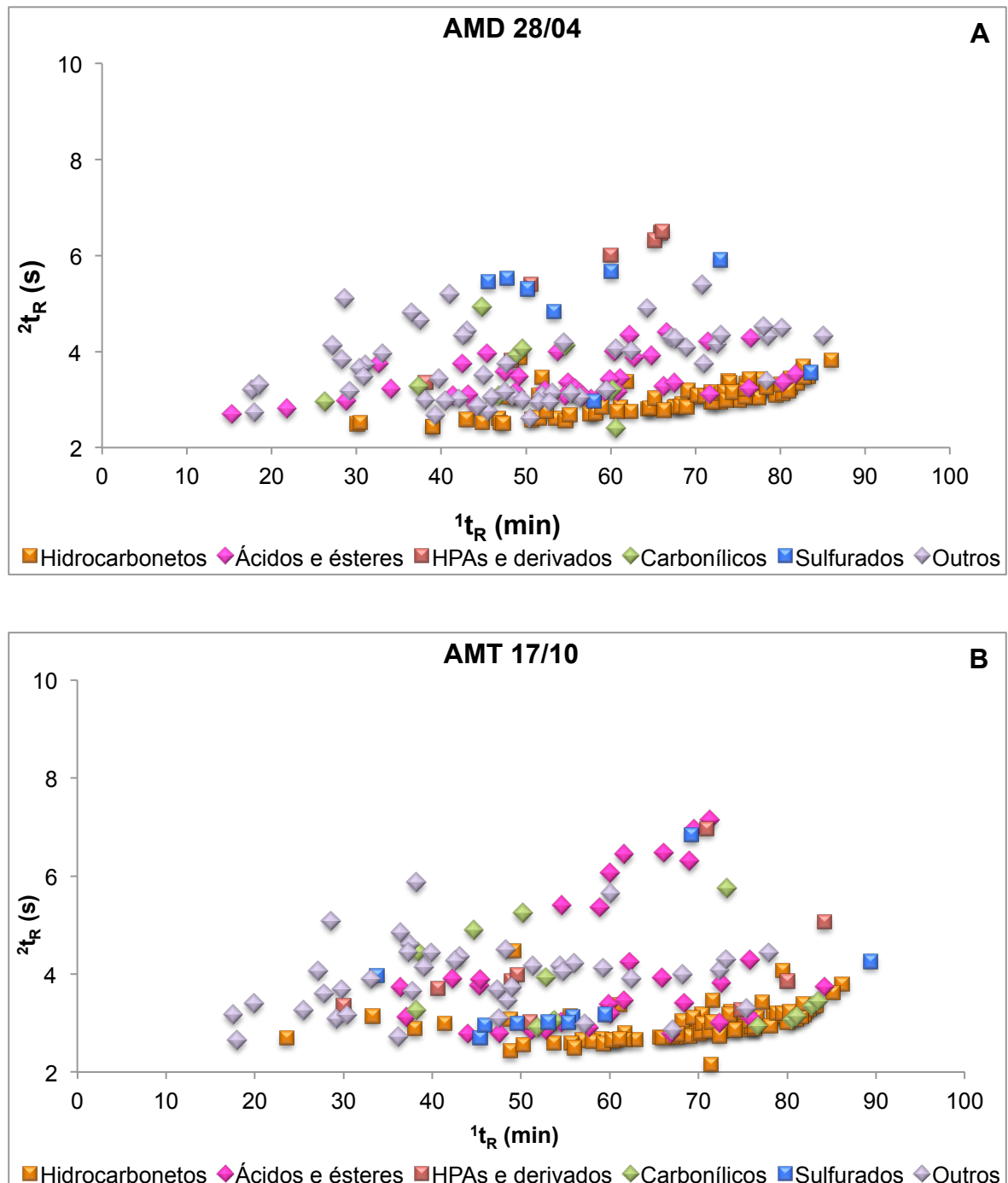
Além disso, mesmo com a redução do teor de enxofre no diesel no período da amostragem (500 mg/kg a 50 mg/kg) e a adição do biocombustível, teoricamente livre da presença de enxofre em sua composição (Lôbo et al., 2009), não foi possível observar redução significativa na emissão de compostos de enxofre. Para que os benefícios mais significativos apareçam uma associação de combustível limpo com motores de baixa emissão deve ser realizada (CNT, 2012b).

5.1.3.2 Perfil de distribuição das classes de interesse nas amostras AMD 28/04 e AMT 17/10 da estação da LAPA

Na figura 23 pode-se visualizar o gráfico de dispersão das amostras ADM 28/04 e AMT 17/10, a identificação individual dos compostos, consta nas tabelas A2 e A3 do anexo. O perfil cromatográfico de ambas as amostras evidencia que elas não podem ser separadas em grau satisfatório pela GC convencional devido a complexidade e o grande número de coeluições em todo o espaço de separação, especialmente entre os tempos 40 – 60 min da ¹D, onde o número de compostos é maior. O emprego da GC×GC permitiu a determinação simultânea e de forma detathada dos compostos presentes no MP.

Os gráficos de dispersão das duas amostras são, de forma geral, semelhantes ao gráfico de dispersão do SRM, e parte significativa dos compostos identificados no SRM foram também identificados nas amostras, porém, no último caso, o número foi inferior.

Figura 23A- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos compostos presentes na amostra AMD 28/04. **23B-** Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos compostos presentes na amostra AMT 17/10.



Os picos representados na figura 23 incluem HAP's e HPA's oxigenados (C_{14} – C_{17}) que devido às suas propriedades toxicológicas e à sua importância ambiental precisam ser monitorados na atmosfera (Pereira et al., 2002; Santos et al., 2016). Além de benzenos alquilados com cadeias carbônicas de C_3 – C_7 ; uma mistura complexa de alcanos ramificados; alcanos normais (C_{12} – C_{27}); alcenos e alcinos

(C₂₀ – C₂₇) que são precursores para a formação do ozônio troposférico e outros poluentes secundários (Pál et al., 1998). Cetonas e aldeídos (C₁₀ – C₁₉) que são componentes comuns na atmosfera e receberam grande atenção devido aos seus potenciais efeitos adversos para a saúde nos seres humanos (De Andrade et al., 1995; De Andrade et al., 1998; Rodrigues et al., 2012; IARC, 2017).

Além dos compostos supracitados, há a presença de ésteres e ácidos (C₆ – C₂₆), compostos nitrogenados não policíclicos (C₆ – C₂₁) e sulfurados (C₉ – C₂₂) que não são muito discutidos na literatura (Tabela A2 e A3, Anexo), no entanto podem impactar significativamente a qualidade do ar, por isso precisam de maior atenção. Isto inclui compostos ainda não identificados, em estudos da literatura para esse tipo de amostra, como alguns alcanos, sulfurados, ésteres e nitrogenados de cadeias superiores a C₂₀.

Conforme observado nas figuras 23A e 23B, as amostras apresentam distribuição espacial similares, e compostos de maior peso molecular e polaridade (hidrocarbonetos C₂₀ - C₂₇ saturados e insaturados como, heptacosano, eicosene, policíclicos aromáticos como, benzo[a]antraceno, C₁ fluoranteno) aparecem ao final do cromatograma bem separados na ²D. Esses compostos são associadas a combustíveis não queimados, combustíveis parcialmente queimados e produtos de combustão. (Hamilton et al., 2004; Nizkorodov et al., 2011).

Na sequencia do texto, da mesma forma que no SRM, as classes de compostos serão discutidas separadamente a fim de melhor explorar os dados obtidos.

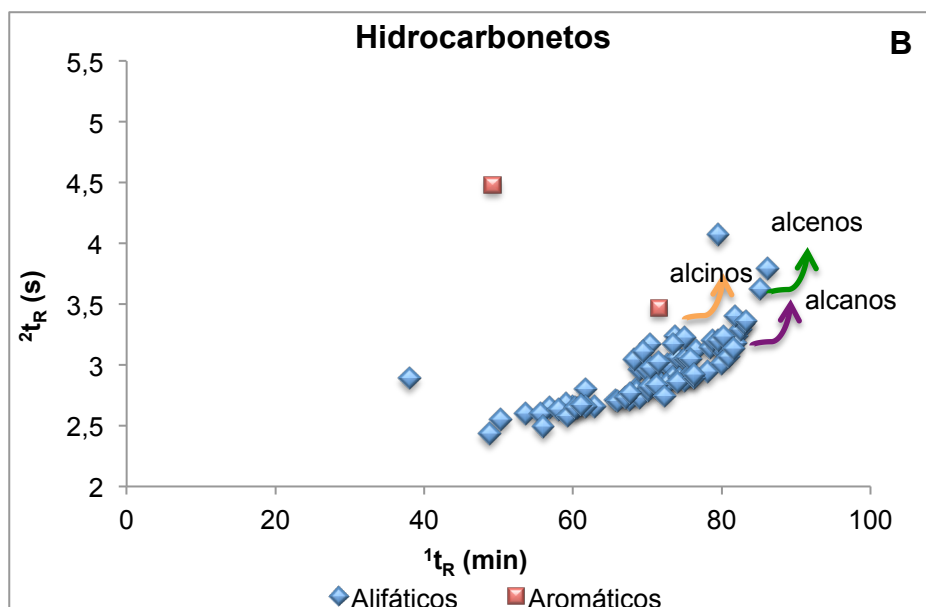
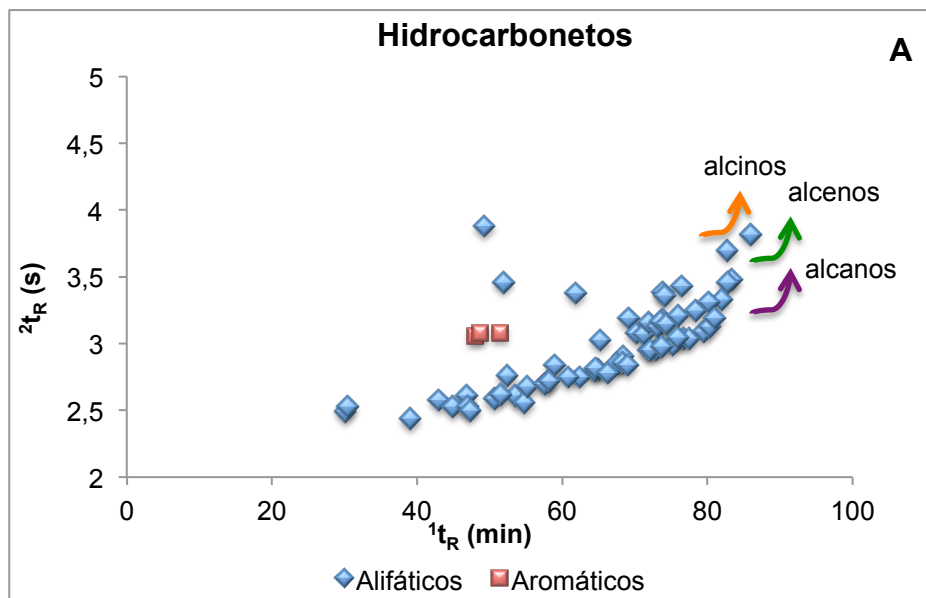
5.1.3.2.1 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são parte majoritária nos combustíveis fósseis utilizados nas frotas veiculares de todo o mundo. Em um sistema ideal na queima completa desses são gerados CO₂ e vapor d'água. Em ambientes com oxigênio insuficiente parte desses hidrocarbonetos não são queimados, sendo liberados para a atmosfera, além disso, compostos intermediarios são formados como, álcoois, ácidos, carbonílicos, ésteres. Estes acabam contribuindo para formação de poluentes secundários (Manzano et al., 2012).

O perfil cromatográfico da classe dos hidrocarbonetos para as amostras AMD 28/04 e AMT 17/10 estão no gráfico de dispersão das figuras 24A e 24B. Observa-se

uma boa separação desses compostos por subclasses: alcanos, alcenos e alcinos e destes, com os HPA's. Em cada subclasse, muitos dos compostos foram identificados individualmente graças ao processo de deconvolução espectral, conforme já relatado para o SRM. Foram identificados 77 picos de hidrocarbonetos na AMD 28/04 (5 por índice) e 77 na AMT 17/10 (3 por IR). Todos com número de carbonos variando de C_{12} a C_{27} (Tabela A2 e A3, Anexo). Os hidrocarbonetos de cadeia carbônica de C_{10} a C_{25} estão presentes no diesel utilizado na frota veicular (Pál et al., 1998; Nizkorodov et al., 2011), justificando assim sua presença no MP.

Figura 24A- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos hidrocarbonetos para a amostra AMD 28/04. **24B** Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos hidrocarbonetos para a amostra AMT 17/10.



Em ambas as amostras há um número significativo de isômeros de hidrocarbonetos na mesma região da ¹D. Por exemplo, para o C₂₇ 14 compostos foram identificados na amostra AMD 28/04 e 14 compostos na AMT 17/10, para C₂₆ 9 compostos e 12, respectivamente e para C₂₅ 11 e 12 compostos identificados. Em uma análise monodimensional, essa separação não seria possível, comprovando mais uma vez, o poder da técnica de GC×GC/TOFMS.

Algumas dessas coeluições podem ser observadas na tabela 8 como separações na ²D entre pentacosano e C₁₉ cicloexano; heneicoseno e eicosano; hexacoseno, hexacosano e hexacosino. Vale destacar que os hidrocarbonetos nomeados, foram identificados por IR, o que é uma novidade em trabalhos relatados na literatura referente a MP urbano. As coeluições dos hidrocarbonetos com outros compostos serão mostradas em cada uma das classes.

Tabela 8- Coeluições encontradas entre hidrocarbonetos para as amostras AMD28/04 e AMT 17/10.

AMOSTRA	¹ t _R (min)	² t _R (s)	hidrocarboneto	Fórmula	Nome
AMD28/04	71,9	2,95	saturado	C ₂₅ H ₅₂	Pentacosano
	71,9	3,16	insaturado	C ₂₅ H ₅₀	C ₁₉ Cicloexano
AMT17/10	61,7	2,8	insaturado	C ₂₁ H ₄₂	Heneicoseno
	61,7	2,66	saturado	C ₂₀ H ₄₂	Eicosano
AMT17/10	75,0	3,05	insaturado	C ₂₆ H ₅₂	Hexacoseno
	75,0	2,87	saturado	C ₂₆ H ₅₄	Hexacosano
	75,0	3,22	insaturado	C ₂₆ H ₅₀	Hexacosino

5.1.3.2.2 Ácidos e ésteres

Misturas de ésteres alquílicos e ácidos graxos são encontradas em biocombustíveis produzidos a partir de soja, milho, canola e outras plantas ou sementes. Cada biomaterial ou matéria-prima de biodiesel possui uma composição química única e reprodutível de lipídios, geralmente triglicerídeos e estes podem ser convertidos em ésteres (Pasupuleti et al., 2015). Outra fonte possível para os ésteres no material particulado é a sua presença em óleos básicos sintéticos e em aditivos, usados em lubrificantes nos motores.

Para a classe de ácidos e ésteres foram identificados um total de 37 picos (21 por IR) na AMD 28/04 e 31 picos (20 por IR) na AMT 17/10, com cadeias carbônicas de C₁₂ – C₂₃. Quimicamente, o biodiesel é composto de ésteres de alquila (C₁₆ - C₁₉)

(Singh & Singh, 2010). Parte desses ésteres e ácidos não queimados encontram-se presentes no material particulado emitido; como os ácidos linoleico, palmítico e os ésteres oleato de metila, palmitato de metila, encontrados nas amostras analisadas por GC×GC/TOFMS (Tabela A2 e A3, Anexo) e destacados na Figura 25A e 25B que mostram o perfil de distribuição destes compostos nas amostras AMD 28/04 e AMT 17/10.

Os ácidos graxos com cadeias de $C_{16} - C_{18}$ fazem parte da composição dos óleos vegetais (também utilizados como óleos básicos em lubrificantes). Podem ser encontrados ácidos graxos em sua forma saturada, como os ácidos mirístico, palmítico e esteárico, ou em suas formas insaturadas, como os ácidos oléico e linoleico (ANP, 2016) dentre estes que são os mais comuns em óleos lubrificantes os ácidos mirístico, palmítico e oleico foram encontrados nas amostras e SRM estudados.

Os métodos para a separação por GC de ésteres são bem desenvolvidos com instrumentação de rotina baseada em detectores de ionização de chama ou espectrômetro de massa quadrupolar. Entretanto, quando a análise envolve misturas biodiesel-diesel com 80 ou 95% (m/m) o pré tratamento de amostras é necessário para isolar os ésteres de ácidos graxos (Sobrado et al., 2016).

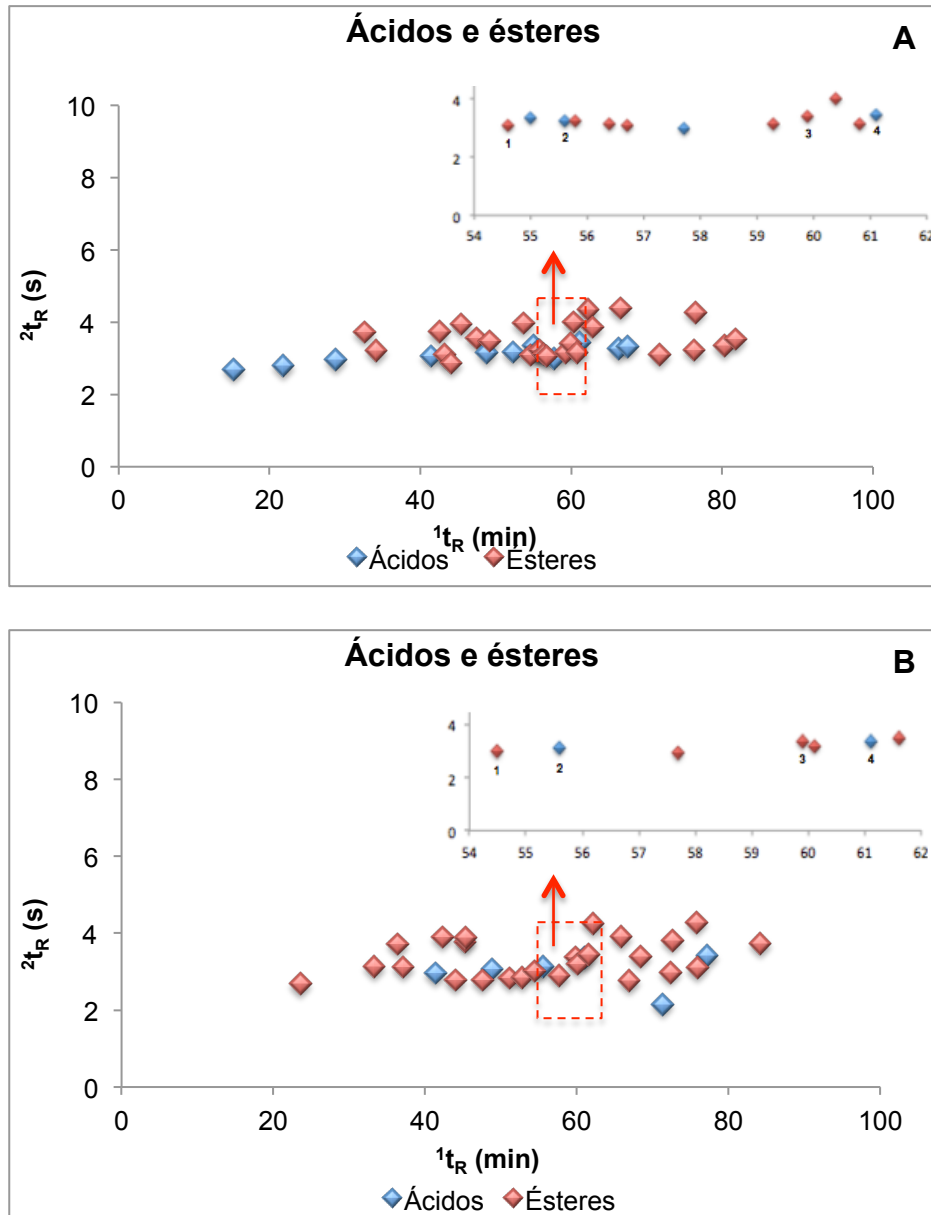
Há relatos na literatura empregando GC×GC/TOFMS para a determinação de ésteres em diesel e biodiesel, sem necessidade de pré-tratamento (Jennerwein et al., 2014; Jennerwein et al., 2016). Porém, os trabalhos desses compostos em material particulado ainda são escassos (Hamilton et al., 2004; Alam et al., 2013) e nos estudo existentes, a identificação é feita apenas por classe, não há identificação individual dos compostos encontrados. Mais uma vez, comprovando o avanço do presente trabalho.

No presente estudo, foi possível, através de ferramentas, como comparação com espectro da biblioteca NIST, distribuição no espaço bidimensional e IR identificar não apenas a classe de ácidos e ésteres, como também identificar individualmente os compostos (Tabela A2 e A3, Anexo, Figura 25A e 25B,). Além disso, verificou-se separação entre estes compostos e compostos de outras classes como, hidrocarbonetos, cetonas, álcoois e éteres, conforme tabela 9 e figura 25.

O potencial da técnica permitiu separações de compostos que coeluíram na 1D como, por exemplo, o tricosano e o ácido erúico, C_6 acetofenona e ácido octanóico decil ester. No segundo caso, a área (0,54%) da C_6 acetofenona é

superior a do ácido octanóico (0,19%) decil ester, evidenciando que em uma análise monodimensional, apenas a cetona seria identificada.

Figura 25A- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos Ácidos e ésteres para a amostra AMD 28/04. **25B-** Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos Ácido e ésteres para a amostra AMT 17/10.



Legenda: (1) Palmitato de metila; (2) Ácido palmítico; (3) Oleato de metila; (4) Ácido oleico.

Tabela 9- Coeluições entre classes encontradas para os Ácidos e ésteres das amostras AMD28/04 e AMT 17/10.

AMOSTRA	¹ t _R (min)	² t _R (s)	Classe	Fórmula	Nome
AMD28/04	67,5	2,85	hidrocarboneto	C ₂₃ H ₄₈	Tricosano
	67,5	3,35	ácido	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	Ácido erúcico
AMD28/04	47,5	3,57	éster	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	Ácido benzóico, 2-etilhexil éster
	47,5	3,17	álcool	C ₁₄ H ₃₀ O ₂	Etanol, 2-(dodeciloxi)
AMT17/10	45,4	3,89	éster	C ₁₂ H ₂₀ O ₇	Etil citrato
	45,4	2,69	éter	C ₁₆ H ₃₄ O	Éter octílico
AMT17/10	52,8	2,86	éster	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Ácido octanóico, decil éster
	52,8	3,93	cetona	C ₁₈ H ₂₆ O	C ₆ Acetofenona

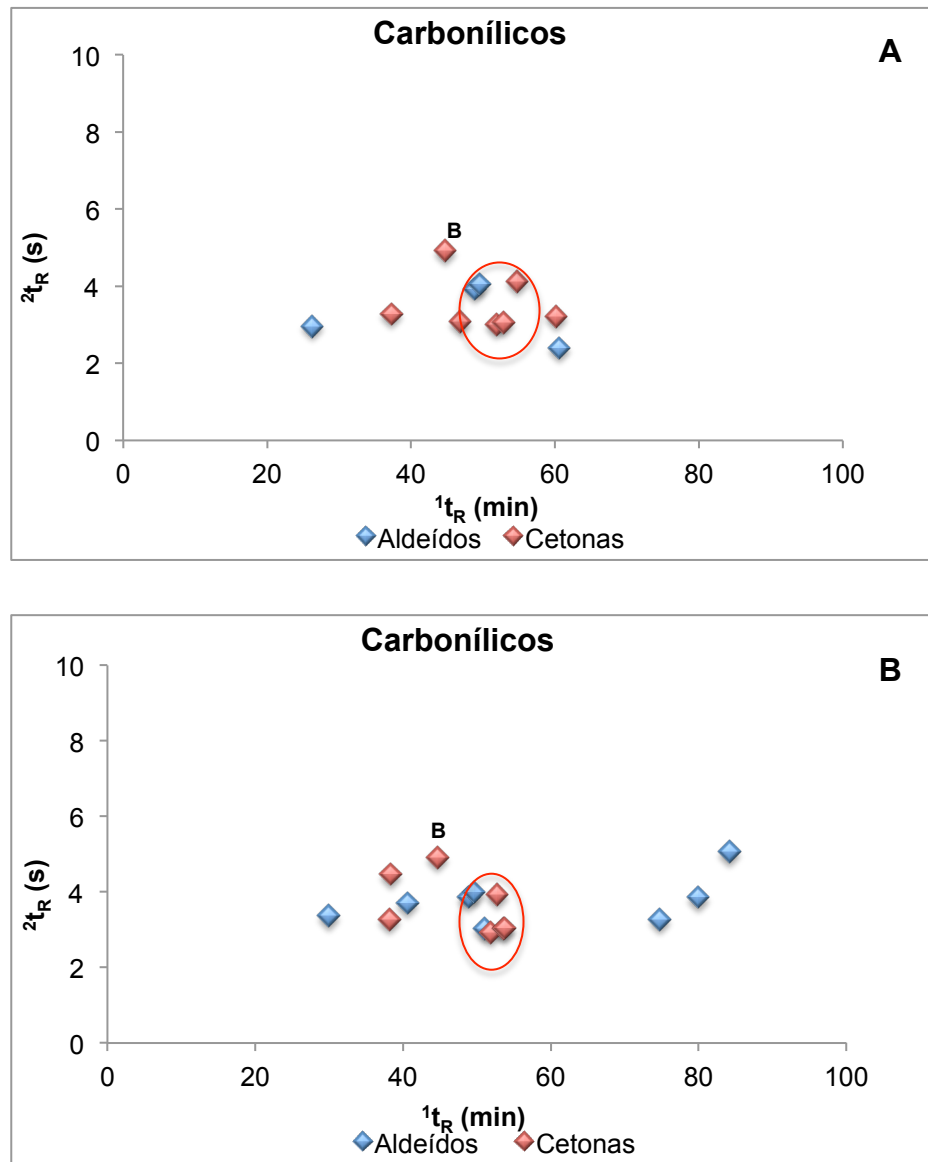
A comparação entre as duas amostras, permite verificar que a área percentual de ácidos e ésteres não variou de forma expressiva do ano de 2010 para 2013, isso pode ser explicado pelo fato da presença destes compostos nas partículas estar diretamente relacionado a composição do combustível, com um percentual de biodiesel no diesel utilizado praticamente igual nos dois períodos, pouca variação foi observada. Apesar de não serem encontrados relatados na literatura referentes aos ácidos e ésteres no material particulado, estes compostos apresentam grande relevância, uma vez que já foram relatados como precursores de compostos carbonílicos em reações de oxidação em temperaturas elevadas (Bastos et al., 2017).

5.1.3.2.3 Carbonílicos

Os compostos carbonílicos (CC) são importantes principalmente sob o ponto de vista da saúde humana, devido aos conhecidos potenciais carcinogênicos apontados pela Agência Internacional de Investigação sobre o Câncer (IARC), onde sete CC estão incluídos como possíveis substâncias cancerígenas (IARC, 2018) são eles: acetaldeído, formaldeído, glicidaldeído, metil isobutil cetona, 2,4-hexadienal, benzofuranona e benzofenona.

Na figura 26 é possível observar o perfil de distribuição dos compostos carbonílicos para as amostras AMD 28/04 (Figura 26A) e AMT 17/10 (Figura 26B). A identificação dos CC consta na tabela A2 e A3 do anexo. Os compostos identificados apresentam cadeias carbônicas variando de C₁₀ a C₂₀.

Figura 26A- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos Carbonílicos para a amostra AMD 28/04. **26B-** Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos Carbonílicos para a amostra AMT 17/10.



Legenda: (B) Benzofenona

Estudos em MP empregando a técnica de GC×GC/TOF detectaram compostos carbonílicos com cadeias a partir de C5 (Kallio et al., 2003; Xu et al., 2003; Hamilton et al., 2004; Ochiai et al., 2007), também sem a utilização de técnicas de pré tratamento. Porém, nestes estudos não há identificação individual por índice de retenção, os compostos são geralmente relatados em faixas conforme suas cadeias carbônicas. Além disso, não são relatadas as coeluições com outros compostos, essa informação é importante, por exemplo para análises monodimensionais, onde apenas o composto com maior área percentual, será

identificado, podendo gerar uma identificação equivocada. Essa observação vale também para as demais classes de compostos identificadas neste trabalho.

Estudos anteriores do MP e fase gasosa realizados na estação da LAPA empregando a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (De Andrade et al., 1995, De Andrade et al., 1998 e Rodrigues et al. 2012) relataram um número menor de CC (6 compostos) quando comparado aos identificados no presente estudo, 11 compostos (11 por IR) para a amostra AMD 28/04 e 15 compostos (12 por IR) para a amostra AMT 17/10.

Nestes estudos, entretanto, foi destacada a presença de acetaldeído e formaldeído, não encontrados na análise por GC×GC. Segundo os autores, estes compostos estão relacionados com o tipo de combustível utilizado em veículos pesados que circulam no local. Um fato a ser considerado nos trabalhos empregando HPLC é que as amostras passam por processo de derivatização com 2,4 difenilhidrazina a fim de introduzir grupos funcionais à molécula do analito, permitindo o uso de detetores seletivos, como MS (Vieira et al., 2012). Além disso, na GC esses compostos por serem muito leves acabam eluindo junto com o corte de solvente.

Neste cenário, a GC×GC se destaca novamente pelo número de CC identificados e, também, pela identificação da benzofenona em ambas as amostras (destaque nas figuras 26A 26B), sendo que na AMT 17/10 o percentual de área é duas vezes maior que o da AMD 28/04, mostrando um aumento entre os dois anos. A bezofenona está entre as sete substâncias carbonílicas possivelmente cancerígenas para humanos (IARC, 2018). Em estudo já realizado em material particulado a benzofenona foi relatada, no entanto os autores não foram capazes de fornecer evidências que confirmassem a identificação da mesma (Hamilton et al., 2004). Neste estudo, além da comparação com o espectro de NIST, o uso do índice de retenção, e a presença do composto também no SRM, evidenciam sua identificação.

Observou-se várias coeluições na ¹D entre os CC (região destacada em vermelho nas figuras 26A e 26B) e também coeluições com classes de compostos diferentes (Tabela 10), onde a área % do CC é geralmente menor, por exemplo: nonadecanal com diisopentil ftalato (0,02% e 0,04%) e heptacosane e pentacosanal (0,23% e 0,10%).

Tabela 10- Coeluições entre classes encontradas para os Carbonílicos das amostras AMD28/04 e AMT 17/10.

AMOSTRA	¹ t _R (min)	² t _R (s)	Classe	Fórmula	Nome
AMD28/04	46,8	2,61	hidrocarboneto	C ₁₆ H ₃₄	Hexadecano
	46,8	3,08	cetona	C ₁₅ H ₃₀ O	2-Pentadecanona
AMD28/04	60,6	4,06	ftalato	C ₁₈ H ₂₄ O ₄	Diisopentil ftalato
	60,6	2,4	aldeído	C ₁₉ H ₃₈ O	Nonadecanal
AMT17/10	49,6	3,00	álcool	C ₁₅ H ₃₂ O	1-Pentadecanol
	49,6	3,99	aldeído	C ₁₅ H ₂₂ O ₂	3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldeído
AMT17/10	80	3,01	hidrocarboneto	C ₂₇ H ₅₆	Heptacosano
	80	3,85	aldeído	C ₂₅ H ₅₀ O	Pentacosanal

Com relação à área percentual dos CC nas amostras, estes representam em torno de 6% dos picos identificados. Os compostos carbonílicos tem área percentual baixa na composição das amostras e mesmo em menores concentrações são responsáveis por parte das reações posteriores que podem ocorrer no material particulado responsáveis pela formação de uma grande variedade de compostos (De Andrade et al., 1998).

É possível observar ainda um aumento na área percentual dos CC de 2010 para 2013, o qual pode ser explicado pelo aumento da frota de veicular. Em 2010, na estação de ônibus da Lapa circulavam 330 ônibus por hora, enquanto em 2013 haviam mais de 400 ônibus. Em um estudo realizado na Lapa (Rodrigues et al. 2012) no período de 1997 e 2010, também houve um aumento da concentração de CC. Os resultados obtidos para as amostras AMD 28/04 e AMT 17/10 podem ser um indicativo de que as concentrações continuam a aumentar.

5.1.3.2.4 HPA's e derivados

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) são emitidos, como produtos de combustão, em processos naturais e antropogênicos. Eles são poluentes atmosféricos presentes sob a forma de vapor ou associado a partículas, e são bastante estudados devido a seus efeitos ambientais e a saúde (Pereira et al., 2001; Vasconcelos et al., 2003; Da Rocha et al., 2009; Santos et al., 2016).

A área % dos HPA's e derivados é a menor quando comparada as demais classes, sendo estes compostos de menor percentual em relação aos demais. Mesmo não sendo parte expressiva da composição percentual do material particulado, foram identificados sem a necessidade de pré tratamento da amostra.

Os gráficos de dispersão para os HPA's presentes nas amostras AMD 28/04 e AMT 17/10 podem ser visualizados nas figuras 27A e 27B, respectivamente. Foram identificados 8 compostos (4 por IR) na amostra AMD 28/04 e 9 (4 por IR) na amostra AMT 17/10 (Tabela A2 e A3, Anexo). Novamente, é possível observar, para ambas as amostras, a ocorrência de coeluições entre os compostos (circulo vermelho), em análises cromatográficas modimensionais, no modo varredura de íons (SCAN) não ocorre a separação, apenas o composto com maior área percentual será detectado.

Entre os HPA's identificados, o pireno (destacado nas figuras 27A e 27B) foi o que apresentou maior área percentual em ambas as amostras, 0,09% para AMD 28/04 e 0,10% para AMT 17/10. Este composto é característico de emissões diesel (Fushimi et al., 2012) que é a principal fonte de emissão de poluentes no local.

Em estudos anteriores realizados no mesmo local, empregando GC/qMS no modo SIM e o mesmo processo de coleta e extração (Pereira et al. 2002) o pireno também foi detectado com concentrações elevadas, entre 63 a 94,3 ng.m⁻³. Um fator importante a ser considerado é que o emprego da GC×GC permite a identificação de compostos sem a necessidade de aplicar o modo SIM, já que estes podem ser separados na 2D ou identificados através da deconvolução espectral. Já análises empregando o modo SIM podem ser bastante trabalhosas quando não são conhecidos os íons característicos dos compostos de interesse necessitando de um tempo considerável de desenvolvimento de método.

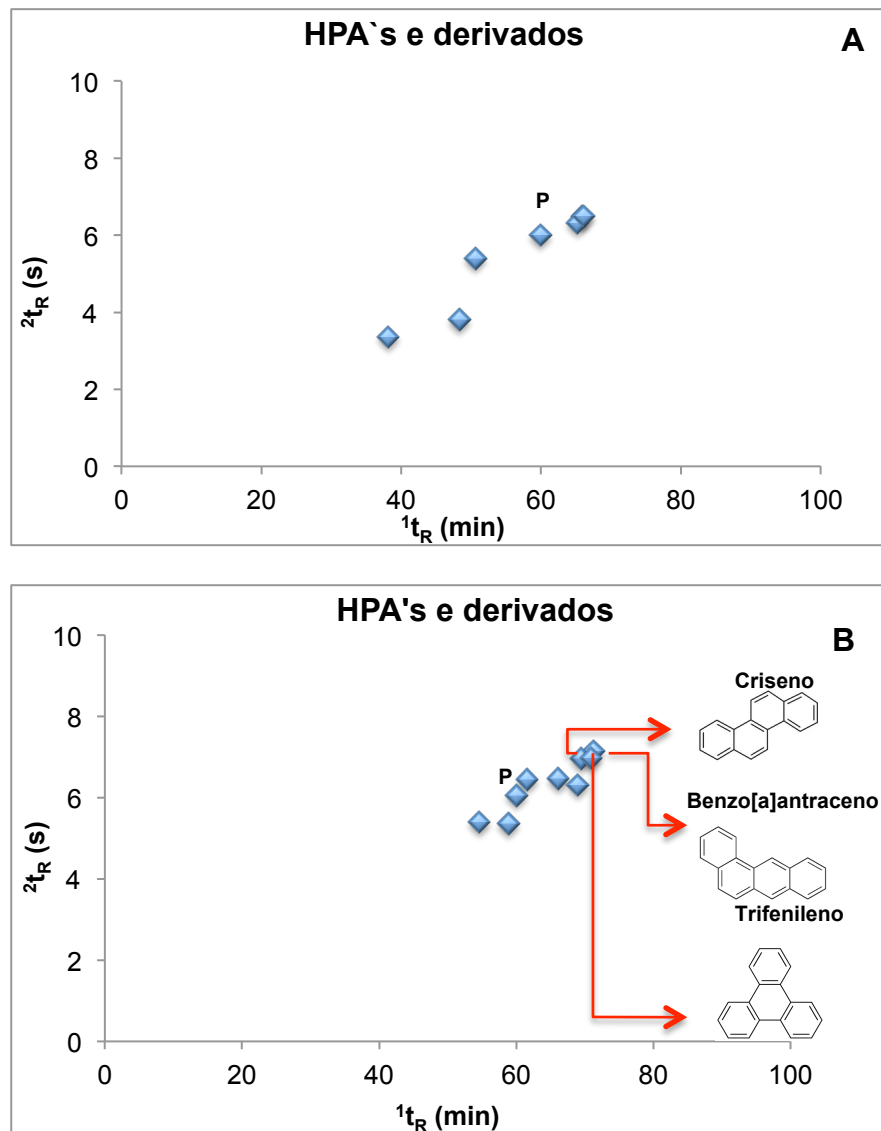
Além disso, o espectro de massas dos HPA's e o espectro de massas da biblioteca comercial apresentam maior similaridade devido a maior pureza espectral obtida com a GC×GC, quando comparado a análise por 1D-GC, vários artigos da literatura científica já registram este fato para outras amostras complexas (Machado, 2011, Cardeal et al., 2006; Bianchi et al., 2007) onde é possível obter melhor qualidade espectral, devido as características já mencionadas da GC×GC e também devido a ferramentas como o processo de deconvolução.

Nas amostras analisadas por GC×GC compostos como, benzo[a]antraceno, trifenileno e criseno (em destaque na figura 27B) foram identificados devido ao processo de deconvolução espectral, sem a necessidade da utilização do modo SIM para identificação/quantificação do pico, como nos trabalhos realizados por Da

Rocha et al. (2009) e Santos et al. (2016) que determinaram estes HPA's e outros prioritários em amostras da estação da LAPA.

A coeluição total ou parcial de compostos pode ocorrer não somente na mesma classe, mas também entre classes distintas, como pode ser visto na tabela 11, compostos como, Fluoranteno e Pireno, marcadores de emissão diesel (Fushimi et al., 2012), que foram relatados nos trabalhos por GC monodimensional aparecem em coeluições totais com eicosano e o C₁₈ diéster, respectivamente. Coeluições essas que podem ser resolvidas na segunda dimensão que promove a separação por polaridade.

Figura 27A- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos HPA's para a amostra AMD 28/04. **27B-** Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos HPA's para a amostra AMT 17/10.



Legenda: (P) pireno.

Tabela 11- Coeluições entre classes encontradas para os HPA's das amostras AMD28/04 e AMT 17/10.

AMOSTRA	¹ t _R (min)	² t _R (s)	² t _R (s) ajustado	Classe	Fórmula	Nome
AMD28/04	65,2	3,03	3,03	hidrocarboneto	C ₂₂ H ₄₄	Docosadieno
	65,2	0,32	6,32	HPA	C ₁₇ H ₁₂	Fluoranteno, C ₁ isômero 1
AMT17/10	60	2,66	2,66	hidrocarboneto	C ₂₀ H ₄₂	Eicosano
	60	0,06	6,06	HPA	C ₁₆ H ₁₀	Fluoranteno
AMT17/10	61,6	3,46	3,46	éster	C ₂₀ H ₃₆ O ₄	C ₁₈ Diéster
	61,6	0,45	6,45	HPA	C ₁₆ H ₁₀	Pireno

No que se refere ao uso da GC×GC na identificação de HPA's em MP, há poucos relatos na literatura (Kallio et al., 2003; Worton et al., 2012; Manzano 2012; Fushimi et al., 2012; Xu et al., 2015). De forma geral, os autores empregam a GC×GC unicamente para quantificação de HPA's e não dão enfoque as coeluições encontradas e aos demais compostos presentes. Assim, este estudo é o primeiro que faz caracterização geral dos compostos individuais presentes no MP com identificação por índice de retenção e discussão das coeluições para compostos de importância ambiental.

5.1.3.2.5 Compostos de enxofre

O processo de combustão de derivados de petróleo é bem conhecido, ocorre a liberação de SO_x para a atmosfera principalmente nas formas de SO₂ e SO₃. A interação destes compostos com água pode formar ácido sulfúrico. Uma vez presentes na atmosfera causam problemas para o meio ambiente e para a saúde humana (Heywood, 1988; Franchina et al., 2015). Entretanto, a química que envolve a formação de compostos orgânicos contendo enxofre no MP é ainda pouco estudada devido a falta de informações a respeito das espécies formadas.

Foram tentativamente identificados nas amostras AMD 28/04 e AMT 17/10 8 e 9 compostos, respectivamente (Tabelas A2 e A3 do Anexo). A identificação dos picos foi baseada em dados de espectrometria de massa da biblioteca NIST, 2005 e na distribuição no espaço ²D. Apenas um composto foi confirmado por IR (Benzo[a]dibenzotiofeno na AMT 17/10).

Na figura 28 é possível observar o perfil de distribuição dos compostos sulfurados para as amostras AMD 28/04 (Figura 28A) e AMT 17/10 (Figura 28B). Os

compostos identificados apresentam cadeias carbônicas variando de C₉ a C₂₃, estes já foram identificados em análises por GC×GC/TOFMS, (Alam et al., 2013), entretanto, não há discussão a respeito destes compostos.

A tabela 12 mostra exemplos de coeluição dos compostos de enxofre com hidrocarbonetos. Considerando-se que os hidrocarbonetos estão presentes em grande número nas amostras e com áreas percentuais elevadas, a não identificação dos compostos sulfurados em trabalhos empregando a GC monodimensional pode estar relacionada a coeluição. Dessa forma, os hidrocarbonetos presentes em maior área, se sobrepõem aos sulfurados de menor intensidade.

Figura 28A- Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos Sulfurados para a amostra AMD 28/04. **28B-** Gráfico de dispersão mostrando o perfil de distribuição dos Sulfurados para a amostra AMT 17/10.

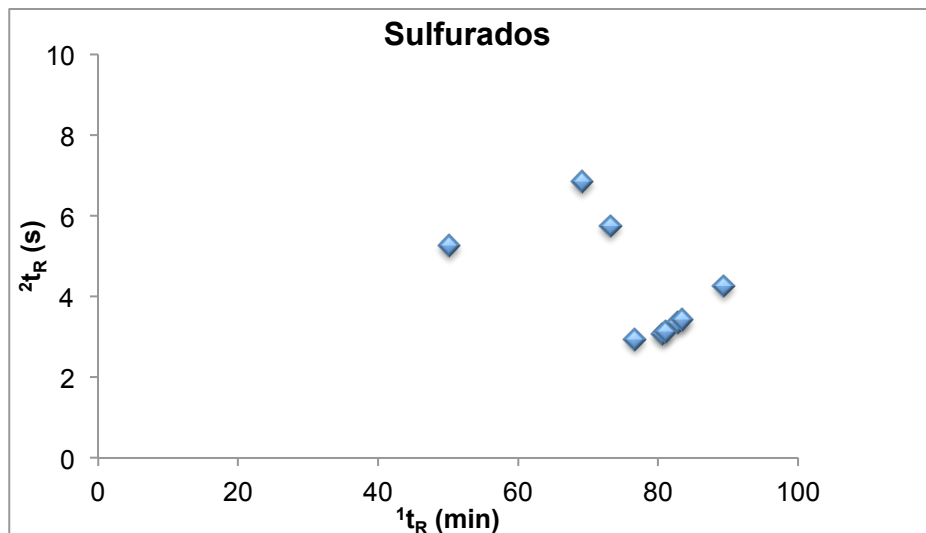
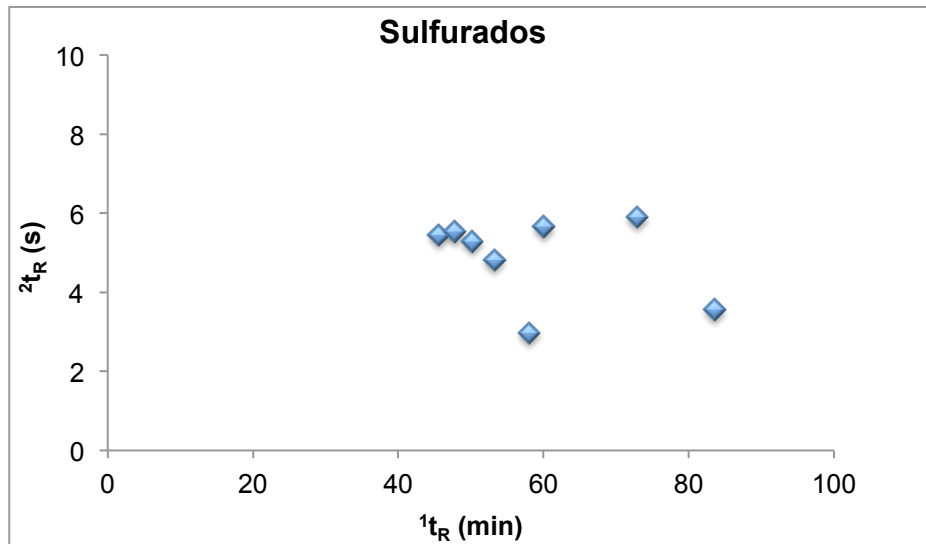


Tabela 12- Coeluições entre classes encontradas para os Sulfurados das amostras AMD28/04 e AMT 17/10.

AMOSTRA	1tR (min)	2tR (s)	Classe	Fórmula	Nome
AMD28/04	58	2,72	hidrocarboneto	C ₂₀ H ₄₂	Eicosano
	58	2,97	sulfurado	C ₂₃ H ₄₆ O ₃ S	C8 Ciclohexil éster do ácido sulfuroso
AMD28/04	72,9	2,95	hidrocarboneto	C ₂₅ H ₅₂	Pentacosano
	72,9	5,91	sulfurado	C ₂₂ H ₂₀ OS	Difenilsulfonil benzeno, C4

A classe identificada como sulfurados aparece nas amostras com um percentual médio de picos semelhante 4,1% na amostra AMD 28/04 e 4,8% na amostra AMT 17/10. Não sendo possível discutir uma redução, com base no teor de enxofre do combustível (500 mg/kg e 50mg/kg), nos anos estudados.

Os compostos de enxofre encontrados em maior número nas amostras foram os derivados do ácido sulfuroso, normalmente ésteres deste ácido (sulfitos orgânicos). Estes compostos são, caracterizados por um grupo sulfito, ligado a uma cadeia orgânica por ligações entre carbono e oxigênio. Sulfitos orgânicos também foram encontrados em MP por Alam e colaboradores (2013) empregando a GC×GC/TOFMS, porém, a identificação individual dos compostos específicos não foi relatada. Outra classe identificada foi a das sulfonamidas (Tabela A2 e A3, Anexo), que são as amidas de ácidos sulfônicos. Estes compostos já foram relatados em outros trabalhos em amostras de MP por GC×GC/TOFMS (Vogt et. al., 2007; Alam et al., 2013).

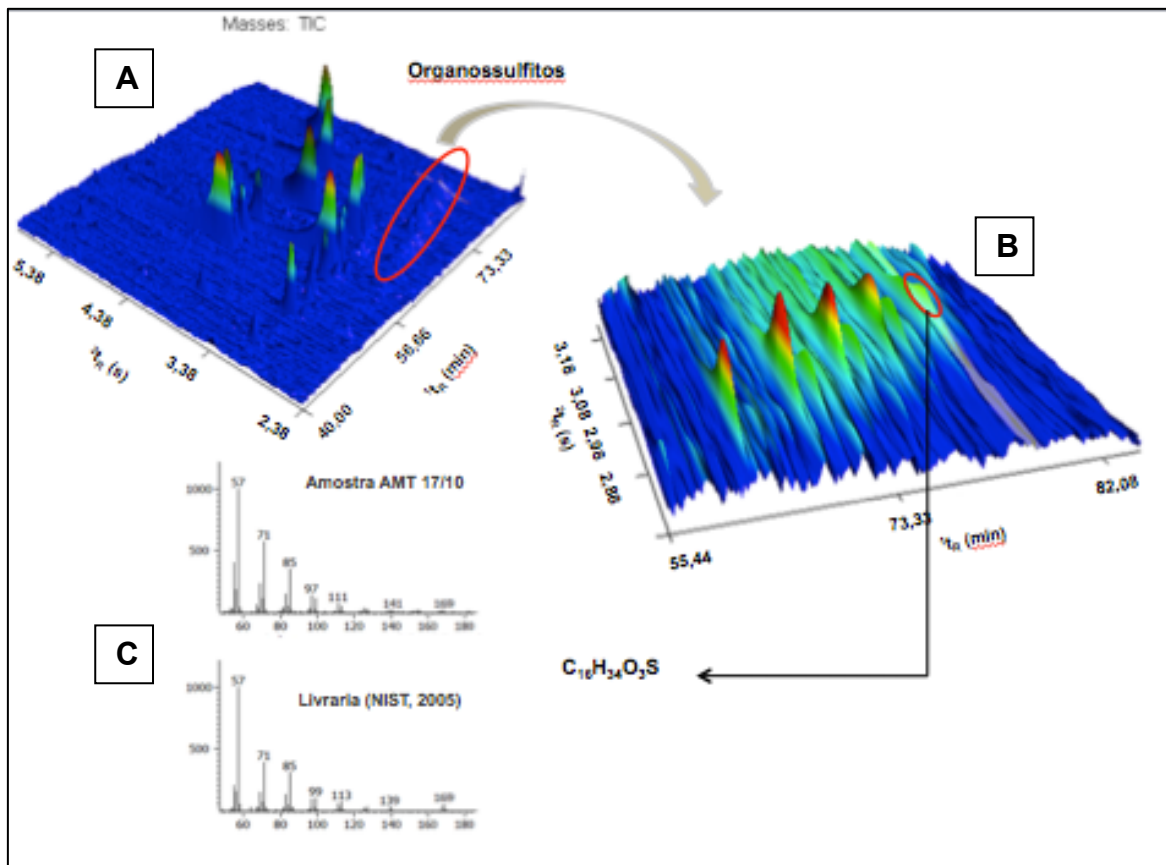
Devido ao número reduzido de estudos descritos na literatura científica referente aos compostos de enxofre e dada a sua importância no MP, considerou-se um estudo mais detalhado sobre essa classe, conforme segue.

A análise por GC×GC possibilitou a identificação dos **organossulfitos** na presença de muitos hidrocarbonetos saturados, que eluem na mesma região (Figura 29A e 29B). O espectro de massas do composto C₁₆ éster do ácido sulfuroso, (Figura 29C) apresentou alta similaridade com a biblioteca NIST (828) e também o mesmo composto foi identificado no SRM. Este comportamento foi observado para ambas as amostras. Não foram encontrados em pesquisas na literatura identificação para estes compostos por 1D-GC.

Por se tratar de composto com uma cadeia carbônica grande, o composto C₁₆ éster do ácido sulfuroso gera fragmentos estáveis e picos característicos de ligações C-H, também comuns nos espectros de hidrocarbonetos. Estes picos, de

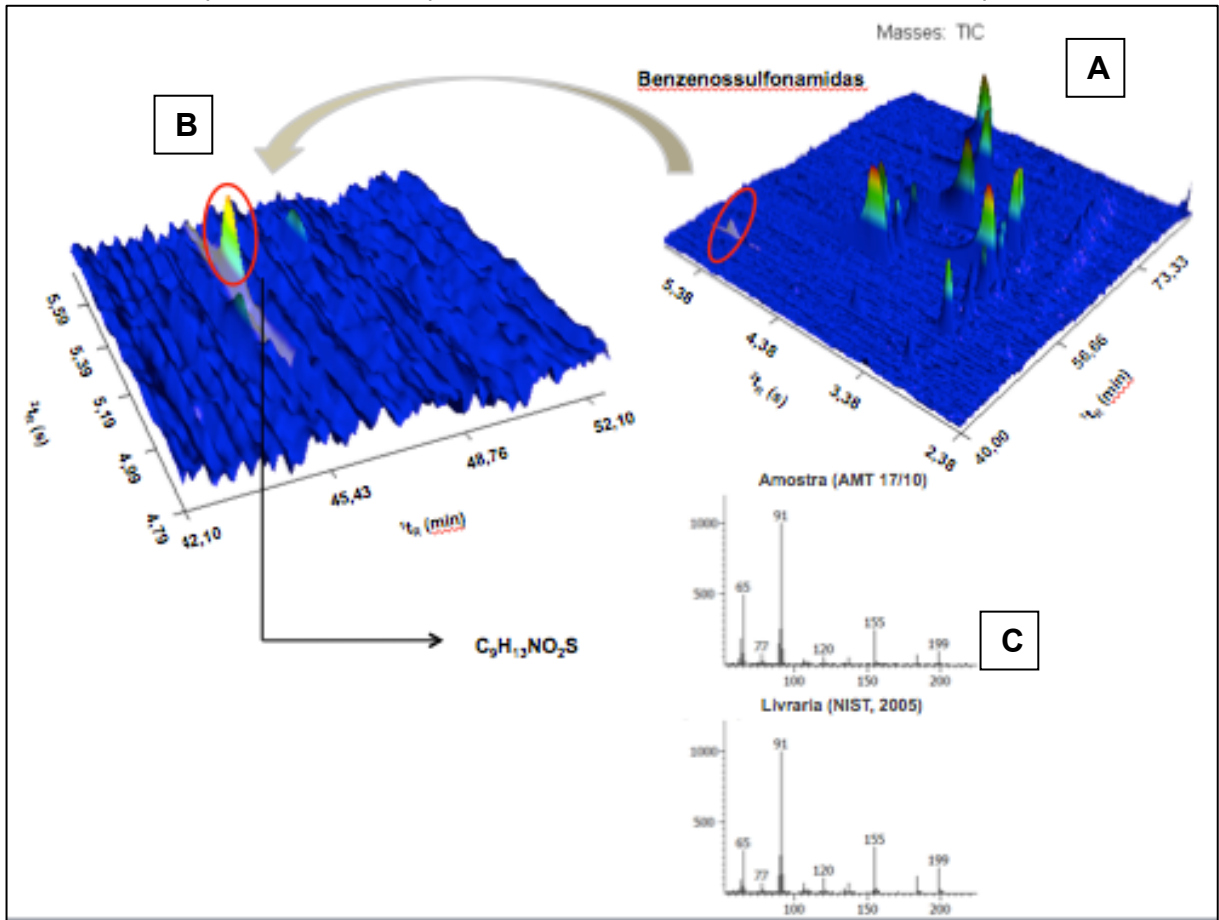
fragmentação de C-H, aparecem com maior intensidade que os picos característicos de possíveis fragmentações de ligações com o enxofre, como o íon bissulfito (m/z 81) (Sarvi et al., 2016) e íons $141m/z$ e $197m/z$ que já foram relatados em trabalho com identificação de organossulfatos (Stone et al., 2012). Essas evidências sugerem que o composto em questão é um sulfurado, o qual pode ser diferenciado de um hidrocarboneto.

Figura 29A- Região de eluição dos organossulfitos no diagrama de cores obtido para amostra AMT 17/10. **29B-** Composto selecionado para análise, Éster de ácido sulfuroso, C16. **29C-** Espectro de massas.



Na figura 30A pode-se observar a região de eluição das **sulfonamidas** que são amidas do ácido sulfônico e foram detectadas nas duas amostras analisadas na forma de benzenossulfonamidas. A figura 30B mostra o composto selecionado (C_3 Benzenossulfonamida) e a similaridade dos espectros (Figura 30C) evidenciando uma identificação positiva das sulfônidas. A presença de nitrogênio no MP agrava significativamente o seu potencial tóxico, pois quando somado a presença de enxofre aumentada a acidez dos compostos formados, contribuindo, por conseguinte com a acidificação do ambiente (Özel et al., 2009).

Figura 30A- Região de eluição dos organossulfitos no diagrama de cores obtido para amostra AMT 17/10. **30B-** Composto selecionado para análise, C₃ Benzenesulfonamida. **30C-** Espectro de massas.



Um número significativo de **organossulfatos** (OS's) já foram identificados em amostras de MP (Riva et al., 2016; Shalamzari et al., 2015; Stone et al., 2012; Hansen et al., 2014), entretanto não foram encontrados relatos de análises de emissão por GC×GC e em ambientes fechados. A identificação de SO's alifáticos em locais urbanos sugere que esses podem ser oriundos da oxidação em fase gasosa de alcanos de cadeia longa ou alcanos cíclicos (Riva et al., 2016). Porém, a inexistência de padrões autênticos impede a confirmação dos OS's no PM_{2.5}.

Os **organossulfitos** não são comumente relatados na literatura (Alam et al., 2013). Na amostra AMD 28/04 foram detectados 2 compostos e na AMT 17/10 5 (Tabelas A2 e A3, Anexo). Na tentativa de explicar a presença destes organossulfitos nas amostras foram realizadas análises de constituintes inorgânicos, tais como os íons sulfato (SO₄²⁻) e sulfito (SO₃⁻) por cromatografia de íons.

A figura 31 mostra o cromatograma da amostra AMT 17/10 obtido por IC. Segundo a comparação dos tempos de retenção com os padrões utilizados (Tabela 13), um pico do íon sulfito, se presente na amostra, deveria ser detectado no tempo

17,05min ligeiramente antes do íon sulfato no tempo 17,34min (região destacada em vermelho). A ausência do sulfito no cromatograma indica que este composto não está presente na amostra ou está em concentrações inferiores ao limite de detecção. Uma adição de padrão de sulfito foi realizada na mesma amostra para demonstrar a capacidade de detecção do método, pode ser observado na figura 31B que o pico do padrão de sulfito aparece na região esperada do cromatograma descartando assim um possível efeito de matriz na detecção.

Figura 31A- Cromatograma da amostra AMT 17/10, obtido por IC. **31B-** Cromatograma da amostra AMT 17/10, obtido por IC, com adição dos padrões (fluoreto, nitrato, metanosulfonato, bromato e sulfito).

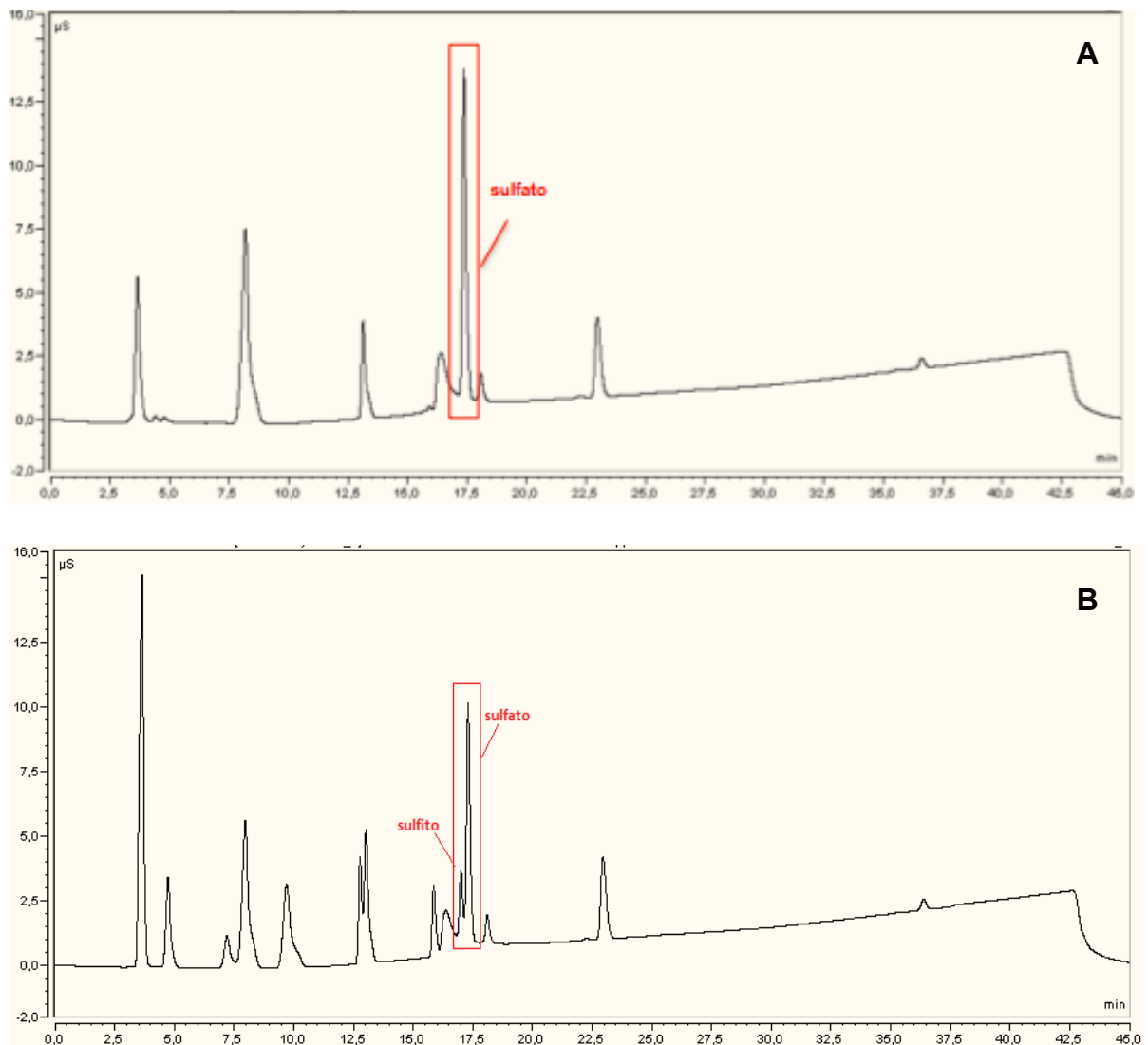


Tabela 13- Tempo de retenção dos íons de enxofre estudados, no padrão e em uma amostra (AMT 17/10).

Íon	t_R padrão (min)	t_R amostra (min)
CH_3SO_3^-	4,677	4,750
SO_3^{2-}	17,057	–
SO_4^{2-}	17,341	17,33

O íon sulfito não foi detectado nas amostras analisadas, entretanto este é um composto formado durante combustão em veículos diesel. Uma possível explicação para esta ausência do sulfito na forma de íons inorgânicos pode ser sua estabilização na forma de sulfitos orgânicos através de reações com radicais alquil presentes, nas partículas no momento da exaustão. Podem ainda, estar sendo formados a partir do ácido sulfuroso que é um dos resultados da condensação de sulfatos sobre partículas pré-existentes (Sarvi, et al., 2008).

Além disso, o enxofre (S) que é uma das espécies presentes no MP, principalmente resultando de fontes antrópicas como as emissões veiculares e industriais. Pode, no momento da combustão ligar-se à CC facilmente através da formação de adutos com S(IV), sendo chamados ácidos hidroxialquilsulfônicos (AHAS). Apesar de não terem sido encontrados relatos na literatura para o MP, em um estudo sobre a qualidade dos vinhos realizado por Azevedo e colaboradores (2007), foi observado que os CC têm uma forte afinidade com o bisulfito (HSO_3^-) e podem formar adutos estáveis. Já no MP o ácido sulfuroso que se forma da interação de SO_2 com o vapor d'água que está no ar, se dissocia na sua forma iônica e fica como íon bisulfito que interage ou reage com CC ligados ao MP para formar o aduto chamado AHAS (Cardozo, 2017).

Os organosulfitos encontrados nas amostras por GC×GC/TOFMS podem estar se formando justamente no período de resfriamento da partícula gerada, nesse ponto a condensação na superfície das partículas, torna os sulfitos orgânicos muito mais estáveis que o sulfito inorgânico de fácil oxidação.

Na literatura, resultados de alguns trabalhos de análise de componentes iônicos em amostras de material particulado de emissão veicular por IC (Mkoma et al., 2014; Da Silva et al., 2012) também não relataram concentrações detectáveis de SO_3^- . O que pode dar indícios de que a hipótese levantada neste trabalho pode ser

acertada. Entretanto, sugere-se estudos mais detalhados a fim de melhor elucidar esta evidência aqui relatada.

5.1.3.2.6 Outros

Conforme na sessão 5.1.1.1, a classe outros, representa um conjunto com grande número de compostos pouco discutidos na literatura. Entretanto é importante ressaltar que embora individualmente os compostos não sejam susceptíveis de representar um risco ao meio ambiente e a saúde, coletivamente, podem contribuir de forma significativa para a toxicidade do material particulado, gerando um número significativo de compostos secundários (Alam et al., 2013), como aldeídos e cetonas.

Foram identificados 54 compostos (33 por IR) na AMD 28/04 e 48 (24 por IR) na AMT 17/10 (Tabela 2 e 3, Anexo). Muitas coeluições ocorrem nessa classe principalmente nos tempos 30 – 60 min da ¹D, estas podem ocorrer com classes de interesse no MP, como os ácidos e ésteres e os carbonílicos (Sessões 5.1.3.2.2 e 5.1.3.2.3).

Os álcoois e éteres, com área % de 6,5% e 15% nas amostras AMD 28/04 e AMT 17/10, respectivamente, podem estar presentes no MP como resultado da queima incompleta dos hidrocarbonetos. Compostos como éter octílico e dietileno glicol butil éter foram encontrados também por Alam e colaboradores (2013) e suas fontes foram descritas como sendo de emissão de óleo e produtos automotivos.

Sobre os compostos de nitrogênio não policíclicos (área % de 7% na AMD 28/04 e AMT 12% 17/10), há informações limitadas na literatura sobre a presença no MP, sendo estes compostos relacionados a emissões primárias de fontes antropogênicas, como petroquímica e queima de biomassa (Özel et al., 2009). A acetamida, caprolactama, por exemplo, estão na lista de poluentes atmosféricos perigosos da Agência de Proteção Ambiental (EPA). Ambos os compostos foram identificados e confirmados por índice de retenção, nas amostras analisadas e no SRM. Özel et al., 2009, também relataram acetamina e caprolactama em MP por GC×GC/TOFMS, entretanto a confirmação se deu apenas por comparação dos espectros de massas.

Outros compostos de nitrogênio não policíclicos como: 2,4-dimetil quinolina, hexadecanamida e éter octílico (Tabelas A2 e A3, anexo), confirmados por IR foram também identificados nos trabalhos de Özel et al., 2009 e Alam et al., 2013, porém,

sem confirmação por IR. Estes compostos podem afetar a toxicidade geral das partículas atmosféricas em processos oxidativos (Alam et al., 2013).

A partir da caracterização geral das amostras de MP realizada no presente trabalho e do enfoque da técnica de GC×GC, futuros estudos podem vir a serem realizados de forma mais aprofundada tanto para uma classe específica quanto para compostos de interesse do ponto de vista da saúde humana e / ou ambiental.

CAPÍTULO 6 - CONCLUSÕES

A GC×GC/TOFMS mostrou-se uma excelente ferramenta analítica para determinação de compostos em amostras de MP_{2,5}. A partir do processo de otimização empregando material certificado SRM 1649b, conseguiu-se chegar a uma condição ideal de análise e identificação a qual foi empregada para as amostras de MP_{2,5} coletadas na estação de transbordo de Salvador.

Um grande número de compostos foi identificado para as 14 amostras e para o SRM, sendo muitos deles confirmados através de LTPRI. O uso desta ferramenta confere maior certeza na identificação dos compostos do que somente através da avaliação do espectro de massas e posição relativa no diagrama bidimensional.

A diferença entre o número de compostos identificados nas 14 amostras não foi considerada significativa, após aplicação de testes estatísticos. Contudo, uma análise mais detalhada de amostras de anos diferentes foi realizada.

A análise do MP por GC×GC/TOFMS revelou ótimos resultados de separação e identificação, o que minimiza tempo de análise, pois não há necessidade de etapa prévia de derivatização do mesmo.

Os resultados obtidos permitiram verificar que a análise de MP, pode levar a uma determinação superestimada caso não haja excelente separação cromatográfica. Compostos carbonílicos de cadeias maiores, como a benzofenona, envolvidos em coeluições na ¹D, foram identificados por GC×GC com identificação por IR, a benzofenona está na lista da IARC como um dos possíveis carcinogênicos para humanos. HPA's como o benzo[a]antraceno, criseno eluem no mesmo tempo de retenção que o trifenileno na ¹D e foram separados na ²D. O trifenileno ainda não havia sido relatado em trabalhos anteriores com amostras do mesmo sítio, provavelmente por sua coeluição com os outros dois compostos.

Os compostos de enxofre encontrados nas amostras (subclasse sulfito orgânico) foram discutidos pela primeira vez. A sua formação pode estar ligada à estabilização de íons sulfito emitidos na queima do combustível, antes mesmo que a oxidação a sulfato ocorra nas partículas.

Os resultados indicam que uma quantidade significativa de compostos das mais diversas classes é emitida diariamente para atmosfera a partir da emissão veicular. Estes compostos uma vez presentes nas partículas são precursores de

reações que podem aumentar a toxicidade do material e trazer riscos à saúde da população. O conhecimento das classes presentes, a possibilidade de análise simultânea dessas classes e a identificação de coeluições entre os compostos, são fatores que tornam a GC×GC/TOFMS, uma ferramenta ponderosa para análise de MP.

CAPÍTULO 7 – SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

Utilização da técnica de GC×GC/TOFMS para análise mais detalhada das classes encontradas e quantificação das espécies. Estudos dos compostos em material particulado atmosférico em períodos diurnos e noturnos, em diferentes ambientes (abertos e fechados), tais como áreas urbanas e outros sítios localizados na região metropolitana de Salvador, BA. Além de estudos de correlação para atribuição de fontes e formação dos compostos em cada sítio.

CAPÍTULO 8 – ARTIGOS PUBLICADOS

Microchemical Journal 117 (2014) 94–99



Contents lists available at ScienceDirect

Microchemical Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/microc

Assessment of the use of oxygenated fuels on emissions and performance of a diesel engine[☆]



Lílian Lefol Nani Guarieiro^{a,e,*}, Egídio Teixeira de Almeida Guerreiro^{a,e}, Keize Katiane dos Santos Amparo^a, Victor Bonfim Manera^a, Ana Carla D. Regis^b, Aldenor Gomes Santos^b, Vitor P. Ferreira^c, Danilo J. Leão^b, Ednildo A. Torres^{c,d,e}, Jailson B. de Andrade^{b,d,e}

^a SENAI CIMATEC – Centro Integrado de Manufatura e Tecnologia, 41650-010 Salvador, BA, Brazil

^b Universidade Federal da Bahia (UFBA), Instituto de Química, 40170290 Salvador, BA, Brazil

^c Universidade Federal da Bahia (UFBA), Escola Politécnica, 40210-730 Salvador, BA, Brazil

^d Centro Interdisciplinar de Energia e Ambiente (CIEnAm), UFBA, 40110-040 Salvador, BA, Brazil

^e INCT de Energia e Ambiente, UFBA, 40170-290 Salvador, BA, Brazil

Journal of Chromatography A, 1435 (2016) 6–17



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Chromatography A

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chroma

A simple, comprehensive, and miniaturized solvent extraction method for determination of particulate-phase polycyclic aromatic compounds in air



Aldenor G. Santos^{a,b,c}, Ana Carla D. Regis^{a,b,c}, Gisele O. da Rocha^{a,b,c}, Marcos de A. Bezerra^{b,c,d}, Robson M. de Jesus^{a,b,c}, Jailson B. de Andrade^{a,b,c,*}

^a Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Campus de Ondina, 40170-115 Salvador, BA, Brazil

^b Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia INCT, Universidade Federal da Bahia, 40170-115 Salvador, BA, Brazil

^c Centro Interdisciplinar em Energia e Ambiente - CIEnAm, Universidade Federal da Bahia, 40170-115 Salvador, BA, Brazil

^d Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Campus de Jequié, 45210340 Jequié, BA, Brazil

CAPÍTULO 9 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-QUDAIS, M.; HADDAD, O.; QUDAISAT, M. The effect of alcohol fumigation on diesel engine performance and emissions. *Energy Conversion & Management*, v. 41, p. 389-399, 2000.

ADAHCHOUR, M.; BEENS, J.; VREULS, R. J. J.; BRINKMAN, U.A.TH. Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) I. Introduction and instrumental set-up. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 25, n° 5, p. 438-454, 2006a.

ADAHCHOUR, M.; BEENS, J.; VREULS, R. J. J.; BRINKMAN, U.A.TH. Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) II. Modulation and detection. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 25, n° 6, p. 540-553, 2006b.

AHMED, I. Oxygenated diesel: emissions and performance characteristics of ethanol–diesel blends in CI engines. *SAE Technical Paper Series N° 2001-01-2475*, 2001.

ALAM, M. S.; WEST, C. E.; SCARLETT, A. G.; ROWLAND, S. J.; HARRISON, R. M. Application of 2D-GCMS reveals many industrial chemicals in airborne particulate matter, v. 65, p. 101-111, 2013.

ALAM, M. S.; HARRISON, R. M. Recent advances in the application of 2-dimensional gas chromatography with soft and hard ionisation time-of-flight mass spectrometry in environmental analysis. *Chemical Science*, v. 7, p. 3968-3977, 2016.

ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; DA ROCHA, G. O.; Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 38, p. 5025-5038, 2004.

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Química Nova*. v. 28, p. 859-864, 2005.

ANP (Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis) 2010. Boletim mensal de biodiesel. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=472>. Acesso em abr/2010.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) 2011. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=57994&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1367257415563>. Acesso jan/2013.

ANP (Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis) 2013. Boletim mensal do biodiesel. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=65538&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1366737978185>. Acesso jan/2013.

ANP (Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis) 2016. Panorama dos óleos básicos no Brasil. Relatório técnico nº 2/2016/sbq/cpt - DF.

ANP (Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis) 2018. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/noticias/4334-consumo-de-combustiveis-no-brasil-subiu-0-4-na-comparacao-entre-2017-e-2016>. Acesso mar/2018.

ASHRAFUL, A.M.; MASJUKI, H.H.; KALAM, M.A. Particulate matter, carbon emissions and elemental compositions from a diesel engine exhaust fuelled with diesel-biodiesel blends. *Atmospheric Environment*, v. 120, p. 463-474, 2015.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). Toxicological profile for methyl mercaptan, 92p, 1992.

ATKINSON, R. W.; FULLER, G. W.; ANDERSON, H. R.; HARRISON, R. M.; ARMSTRONG, B. Urban Ambient Particle Metrics and Health: A Time-series Analysis. *Epidemiology*, v. 21, nº4, p. 501-511, 2010.

ÁVILA, B. M. F.; PEREIRA, V. B.; GOMES, A. O.; AZEVEDO, D. A. Speciation of organic sulfur compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry: A powerful tool for petroleum refining. *Fuel*, v. 126, p. 188-193, 2014.

AZEVEDO, L. C.; REIS, M.M.; MOTTA, L. F.; DA ROCHA, G.O.; SILVA, L.; DE ANDRADE, J.B. Evaluation of the formation and stability of hydroxyalkylsulfonic acids in wines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 55, p. 8670-8680, 2007.

BAIRD, C. Environmental Chemicals; Tradução de RECIO, M.A.L. e CARRERA, L.C.M. Química Ambiental. 2ª ed. Porto Alegre: Bookman, p. 134, 2002.

BAKEAS, E.; KARAVALAKIS, G.; STOURNAS, S. Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. Part 1: Effect of biodiesel origin on the criteria emissions. *Science of the Total Environment*, v. 409, p. 1670-1676, 2011.

BARRADO, A. I.; GARCÍA, S.; CASTRILLEJO, Y.; BARRADO, E. Exploratory data analysis of PAH, nitro-PAH and hydroxy-PAH concentrations in atmospheric PM₁₀-bound aerosol particles. Correlations with physical and chemical factors. *Atmospheric Environment*, v. 67, p. 385-393, 2013.

BASTOS, L. C. S.; COSTA, E. A. A.; PEREIRA, P. A. P. Development, validation and application of an UFLC-DAD-ESI-MS method for determination of carbonyl compounds in soybean oil during continuous heating. *Food Chemistry*, v. 218, p. 518-524, 2017.

BERNSTEIN, J.A.; ALEXIS, N.; BARNES, C.; BERNSTEIN I.L.; BERNSTEIN J.A.; NEL A.; PENDEN, D.; DIAZ-SANCHEZ, D.; TARLO, S.M.; WILLIAMS, P.B. Health effects of air pollution. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, v. 114, p. 1116-1123, 2004.

BIANCHI, F.; CARERI, M.; CONTI, C.; MUSCI, M.; VREULS, R. J. Comparison of comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry and gas chromatography-mass spectrometry for the qualitative characterisation of roasted barley by solid-phase microextraction, *Journal of Separation Science*, v. 30, p. 527-533, 2007.

BIRMILI, W.; ALLEN, A. G.; BARY, F.; HARRISON, R.M. Trace metal concentration and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. *Environmental Science & Technology*, v. 40, p. 1144-1153, 2006.

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

BUREL, A.; VACCARO, M.; CARTIGNY, Y.; TISSE, S.; COQUEREL, G.; CARDINAEL, P. Retention modeling and retention time prediction in gas chromatography and flow-Modulation comprehensive two-dimensional gas chromatography: the contribution of pressure on solute partition. *Journal of Chromatography A*, v. 1485, p. 101-119, 2017.

CARDEAL, Z.L.; GOMES, S.M.D.R.; MARRIOTT, P.J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography/mass spectrometric analysis of pepper volatiles. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v. 20, p. 2823-2836, 2006.

CARDOZO, I. M. M. Estudo de compostos carbonílicos e ácidos hidroxialquilsulfônicos associados ao material particulado MP_{2,5} e MP₁₀. Dissertação de mestrado, 2017.

CETESB 2010a. Primeiro Inventário de emissões antrópicas de gases de efeito estufa do estado da Bahia. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/mudancasclimaticas/geesp/file/docs/publicacao/inventario_estadual/bahia/1inventario-estadual_gee_bahia.pdf. Acesso em jan/2013.

CETESB, 2010b. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/emissao-veicular/33-limites-M?ximos-de-Emiss?o-para-Ve?culos-Leves-Novos>. Acesso em jan/2013.

CETESB, 2012. Inventário de emissões veiculares, São Paulo 2011. São Paulo: Série Relatórios/CETESB, 69p (ISSN 0103-4103).

CETESB, 2013 Qualidade do ar no estado de São Paulo 2012. São Paulo: Série Relatórios / CETESB, 123p (ISSN 0103-4103).

CHIEN, S. -M.; HUANG, Y. -J.; CHUANG, S. -C.; YANG, H. -H. Effects of Biodiesel Blending on Particulate and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Emissions in Nano/Ultrafine/Fine/Coarse Ranges from Diesel Engine. *Aerosol and Air Quality Research*, v. 9, n 1, p. 18-31, 2009

CNT (Confederação Nacional do Transporte) 2012a. A fase P7 do Proconve e o impacto no setor de transporte. 2ed. Brasília: CNT : Sest/Senat.

CNT (Confederação Nacional do Transporte) 2012b. Os impactos da má qualidade do óleo diesel brasileiro. Brasília: CNT: Sest/Senat.

COLOMBINI, M. P.; Poluição atmosférica e seu impacto no sistema cardiovascular, Air pollution and its impact on the cardiovascular system. Einstein, v. 6, nº 2, p. 221-226, 2008.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. Atmospheric Environment. v. 40, p. 6821 - 6826, 2006.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Mercaptans emissions in diesel and biodiesel exhaust. Atmospheric Environment. v. 40, p. 6821-6721, 2008.

DALLÜGE, J.; BEENS, J.; BRINKMAN, U.A.TH. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool. Journal of Chromatography A, v.1000, p. 69-108, 2003.

DAL MOLIN, D. Caracterização de bio-óleos obtidos por pirólise rápida de serragem de lignocel e de bagaço da cana-de-açúcar e avaliação da influência do uso do catalisador nos produtos obtidos pela pirólise catalítica do bagaço da cana-de-açúcar empregando a GC×GC/TOFMS. Tese de doutorado, UFRGS, 2015.

DA ROCHA, G. O.; FRANCO, A.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Sources of atmospheric acidity in an agricultural-industrial region of São Paulo State, Brazil. Journal of Geophysical Research, v. 108, n. d7, ACH 1-10, 2003.

DA ROCHA, G. O.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; Influence of agricultural biomass burning on aerosol size distribution and dry deposition in Southeastern Brazil. Environmental Science & Technology, v. 39, 5293-5301, 2005.

DA ROCHA, G. O.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; VASCONCELLOS, P. C.; OLIVEIRA, F. S.; CARVALHO, L.S.; CONCEIÇÃO L.S.; DE ANDRADE J. B. Quantification and Source Identification of Atmospheric Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Dry Deposition Fluxes at Three Sites in Salvador Basin, Brazil. Impacted by Mobile and Stationary Sources. Journal Brazilian Chemical Society, v. 20 p. 680-692, 2009.

DE ANDRADE, J. B.; PINHEIRO, H. L. C.; DE ANDRADE, M. V. A. S. The formaldehyde and acetaldehyde content of atmospheric aerosol. Journal Brazilian Chemical Society, v. 6, nº. 3, p. 287-290, 1995.

DE ANDRADE, J. B.; DE ANDRADE, M. V. A. S.; PINHEIRO, H. L. C. Atmospheric Levels of Formaldehyde and Acetaldehyde and their Relationship with the Vehicular Fleet Composition in Salvador, Bahia, Brazil. Journal Brazilian Chemical Society, v. 9, nº. 3, p. 219-223, 1998.

DE ANDRADE, M. V. A. S.; PINHEIRO, H. L. C.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de

concentração e efeitos toxicológicos. *Química Nova*, v. 25, n 6B, p. 1117-1131,2002.

DE CARO, P. S.; MOULOUNGUIA, Z.; VAITILINGOMB, G.; BERGEC, J.CH. Interest of combining an additive with diesel–ethanol blends for use in diesel engines. *Fuel*, v. 80, p. 565-574, 2001.

DELGADO-SABORIT, J. M.; ALAM, M. S.; POLLITT, K. J. G.; STARK, C.; HARRISON, R. M. Analysis of atmospheric concentrations of quinones and polycyclic aromatic hydrocarbons in vapour and particulate phases, *Atmospheric Environment*, v.77, p. 974-982, 2013.

DE MENEZES, E. W.; CATALUNÃ, R. Amostragem de material particulado e fração orgânica volátil das emissões em motor diesel sem a utilização de túnel de diluição. *Química Nova*, v. 31, n° 8, p. 2027-2030, 2008.

DE SOUZA, P. A.; DE MELLO, W. Z.; MARIANI, R. L.; SELLA, S. M.; Caracterização do Material Particulado Fino e Grosso e Composição da Fração Inorgânica Solúvel em Água em São José dos Campos (SP). *Química Nova*,v. 33, n° 6, p. 1247-1253, 2010.

DENATRAN, 2010. Resoluções CONTRAN. Disponível em: <http://www.denatran.gov.br/resolucoes.htm>.. Acesso em fev/2013.

DETRAN (Departamento Estadual de Trânsito) Disponível em: http://www.detran.pr.gov.br/arquivos/File/planejamento/2017/FROTA_DEZEMBRO_2017.pdf. Acesso em jan/2018.

DI, Y.; CHEUNG, C.S.; HUANG, Z. Experimental investigation of particulate emissions from a diesel engine fueled with ultralow-sulfur diesel fuel blended with diglyme. *Atmospheric Environment*, v. 44, p. 55-63, 2010.

DOMINGOS, JOSÉ S.S. ; REGIS, ANA CARLA D. ; SANTOS, JOÃO V.S. ; DE ANDRADE, JAILSON B. ; DA ROCHA, GISELE O. A comprehensive and suitable method for determining major ions from atmospheric particulate matter matrices. *JournalofChromatography*, v. 1266, p. 17-23, 2012.

EPA (Environmental Protection Agency), 2016. Disponível em: <https://www.epa.gov/pm-pollution/health-and-environmental-effects-particulate-matter-pm>. Acesso em Jul/2016.

FERREIRA, S. L.; DOS SANTOS, A. M.; DE SOUZA, G. R.; POLITO, W. L.; MÓDOLO, D. L. Análise por cromatografia gasosa de btex nas emissões de motor de combustão interna alimentado com diesel e mistura diesel-biodiesel (B10). *Química Nova*, v. 31, n° 3, p. 539-545, 2008.

FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO A.; Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo. *Química Nova*, v. 32, n. 4, p. 839-844, 2009.

FONTORAS, G.; KOUSOULIDOU, M.; KARAVALAKIS, G.; BAKEAS, E.; SAMARAS, Z. Impact of straight vegetable oilediesel blends application on vehicle regulated and

non-regulated emissions over legislated and real world driving cycles. *Biomass and bioenergy*, v. 35, p. 3188-3198, 2011.

FRANCHINA, F. A.; MACHADO, M. E.; TRANCHIDA, P. Q.; ZINI, C. A.; CARAMÃO, E. B.; MONDELLO, L. Determination of aromatic sulphur compounds in heavy gas oil by using (low-)flow modulated comprehensive two-dimensional gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry, *Journal of chromatography A*, v. 1387, p. 86-94, 2015.

FREITAS, A. de M.; SOLCI, M. C.; Caracterização Do MP₁₀ e MP_{2,5} e Distribuição por Tamanho de Cloreto, Nitrato e Sulfato em Atmosfera Urbana e Rural de Londrina. *Quimica Nova*, v. 32, n° 7, p. 1750-1754, 2009.

FUSHIMI, A.; HASHIMOTO, S.; IEDA, T.; OCHIAI, N.; TAKAZAWA, Y.; FUJITANI, Y.; TANABE, K. Thermal desorption-comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry for trace determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives. *Journal Chromatography A*, v. 1252, p. 164-170, 2012.

GAO, S.; SURRATT, J. D.; KNIPPING, E. M.; EDGERTON, E. S.; SHAHGHOLI, M.; SEINFELD, J. H. Characterization of polar organic components in fine aerosols in the southeastern United States: Identity, origin, and evolution. *Journal of geophysical research*, v. 111, D14314, 2006.

GEORGE, I. J.; HAYS, M. D.; SNOW, R.; FAIRCLOTH, J.; GEORGE, B. J.; LONG, T.; BALDAUF, R. W. Cold Temperature and Biodiesel Fuel Effects on Speciated Emissions of Volatile Organic Compounds from Diesel Trucks. *Environmental Science & Technology*, v. 48, p. 14782-14789, 2014.

GILL, S. S.; TSOLAKIS, A.; HERREROS, J. M.; YORK, A. P. E. Diesel emissions improvements through the use of biodiesel or oxygenated blending components. *Fuel*, v.95, p. 578-586, 2012.

GÓRECKI, T.; HARYNUK, J.; PANIC, O. The evolution of comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC). *Journal Separation Science*, v. 27, p. 359-379, 2004.

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

GUARIEIRO, L. L. N. Avaliação de poluentes primários e secundários emitidos de motores do ciclo diesel utilizando diesel puro e misturas combustíveis contendo diesel, biodiesel e etanol. Tese de doutorado UFBA, 2009.

GUARIEIRO, L.L.N, DE SOUZA, A.F., TORRES, E.A., DE ANDRADE J.B. Emission profile of 18 carbonyl compounds, CO, CO₂, and NO_x emitted by a diesel engine fuelled with diesel and ternary blends containing diesel, ethanol and biodiesel or vegetable oils. *Atmospheric Environment*. v. 43, p. 2754-2761, 2009.

GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M. C. Poluentes Atmosféricos Provenientes da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão. *Revista Virtual de Química*, v. 3, p. 434-445, 2011.

GUARIEIRO, A. L. N.; SANTOS, J. V. S.; EIGUREN-FERNANDEZ, A.; TORRES, E. A.; DA ROCHA, G. O.; DE ANDRADE, J. B. Redox activity and PAH content in size-classified nanoparticles emitted by a diesel engine fuelled with biodiesel and diesel blends. *Fuel*, v.116, p. 490-497, 2014.

GÜLLÜ, G.; DOĞAN, G.; TUNCEL, G. Atmospheric trace element and major ion concentrations over the eastern Mediterranean Sea: Identification of anthropogenic source regions. *Atmospheric Environment*, v. 39, p. 6376-6387, 2005.

HADDAD, P. R.; NESTERENKO, P. N.; BUCHBERGER, W. Recent developments and emerging directions in ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1184, p. 456-473, 2008.

HAMILTON, J. F.; WEBB, P. J.; LEWIS, A. C.; HOPKINS, J. R.; SMITH, S.; DAVY, P. Partially oxidised organic components in urban aerosol using GCXGC-TOF/MS, *Atmospheric Chemistry and Physics*, v.4, p. 1279-1290, 2004.

HANSEN, A. M. K.; KRISTENSEN, K.; NGUYEN, Q. T.; ZARE, A.; COZZI, F.; NØJGAARD, J. K.; SKOV, H.; BRANDT, J.; CHRISTENSEN, J. H.; STRÖM, J.; TUNVED, P. KREJCI, R.; GLASIUS, M. Organosulfates and organic acids in Arctic aerosols: speciation, annual variation and concentration levels. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 14, p. 7807-7823, 2014.

HARRISON, R. M. Analysis of organic nitrogen compounds in urban aerosol samples using GCxGC-TOF/MS, *Aerosol Science and Technology*, v. 44, p.109-116, 2009.
HEYWOOD, J. B. L.; *Internal combustion engine fundamentals, Pollutant formation and control*, chapter 11, p. 567-663, 1988.

HUSSEIN, T.; PUUSTINEN, A.; AALTO, P. P.; MÄKELÄ, J. M.; HÄMERI, K.; KULMALA, M. Urban aerosol number size distributions. *Atmospheric Chemistry Physics*, v. 4, p. 391-411, 2004.

IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis) 2010. Disponível em:
http://www.ibama.gov.br/wpcontent/files/Inventario_Emissoes_Veiculares_-_Completo.pdf. Acesso fev/2011.

IARC (International Agency for Research on Cancer). Iarc: diesel engine exhaust carcinogenic. Disponível em: Http://www.iarc.fr/en/media-centre/pr/2012/pdfs/pr213_E.pdf. Acesso mar/2017.

IARC (International Agency for Research on Cancer). List of classifications Disponível em: http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php. Acesso fev/2018.

IPCC (Intergovernmental Panel Climate Change) Climate Change 2013, the Physical Science Basis - Summary for Policymakers, 27p. 2013.

JENNERWEIN, M. K.; ESCHNER, M.; GRÖGER, T.; WILHARM, T.; ZIMMERMANN, R. Complete Group-Type Quantification of Petroleum Middle Distillates Based on Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Time-of-Flight Mass Spectrometry (GC×GC-TOFMS) and Visual Basic Scripting. *Energy Fuels*, v. 28, p. 5670-5681, 2014.

JIN, T.; QU, L.; LIU, S.; GAO, J.; WANG, J.; WANG, F.; ZHANG, P.; BAI, Z.; XU, X. Chemical characteristics of particulate matter emitted from a heavy duty diesel engine and correlation among inorganic and PAH components. *Fuel*, v. 116, p. 655-661, 2014.

JU SUH, Y.; KIM, H.; SEO, J. H.; PARK, H.; JU KIM, Y.; HONG, Y. C.; HA, E. H. Different effects of PM10 exposure on preterm birth by gestational period estimated from time-dependent survival analyses. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, v. 82, p. 613–621, 2009.

KALLIO, M.; HYÖTYLÄINEN, T.; LEHTONEN, M.; JUSSILA, M.; HARTONEN, K.; SHIMMO, M.; RIEKKOLA, M-L. Comprehensive two-dimensional gas chromatography in the analysis of urban aerosols *Journal of Chromatography A*, v. 1019, p. 251-260, 2003.

KARAVALAKIS G.; ALVANOU F.; STOURNAS S.; E. BAKEAS. Regulated and unregulated emissions of a light duty vehicle operated on diesel/palm-based methyl ester blends over NEDC and a non-legislated driving cycle. *Fuel*, v. 88, p. 1078 – 1085, 2009.

KARAVALAKIS, G.; BOUTSIKA, V.; STOURNAS, S.; BAKEAS, E. Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. Part 2: Effect of biodiesel origin on carbonyl, PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emissions. *Science of the Total Environment*, v. 409, p. 738-747, 2011.

KARIM, K. J. B. A.; JIN, JI-Y.; TAKEUCHI, T. Simultaneous separation of inorganic anions and cations by using anion-exchange and cation-exchange columns connected in tandem in ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 995, p. 153-160, 2003.

KELLY, F. J.; FUSSELL, J. C. Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter. *Atmospheric Environment*, v. 60, p. 504-526, 2012.

KNOTHE, G.; MATHEAUS, A. C.; RYAN III, T. W. Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester. *Fuel*, v. 82, p. 971-975, 2003.

KOVATZ, E. *Helvetica Chimica Acta*, v. 41, p.1915-1932, 1958.

KULMALA, M.; LAAKSO, L.; LEHTINEN, K. E. J.; RIIPINEN, I.; DAL MASO, M.; ANTTILA, T.; KERMINEN, V-M.; HÖRRAK, U.; VANA, M.; TAMMET, H. Initial steps of aerosol growth. *Atmospheric Chemistry Physics*, v. 4, p. 2553-2560, 2004a.

KULMALA, M.; KERMINEN, V-M.; ANTTILA, T.; LAAKSONEN, A.; O'DOWD, C. D. Organic aerosol formation via sulphate cluster activation. *Journal of Geophysical Research*, v. 109, D04205, 2004b.

KUMAR S. D.; DOBHAL, D. P.; JUYAL, N. Variability of aerosol optical depth and recent recessional trend in Dokriani Glacier, Bhagirathi Valley, Garhwal Himalaya. *Current Science*, v. 99, n° 12, p. 1816-1821, 2010.

KUMAR, S.; CHO, J. H.; PARK, J.; MOON, I. Advances in diesel–alcohol blends and their effects on the performance and emissions of diesel engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 22, p. 46–72, 2013.

LAPUERTA, M.; ARMAS, O.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J. Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 34, p. 198–223, 2008.

LA ROVERE, E. L.; MENDES F. E.; SZWARCFITER, L.; MATTOS, L. B. R.; SZWARC, A. Avaliação do Procoonve – Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores. Relatório de pesquisa elaborado pelo Laboratório Interdisciplinar de Meio Ambiente para o Ministério do Meio Ambiente. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.

LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; DA CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Química Nova*, v. 32, n° 6, p. 1596-1608, 2009.

LOPES, W. A.; ROCHA, G. O.; PEREIRA, P. A. P.; OLIVEIRA, F. O.; CARVALHO, L. S.; BAHIA, N. C.; CONCEIÇÃO, L. S.; DE ANDRADE, J. B. Multivariate optimization of a GC–MS method for determination of sixteen priority polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples, *Journal of Separation Science*, v. 31, p. 1787-1796, 2008.

MACHADO, M. E. Determinação de compostos orgânicos sulfurados em carvão e petróleo por cromatografia gasosa monodimensional e bidimensional abrangente. Tese de doutorado, UFRGS, 2011.

MACHADO, M. E.; CARAMÃO, E. B.; ZINI, C. A. Investigation of sulphur compounds in coal tar using monodimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1218, p. 3200-3207, 2011a.

MACHADO, M. E.; FONTANIVE, F. C.; DE OLIVEIRA, J. V.; CARAMÃO, E. B.; ZINI, C. A. Identification of organic sulfur compounds in coal bitumen obtained by different extraction techniques using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometric detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 401, p. 2433-2444, 2011b.

MACIEL, G. P. S.; MACHADO, M. .; BARBARA, J. A.; DAL MOLIN, D.; CARAMÃO, E. B.; JACQUES, R. A. GC×GC/TOFMS analysis concerning the identification of organic compounds extracted from the aqueous phase of sugarcane straw fast pyrolysis oil. *Biomass and Bioenergy*, v. 85, p.198-206, 2016.

MANZANO, C.; HOH, E.; SIMONICH, S.L.M. Improved Separation of Complex Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Mixtures Using Novel Column Combinations in GC×GC/TOF-MS. *Environmental. Science Technology*, v. 46, p. 7677-7684, 2012.

MARICQ, M. M. Chemical characterization of particulate emission from diesel engines: A review. *Journal Aerosol Science*, v. 38, p. 1079-1118, 2007.

MARRIOTT, P.; SHELLIE, P. Principles and applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 21, n° 9+10, p. 573-583, 2002.

MARTINS, L. D.; JÚNIOR, C. R. S.; SOLCI, M. C.; PINTO, J. P.; SOUZA, D. Z.; VASCONCELLOS, P.; GUARIEIRO, A. L. N.; GUARIEIRO, L. L. N.; SOUSA, E. T.; DE ANDRADE, J. B. Particle emission from heavy-duty engine fuelled with blended diesel and biodiesel. *Environment Monitor Assess*, v. 184, p. 2663-2676, 2012.

MAYNARD, D.; COULL, B. A.; GRYPARIS, A.; SCHWARTZ, J. Mortality Risk Associated with Short-Term Exposure to Traffic Particles and Sulfates. *Environmental Health Perspectives*, v. 115, n° 5, p. 751-755, 2007.

McCORMIMICK, R.L.; GRABOSKI, M. S.; ALLEMAN, T. L.; HERRING, A. M.; TYSON, K. S. Impact of biodieselsource material and chemicalstructure on emissions of criteria pollutants from a heavy-duty engine. *Environmental Science and Technology*, v. 35, p. 1742-1747, 2001.

MKOMA, STELYUS L. ; DA ROCHA, GISELE O. ; REGIS, ANA CARLA D. ; DOMINGOS, JOSÉ S.S. ; SANTOS, JOÃO V.S. ; DE ANDRADE, SANDRO J. ; CARVALHO, LUIZ S. ; DE ANDRADE, JAILSON B. Major ions in PM2.5 and PM10 released from buses: The use of diesel/biodiesel fuels under real conditions. *Fuel (Guildford)*, v. 115, p. 109-117, 2014.

MMA (Ministério do Meio Ambiente) 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/index.php?ido=ascom.exibe&idLink=6110>. Acesso em nov/2012.

MMA (Ministério do Meio Ambiente) 2012. Disponível em: http://www.mma.gov.br/estruturas/163/_arquivos/proconve_163.pdf. Acesso em abr/2013.

MOLINER-MARTÍNEZ, Y.; HERRÁEZ-HERNÁNDEZ, R.; MOLINS-LEGUAN, C.; VERDÚ-ANDRÉS, J.; AVELLA-OLIVER, M.; CAMPÍNS-FALCÓ, P. More about sampling and estimation of mercaptans in air samples. *Talanta*, v. 106, p. 129-132, 2013.

MORAES, M. S. A.; BORTOLUZZI, J. H.; MIGLIORINI, M. V.; ZINI, C. A.; CARAMÃO, E. B. Cromatografia gasosa bidimensional abrangente aplicada à análise qualitativa dos componentes majoritários do bio-óleo da pirólise de bagaço de laranja. *Scientia Chromatographica*, v. 3, n° 4, p. 301-314, 2011.

MOSTAFA, A.; EDWARDS, M.; GORECKI, T. Optimization aspects of comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1255, p. 38- 55, 2012.

MOTHÉ, C. G.; CORREIA, D. Z.; CASTRO, B. C. S.; CAITANO, M. Otimização da produção de biodiesel a partir de óleo de mamona. *Revista Analytica*, v. 19, p. 40 - 44, 2005.

NABI, N.; AKHTER, S.; SHAHADAT, M. Z. Improvement of engine emissions with conventional diesel fuel and diesel–biodiesel blends. *Bioresource Technology*, v. 97, p. 372-378, 2006.

NIST, Urban Dust Standard reference material 1649b, Certificate of Analysis. Disponível em: www.nist.gov, 2009.

NIZKORODOV, S. A.; LASKIN, J.; LASKIN, A. Molecular chemistry of organic aerosols through the application of high resolution mass spectrometry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, p. 3612-3629, 2011.

NØJGAARD, J. K.; NGUYEN, Q. T.; GLASIUS, M.; SØRENSEN, L. L. Nucleation and Aitken mode atmospheric particles in relation to O₃ and NO_x at semirural background in Denmark. *Atmospheric Environment*, v. 49, p. 275-283, 2012.

OBBERDÖRSTER, G. Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles. *International Archives of Occupational and Environmental Health*, v. 74, p. 1-8, 2001.

OCHIAI, N., IEDA, T., SASAMOTO, K., FUSHIMI, A., HASEGAWA, S., TANABE, K., AND KOBAYASHI, S. Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Coupled to High-Resolution Time-of-Flight Mass Spectrometry and Simultaneous Nitrogen Phosphorous and Mass Spectrometric Detection for Characterization of Nanoparticles in Roadside Atmosphere, *Journal of chromatography A*, v.1150, p.13-20, 2007.

OSAKI, M; BATALHA, M. O. Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil. XLVI Congresso da sociedade Brasileira de economia Administração e sociologia Rural. Rio Branco, 2008.

ÖZEL, M. Z.; WARD, M. W.; HAMILTON, J. F.; LEWIS, A. C.; S-DURAN, T. R.; HARRISON, R. M. Analysis of organic nitrogen compounds in urban aerosol samples using GCxGC-TOF/MS, *Aerosol Science and Technology*, v. 44, p.109-116, 2009.

PÁL, R.; JUHÁSZ, M.; STUMPF, A. Detailed analysis of hydrocarbon groups in diesel range petroleum fractions with on-line coupled supercritical fluid chromatography– gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 819, p. 249-257, 1998.

PANG, X.; SHI, X.; MU, Y.; HE, H.; SHUAI, S.; CHEN, H.; LI, R. Characteristics of carbonyl compounds emission from a diesel-engine using biodiesel-ethanol-diesel as fuel. *Atmospheric Environment*, v. 40, p. 7057-7065, 2006.

PASUPULETI, D.; PIERCE, K.; EICEMAN, G.A. Gas chromatography with tandem differential mobility spectrometry of fatty acid alkyl esters and the selective detection of methyl linolenate in biodiesels by dual-stage ion filtering. *Journal of Chromatography A*, v. 421, p. 162-170, 2015.

PEDROSO, M. P.; DE GODOY, L. A. F.; FIDÉLIS, C. H. DE V.; FERREIRA, E. C.; POPPI, R. J.; AUGUSTO, F. Cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC × GC). *Química Nova*, v. 32, n°. 2, p. 421-430, 2009.

PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B.; MIGUEL, A. H. J. Determination of 16 Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Particulate Matter by HRGC-MS after Extraction by Sonication, *Analytical Sciences*, v. 17, p. 1229-1231, 2001.

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

PEREIRA, P. A. P.; LOPES, W. A.; CARVALHO, L. S. ; DA ROCHA, G. O.; BAHIA, N. C.; 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*, v. 41, p. 7837-7850, 2007.

PEY, J.; ALASTUEY, A.; QUEROL X.; PÉREZ, N. CUSACK, M.A simplified approach to the indirect evaluation of the chemical composition of atmospheric aerosols from PM mass concentrations. *Atmospheric Environment*, v. 44, p. 5112-5121, 2010.

PIDOL, L.; LECOINTE, B.; STARCK, L.; JEULAND, N. Ethanol–biodiesel–Diesel fuel blends: Performances and emissions in conventional Diesel and advanced Low Temperature Combustions. *Fuel*, v. 93, p. 329-338, 2012.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; REZENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B. Biodiesel: an overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, N°, 2005.

PITTS, F. & PITTS-JR. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Academic Press, USA. p 349-435, 2000.

POPE III, C. A.; BURNETT, R. T.; THUN, M. J.; CALLE, E. E.; KREWSKI, D.; ITO, K.; THURSTON, G. D. Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution. *JAMA*, v. 287, n° 9, p. 1132-1141, 2002.

POPOVICHEVA, O.; ENGLING, G.; KUAN-TING LIN; PERSIANTSEVA, N.; TIMOFEEV, M.; KIREEVA, E.; VÖLK, P.; HUBERT, A.; WACHTMEISTER, G. Diesel/biofuel exhaust particles from modern internal combustion engines:

Microstructure, composition, and hygroscopicity, *Fuel*, v. 157, p. 232-239, 2015.

PROKOPOWICZ, A.; ZACIERA, M.; SOBCZAK, A.; BIELACZYK, P.; WOODBURN, J. The Effects of Neat Biodiesel and Biodiesel and HVO Blends in Diesel Fuel on Exhaust Emissions from a Light Duty Vehicle with a Diesel Engine. *Environmental Science & Technology*, v. 49, p. 7473–7482, 2015.

QUEIROZ, P. G. M.; JACOMINO, V. M. F.; MENEZES, M. Â. De B. C. Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de sete lagoas, minas gerais. *Química Nova*, v. 30, n° 5, p. 1233-1239, 2007.

RAMANATHAN, V.; RAMANA, M. V.; ROBERTS G.; KIM, D.; CORRIGAN, C.; CHUNG C.; WINKER D. Warming trends in Asia amplified by brown cloud solar absorption. *Nature Publishing Group*, v. 448, p. 575-579, 2007.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 018/1986. Disponível em:

<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=1986>

"Dispõe sobre a criação do Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE" - Data da legislação: 06/05/1986 - Publicação DOU, de 17/06/1986, págs. 8792-8795. Acesso em dez/2010.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 005/1989. Disponível em:

<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=81>

"Dispõe sobre o Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar - PRONAR" - Data da legislação: 15/06/1989 - Publicação DOU, de 25/08/1989, págs. 14713-14714.

RIBEIRO, N. M.; PINTO, A. C.; QUINTELLA, C. M.; DA ROCHA, G. O.; TEIXEIRA, L. S. G.; GUARIEIRO, L. L. N.; RANGEL, M. C.; VELOSO, M. C. C.; REZENDE, M. J. C.; CRUZ, R. S. DE OLIVEIRA, A. M.; TORRES, E. A.; DE ANDRADE, J. B. The Role of Additives for Diesel and Diesel Blended (Ethanol or Biodiesel) Fuels: A Review. *Energy & Fuels*, v. 21, p. 2433-2445, 2007.

RIVA, M.; BARBOSA, T. S.; LIN, H.; STONE, E. A.; GOLD, A.; SURRATT, J. D. Characterization of Organosulfates in Secondary Organic Aerosol Derived from the Photooxidation of Long-Chain Alkanes. *Atmospheric Chemistry & Physics Discussions*, v. 16, p. 11001-11018, 2016.

RODRIGUES, M. C.; GUARIEIRO, L. L. N.; CARDOSO, M. P.; CARVALHO, L.S.; DA ROCHA, G. O.; DE ANDRADE, J. B. Acetaldehyde and formaldehyde concentrations from sites impacted by heavy-duty diesel vehicles and their correlation with the fuel composition: Diesel and diesel/biodiesel blends, v. 92, p. 258-263, 2012.

ROMERO, F.; OEHME, M. Organosulfates – A New Component of Humic-Like Substances in Atmospheric Aerosols?. *Journal of Atmospheric Chemistry*, v. 52, p. 283-294, 2005.

ROUNCE, P.; TSOLAKIS, A.; YORK, A.P.E. Speciation of particulate matter and hydrocarbon emissions from biodiesel combustion and its reduction by aftertreatment. *Fuel*, v. 96, p. 90–99, 2012.

SANTOS, A. G.; REGIS, A. C. D.; DA ROCHA, G. O.; BEZERRA, M. A.; DE JESUS, R. M.; DE ANDRADE, J. B. A simple, comprehensive, and miniaturized solvent extraction method for determination of particulate-phase polycyclic aromatic compounds in air, *Journal of Chromatography A*, v. 1435, p. 6-17, 2016.

SARVI, A.; FOGELHOLM, C-J.; ZEVENHOVEN, R. Emissions from large-scale medium-speed diesel engines: 2. Influence of engine operation mode and turbocharger. *Fuel processing technology*, v. 89, p. 520-527, 2008.

SARVI, A.; FOGELHOLM, C-J.; ZEVENHOVEN, R. Particulate emissions from large-scale medium-speed diesel engines: 2. Chemical composition. *Fuel processing technology*, v. 92, p. 2116-2122, 2011.

SHAHID, E. M.; JAMAL, Y. A review of biodiesel as vehicular fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 12, p. 2484-2494, 2008.

SHALAMZARI, M. S.; VERMEYLEN, R.; BLOCKHUYS, F.; KLEINDIENST, T. E.; LEWANDOWSKI, M.; SZMIGIELSKI, R.; RUDZINSKI, K. J.; SPÓLNIAK, G.; DANIKIEWICZ, W.; MAENHAUT, W.; CLAEYS, M. Characterization of polar organosulfates in secondary organic aerosol from the unsaturated aldehydes 2-E-pentenal, 2-E-hexenal, and 3-Z-hexenal. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 15, p. 29555-29590, 2015.

SCHNELLE-KREIS, J.; WELTHAGEN, W.; SKLORZ, M.; ZIMMERMANN, R. Application of direct thermal desorption gas chromatography and comprehensive two dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry for analysis of organic compounds in ambient aerosol particles. *Journal Separation Science*, v. 28, p. 1648-1657, 2005.

SHI, X.; YUA, Y.; HEA, H.; SHUAIB, S.; WANGB, J.; LIB, R. Emission characteristics using methyl soyate-ethanol-diesel fuel blends on a diesel engine. *Fuel*, v. 84, p.1543–1549, 2005.

SHIRAIWA, M.; UEDA, K.; POZZER, A.; LAMMEL, G.; KAMPF, C. J.; FUSHIMI, A.; ENAMI, S.; ARANGIO, A. S.; FRÖHLICH-NOWOISKY, J.; FUJITANI, Y.; FURUYAMA, A.; LAKEY, P. S. J.; LELIEVELD, J.; LUCAS, K.; MORINO, Y.; PÖSCHL, U.; TAKAHAMA, S.; TAKAMI, A.; TONG, H.; WEBER, B.; YOSHINO, A.; SATO, K. Aerosol Health Effects from Molecular to Global Scales. *Environmental Science & Technology*, v. 51, p. 13545-13567, 2017.

SINGH, S. P.; SINGH, D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, p. 200-216, 2010.

SOUZA, A. G.; DANTA, H. J.; SILVA, M. C. D.; SANTOS, I. M. G.; FERNANDES Jr., V. J.; SINFRÔNIO, F. S. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; NOVÁK, Cs. Thermal and kinetic evaluation of cotton oil biodiesel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 90, p. 945 - 949, 2007.

SOUSA, E. T.; CARDOSO, M. P.; SILVA, L. A.; DE ANDRADE, J. B. Direct determination of quinones in fine atmospheric particulate matter by GC–MS, *Microchemical Journal*, v. 118, p. 26-31, 2015.

SONG, S. -K.; SHON, Z. -H.; KIM, K. -H.; KIM, S. C.; KIM, Y. -K.; KIM, J. -K. Monitoring of atmospheric reduced sulfur compounds and their oxidation in two coastal landfill areas. *Atmospheric Environment*, v. 41, p. 974-978, 2007.

SONG, C.; ZHAO, Z.; LV, G.; SONG, J.; LIU, L.; ZHAO, R. Carbonyl compound emissions from a heavy-duty diesel engine fueled with diesel fuel and ethanol-diesel blend. *Chemosphere*, v. 79, p. 1033-1039, 2010.

STONE, E. A.; YANG, L.; YU, L. E.; RUPAKHETI, M. Characterization of organosulfates in atmospheric aerosols at Four Asian locations. *Atmospheric Environment*, v. 47, p. 323-329, 2012.

STREVA, E. R.; PASA, V. M. D.; SODRÉ, J. R. Aging effects on gasoline–ethanol blend properties and composition. *Fuel*, v. 90, p. 215-219, 2011.

TIYAPONGPATTANA, W.; WILAIRAT, P.; MARRIOTT, P. J. Characterization of biodiesel and biodiesel blends using comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Separation Science*. v. 31, p. 2640–2649, 2008.

TORRICELLI, A. A. M.; PRISCILA NOVAES, MONIQUE MATSUDA, ALFÉSIO BRAGA, MD, PHD, PAULO H. N. SALDIVA, MD, PHD,† MILTON R. ALVES, MD, PHD,* AND MÁRIO L. R. MONTEIRO. Correlation Between Signs and Symptoms of Ocular Surface Dysfunction and Tear Osmolarity With Ambient Levels of Air Pollution in a Large Metropolitan Area. *CLINICAL SCIENCE*, v. 32, n° 4, p. 11-15, 2013

UEDA, A. C.; TOMAZ, E.; Inventário de emissão de fontes veiculares da região metropolitana de campinas, São Paulo. *Química Nova*, v. 34, n° 9, p. 1496-1500, 2011.

UN (United Nations). *World Urbanization Prospects, the 2014 Revision*, 27p. 2014.

VAN DEN DOOL, H.; KRATZ, P.D. *Journal Chromatography A*, v. 11, p. 463-471, 1963.

VANDENBOER, T. C.; MARKOVIC, M.Z.; PETROFF, A.; CZAR, M.F.; BORDUAS, N.; MURPHY, J.G. Ion chromatographic separation and quantitation of alkyl methylamines and ethylamines in atmospheric gas and particulate matter using preconcentration and suppressed conductivity detection. *Journal of Chromatography A*, v. 1252, p. 74-83, 2012.

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

VASCONCELOS, P. C.; SOUZA, D. Z.; CCOYLLO, O. S.; BUSTILLOS, J. O. V.; LEE, H.; SANTOS, F. C.; NASCIMENTO, K. H.; ARAÚJO, M. P.; SAARNIO, K.;

TEINILÄ, K.; HILLAMO, R. Determination of anthropogenic and biogenic compounds on atmospheric aerosol collected in urban, biomass burning and forest areas in São Paulo, Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 408, p. 5836–5844, 2010.

VIEIRA, F. S. V.; REBOUÇAS, M. V.; DE ANDRADE, J. B. Determinação de compostos carbonilados e carboxilados em derivados de petróleo. *Química Nova*, v. 35, nº 8, p. 1644-1656, 2012.

VOGT, L.; GRÖGER, T.; ZIMMERMANN, R. Automated compound classification for ambient aerosol sample separations using comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1150, p. 2-12, 2007.

VON MÜHLEN, C.; ZINI, C. A.; CARAMÃO, E. B. Nomenclatura na língua portuguesa em cromatografia multidimensional abrangente. *Química Nova*, v. 30, nº 3, p. 682-687, 2007.

XU, X.; VAN STEE, L. L. P.; WILLIAMS, J.; BEENS, J.; ADAHCHOUR, M.; VREULS, R. J. J.; BRINKMAN, U. A. TH.; LELIEVELD, J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) measurements of volatile organic compounds in the atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 3, p. 665-682, 2003.

XU, T.; LV, Y.; CHENG, T.; LI, X. Using comprehensive GC×GC to study PAHs and n-alkanes associated with PM_{2.5} in urban atmosphere. *Environmental Science and Pollution Research*, v.22, p. 5253–5262, 2015.

XING-CAI, L.; JIAN-GUANG, Y.; WU-GAO, Z.; ZHEN, H. Effect of cetane number improver on heat release rate and emissions of high speed diesel engine fueled with ethanol–diesel blend fuel. *Fuel*, v. 83, p. 2013-2020, 2004.

WANG, Y.; LIU, H.; LEE, C-F F. Particulate matter emission characteristics of diesel engines with biodiesel or biodiesel blending: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 64, p. 569-581, 2016.

WELTHAGEN, W.; SCHNELLE-KREIS, J.; ZIMMERMANN, R. Search criteria and rules for comprehensive two-dimensional gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry analysis of airborne particulate matter. *Journal of Chromatography A*, v. 1019, p. 233-249, 2003.

WORTON, D. R.; KREISBERG, N. M.; ISAACMAN, G.; TENG, A. P.; MCNEISH, C.; GÓRECKI, T.; HERING, S. V.; GOLDSTEIN, A. H. Thermal Desorption Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography: An Improved Instrument for In-Situ Speciated Measurements of Organic Aerosols. *Aerosol Science and Technology*, v. 46, p. 380-393, 2012.

ZINI, C. Cromatografia gasosa bidimensional. *Scientia Chromatographica*, v. 1, nº 1, p. 31-49, 2009.

ZHANG, R.; KHALIZOV, A.; WANG, L.; HU, M.; XU, W. Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere. *Chemical Review*, v. 112, p. 1957-2011, 2012.

ZHANG, R.; WANG, G.; GUO, S.; ZAMORA, M. L.; YING, Q.; LIN, Y.; WANG, W.; HU, M.; WANG, Y. Formation of Urban Fine Particulate Matter. *Chemical Reviews*, v. 115, p. 3803–3855, 2015.

ZHOU, J. H.; CHEUNG, C.S.; LEUNG, C.W. Combustion, performance, regulated and unregulated emissions of a diesel engine with hydrogen addition. *Applied Energy*, v. 126, p. 1-12, 2014.

ZHOU, N.; JIANG, C.; CHEN, Q.; YANG, H.; WANG, X.; ZOU, P.; SUN, L.; LIU, J.; LI, L.; LI, L.; HUANG, L.; CHEN, H.; AO, L.; ZHOU, Z.; LIU, J.; CUI, Z.; CAO, J. Exposures to Atmospheric PM₁₀ and PM_{10-2.5} Affect Male Semen Quality: Results of MARHCS Study. *Environmental Science & Technology*, v. 52 (3), p.1571–1581, 2018.

ANEXOS

Tabela A1: Identificação dos compostos do SRM 1649b por GC×GC/TOF MS.

¹ t _R (min)	² t _R (s)	Nome	S ^a	Fórmula	A (%) ^b	LTPRI ^c IR cal. IR lit.
HIDROCARBONETOS						
29,7	2,37	Dodecano (Isômero 1)	891	C12H26	0,076	1280
30,5	2,47	Dodecano (Isômero 2)	913	C12H26	0,017	1297
30,7	2,38	Dodecano (Isômero 3)	719	C12H26	0,021	1301
32,1	2,42	Tridecano (Isômero 1)	879	C13H28	0,059	1333 1318
32,6	2,42	Tridecano (Isômero 2)	846	C13H28	0,039	1345
34,9	2,51	Tridecano (Isômero 3)	865	C13H28	0,032	1397
38,7	2,61	Tetradecano (Isômero 1)	844	C14H30	0,041	1489
39,0	2,54	Tetradecano (Isômero 2)	926	C14H30	0,073	1497
39,0	2,44	Tetradecano (Isômero 3)	853	C14H30	0,286	1497
40,7	2,47	Pentadecane (Isômero 1)	860	C15H32	0,393	1539
41,5	2,49	Pentadecane (Isômero 2)	873	C15H32	0,165	1559
42,4	2,48	Pentadecane (Isômero 3)	866	C15H32	0,070	1581
43,0	2,58	Pentadecane (Isômero 4)	912	C15H32	0,102	1596
44,8	2,54	2,6,10-metil, pentadecano	902	C18H38	0,100	1645 1641
46,7	2,62	Hexadecano (Isômero 1)	921	C16H34	0,136	1696
46,9	2,54	Hexadecano (Isômero 2)	919	C16H34	0,070	1702
47,2	2,50	Hexadecano (Isômero 3)	865	C16H34	0,196	1710
48,7	2,54	Heptacosano (Isômero 1)	877	C17H36	0,230	1753
49,4	2,54	Heptacosano (Isômero 2)	850	C17H36	0,072	1773
49,7	2,55	Heptacosano (Isômero 3)	852	C17H36	0,045	1782
50,2	2,66	Heptacosano (Isômero 4)	920	C17H36	0,062	1796
50,6	2,58	Heptacosano (Isômero 5)	867	C17H36	0,075	1808
51,0	2,54	Heptacosano (Isômero 6)	831	C17H36	0,017	1819
51,7	2,64	Octadecano	766	C18H38	0,005	1840
55,9	2,60	Nonadecano (Isômero 1)	879	C19H40	0,072	1967
56,4	2,61	Nonadecano (Isômero 2)	750	C19H40	0,119	1983
59,9	2,78	Eicosano	865	C20H42	0,144	2095
64,6	2,82	Docosano (Isômero 1)	852	C22H46	0,080	2259
65,6	2,87	Docosano (Isômero 2)	927	C22H46	1,054	2295
65,9	2,84	Docosano (Isômero 3)	892	C22H46	0,212	2306
66,1	2,78	Tricosano (Isômero 1)	900	C23H48	0,269	2313
67,0	2,87	Tricosano (Isômero 2)	851	C23H48	0,088	2346
67,2	2,88	Tricosano (Isômero 3)	813	C23H48	0,416	2354
67,6	2,89	Tricosano (Isômero 4)	867	C23H48	0,446	2369
68,3	2,92	Tricosano (Isômero 5)	935	C23H48	1,174	2394
68,6	2,89	Tricosano (Isômero 6)	887	C23H48	0,464	2406
68,9	2,84	Tricosano (Isômero 7)	866	C23H48	0,287	2417
69,3	2,91	Tetracoseno (Isômero 1)	885	C24H50	0,936	2433
70,3	2,90	Tetracoseno (Isômero 2)	906	C24H50	0,508	2471
70,8	2,92	Tetracoseno (Isômero 3)	858	C24H50	0,191	2490
70,9	2,97	Tetracoseno (Isômero 4)	937	C24H50	1,892	2494
71,8	2,96	Pentacosano (Isômero 1)	886	C25H52	1,195	2530
72,5	2,96	Pentacosano (Isômero 2)	887	C25H52	0,644	2558
73,0	2,95	Pentacosano (Isômero 3)	866	C25H52	0,369	2578
73,4	3,02	Pentacosano (Isômero 4)	932	C25H52	1,776	2594
74,1	2,95	Pentacosano (Isômero 5)	813	C25H52	0,131	2612

74,2	3,01	Pentacosano (Isômero 6)	906	C25H52	1,316	2614	
74,8	2,92	Hexacosano (Isômero 1)	877	C26H54	0,602	2627	
75,2	3,01	Hexacosano (Isômero 2)	927	C26H54	0,335	2635	
75,4	2,95	Hexacosano (Isômero 3)	892	C26H54	0,154	2639	
75,8	3,07	Hexacosano (Isômero 4)	929	C26H54	1,817	2648	
76,6	3,05	Hexacosano (Isômero 5)	881	C26H54	0,821	2665	
77,3	3,06	Hexacosano (Isômero 6)	851	C26H54	0,652	2680	
77,3	2,99	Hexacosano (Isômero 7)	830	C26H54	0,127	2680	
78,1	3,13	Hexacosano (Isômero 8)	905	C26H54	0,562	2697	
78,7	3,05	Hexacosano (Isômero 9)	883	C26H54	0,216	2710	
79,5	3,12	Heptacosano (Isômero 1)	861	C27H56	0,412	2727	
80,3	3,22	Heptacosano (Isômero 2)	906	C27H56	0,445	2744	
80,8	3,11	Heptacosano (Isômero 3)	908	C27H56	0,130	2755	
81,8	3,33	Heptacosano (Isômero 4)	862	C27H56	0,232	2777	
82,1	3,23	Heptacosano (Isômero 5)	890	C27H56	0,023	2784	
41,2	2,52	Pentadeceno (Isômero 1)	776	C15H30	0,068	1551	
42,7	2,65	Pentadeceno (Isômero 2)	776	C15H30	0,011	1589	
71,6	3,11	Tetracoseno	832	C24H48	1,655	2522	
72,3	3,31	Pentacosadieno	713	C25H48	2,172	2550	
73,8	3,36	Pentacoseno (Isômero 1)	776	C25H50	2,909	2605	
74,1	3,17	Pentacoseno (Isômero 2)	867	C25H50	1,471	2612	
77,0	3,24	Hexacoseno	739	C26H52	0,754	2673	
66,7	3,20	Ticosino	706	C23H44	0,586	2335	
68,9	3,24	Tetracosino(Isômero 1)	791	C24H46	0,986	2417	
70,5	3,30	Tetracosino(Isômero 2)	751	C24H46	1,718	2479	
72,0	3,29	Pentacosino	741	C25H48	2,237	2538	
74,7	3,32	Hexacosino (Isômero 1)	763	C26H50	1,711	2624	
74,8	3,39	Hexacosino (Isômero 2)	719	C26H50	1,836	2627	
67,4	3,02	C13 Ciclododecano	800	C23H46	0,583	2361	
68,1	3,17	C17 Ciclohexano	860	C23H46	0,455	2387	
70,8	3,12	C16 Ciclooctano	764	C24H48	0,397	2490	
73,4	3,28	C19 Ciclohexano (Isômero 1)	857	C25H50	1,882	2594	
74,8	3,29	C19 Ciclohexano (Isômero 2)	790	C25H50	3,070	2627	
76,9	3,21	C16 Ciclododecano	817	C26H52	0,561	2671	
78,6	3,33	C20 Ciclohexano	799	C26H52	0,813	2708	
11,5	2,55	Etilbenzeno	858	C8H10	0,129	869	868
11,7	2,55	p-xileno	724	C8H10	0,045	875	869
12,5	2,78	Estireno	767	C8H8	0,098	899	897
15,3	2,78	1-metil-3-etilbenzeno	676	C9H12	0,088	966	965
16,7	2,89	1,2,3-trimetilbenzeno	545	C9H12	0,081	999	1012
18,1	2,84	1-metil-4-(1-metiletil), benzeno	617	C10H14	0,035	1030	1030
34,5	4,21	Bifenil	555	C12H10	0,013	1388	1387
46,5	4,18	3,4-dietil, 1,1-bifenil	737	C16H18	0,008	1691	1692
46,7	3,94	C11 Benzeno	706	C15H22	0,110	1696	
ÁCIDOS e ÉSTERES							
11,5	2,52	Ácido pentanóico	782	C5H10O2	0,083	869	875
19,7	2,84	Ácido heptanóico	902	C7H14O2	0,109	1064	1071
24,3	2,94	Ácido octanóico	908	C8H16O2	0,334	1163	1170
28,8	3,00	Ácido nonanóico	901	C9H18O2	0,644	1260	1267
33,2	3,02	Ácido n-decanóico	884	C10H20O2	0,195	1358	1353
37,3	3,06	Ácido undecanóico	809	C11H22O2	0,106	1455	1465
41,3	3,10	Ácido dodecanóico	864	C12H24O2	0,339	1554	1559
48,8	3,17	Ácido mirístico	887	C14H28O2	0,763	1756	1756
52,2	3,21	Ácido pentadecanóico	845	C15H30O2	0,269	1855	1857
61,7	3,34	Ácido octadecanóico	901	C18H36O2	3,954	2157	2158
32,5	3,77	2,3-Propanotriol, triacetato	842	C9H14O6	0,052	1342	1339
33,2	3,24	Ácido 2-metilpropanóico, 2,2-dimetil-1-(2-hidroxi-1-metiletil)	869	C12H24O3	0,062	1358	1365

		propil éster						
33,5	4,09	2(3H)-Furanona, 5-pentildihidro 2-Metil-2-etil-3-hidroxi-hexil	918	C9H16O2	0,056	1365	1363	
34,1	3,21	propionato	901	C12H24O3	0,069	1379	1378	
38	4,04	2(3H)-Furanona, 5-hexildihidro	869	C10H18O2	0,021	1472	1472	
38,1	3,37	2-isopropil-5-metilfeni isobutirato	850	C14H20O2	0,588	1475	1480	
39,1	3,57	Ácido 2-butenóico, 2-metil- fenilmetil éster	762	C12H14O2	0,175	1499	1498	
41	4,76	1,3-Isobenzofurandione, 5,6- dimethyl-	819	C10H8O3	0,171	1546	1559	
42,2	4,02	2(3H)-Furanona, 5-heptildihidro	836	C11H20O2	0,170	1576	1590	
43,1	3,12	Ácido dietilmalônico, 3-metilbutil isobutil éster	875	C16H30O4	0,428	1599	1594	
44	2,89	Ácido Dodecanóico, 1-metiletil éster	797	C15H30O2	0,125	1623	1618	
45,2	3,87	Ácido ciclopentanoacético, metil 3-oxo-2-pentil éster	705	C13H22O3	0,110	1656	1650	
46,2	4	2(3H)-Furanona, 5-octildihidro	872	C12H22O2	0,012	1683	1677	
47,4	3,58	Ácido benzóico, 2-etilhexil éster	761	C15H22O2	0,091	1716	1735	
50	3,99	2(3H)-Furanona, 5-nonildihidro	773	C13H24O2	0,027	1790	1773	
51,3	4,04	Ácido octanóico, 2-feniletil éster	824	C16H24O2	0,041	1828	1820	
52,8	4,14	Ácido 1,2-benzenodicarboxílico, bis (2-metilpropil) éster	909	C16H22O4	1,980	1872	1871	
53,6	4	γ-tetradecalactona	869	C14H26O2	0,027	1896	1912	
60,3	4,03	2(3H)-Furanona, 5-dodecildihidro	850	C16H30O2	0,269	2108	2106	
61,3	4,21	C7 Piranona	845	C13H24O2	0,162	2143		
63,9	3	C18 Ácido oxálico, éster	774	C23H42O4	0,353	2234		
67,3	3,78	4,8,12,16-tetrametilheptadecano- 4-olido	894	C21H40O2	0,308	2357	2364	
68,4	3,51	Ácido hexanodióico, bis (2- etilhexil) éster	801	C22H42O4	0,645	2398	2398	
69,6	2,91	C9 Ácido oxálico, éster	745	C11H20O4	0,192	2444		
71,3	4,13	Ácido hexadecanóico, 2-hidroxi-1- (hidroximetil) etil éster	870	C19H38O4	0,992	2510	2519	
72,3	3,12	Ácido fumárico, tridecil 3,3- dimetilbut-2-il éster	806	C23H42O4	1,735	2550	2542	
73	3,14	Ácido fumárico, tridecil 2- metilpent-3-il éster	857	C23H42O4	1,150	2578	2572	
77	4,27	C15 Ácido valérico, éster	731	C20H40O2	0,073	2673		
77,6	3,23	Ácido fumárico, hexil tridecil éster	838	C23H42O4	1,043	2686	2684	
78,9	3,3	Ácido glutárico, tridecil de pent-4- enil éster	842	C23H42O4	0,553	2714	2709	
HPA's e DERIVADOS								
25,8	4,01	Naftaleno	799	C10H8	0,055	1195	1196	
30,8	4,04	α-metil-naftaleno	635	C11H10	0,034	1304	1306	
36,5	4,13	2,3-dimetil-naftaleno	741	C12H12	0,012	1436	1435	
37,7	4,75	Acenaftileno	549	C12H8	0,042	1465	1466	
40,9	4,09	C3 naftaleno	606	C13H14	0,009	1544		
42,2	4,23	1,2,5-trimetil-naftaleno	569	C13H14	0,001	1576	1556	
43,1	4,74	Fluoreno	513	C13H10	0,003	1599	1595	
46,5	3,84	1,4-Diisopropilnaftaleno	798	C16H20	0,413	1691	1704	
48,2	3,82	2,6-Diisopropilnaftaleno	882	C16H20	0,372	1739	1736	
50,5	5,42	Fenantreno	899	C14H10	0,375	1805	1797	
50,8	5,40	Antraceno	676	C14H10	0,021	1813	1806	
54,5	5,37	2-metil-antraceno	795	C15H12	0,013	1924	1928	
55,4	5,53	1-metil-antraceno	577	C15H12	0,061	1952	1959	
56,7	5,44	2-fenil-naftaleno	481	C16H12	0,000	1992	1987	
59,9	6,03	Fluoranteno	922	C16H10	0,478	2095	2085	
61,5	6,44	Pireno	927	C16H10	0,340	2150	2136	

65,8	6,50	C1 fluoranteno	707	C17H12	0,007	2302	
69,4	6,93	Criseno	554	C18H12	0,077	2437	2434
70,9	6,96	Benz[a]antraceno	700	C18H12	0,159	2494	
71,2	7,14	Trifenileno	896	C18H12	0,136	2506	
78,8	7,85	Benzo[k]fluoranteno	869	C20H12	0,243	2712	2706
80,6	8,77	Benzo[e]pireno	850	C20H12	0,039	2751	2751
80,9	8,93	Benzo[a]pireno	600	C20H12	0,001	2757	2760
52,4	5,95	1,8-anidrido naftalico	831	C12H6O3	0,168	1860	
56,9	6,21	Antraquinona	731	C14H8O2	0,169	1999	
59,0	7,12	Nafto furandiona	919	C12H6O3	0,597	2066	
74,5	7,61	Benz[a]anthracenodiona	758	C18H10O2	0,366	2620	
CARBONÍCOS							
9,5	2,35	Hexanal	899	C6H12O	0,233	808	807
15,3	3,51	Benzaldeído	606	C7H6O	0,086	966	966
16,9	2,79	Octanal	763	C8H16O	0,092	1004	1003
21,5	2,91	Nonanal	921	C9H18O	0,237	1103	1103
22,8	3,23	2,2,3-trimetil-3-Ciclopenteno-1-acetaldeído	839	C10H16O	0,233	1131	1131
26,3	2,96	Decanal	915	C10H20O	0,192	1206	1205
30,9	2,99	Undecanal	822	C11H22O	0,039	1306	1305
35,2	4,86	Vanillina	786	C8H8O3	0,105	1404	1400
35,3	3,02	Dodecanal	889	C12H24O	0,052	1406	1409
43,5	3,07	Tetradecanal	722	C15H30O	0,053	1610	1609
47,3	3,1	Pentadecanal	722	C15H30O	0,061	1713	1713
20	3,82	Acetofenona	700	C8H8O	0,053	1071	1071
22,6	3,59	Isophrona	826	C9H14O	0,018	1127	1120
32,9	4,77	1H-Indeno-1,3(2H)-diona	761	C9H6O2	0,072	1351	1358
33,4	3,66	1-fenil, 1-pentanona	820	C11H14O	0,139	1363	1360
34,7	3,01	2-Decanona	708	C12H24O	0,008	1392	1377
37,2	3,29	6,10-dimetil-5,9-undecadien-2-ona	894	C13H22O	0,048	1453	1452
38,9	3,04	2-Dodecanona	741	C13H26O	0,049	1494	1497
44,7	4,95	Benzofenona	823	C13H10O	0,135	1642	1644
46,7	3,09	2-Pentadecanona	839	C15H30O	0,066	1696	1694
48,9	5,46	9H-Fluoren-9-ona	731	C13H8O	0,044	1759	1752
50,3	3,12	2-Dodecanona	742	C16H32O	0,008	1799	1805
53,7	3,15	2-Decanona	819	C17H34O	0,020	1899	1900
65,9	3,3	2-Nonadecanona	743	C21H42O	0,227	2306	2309
71,3	3,4	2-Decanona	766	C23H46O	1,029	2510	2513
80,8	3,72	2-Pentacosanona	804	C25H50O	0,275	2755	2738
85	4,33	Nonadecanona	751	C19H38O	0,154	2846	
91,3	5,49	2-Nonadecanona	732	C28H56O	0,162	2983	2988
SULFURADOS							
49,5	5,38	Dibenzotiofeno	509	C12H8S	0,039	1776	1774
50	4,17	C5 Tio bis benzeno	681	C17H20S	0,110	1790	
53	5,29	Tioxanteno	562	C13H10S	0,034	1878	
53,7	5,33	C1 Dibenzotiofeno	511	C13H10S	0,009	1899	
56,3	5,24	2,8-dimetil-dibenzo(b,d)tiofeno	569	C14H12S	0,020	1980	1991
56,9	5,2	4,9-dimetil-nafto[2,3-b]tiofeno	516	C14H12S	0,032	1999	1991
57,8	5,45	4,6-dimetil-dibenzotiofeno	540	C14H12S	0,020	2028	2033
63,9	2,81	C14 Éster do ácido sulfuroso	760	C14H30O3S	0,153	2234	
69,1	6,82	Benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno	690	C16H10S	0,010	2425	2446
73,4	3,17	C21 Éster do ácido sulfuroso	896	C21H44O3S	2,070	2594	
77,5	4,9	C20 sulfeto	604	C20H42S	0,428	2684	
83,4	3,57	C17 Éster do ácido sulfuroso	884	C17H36O3S	0,174	2812	
27,6	4,66	Benzotiazol	804	C7H5NS	0,042	1234	1227
OUTROS							
20,4	3,04	Éter 2-etoxietílico	840	C8H18O3	0,095	1080	1081

45,4	2,78	Éter octílico	843	C16H34O	0,046	1661	1657
50,8	4,78	Etano, 1,2-difenoxi	685	C14H14O2	0,012	1813	1811
80,3	4,2	C22 diéter	749	C22H40O2	0,915	2744	
9,9	2,52	Metoxi butanol	830	C5H12O2	0,036	820	
17,7	3,2	Dipropilenoglicol	759	C6H14O3	0,768	1021	1038
18,1	3,93	Butanoltriol	729	C4H10O3	0,109	1030	
28,3	3,84	1-Propanol, 3-phenoxi	785	C9H12O2	0,017	1249	1246
33,2	4,25	Etoxibenzil álcool	824	C9H12O2	0,143	1358	
35,6	3,02	2,4,7,9-Tetrametil-5-decin-4,7-diol	810	C14H26O2	0,142	1414	1407
36,4	3,97	Benzeno ciclohexanol	726	C12H16O	0,090	1433	
39,5	3,04	Undecenol	830	C11H22O	0,044	1509	
40,1	2,52	Pentadecanol	807	C15H32O	0,089	1524	
45,9	3,06	Tetradecanol	937	C13H28O	0,305	1675	1674
67,2	3,01	Hexadecanol	780	C16H34O	1,044	2354	
72,8	3,32	Octadecenol	746	C18H36O	2,174	2570	
77,8	3,94	Eicosenol	700	C20H34O	0,345	2690	
15,8	3,29	Hidroxibenzeno	753	C6H6O	0,020	978	981
30,3	3,66	p-terc-butyl, hidroxibenzeno	718	C10H14O	0,045	1293	1295
31,9	3,59	4-(2-propenil)-acetato fenol 2,4-bis (1,1-dimetiletil)	594	C11H12O2	0,025	1329	1322
39,6	3,45	hidroxibenzeno	912	C14H22O	0,466	1511	1512
39,9	3,37	Hidroxitolueno butilado	857	C15H24O	0,236	1519	1518
43,5	3,78	4-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenol	829	C14H22O	0,019	1610	1601
37,1	4,97	C1 Anidrido ftálico	953	C9H6O3	1,548	1450	
43	4,45	Dietil ftalato	913	C12H14O4	0,130	1596	1592
55,9	4,31	Dibutil ftalato	938	C16H22O4	0,671	1967	1967
67,4	5,54	Benzilbutil ftalato	887	C19H20O4	0,238	2361	2359
76,9	4,43	Ácido ftálico, 2,4,4-trimetilpentil nonil éster	881	C21H32O4	0,158	2671	2686
81,3	4,79	C21 éster do ácido ftálico	865	C25H40O4	0,057	2766	
69	4,08	2-butoxi-etanol fosfato (3:1)	617	C18H39O7P	0,089	2421	2421
70,4	3,38	C24 éster do ácido fosfórico	782	C24H51O4P	1,684	2475	
12	2,45	C4 Etanotiol, amina	713	C6H15NS	0,011	884	
28,8	4,03	2-bromo-4-cloro, fenol	738	C6H4BrClO	0,042	1260	1265
31,6	5,68	C1 Imidazolidinediona	904	C4H6N2O2	0,483	1322	
37,8	5,5	Ácido cianobenzóico 1,6-Anidro-Á-D-glucopirranose	911	C8H5NO2	0,330	1467	
38,4	5,84	(levoglucosan)	904	C6H10O5	1,655	1482	1491
39,3	4,8	Bromo-cloro, hidroxibenzaldeído 4-hidroxi-3,5-dimetoxi,	755	C7H4BrClO2	0,004	1504	
47,9	4,16	Acetofenona	742	C14H22O2	0,173	1730	1741
8,3	2,48	Piridina	515	C5H5N	0,022	772	761
8,8	2,92	Acetamida	954	C2H5NO	1,601	787	764
17,3	5,28	C2 Tetrazol	906	C2H4N4	0,196	1012	
29,3	4,55	Isoquinolina	906	C9H7N	0,055	1271	1261
32,9	4,49	7-metil, isoquinolina	872	C10H9N	0,212	1351	1355
33,7	3,85	3-(1-metil-2-pirrolidinil) piridina	917	C10H14N2	0,277	1370	1361
34,7	3	C1 Quinolina	706	C10H9N	0,114	1392	
35	4,66	4-metil-quinolina	816	C10H9N	0,031	1399	1399
37,2	3,95	Hexanamida	748	C6H13NO	0,012	1453	
37,3	4,51	2,4-metil, quinolina	772	C11H11N	0,005	1455	1454
38,5	4,58	C2 Quinolina (Isômero 1)	824	C11H11N	0,180	1484	
38,8	4,61	C2 Quinolina (Isômero 2)	750	C11H11N	0,012	1492	
40,2	4,68	C2 Quinolina (Isômero 3)	770	C11H11N	0,044	1526	
41,4	3,94	Nonanamida	705	C9H19NO	0,016	1556	
41,7	4,03	Etoxibenzidrazida	750	C9H12N2O2	0,089	1564	
42	0,36	Ftalimida	713	C8H7NO	0,039	1571	

44,5	4,6	Phthalazin-1-one	702	C8H6N2O	0,090	1637
47,1	2,74	Dimetilaminoetoxi benzonitrila	892	C11H14N2O	0,081	1707
48,7	4,13	C15 Benzilamina	749	C22H23N	0,308	1753
59,3	3,99	Nonanamida	783	C9H19NO	0,064	2076
59,6	5,32	Drometrizol	710	C13H11N3O	0,105	2086
62,4	4,02	Dodecanamida (Isômero 1)	925	C12H25NO	0,280	2181
63,5	3,15	Undeceno nitro (Isômero 1)	700	C11H21NO2	0,331	2220
68,1	4,1	Dodecanamida (Isômero 2)	918	C12H25NO	0,258	2387
70,9	3,76	Undeceno nitro (Isômero 2)	793	C11H21NO2	0,335	2494
78,3	4,32	Dodecanamida (Isômero 3)	847	C12H25NO	1,907	2701

S^a: similaridade da biblioteca; A(%)^b: área percentual calculada; LTPRI^c: índice retenção:
 IR_{calc.}=índice de retenção calculado para cada composto, IR_{lit.}= índice de retenção teórico referente à literatura (NIST).

Tabela A2: Identificação dos compostos presentes na amostra AMD 28/04 por GC×GC/TOF MS.

¹ t _R (min)	² t _R (s)	Nome	S ^a	Fórmula	A (%) ^b	LTPRI ^c	
						IR _{calc.}	IR _{lit.}
HIDROCARBONETOS							
39,0	2,44	Tetradecano	757	C14H30	0,012	1497	
43,0	2,58	Pentadecano	747	C15H32	0,046	1596	
44,9	2,53	Hexadecano (isômero 1)	898	C16H34	0,061	1647	
46,8	2,61	Hexadecano (Isômero 2)	850	C16H34	0,068	1699	
47,0	2,53	Hexadecano (Isômero 3)	876	C16H34	0,073	1704	
47,3	2,50	Heptadecano (Isômero 1)	828	C17H36	0,045	1713	
50,7	2,59	Heptadecano (Isômero 2)	879	C17H36	0,131	1810	
51,6	2,62	Octadecano (Isômero 1)	723	C18H38	0,068	1837	
52,4	2,76	Octadecano (Isômero 2)	832	C18H38	0,083	1860	
53,5	2,61	Octadecano (Isômero 3)	811	C18H38	0,028	1893	
54,7	2,56	Nonadecano (Isômero 1)	745	C19H40	0,096	1930	
55,2	2,68	Nonadecano (Isômero 2)	861	C19H40	0,027	1945	
57,6	2,70	Nonadecano (Isômero 2)	782	C19H40	0,021	2021	
58,0	2,72	Eicosano (Isômero 1)	709	C20H42	0,074	2034	
58,2	2,72	Eicosano (Isômero 2)	720	C20H42	0,159	2040	
59,0	2,84	Eicosano (Isômero 3)	820	C20H42	0,136	2066	
60,8	2,75	Eicosano (Isômero 4)	746	C20H42	0,021	2126	
62,4	2,75	Eneicosano	824	C21H44	0,173	2181	
64,4	2,80	Docosano (Isômero 1)	824	C22H46	0,182	2252	
64,6	2,82	Docosano (Isômero 2)	828	C22H46	0,225	2259	
65,0	2,81	Docosano (Isômero 3)	843	C22H46	0,204	2273	
66,3	2,78	Docosano (Isômero 4)	854	C22H46	0,269	2320	
67,5	2,85	Tricosano (Isômero 1)	910	C23H48	0,248	2365	
67,7	2,86	Tricosano (Isômero 2)	875	C23H48	0,616	2372	
68,3	2,86	Tricosano (Isômero 3)	896	C23H48	0,087	2394	
68,4	2,91	Tricosano (Isômero 4)	925	C23H48	0,977	2398	
69,0	2,84	Tetracosano (Isômero 1)	860	C24H50	0,312	2421	
71,9	2,95	Tetracosano (Isômero 2)	897	C24H50	1,910	2534	
72,1	2,95	Pentacosano (Isômero 1)	710	C25H52	0,248	2542	
72,9	2,95	Pentacosano (Isômero 2)	917	C25H52	1,467	2574	
73,7	2,98	Pentacosano (Isômero 3)	901	C25H52	0,904	2603	
75,9	3,05	Hexacosano (Isômero 1)	915	C26H54	0,776	2650	
76,7	3,04	Hexacosano (Isômero 2)	893	C26H54	2,134	2667	
77,5	3,04	Hexacosano (Isômero 3)	937	C26H54	1,637	2684	

79,5	3,09	Heptacosano (Isômero 1)	906	C27H56	0,307	2727	
80,3	3,13	Heptacosano (Isômero 2)	872	C27H56	0,184	2744	
81,0	3,19	Heptacosano (Isômero 3)	910	C27H56	0,276	2760	
82,0	3,33	Heptacosano (Isômero 4)	896	C27H56	0,320	2781	
82,8	3,46	Heptacosano (Isômero 5)	798	C27H56	0,165	2799	
83,3	3,48	Heptacosano (Isômero 6)	810	C27H56	0,279	2810	
86,0	3,82	Octacosano	756	C28H58	0,111	2868	
30,1	2,49	Dodeceno (Isômero 1)	861	C12H24	1,034	1288	
30,5	2,53	Dodeceno (Isômero 2)	849	C12H24	0,492	1297	
49,3	3,88	Heptadeceno	713	C17H34	0,073	1770	
51,9	3,46	Octadeceno	711	C18H36	0,082	1846	
61,2	2,84	1-Heneicoseno	724	C21H42	0,006	2140	2119
61,9	3,38	Octadecatrieno	809	C18H32	0,018	2164	
65,2	3,03	Docoseno	704	C22H44	0,146	2280	
69,9	3,06	Tetacoseno	843	C24H48	0,701	2456	
73,9	3,18	Pentacoseno (Isômero 1)	745	C25H50	0,877	2607	
74,2	3,18	Pentacoseno (Isômero 2)	850	C25H50	0,910	2614	
75,2	3,18	Hexacoseno (Isômero 1)	805	C26H52	2,431	2635	
76,0	3,33	Hexacoseno (Isômero 2)	758	C26H52	0,282	2652	
77,4	3,24	9-Heptacoseno	831	C27H54	2,025	2682	2673
78,3	3,25	Heptacoseno (Isômero 2)	819	C27H54	0,824	2701	
79,0	3,27	Heptacoseno (Isômero 3)	861	C27H54	1,065	2716	
81,2	3,26	Heptacoseno (Isômero 4)	885	C27H54	1,037	2764	
81,2	3,44	Heptacoseno (Isômero 5)	730	C27H54	0,383	2764	
69,1	3,19	Tetracosino	744	C24H46	0,240	2425	
73,9	3,39	Pentacosino	744	C25H48	0,664	2607	
74,1	3,36	Hexacosino (Isômero 1)	718	C26H50	0,469	2612	
75,2	2,99	Hexacosino (Isômero 2)	911	C26H50	1,858	2635	
76,4	3,43	Heptacosino (Isômero 1)	742	C27H52	0,322	2661	
77,7	3,43	Heptacosino (Isômero 2)	754	C27H52	0,532	2688	
70,2	3,08	C2 Ciclodocoseno	722	C24H48	1,078	2467	
71,2	3,07	C14 Ciclododecano	791	C24H40	0,499	2506	
71,9	3,16	C18 Ciclohexano	783	C25H50	0,708	2534	
73,1	3,13	C15 Ciclododecano (Isômero 1)	771	C25H50	0,517	2582	
73,5	3,17	C15 Ciclododecano (Isômero 2)	784	C25H50	4,083	2598	
74,3	3,15	C15 Ciclododecano (Isômero 3)	793	C25H50	0,325	2616	
76,0	3,21	C16 Ciclododecano	799	C26H52	0,505	2652	
78,4	3,25	C21 Ciclopenteno	760	C26H50	0,847	2703	
80,1	3,31	C20 Ciclopenteno	750	C25H48	0,286	2740	
82,7	3,70	C17 Ciclododecano	800	C27H54	0,025	2797	
48,0	3,06	1-pentilheptil-benzeno	731	C18H30	0,040	1733	1731
48,7	3,08	1-propilnonil-benzeno	809	C18H30	0,002	1753	1735
51,5	3,08	1-butilnonil-benzeno	819	C19H32	0,043	1834	1821

ÁCIDOS e ÉSTERES

15,3	2,70	Ácido hexanóico	893	C6H12O2	0,044	966	959
21,8	2,81	2-etil, ácido hexanóico	886	C8H16O2	0,080	1110	1123
28,8	2,97	Ácido nonanóico	890	C9H18O2	0,078	1260	1277
41,4	3,08	Ácido decanóico	852	C12H24O2	0,153	1556	1562
48,8	3,16	Ácido mirístico	873	C14H28O2	0,382	1756	1763
52,3	3,19	Ácido pentadecanóico	783	C15H30O2	0,048	1858	1857
55,0	3,36	Ácido palmitoleico	851	C16H30O2	0,177	1939	1940
55,6	3,24	Ácido palmítico	884	C16H32O2	0,434	1958	1958
61,1	3,45	Ácido linoleico	847	C18H32O2	0,098	2136	2140

66,3	3,28	Ácido oleico	756	C18H34O2	0,485	2320	
67,5	3,35	Ácido erúxico	777	C22H42O2	0,317	2365	
32,6	3,74	Propanetriol, diacetato	939	C7H12O5	0,088	1345	
34,1	3,22	C9 Hidroxi propanoato	907	C12H24O3	0,279	1379	1373
42,5	3,75	Ácido acrílico, hexametileno éster	743	C12H18O4	0,081	1584	1599
43,2	3,11	C13 Propanoato	878	C16H30O4	0,959	1602	
44,1	2,88	Dodecanoato de isopropila	866	C15H30O2	0,123	1626	1618
45,4	3,96	Citrato de etila	874	C12H20O7	0,067	1661	1659
47,5	3,57	Benzoato de 2-etilhexila	833	C15H22O2	0,109	1719	1735
49,2	3,48	Ácido hexanedióico, dibuti éster	869	C14H26O4	0,203	1767	1766
53,7	3,99	C7 Fruranona (Isômero 1)	802	C11H20O2	0,051	1899	
54,6	3,09	Palmitado de metila	841	C17H34O2	0,208	1927	1926
55,8	3,23	Ácido oxálico, octil alil éster	828	C13H22O4	0,319	1964	
56,4	3,13	Dodecil acrilato	718	C15H28O2	0,200	1983	
56,7	3,08	Octadecanoato de etila	787	C20H40O2	0,039	1992	
57,7	3,01	Palmitato de isopropila	828	C19H38O2	0,477	2024	2024
59,3	3,16	Ácido hexanóico, C4 éster	751	C10H18O2	0,140	2076	
59,9	3,42	Oleato de metila	908	C19H36O2	1,199	2095	2095
60,4	4,01	C7 Fruranona (Isômero 2)	844	C11H20O2	0,096	2112	
60,8	3,17	Tetradecanoato de metila	890	C15H30O2	0,191	2126	
62,2	4,35	Ácido propenóico metóxifenil, C8 éster	915	C18H26O3	0,226	2174	
62,8	3,87	Citrato de butila	875	C18H32O7	0,160	2195	
66,6	4,41	Ácido 2-propenóico, 3-(4-metoxifenil), 2-octil éster	909	C18H26O3	0,071	2332	2320
71,7	3,11	Ácido fumárico, dodecil 2,4-dimetilpent-3-il éster	865	C23H42O4	1,206	2526	2524
76,3	3,23	Ácido fumárico, tridecíl isohexil éster	840	C23H42O4	0,586	2658	2644
76,5	4,28	Ácido octadecanóico, di-hidroxiopropil éster	830	C21H42O4	10,67	2663	
80,3	3,36	Ácido oxálico, pentadecil alil éster	807	C20H36O4	0,076	2744	
81,8	3,53	Ácido oxálico, octadecil alil éster	730	C23H42O4	0,386	2777	

HPA's e DERIVADOS

48,3	3,81	2,6-Diisopropilnaftaleno	484	C16H20	0,037	1742	1736
50,6	5,40	Fenantreno	658	C14H10	0,078	1808	1797
60,0	6,01	Pireno	666	C16H10	0,093	2099	2082
65,2	6,32	C1 fluoranteno (Isômero 1)	552	C17H12	0,012	2280	
65,9	6,48	C1 fluoranteno (Isômero 2)	626	C17H12	0,027	2306	
66,1	6,50	C1 pireno	512	C17H12	0,004	2313	
71,3	7,12	Criseno	464	C18H12	0,013	2510	2494
38,2	3,36	2,6-di-terc-butio, p-benzoquinona	832	C14H20O2	0,263	1477	1472

CARBONÍLICOS

26,3	2,96	Decanal	806	C10H20O	0,014	1206	1205
48,9	3,93	2-(fenilmetileno)-Octanal	822	C15H20O	0,184	1759	1750
49,6	4,06	3,5-di-terc-butil-4-hydroxibenzaldeído	756	C15H22O2	0,124	1779	1774
60,6	2,40	Nonadecanal	709	C19H38O	0,018	2119	2105
37,3	3,28	5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E)-	920	C13H22O	0,076	1455	1455
44,8	4,93	Benzofenona	866	C13H10O	0,104	1645	1644
46,8	3,08	2-Pentadecanona	714	C15H30O	0,018	1699	1703
51,9	3,02	6,10,14-trimethyl-2-Pentadecanona	837	C18H36O	0,466	1846	1842
52,9	3,07	2-Heptadecanona	805	C17H34O	0,288	1875	1875

54,7	4,13	7,9-Di-terc-butil-1-oxaspiro (4,5) deca-6,9-dieno-2,8-diona	908	C17H24O3	1,110	1930	1929
60,2	3,21	2-Nonadecanona	769	C19H38O	0,036	2105	2106
SULFURADOS							
45,6	5,45	C3 Benzenosulfonamida (Isômero 1)	911	C9H13NO2S	0,550	1666	
47,8	5,53	C3 Benzenosulfonamida (Isômero 2)	913	C9H13NO2S	0,220	1727	
50,2	5,30	C2 Ciano benzenosulfonamida	880	C9H10N2O2S	0,323	1796	
53,3	4,83	C1 Fenil sulfonilacetato	653	C9H10O4S	0,037	1887	
58,0	2,97	C8 Ciclohexil éster do ácido sulfuroso	714	C23H46O3S	0,001	2034	
60,1	5,67	C1 Imidazol nitrobenzenosulfonil	719	C10H9N3O4S	0,049	2102	
64,0	2,80	C14 Éster do ácido sulfuroso	857	C14H30O3S	0,373	2238	
72,9	5,91	C4 Difetil sulfonilbenzeno	674	C22H20OS	0,237	2574	
83,6	3,56	C16 Éster do ácido sulfuroso	888	C16H34O3S	0,345	2816	
OUTROS							
45,5	2,77	Éter octílico	918	C16H34O	0,093	1664	1660
78,4	3,39	Éter de vinilciclohexílico	723	C8H14O	0,270	2703	
85,1	4,33	Tetradecil Oxirano	749	C16H32O	0,099	2849	
38,1	2,99	1-Dodecanol	934	C12H26O	0,174	1475	1473
42,1	3,02	1-Tridecanol	751	C13H28O	0,065	1574	1569
46,0	3,05	1-Tetradecanol	930	C14H30O	0,363	1677	1670
48,4	3,07	Tetradecanol	828	C14H30O	5,593	1744	
49,6	2,99	1-Pentadecanol	782	C15H32O	0,341	1779	1778
51,9	3,08	Pentadecanol	797	C15H32O	0,498	1846	
56,4	3,05	1-Heptadecanol	794	C17H36O	0,264	1983	1975
59,5	3,20	1-Octadecanol	916	C18H38O	0,828	2082	2084
53,1	3,13	1-Hexadecanol	927	C16H34O	1,456	1881	1881
55,3	3,13	Nonadecanol	835	C19H40O	4,102	1949	
18,0	2,73	C2 Hexanol	926	C8H18O	0,243	1027	1028
31,1	3,73	C4 Ciclohexanodiol	854	C10H20O2	0,043	1310	
40,5	2,97	C1 undecanol (Isômero 1)	800	C12H26O	0,053	1534	
44,3	2,87	C1 Dodecanol (Isômero 1)	842	C13H28O	0,097	1631	
50,5	2,61	C4 Octanol	770	C12H26O	0,013	1805	
51,5	2,95	C1 Dodecanol (Isômero 2)	841	C13H28O	0,158	1834	
52,8	2,95	C1 undecanol (Isômero 2)	783	C12H26O	0,130	1872	
17,7	3,21	Dipropilenoglicol	936	C6H14O3	0,076	1021	1037
18,5	3,31	2-(2-hidroxiopropoxi), 1-propanol	931	C6H14O3	0,131	1038	1046
27,2	4,13	2-fenoxi, etanol	840	C8H10O2	0,033	1225	1223
28,3	3,84	fenoxi, propanol	794	C9H12O2	0,024	1249	
47,5	3,17	Dodeciloxi, etanol	836	C14H30O2	0,214	1719	
30,4	3,65	p-terc-butil, hidroxibenzeno	872	C10H14O	0,081	1295	1295
39,7	3,44	2,4-bis (1,1-dimetil) fenol	901	C14H22O	0,142	1514	1513
47,7	3,75	4-(2-etil-1,1,3-trimetilbutil), fenol	761	C15H24O	0,119	1724	1731
37,5	4,66	Dimetil ftalato	725	C10H10O4	0,088	1460	1466
43,1	4,43	Dietil ftalato	924	C12H14O4	0,408	1599	1585
54,5	4,19	Hexil metil ftalato	907	C15H20O4	0,521	1924	1938
60,6	4,06	Diisopentil ftalato	766	C18H24O4	0,042	2119	2116
64,3	4,91	C10 Ftalato	910	C18H24O4	0,540	2248	
67,2	4,30	Benzil butil ftalato	841	C19H20O4	0,095	2354	2358
72,5	4,15	Bis (6-metilheptil) ftalato	905	C24H38O4	5,407	2558	2545
78,5	4,32	2,4-dimetilpent-3-il decil ftalato	865	C25H40O4	0,457	2705	2699
80,2	4,50	C18 Ftalato	795	C26H42O4	0,086	2742	

45,0	3,51	Tributil fosfato	927	C12H27O4P	3,575	1650	1649
68,9	4,09	2-butoxi-etanol fosfato (3:1)	794	C18H39O7P	0,073	2417	2421
8,6	3,01	Acetamida	975	C2H5NO	2,144	781	764
28,6	5,11	Caprolactama	902	C6H11NO	0,174	1256	1253
29,2	3,18	Propilhexedrina	793	C10H21N	0,133	1269	
30,9	3,48	N,N-dibutil, formamida	898	C9H19NO	0,055	1306	1310
33,1	3,96	3-(1-metil-2-pirrolidinil), piridina 3-(3,4-di-hidro-2H-pirrol-5-il), piridina	928	C10H14N2	2,798	1356	1360
36,5	4,81		865	C9H10N2	0,105	1436	1427
37,3	4,50	2,4-metil, quinolina	683	C11H11N	0,044	1455	1454
39,3	2,68	Etilefrina	931	C10H15NO2	0,043	1504	
41,0	5,20	2,3-Dipiridil	723	C10H8N2	0,029	1546	1536
42,6	4,34	Dietiltoluamida	910	C12H17NO	0,308	1586	1571
62,4	4,02	Hexadecanamida	835	C16H33NO	0,149	2181	2182
67,6	4,27	9-Octadecenamida	787	C18H35NO	0,326	2369	2375
70,8	5,39	C3 Benzenamida	728	C10H13NO	0,003	2490	
71,0	3,75	Undeceno nitro	802	C11H21NO2	0,126	2498	
73,0	4,35	Octadecenamida	777	C18H35NO	0,377	2578	

S^a: similaridade da biblioteca; A(%)^b: área percentual calculada; LTPRI^c: índice retenção:
IR_{calc.}=índice de retenção calculado para cada composto, IR_{lit.}= índice de retenção teórico referente
à literatura (NIST).

Tabela A3: Identificação dos compostos presentes na amostra AMD 17/10 por GC×GC/TOF MS.

¹ t _R (min)	² t _R (s)	Nome	S ^a	Fórmula	A (%) ^b	LTPRI ^c	
						IR _{cal.}	IR _{lit.}
HIDROCARBONETOS							
48,8	2,43	Heptadecano (Isômero 1)	C17H36	751	0,054	1756	
50,3	2,55	Heptadecano (Isômero 2)	C17H36	902	0,139	1799	
53,7	2,6	Octadecano	C18H38	914	0,221	1899	
55,7	2,6	Nonadecano (Isômero 1)	C19H40	814	0,149	1961	
56,0	2,49	Nonadecano (Isômero 2)	C19H40	704	0,086	1970	
56,9	2,65	Nonadecano (Isômero 3)	C19H40	908	0,207	1999	
58,1	2,63	Eicosano (Isômero 1)	C20H42	876	0,172	2037	
59,1	2,68	Eicosano (Isômero 2)	C20H42	872	0,246	2069	
59,3	2,58	Eicosano (Isômero 3)	C20H42	912	0,129	2076	
60,0	2,66	Eicosano (Isômero 4)	C20H42	904	0,404	2099	
60,3	2,65	Eicosano (Isômero 5)	C20H42	836	0,120	2109	
60,6	2,64	Eicosano (Isômero 6)	C20H42	807	0,091	2119	
61,1	2,67	Eneicosano (Isômero 1)	C21H44	877	0,492	2136	
61,7	2,66	Eneicosano (Isômero 2)	C21H44	863	0,217	2157	
62,9	2,66	Eneicosano (Isômero 3)	C21H44	726	0,086	2198	
65,7	2,71	Docosano (Isômero 1)	C22H46	905	0,130	2298	
66,0	2,7	Docosano (Isômero 2)	C22H46	921	0,446	2309	
67,1	2,73	Tricosano (Isômero 1)	C23H48	852	0,233	2350	
67,6	2,71	Tricosano (Isômero 2)	C23H48	897	0,297	2369	
67,7	2,77	Tricosano (Isômero 3)	C23H48	882	0,487	2372	
68,4	2,8	Tricosano (Isômero 4)	C23H48	934	1,407	2398	
68,6	2,78	Tricosano (Isômero 5)	C23H48	900	0,900	2406	
69	2,73	Tetracosano (Isômero 1)	C24H50	882	0,448	2421	
70,1	2,79	Tetracosano (Isômero 2)	C24H50	918	0,667	2463	
70,3	2,82	Tetracosano (Isômero 3)	C24H50	876	0,588	2471	
71	2,85	Tetracosano (Isômero 4)	C24H50	936	1,401	2498	
71,2	2,83	Tetracosano (Isômero 5)	C24H50	876	1,563	2506	

71,9	2,84	Pentacosano (Isômero 1)	C25H52	886	1,224	2534	
72,4	2,74	Pentacosano (Isômero 2)	C25H52	887	0,118	2554	
72,6	2,84	Pentacosano (Isômero 3)	C25H52	903	0,630	2562	
73,5	2,9	Pentacosano (Isômero 4)	C25H52	905	0,802	2598	
74,1	2,86	Pentacosano (Isômero 5)	C25H52	837	0,501	2612	
74,3	2,89	Pentacosano (Isômero 6)	C25H52	906	1,352	2616	
75	2,87	Hexacosano (Isômero 1)	C26H54	869	1,117	2631	
75,9	2,93	Hexacosano (Isômero 2)	C26H54	932	1,285	2650	
76,1	2,92	Hexacosano (Isômero 3)	C26H54	904	0,324	2654	
76,3	2,89	Hexacosano (Isômero 4)	C26H54	807	0,289	2658	
76,3	2,92	Hexacosano (Isômero 5)	C26H54	878	0,274	2658	
78,1	2,94	Hexacosano (Isômero 6)	C26H54	888	0,255	2697	
80	3,01	Heptacosano (Isômero 1)	C27H56	860	0,238	2738	
81	3,07	Heptacosano (Isômero 2)	C27H56	809	0,172	2760	
81,6	3,13	Heptacosano (Isômero 3)	C27H56	850	0,063	2773	
81,9	3,18	Heptacosano (Isômero 4)	C27H56	904	0,200	2779	
82,1	3,24	Heptacosano (Isômero 5)	C27H56	890	0,074	2784	
82,5	3,29	Heptacosano (Isômero 6)	C27H56	771	0,111	2792	
83	3,34	Heptacosano (Isômero 7)	C27H56	776	0,165	2803	
83,3	3,36	Heptacosano (Isômero 8)	C27H56	725	0,069	2810	
85,2	3,62	Octacosano (Isômero 1)	C28H58	700	0,009	2851	
86,2	3,79	Octacosano (Isômero 2)	C28H58	810	0,146	2873	
61,7	2,80	Eneicoseno	C21H42	717	0,069	2157	
69	2,96	Tetracoseno	C24H48	876	2,555	2421	
69,9	2,96	9-Pentacoseno	C25H50	799	2,280	2456	2471
71,7	3,00	Pentacoseno (Isômero 1)	C25H50	854	0,763	2526	
72,7	3,00	Pentacoseno (Isômero 2)	C25H50	821	1,482	2566	
74,1	3,06	Pentacoseno (Isômero 3)	C25H50	797	1,279	2612	
75	3,05	Hexacoseno (Isômero 1)	C26H52	819	1,661	2631	
75,3	3,06	Hexacoseno (Isômero 2)	C26H52	828	0,594	2637	
76,6	3,12	1-Heptacoseno	C27H54	837	1,550	2665	2672
78,5	3,14	Heptacoseno (Isômero 1)	C27H54	789	0,432	2705	
79,5	3,15	Heptacoseno (Isômero 2)	C27H54	841	0,719	2727	
79,5	4,07	Heptacoseno (Isômero 3)	C27H54	739	0,267	2727	
69,4	3,11	Tricosino	C23H44	774	0,378	2437	
70,4	3,17	Tetracosino	C24H46	712	0,761	2475	
73,7	3,24	Pentacosino	C25H48	755	0,379	2603	
75	3,22	Hexadocosino	C26H50	756	0,728	2631	
38	2,89	C11 Ciclopropano	C14H28	920	0,099	1472	
68,2	3,04	C17 Ciclohexano	C23H46	799	0,365	2391	
70,5	2,98	C18 Ciclohexano	C24H48	786	0,184	2479	
71,5	3,02	C14 Ciclododecano	C24H48	801	0,702	2518	
73,5	3,17	C21 Ciclohexano	C25H50	790	1,528	2598	
75,8	3,05	C16 Ciclododecano (Isômero 1)	C26H52	773	1,294	2648	
78,8	3,2	C16 Ciclododecano (Isômero 2)	C26H52	809	1,526	2712	
79,5	3,2	C21 Ciclopentano	C26H52	706	0,395	2727	
80,3	3,23	C17 Ciclododecano (Isômero 1)	C27H54	784	0,702	2744	
81,8	3,4	C17 Ciclododecano (Isômero 2)	C27H54	808	0,222	2777	
49,2	4,48	1-buteno, 1,2-difenil	C16H16	701	0,142	1767	1747
71,6	3,47	C17 Benzeno	C23H40	704	0,022	2522	
ÁCIDOS e ÉSTERES							
41,4	2,98	Ácido dodecanóico	C12H24O2	876	0,186	1556	1562
48,8	3,07	Ácido mirístico	C14H28O2	873	0,516	1756	1763
55,6	3,14	Ácido palmítico	C16H32O2	897	0,788	1958	1958
61,1	3,37	Ácido linoleico	C18H32O2	763	0,060	2136	2140
71,4	2,16	Ácido hexadecanóico	C16H32O2	889	0,289	2514	
77,2	3,43	Ácido oleico	C18H34O2	853	1,439	2678	
23,6	2,69	Acetato, 2-etilhexila	C10H20O2	788	0,033	1148	1159

33,3	3,14	Ácido 2-metilpropanóico, 2,2-dimetil-1-(2-hidroxi-1-metiletil) propil éster	C12H24O3	867	0,155	1360	1365
36,4	3,73	Ácido nonanóico, 9-oxo-metil éster	C10H18O3	904	0,317	1433	1436
37,1	3,12	Ácido hexanedióico, bis (1-metiletil) éster	C12H22O4	866	0,030	1450	1464
42,3	3,91	2(3H)-Furanona, 5-heptildihidro	C11H20O2	871	0,081	1579	1574
44	2,79	Dodecanoato, 1-metilexila	C15H30O2	908	0,159	1623	1618
45,3	3,77	Ácido ciclopentanoacético, metil 3-oxo-2-pentil éster	C13H22O3	821	4,695	1658	1648
45,4	3,89	Citrato de etila	C12H20O7	712	0,076	1661	1659
47,6	2,8	Ácido metoxiacético, tridecil éster	C16H32O3	772	0,110	1722	
51,2	2,85	Miristato de isopropila	C17H34O2	889	0,954	1825	1824
52,8	2,86	Octanoato de decila	C18H36O2	757	0,193	1872	
54,5	3,02	Palmitato de metila	C17H36O2	889	1,244	1924	1926
57,7	2,91	Palmitato de isopropila	C19H38O2	853	1,081	2024	2023
59,9	3,39	Oleato de metila	C19H34O2	910	0,632	2095	2095
60,1	3,2	C1 Octadecanoato éster	C19H36O2	910	0,701	2102	2103
61,6	3,46	Maleato bis (etilhexil)	C20H36O4	900	0,296	2154	
62,2	4,25	Ácido propenóico metóxfenil, C8 éster	C18H26O3	834	0,129	2174	
65,9	3,92	Ácido tetradecanóico, dihidroxipropil éster	C17H34O4	796	0,325	2306	
66,9	2,78	Propanoato, C8 éster	C11H18O5	772	0,128	2343	
68,4	3,41	Ácido hexanodióico, bis (2-etilhexil) éster	C22H42O4	890	0,381	2398	2398
72,4	3	Ácido fumárico, tridecílico de 3,3-dimetilbut-2-il éster	C23H42O4	791	1,174	2554	2542
72,6	3,82	Hexadecanoato, dihidroxi C13 éster	C19H38O4	865	3,293	2562	
75,8	4,29	Octadecanoato, dihidroxi C13 éster	C21H42O4	798	0,388	2648	
75,9	3,11	Ácido fumárico, tridecil 2-etilbutil éster	C23H42O4	766	0,324	2650	2647
84,2	3,74	Ácido oxálico, pentadecil alil éster	C20H36O4	842	0,106	2829	
HPA's e DERIVADOS							
54,6	5,4	2-metil-antraceno	C15H12	355	0,002 0,000	1927	1928
58,9	5,36	Fluorantene	C16H10	814	1	2063	2060
60	6,06	Pireno	C16H10	601	0,044	2099	2082
61,6	6,45	C2 fenantreno	C16H14	738	0,107	2154	
66,1	6,47	C1 fluoranteno	C17H12	643	0,054	2313	
69	6,31	C2 pireno	C18H14	558	0,029	2421	
69,5	6,96	Criseno	C18H12	371	0,005	2440	2434
71	6,97	Benzo[a]anthraceno	C18H12	431	0,045	2498	
71,3	7,14	Trifenileno	C18H12	639	0,012	2510	
CARBONÍLICOS							
30	3,36	3,7-dimetil, 7-hidroxi-Octanal	C10H20O2	927	0,076	1286	1291
40,6	3,71	Butilfenil metilpropional	C14H20O	719	0,013	1536	1535
48,9	3,85	2-(fenilmetileno)-Octanal	C15H20O	900	0,258	1759	1746
49,6	3,99	3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzaldeído	C15H22O2	887	0,263	1779	1774
51	3,02	Hexadecanal	C16H30O	706	0,038	1819	1819
74,8	3,26	Tetracosanal	C24H48O	703	0,407	2627	2632
80	3,85	Pentacosanal	C25H50O	731	0,102	2738	2738
84,2	5,06	Hexacosanal	C26H52O	713	0,123	2829	2833
38,2	3,26	2,6-bis (1,1-dimetiletil)-2,5-Ciclohexadieno-1,4-diona	C14H20O2	860	0,567	1477	1472

38,4	4,46	C3 Hidroxifenil, etanona	C11H14O2	781	0,071	1482	
44,7	4,9	Benzofenona	C13H10O	659	0,203	1642	1644
51,9	2,92	6,10,14-trimethyl-2-Pentadecanona	C18H36O	859	0,556	1846	1845
52,8	3,93	C4 acetonaftona	C18H26O	908	0,545	1872	
53,6	3,03	3-Heptadecanona	C17H34O	755	0,034	1896	1880
53,8	3,05	Nonadecanona	C19H38O	844	0,093	1902	
SULFURADOS							
50,2	5,25	C3 Benzenosulfonamida	C9H13NO2S	913	0,173	1796	
73,2	5,75	C4 Difenilsulfonil benzeno	C22H20OS	810	0,203	2586	
76,7	2,94	C16 Éster do ácido sulfuroso (Isômero 1)	C16H34O3S	897	1,049	2667	
80,6	3,07	C16 Éster do ácido sulfuroso (Isômero 2)	C16H34O3S	828	0,241	2751	
81,1	3,14	C14 Éster do ácido sulfuroso	C14H30O3S	739	0,487	2762	
82,8	3,35	C16 Éster do ácido sulfuroso (Isômero 3)	C16H34O3S	868	0,159	2799	
83,5	3,44	C17 Éster do ácido sulfuroso	C17H36O3S	881	0,283	2814	
69,2	6,84	Benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno	C16H10S	445	0,031	2429	2446
89,4	4,26	C21 Éster do ácido sulfuroso	C21H44O3S	880	0,040	2942	
OUTROS							
33,8	3,97	Oxabiciclo C8 metiloxiranil	C10H16O2	712	0,028	1372	
45,4	2,69	Éter octílico	C16H34O	958	0,311	1661	1657
55,8	3,13	Éter pentil tetradecílico	C19H40O	874	0,399	1964	1971
17,6	3,17	2-Propanol, 1,1-oxibis	C6H14O3	951	0,966	1019	1009
18	2,65	Octanol	C8H18O	903	0,060	1027	1029
19,9	3,4	Butanol, oxibis	C8H18O3	931	0,089	1069	
27,1	4,07	Etanol, phenoxi	C8H10O2	912	0,392	1223	
29,2	3,09	Decinol	C10H18O	764	0,018	1269	
36,2	2,72	Tridecanol	C13H28O	888	0,096	1428	
45,9	2,96	Tetradecanol (Isômero 1)	C14H30O	921	0,197	1675	1674
47,5	3,1	Etanol, dodeciloxi	C14H30O2	845	0,181	1719	
48,5	3,46	Ciclohexil C4-ol	C10H20O	799	0,040	1747	
49,6	3	1-Pentadecanol	C15H32O	901	0,102	1779	1778
53,1	3,02	Hexadecanol	C16H34O	929	1,308	1881	1882
55,3	3,01	1-Heptadecanol	C17H36O	818	0,653	1949	1941
57,2	2,98	Tetradecanol (Isômero 2)	C14H30O	742	0,096	2008	
59,5	3,17	1-Octadecanol	C18H38O	917	0,661	2082	2082
67,1	2,86	1-Heneicosanol	C21H44O	747	0,275	2350	2365
75,4	3,3	Ciclopropeno C15-ol	C18H34O	751	0,623	2639	
47,3	3,68	C10 Fenol	C10H14O	781	0,113	1713	
49	3,73	C11 Fenol	C11H16O	872	0,314	1762	
37,5	4,6	Dimetil ftalato	C10H10O4	915	0,204	1460	1460
43,1	4,36	Dietil ftalato	C12H14O4	939	1,142	1599	1595
51,3	4,17	C7 Ftalato	C15H20O4	894	0,022	1828	
54,4	4,17	C12 Ftalato	C20H30O4	920	0,410	1920	
56	4,22	Dibuti ftalato	C16H22O4	945	1,164	1970	1970
59,3	4,12	Dipentil ftalato	C18H26O4	844	0,940	2076	
72,4	4,08	C8 Ftalato	C16H22O4	910	2,664	2554	
25,5	3,26	Etanol, 2-(2-butoxi)etoxi	C8H18O3	936	0,116	1188	1192
27,8	3,6	Etanol, 2-[2-(2-metoxi)etoxi]etoxi	C7H16O4	838	0,034	1238	1225
29,8	3,69	Etanol, 2-[2-(2-etoxi)etoxi]etoxi	C8H18O4	922	0,274	1282	1287
30,4	3,16	Propanol C10 trioxi	C10H22O4	803	0,053	1295	
37,8	3,65	Etanol, 2-[2-(2-butoxi)etoxi]etoxi	C10H22O4	919	0,286	1467	1475
38,2	5,87	D-Allose	C6H12O6	889	0,421	1477	
39,1	4,15	Pentaoxahexadecanol	C11H24O6	893	0,223	1499	
39,9	4,43	Ethanol, phenoxietoxi	C10H14O3	834	0,376	1519	
54,7	4,06	Heptadieno oxi diona	C17H24O3	924	1,765	1930	

28,6	5,08	Caprolactama	C6H11NO	899	0,191	1256	1252
33,1	3,9	Piridina, 3-(1-metil-2-pirrolidinil)	C10H14N2	933	2,393	1356	1360
36,4	4,85	Piridina, 3-(3,4-di-hidro-2H-pirrol-5-il)	C9H10N2	715	0,096	1433	1427
37,3	4,45	2,4-dimetil, quinolina	C11H11N	915	0,529	1455	1454
42,6	4,27	Dietiltoluamida	C12H17NO	928	0,289	1586	1571
48,3	4,5	Hidroxietil ftalamida	C10H9NO3	706	0,062	1742	
60,1	5,65	3-Methyl-2-carbethoxyindole	C12H13NO2	718	0,339	2102	
62,4	3,91	Hexadecanamida	C16H33NO	920	0,283	2181	2182
68,2	3,99	Octadecanamida	C18H37NO	912	0,322	2391	2398
73,1	4,3	Octadecenamida (Isômero 1)	C18H35NO	797	0,345	2582	
77,9	4,43	Octadecenamida (Isômero 2)	C18H35NO	828	7,654	2693	

S^a: similaridade da biblioteca; A(%)^b: área percentual calculada; LTPRI^c: índice retenção:
 IR_{calc.}=índice de retenção calculado para cada composto, IR_{lit.}= índice de retenção teórico referente à literatura (NIST).