

Artigo

Quantificação de Aminas Primárias nas Fases gasosa e Particulada em Ar Ambiente Impactado pela Combustão de Mistura Diesel/Biodiesel (B5)

Brugin, P.; Solci, M. C.

Rev. Virtual Quim., 2016, 8 (3), 856-872. Data de publicação na Web: 4 de março de 2016

<http://rvq.sbq.org.br>

Quantification of Primary Amines in the Gas and Particulate Phases in Ambient Air Impacted by Combustion of Diesel/Biodiesel (B5)

Abstract: The amines are basic compounds present in the atmosphere that react with acidic species forming particulate matter. Are generated during combustion process and can impact the human health and ecosystems. The use of biodiesel as a biofuel added to diesel is growing and it is necessary to study the impact of their use on the environment. Four primary aliphatic amines were studied in the ambient air of a bus station where vehicles circulate using B5 mixture. The amines have been determined by HPLC/PDA after derivatization with phenyl isothiocyanate in basic medium. Methyl, ethyl and butylamine have been quantified. In the gas phase the average concentrations were 86.2; 102 and 224 ng m⁻³ of methyl, ethyl and butylamine, respectively. On the fine fraction (< PM_{2.5}) the average concentrations were 2.9; 10.0 and 6.87 ng m⁻³ of methyl, ethyl and butylamine, respectively. We can infer that the gaseous amines are emitted directly from the B5 combustion process; methyl and ethylamine in the PM_{2.5} may be resulting from gas-particle conversion and butylamine distinguished from the source or formation process.

Keywords: Diesel/biodiesel; vehicular emission; basic pollutants.

Resumo

As aminas são substâncias básicas presentes na atmosfera que reagem com espécies ácidas formando material particulado secundário. São geradas durante os processos de combustão e podem causar impacto na saúde humana e nos ecossistemas. A utilização do biodiesel como biocombustível adicionado ao diesel vem crescendo, sendo importante o estudo do impacto do seu uso no ambiente. Foram estudadas quatro aminas alifáticas primárias (metil, etil, propil e butilamina) no terminal central de ônibus urbano em Londrina, onde os veículos circulam utilizando a mistura B5. As aminas foram determinadas por CLAE/DAD após derivatização com isotiocianato de fenila em meio básico. Metil, etil e butilamina foram quantificadas. Na fase gasosa foram obtidas concentrações médias de 86,2; 102 e 224 ng m⁻³ de metil, etil e butilamina, respectivamente. Na fração fina (<MP_{2,5}) foram obtidas as concentrações médias de 2,90 ng m⁻³ de metilamina, 10,0 ng m⁻³ de etilamina e 6,87 ng m⁻³ de butilamina. Pode-se inferir que as aminas gasosas são provenientes diretamente do processo de combustão da mistura B5; metil e etilamina no MP_{2,5} podem ser resultantes de processos de conversão gás-partículas e butilamina distinguiu-se dos processos de origem ou formação.

Palavras-chave: Diesel/biodiesel; emissão veicular; poluentes básicos.

* Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, Campus Universitário, CEP 86057-970, Londrina-PR, Brasil. INCT de Energia e Ambiente, UFBA, CEP 40170-290, Salvador-BA, Brasil.

✉ solci@uel.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20160062](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20160062)

Quantificação de Aminas Primárias nas Fases gasosa e Particulada em Ar Ambiente Impactado pela Combustão de Mistura Diesel/Biodiesel (B5)

Priscila Brugin,^a Maria Cristina Solci^{a,b,*}

^a Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, Campus Universitário, CEP 86057-970, Londrina-PR, Brasil.

^b INCT de Energia e Ambiente, UFBA, CEP 40170-290, Salvador-BA, Brasil.

* solci@uel.br

Recebido em 22 de setembro de 2015. Aceito para publicação em 1 de março de 2016

1. Introdução

- 1.1. Aminas na atmosfera
- 1.2. Técnicas de amostragem para aminas atmosféricas
- 1.3. Determinação quantitativa de aminas
- 1.4. Objetivos

2. Materiais e Métodos

- 2.1. Reagentes e soluções
- 2.2. Condições cromatográficas
- 2.3. Preparo dos amostradores
- 2.4. Local de amostragem

3. Resultados e Discussão

- 3.1. Determinação das aminas por CLAE/DAD
- 3.2. Perfil de concentração das aminas primárias no ar ambiente do terminal de ônibus urbano em Londrina

4. Conclusões

1. Introdução

A caracterização química dos componentes da atmosfera terrestre é um grande desafio devido ao grande número de compostos orgânicos e inorgânicos presentes e a ampla variedade de suas propriedades.

Considera-se a atmosfera como um sistema multifásico, onde estão presentes simultaneamente partículas sólidas, além de líquidos e gases. Muitas das espécies de interesse estão presente em nível de traços e até ultra traços, tais como radicais livres e material particulado (MP) de tamanho nanométrico. É constante a busca de técnicas adequadas para a detecção e quantificação

de compostos marcadores que possam ser utilizados para compreensão dos processos atmosféricos e a devida atribuição às suas fontes. Os compostos orgânicos são comumente utilizados como marcadores, sendo que sua caracterização nas fases gasosa e particulada deve ser investigada, pois são informações ainda escassas no âmbito da química atmosférica.¹

1.1. Aminas na atmosfera

A atmosfera é composta de aproximadamente 78% de nitrogênio (N_2) o qual não é absorvido pela maioria dos seres devido à força da ligação tripla entre os seus átomos. Durante a história evolutiva da vida em nosso planeta, bactérias foram capazes de converter o N_2 em nitrogênio reativo (Nr). O Nr compreende todas as espécies que possuem reatividade biológica, química e radiativa, incluindo as formas inorgânicas reduzidas como amônia (NH_3) e amônio (NH_4^+), as inorgânicas oxidadas como os óxidos de nitrogênio (monóxido de nitrogênio (NO) + dióxido de nitrogênio (NO_2), ácido nítrico (HNO_3), óxido nitroso (N_2O), nitrato (NO_3^-) e compostos orgânicos como ureia, aminas, proteínas, ácidos nucleicos, entre outros.²

A queima de combustíveis libera diretamente para a atmosfera as formas mais reativas de nitrogênio. Os principais óxidos, NO e NO_2 são predominantemente antrópicos e são responsáveis junto com os hidrocarbonetos pela formação do *smog* fotoquímico (combinação de diferentes poluentes gasosos e particulados) e pela alteração da acidez nos hidrometeoros. Estes óxidos podem ser transportados a longas distâncias na atmosfera enquanto participam de transformações químicas vindo a impactar regiões distantes de sua fonte.³

O Nr tem influência nos processos biogeoquímicos em ecossistemas terrestres e aquáticos. O aumento na concentração de espécies Nr pode aumentar a produtividade dos ecossistemas através de fertilização ou

diminuí-la através de desequilíbrios nutricionais e ainda diminuir a biodiversidade através da acidificação e eutrofização de solos e águas. Concentrações mais elevadas de Nr podem aumentar a incidência de doenças relacionadas com a poluição atmosférica principalmente aquelas causadas por gases oxidantes e MP. Reações que ocorrem na presença de luz, espécies nitrogenadas e hidrocarbonetos geram poluentes secundários como o ozônio.^{2,3}

Os compostos de N inorgânicos (especialmente NO_3^- e NH_4^+) tem sua função bem definida no ciclo biogeoquímico. No entanto, os compostos orgânicos nitrogenados, com importância reconhecida no âmbito da química atmosférica, necessitam de maior número de informações para melhor compreensão sobre o papel dos N orgânicos nos ciclos biogeoquímicos.⁴

A deficiência no tratamento adequado ao N orgânico, em comparação com as espécies inorgânicas, tem sido devido à falta de conhecimento sobre técnicas de amostragem e de medidas e ainda devido ao grande número de compostos distintos que contribuem para o N orgânico total. A determinação de N orgânico é usualmente definida pela diferença entre a concentração do N total e o N inorgânico. Diversas técnicas são utilizadas para a determinação do N total, entre elas reações de oxidação usando um oxidante forte (como persulfatos, peróxidos, ácido crômico), por oxidação com radiação UV e técnicas a altas temperaturas com ou sem catalisadores.⁵⁻¹² Mesmo com melhorias recentes nas técnicas para a sua determinação, a definição de N orgânico “por diferença” leva potencialmente a grandes incertezas na determinação das concentrações destas espécies, havendo a possibilidade de geração de artefatos (valores) negativos.⁴

Segundo Zhang e colaboradores (2002)¹⁴, o N orgânico contribuiu entre 10 a 40% da fase gasosa do N total, semelhante ao intervalo encontrado nas precipitações pluviais.^{13,14} Esta abordagem pode subestimar a contribuição de componentes semi-voláteis ou pouco solúveis. Geralmente nitrofenóis,

nitratos de alquila e acila, nitro-HPA, aminas e aminoácidos, entre outros, têm sido especificamente selecionados para análise. Embora alguns destes compostos possam ser emitidos como poluentes primários (por exemplo, as aminas emitidas em atividades agrícolas) e, por conseguinte, sendo possível a identificação de suas fontes, muitos outros compostos têm sido estudados como

produtos de processos de oxidação fotoquímica. Assim, como poluentes secundários, os N orgânicos podem percorrer longas distâncias a partir das fontes de emissão. A Figura 1 apresenta algumas interações entre os compostos nitrogenados e o ambiente e algumas das fontes já estudadas.⁴

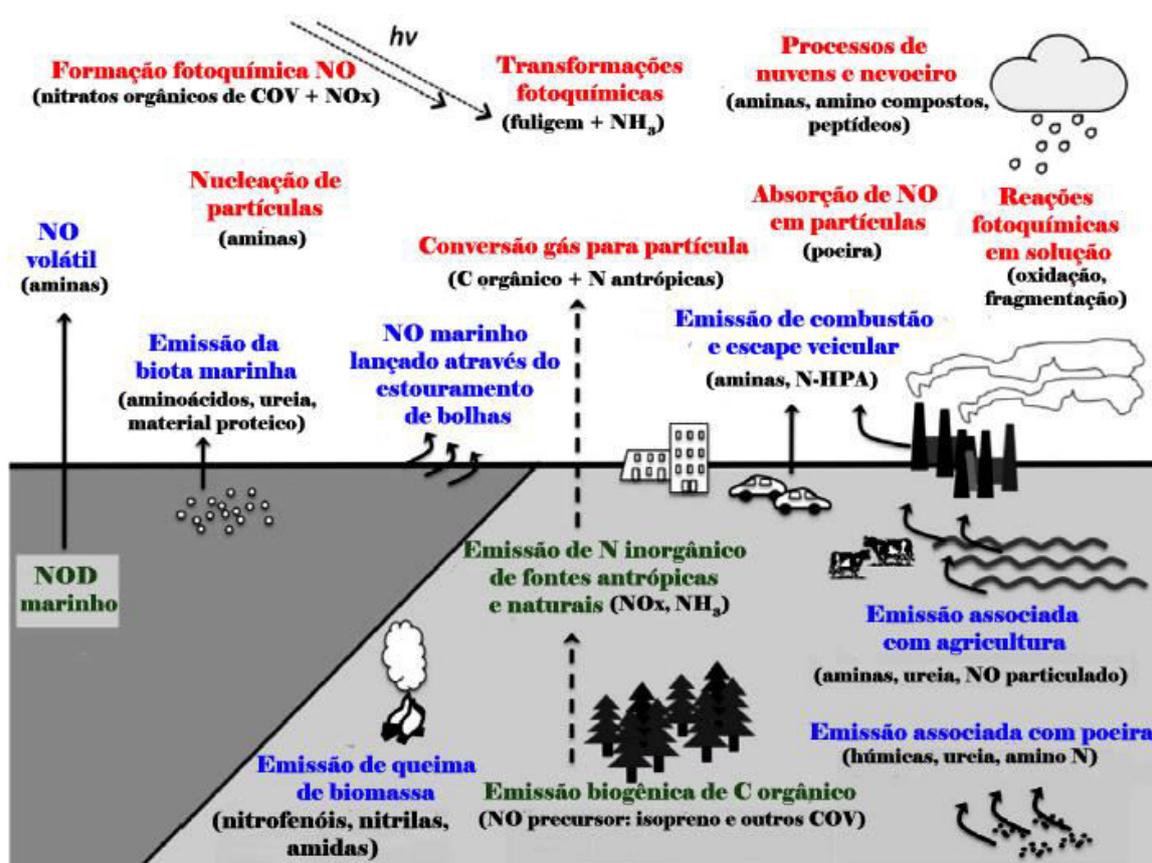


Figura 1. Esquema dos precursores (verde), fontes primárias (azul), e fontes secundárias (vermelho) que determinam as concentrações e comportamento de N orgânicos na atmosfera. (Adaptado de CAPE e colaboradores, 2011)⁴

Entre os compostos orgânicos nitrogenados, similarmente à amônia, as aminas são as únicas com capacidade de reação rápida ácido-base com ácidos presentes na atmosfera, formando sais na forma particulada. Poucos modelos atmosféricos incorporam-na porque pouco se sabe sobre suas propriedades termodinâmicas e cinéticas.¹⁵

As aminas são substâncias orgânicas

básicas, que desempenham importante papel na química atmosférica. Em fase gasosa são precursoras do material particulado secundário. Estudos feitos em Xangai¹⁶ mostraram que a fração de aminas no material particulado é maior no inverno que no verão, sendo explicado pela preferência na conversão gás para partícula em baixas temperaturas. No material particulado obtido no inverno foram encontrados muitos

componentes ácidos, sugerindo que a reação ácido-base é predominante em baixas temperaturas. A umidade relativa tem influência significativa na formação de aminas no material particulado; ela é diretamente proporcional à formação de partículas com base em aminas. Observações sugerem que as aminas podem ser

responsáveis por parte significativa da massa orgânica secundária em áreas muito poluídas.¹⁶

GE e colaboradores (2011) apresentaram um diagrama mostrando o ciclo das aminas na atmosfera.¹⁵ Nele são representadas as diversas fases e suas conversões, como pode ser visto na Figura 2.

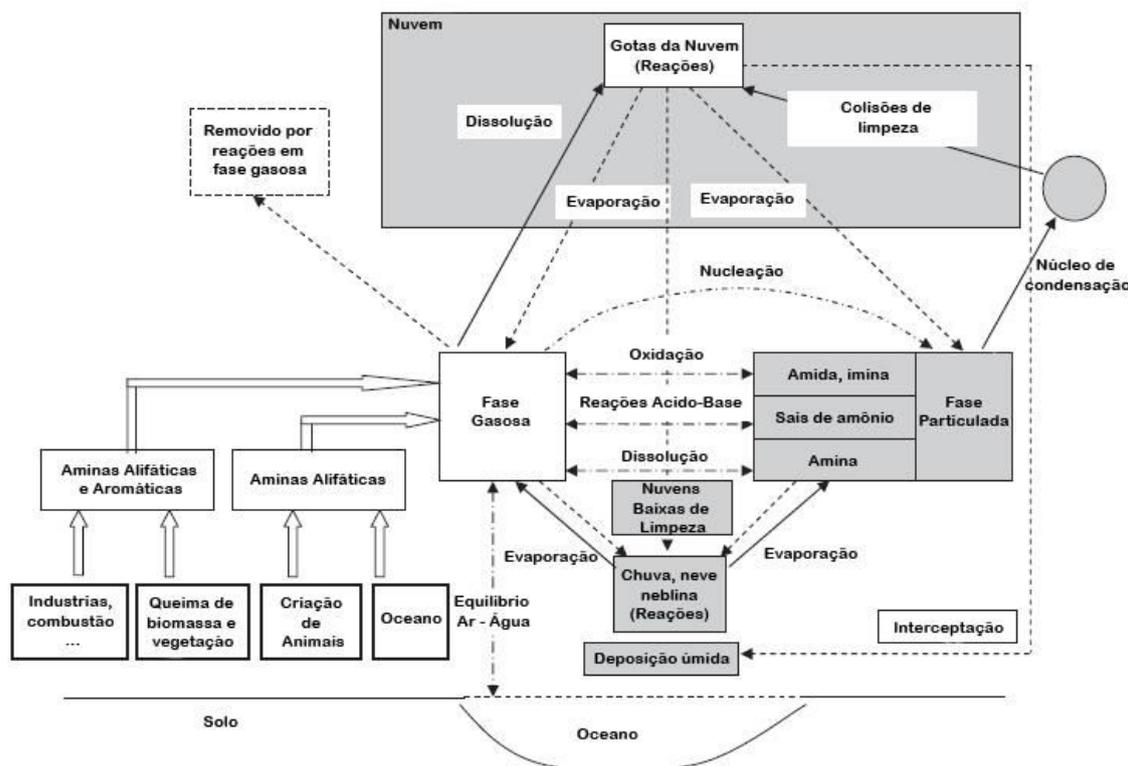


Figura 2. Diagrama esquemático do ciclo das aminas na atmosfera. (Adaptado de GE e colaboradores, 2011)¹⁵

As aminas mais comuns e abundantes na atmosfera são as alifáticas de baixa massa molar, com 1 a 6 carbonos, como a metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, 1-propanamina e 1-butilamina. Há alguns estudos relatando a presença destas aminas proveniente de fontes como: atividades de criação de animais,¹⁷ processos de combustão em indústrias¹⁸ e em automóveis,^{19,20} compostagem,²¹ atividades de cozimento,²² nos processos inibidores de corrosão,²³ na fumaça de cigarro,²⁴ em esgoto,²⁵ oceanos,²⁶ queima de biomassa,²⁷ vegetação,¹⁷ e fontes geológicas.²⁸

A emissão de aminas provenientes dos processos de combustão originadas através do escapamento de automóveis é de interesse particular devido à emissão simultânea de NO_x , o que pode levar à formação de nitrosaminas, que são agentes cancerígenos. Os estudos de aminas totais a partir de automóveis se concentram em medidas de fator de emissão, com valores inferiores a $1,7 \mu\text{g km}^{-1}$ para veículos a diesel.²⁰

A alta demanda de energia no mundo e os problemas de poluição associados ao uso de combustíveis fósseis vem exigindo o emprego de fontes de energia renováveis de duração

ilimitada e menor impacto ambiental.²⁹ O biodiesel vem assumindo cada vez mais como uma alternativa real e viável ao uso de combustíveis fósseis. É obtido através da mistura reacional entre gordura animal ou óleo vegetal com álcool etílico ou metílico, juntamente com catalisadores específicos.³⁰ Uma das vantagens do uso do biodiesel em relação aos combustíveis fósseis seria o baixo conteúdo de enxofre e de hidrocarbonetos aromáticos e, ainda mesmo que as emissões de CO₂ sejam semelhantes à quantidade liberada pelo diesel, suas características renováveis, por cultivo de fontes vegetais, fazem dele um sorvedouro de CO₂ atmosférico.³¹

1.2. Técnicas de amostragem para as aminas atmosféricas

As técnicas de amostragem podem ser classificadas em amostragens passivas e ativas. Nas amostragens passivas o ar não é forçado a passar pelo dispositivo coletor e o processo de retenção dos analitos é por difusão dos gases ou sedimentação do MP. Os amostradores ativos utilizam bombas de aspiração (bombas de diafragma) forçando a passagem do ar pelo meio coletor. No processo passivo há necessidade de maior tempo de amostragem para a pré-concentração dos analitos de interesse enquanto na técnica dinâmica, a quantidade de ar que passa pelo dispositivo coletor é função do tempo e do volume amostrado resultando na concentração de analitos em intervalos de tempo menores.³²

O meio coletor para os amostradores ativos varia de acordo com o estado físico do analito de interesse. Os analitos em fase gasosa podem ser retidos em filtros, cartuchos, tubos de difusão *denuder*, entre outros, normalmente revestidos com reagentes específicos. O material particulado é retido sobre filtros acoplados a dispositivos

onde ocorre a separação das partículas em função de seu diâmetro aerodinâmico. Dentre os dispositivos utilizados são comuns os ciclones, amostradores de grande e baixo volume e impactadores em cascata.

Segundo Possanzini e colaboradores (1993), a filtração de ar não é uma técnica de amostragem adequada devido à possibilidade de alterações da composição química dos analitos na fase de interesse. Os compostos podem reagir sobre o meio coletor ou pode haver a perda de analito retido durante a contínua passagem de ar gerando artefatos negativos ou positivos. Estes artefatos podem ser evitados através da utilização de tubos de difusão *denuder* onde, por exemplo, seletivamente ocorre a remoção de poluentes gasosos antes da coleta do material particulado.³²

Há vários formatos de *denuders* sendo os cilíndricos mais utilizados (Figura 3). Os *denuders* cilíndricos são tubos, normalmente de vidro, que tem suas paredes internas revestidas com um sorvente específico para cada analito. A vazão de ar deve ser controlada para obtenção de fluxo laminar e assim, o analito de interesse difunde para as paredes do tubo sendo então retido pelo revestimento. Para a obtenção do fluxo laminar leva-se em conta o comprimento e o diâmetro interno do tubo além do coeficiente de difusão do analito.³³

Na coleta de MP são utilizados filtros e membranas e usualmente faz-se a separação conforme o diâmetro aerodinâmico das partículas. Os ciclones (Figura 4) são dispositivos utilizados para separar o MP em tamanhos específicos dependendo das dimensões e geometria do ciclone e da vazão do ar controlada. O ar entra pela lateral do sistema, onde ocorre a separação de partículas devido à sua trajetória. O MP com tamanho aerodinâmico maior que o de interesse é depositado na parte inferior do ciclone. O MP de interesse é depositado sobre um filtro na parte superior.³⁴

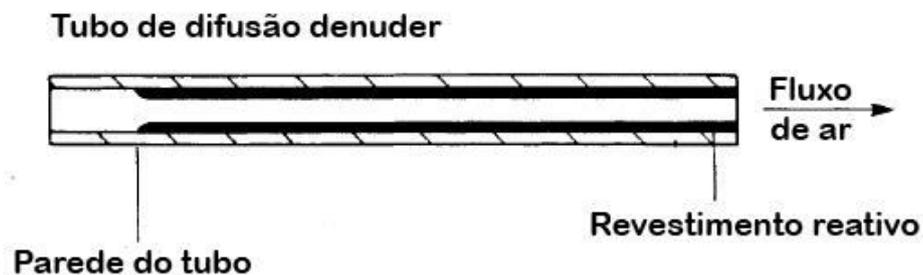


Figura 3. Tubo de difusão *denuder* (Adaptado de ALI e colaboradores, 1989)³³



Figura 4. Ciclone (URG Corporation) e porta filtro acoplado

1.3. Determinação quantitativa de aminas

Várias técnicas foram desenvolvidas para a determinação de aminas em amostras ambientais. As técnicas de separação são empregadas em função da possibilidade de quantificação dos compostos isolados e os detectores utilizados variam conforme o foco da pesquisa. São utilizadas técnicas como: a cromatografia em fase gasosa com detector de ionização em chama, detector seletivo de nitrogênio e espectrômetro de massas; a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detectores UV-VIS, fluorescência, quimiluminescência, eletroquímicos e de massas; a cromatografia de íons com

detecção condutométrica e a eletroforese capilar.¹⁵

As aminas isoladas não apresentam característica estrutural que permita a detecção de forma direta com um elevado grau de especificidade e sensibilidade. No caso da cromatografia a líquido é necessário realizar a derivatização das aminas para melhorar a detecção. A etapa de derivatização pode ocorrer antes da coluna cromatográfica ou após, entre o sistema de separação e o de detecção. A derivatização melhora a especificidade, o desempenho e a sensibilidade cromatográfica para análise de traços.³⁵

Entre as técnicas utilizadas, a cromatografia a líquido com detector

ultravioleta é amplamente utilizada devido à fácil manipulação e custo inferior em relação às demais técnicas. Para atender à especificidade da técnica são empregados diversos reagentes derivatizantes como 1-fluor-2,4-dinitrobenzeno (DNFB), 9-fluorenilmetil cloroformato (FMOC) e os derivados de isotiocianato. Os derivados de

isotiocianato são amplamente utilizados para a determinação de aminas primárias e secundárias. A reação de derivatização do isotiocianato de fenila com as aminas ocorre em meio básico conforme a equação da reação apresentada na figura 5. Há perda de hidrogênio ligado a amina para a formação do composto com absorção no ultravioleta.³⁵

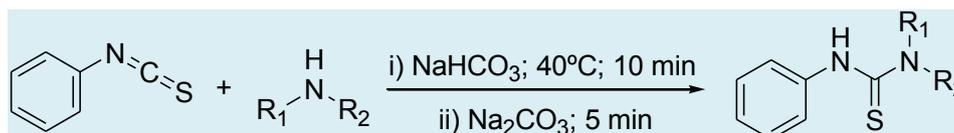


Figura 5. Reação de derivatização de aminas com isotiocianato de fenila em meio básico

1.4. Objetivo

Considerando que na revisão bibliográfica não foi encontrado qualquer estudo que relatasse as emissões de aminas durante a queima de combustíveis principalmente no Brasil, este estudo teve como objetivo obter o perfil de concentração de aminas primárias presentes nas fases gasosa e no material particulado fino durante a combustão de bicombustíveis e utilizá-lo como parâmetro de marcador para ar impactado pela combustão de mistura diesel/biodiesel (B5).

2. Materiais e Métodos

2.1. Reagentes e soluções

As soluções foram preparadas utilizando água destilada em destilador de quartzo (Quimis) e acetonitrila grau HPLC (J.T.Baker). Os padrões utilizados foram: cloreto de amônio (99,5%, Alphatec), metilamina (40% em água, Sigma-Aldrich), etilamina (66,0 – 72,0% em água, Sigma-Aldrich), propilamina (99%, Sigma-Aldrich), butilamina (99,5%, Sigma-Aldrich). O derivatizante foi o isotiocianato de fenila (99%, Sigma-Aldrich) juntamente com bicarbonato de sódio

(99,7%, Nuclear) e carbonato de sódio anidro (99,5%, Merck). Foram utilizados ácido fosfórico (85%, Nuclear), ácido clorídrico (37%, Synth) e etanol (99,9%, J.T.Baker). Todas as vidrarias foram lavadas previamente com ácido clorídrico (HCl) 10% e água para descontaminação. As reações de derivatização foram realizadas utilizando solução padrão 4,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de aminas em mistura (metilamina, etilamina, propilamina e butilamina). Volumes entre 74 e 740 μL de solução padrão foram homogeneizados com 60 μL de isotiocianato de fenila 0,5% em acetonitrila e 350 μL de bicarbonato de sódio 5%. O frasco de reação foi fechado e mantido em banho termostático a 40 °C por 10 min. A seguir, foram adicionados 350 μL de carbonato de sódio 5% e retornando o frasco de reação por mais 5 minutos em banho aquecido. Após resfriamento à temperatura ambiente, o volume foi completado com acetonitrila/água (50:50) até volume final de 1500 μL .³⁵

2.2. Condições cromatográficas

Foi utilizado o cromatógrafo Dionex Ultimate 3000 com detector de arranjo de diodos, pré-coluna MetaGuard MetaSil ODS (46 mm) e coluna Metasil ODS (4,6 x 250 mm, 5 μm). A temperatura da coluna foi mantida a 40 °C. Foi empregado o modo gradiente com

vazão de $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, iniciando com 30% de acetonitrila em água, mantido por 5 minutos, com rampa por 15 minutos até atingir 70%, mantendo-se por 3 minutos e retornando à condição inicial em 5 minutos.³⁵ Utilizou-se o comprimento de onda de 245 nm para a quantificação das aminas. A injeção do padrão e das amostras foi feita por amostrador automático (Dionex) com a alça de amostragem de $20 \mu\text{L}$. Os valores de tempo de retenção individuais das aminas foram confirmados injetando-se padrões isolados. As curvas analíticas foram construídas em concentrações na faixa de $0,2$ a $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, em triplicata.

2.3. Preparo dos amostradores

Tubos de vidro em borossilicato nas dimensões de $50,0 \text{ cm}$ de comprimento e $1,0 \text{ cm}$ de diâmetro interno foram lavados com HCl 10% e água destilada e secos em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Após secagem foram revestidos internamente com $2,0 \text{ mL}$ de ácido fosfórico 3% em etanol e secos utilizando fluxo de ar seco após passagem por torre de sílica-gel. Os tubos foram selados nas extremidades com papel filme e mantidos sob refrigeração até a utilização.³⁶ Após o processo de amostragem, o revestimento do *denuder* foi

extraído com 2 mL de água destilada, sendo utilizados $500 \mu\text{L}$ para a reação de derivatização. Foram utilizados filtros em politetrafluoretileno de 47 mm de diâmetro e $0,2 \mu\text{m}$ de porosidade (Advantec) para a coleta de material particulado. Os filtros foram previamente umedecidos em álcool etílico por 24 h. Após este período foram lavados com quatro alíquotas de $5,0 \text{ mL}$ de água ultrapura, foram secos e condicionados em dessecador por 24h.³⁷ Após o processo de amostragem os filtros foram submetidos à extração com $2,0 \text{ mL}$ de água e colocados em banho ultrassônico por 30 minutos. O extrato foi filtrado em membrana de $0,22 \mu\text{m}$ de porosidade e $500 \mu\text{L}$ foram utilizados na reação de derivatização.

2.4. Local de amostragem

As amostragens foram realizadas no terminal central de ônibus urbano (Figura 6) localizado na região central da cidade de Londrina (latitude $23^\circ 18' 29.80''\text{S}$ e longitude $51^\circ 9' 38.97''\text{O}$). O terminal é formado por dois pisos, sendo o piso superior aberto com livre circulação de ar e o piso inferior, ambiente semifechado com pouca circulação de ar.



Figura 6. Terminal central de ônibus urbano de Londrina. (Fonte: os autores)

Foram realizadas duas campanhas de amostragem nos períodos de 17 a 23 de dezembro de 2013 e de 22 a 29 de janeiro de

2014. As coletas foram realizadas no período de maior tráfego de ônibus, compreendendo das 6h:30min às 22h:30min, totalizando 16

horas. Foram utilizados 2 ciclones (URG) em paralelo com diâmetro de corte para o material particulado de $2,5 \mu\text{m}$ com vazão mantida a $16,7 \text{ L min}^{-1}$. Dois tubos de difusão *denuder* em paralelo foram utilizados com vazão controlada a 1 L min^{-1} . Foram utilizados orifícios críticos e válvulas de agulha para manutenção da vazão que foram medidas no início e final das amostragens com rotômetros de esfera (Fischer). Condições meteorológicas como temperatura, umidade relativa e ocorrência de precipitações foram obtidas do Sistema Meteorológico do Paraná (SIMEPAR) com estação de medidas na cidade de Londrina.

3. Resultados e Discussão

3.1. Determinação das aminas por CLAE/DAD

A Figura 7 apresenta o espectrograma (tempo de retenção x comprimento de onda x intensidade de sinal, absorvância) com o comprimento de onda variando de 190 a 300 nm, devido à ausência de bandas de absorção na região do visível. Foi selecionado o comprimento de onda de 245 nm para as determinações cromatográficas. A separação cromatográfica das aminas derivatizadas pode ser visualizada na Figura 8. Podem ser observados cinco picos cromatográficos, quatro deles das aminas derivatizadas e o de maior intensidade do agente derivatizante. Foram obtidos os tempos de retenção de 4,7 min para a metilamina, 6,5 min para a etilamina, 9,8 min para a propilamina e 13,1 min para a butilamina.

A tabela 1 apresenta as figuras de mérito obtidas para o método de determinação das aminas por CLAE-DAD.

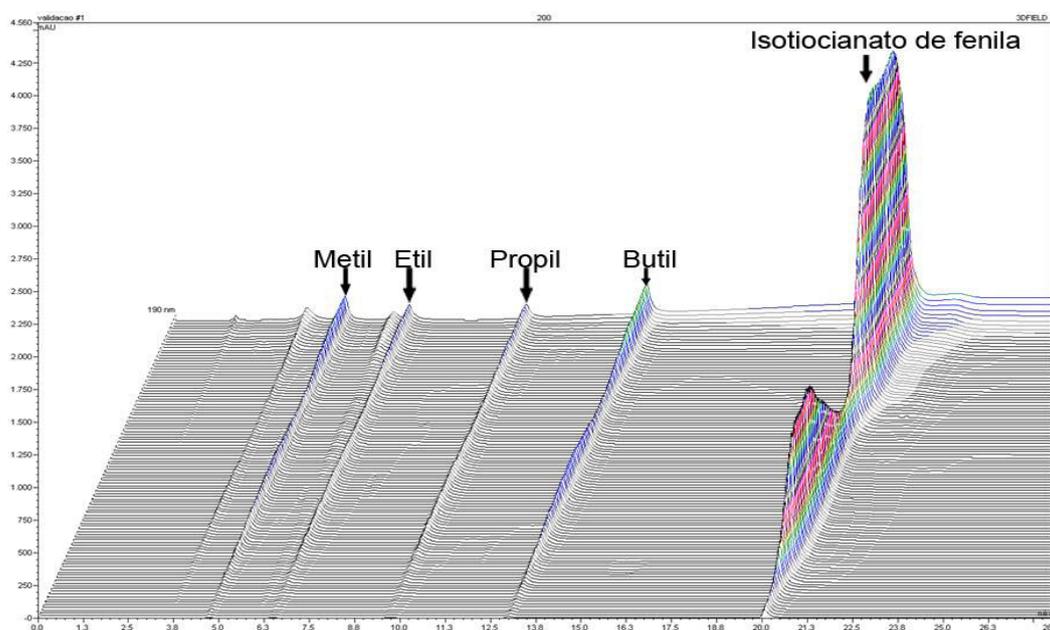


Figura 7. Espectrograma da mistura padrão de aminas primárias derivatizadas com isotiocianato de fenila e espectros de absorção correspondentes: (A) metilamina. (B) etilamina. (C) propilamina. (D) butilamina. Determinação por CLAE-DAD

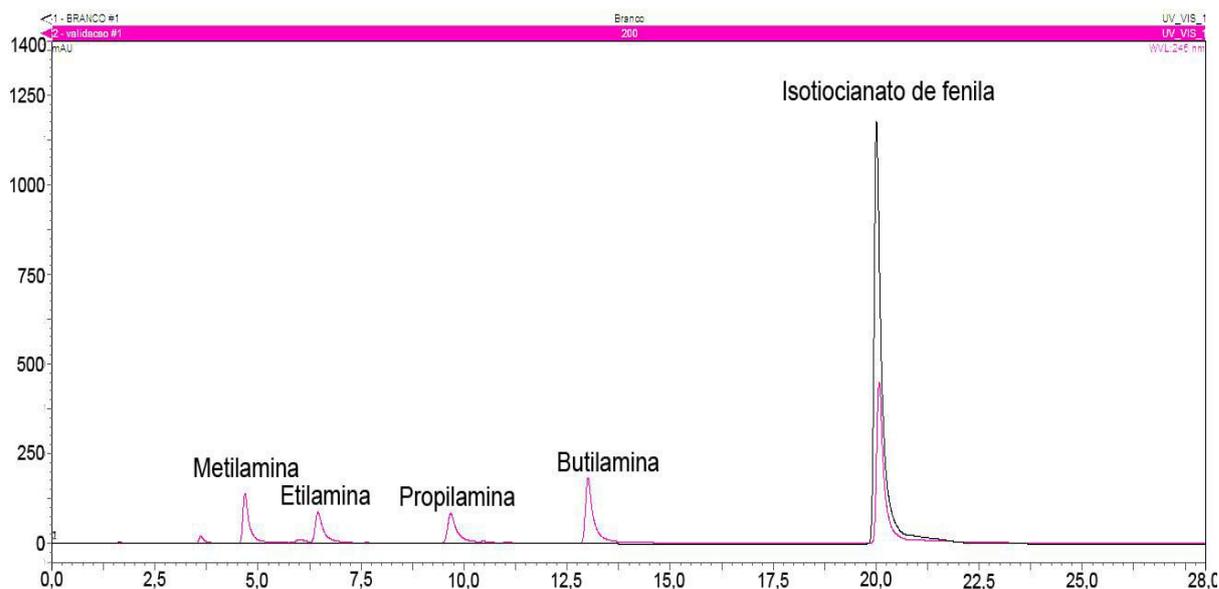


Figura 8. Sobreposição do perfil cromatográfico do derivatizante (em preto) e da mistura de aminas primárias derivatizadas (rosa), em 245 nm

Tabela 1. Figuras de mérito e limites de detecção e quantificação para as aminas derivatizadas com isotiocianato de fenila determinadas por CLAE/DAD

Amina	Coefficiente linear (mAU)	Coefficiente angular (mAU μmol^{-1} L)	Ajuste r	Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Limite de quantificação ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Metilamina	-0,032	0,214	0,994	0,163	0,538
Etilamina	-0,122	0,288	0,996	0,526	1,736
Propilamina	0,710	0,294	0,993	0,189	0,624
Butilamina	0,278	0,267	0,994	0,162	0,534

3.2. Perfil de concentração das aminas primárias no ar ambiente do terminal de ônibus urbano em Londrina

Foram obtidas 65 amostras nas duas campanhas de amostragem, incluindo os brancos de campo. Na amostragem realizada em dezembro de 2013 devido à falha no fornecimento de energia elétrica não foram consideradas aquelas coletadas nos dias 18 e 19. No período de amostragem, a temperatura variou de 17,0 a 33,6 °C e a umidade relativa de 56,5 a 82,9 %. Houve ocorrência de precipitações em quatro dias

de amostragem (23, 24, 26 e 28 de janeiro de 2014).

Foram quantificadas metilamina, etilamina e butilamina. Propilamina não foi detectada em nenhuma amostra. As aminas na fase gasosa apresentaram os seguintes intervalos de concentração: metilamina de 12,4 a 282 ng m^{-3} ; etilamina de 39,6 a 226 ng m^{-3} e butilamina de 477 a 667 ng m^{-3} . Na fase particulada, na fração $\text{MP}_{2,5}$ foram obtidos os seguintes intervalos de concentração: 0,7 a 18,2 ng m^{-3} para a metilamina; 2,4 a 29,7 ng m^{-3} para a etilamina; 0,6 a 21,5 ng m^{-3} para a butilamina. Observa-se que as maiores concentrações ocorreram na fase gasosa,

especialmente a butilamina. Na fase particulada a etilamina aparece em maior concentração no MP_{2,5}. A tabela 2 apresenta as concentrações médias e desvio padrão das aminas estudadas.

Tabela 2. Concentração média e desvio padrão das aminas primárias (ng m⁻³) no ar ambiente do terminal de ônibus urbano, Londrina/PR (dezembro/2013 e janeiro/2014)

fase	Metilamina		Etilamina		Butilamina	
	dezembro	janeiro	dezembro	janeiro	dezembro	janeiro
Gasosa	204 ± 51	12,4 ± 0,0	168 ± 33	60 ± 24	582 ± 7,2	<LQ
MP _{2,5}	12 ± 6,9	1,1 ± 0,2	15 ± 12	12 ± 1,3	11 ± 9,3	7,5 ± 4,0

<LQ = abaixo do limite de quantificação

O perfil de concentração das aminas nas fases gasosa e particulada pode ser observado na Figura 9. Na fase gasosa, observa-se que as aminas mantiveram o mesmo perfil de concentração. As maiores concentrações no período de dezembro podem ser explicadas devido ao aumento do número de ônibus que circularam no terminal urbano atendendo à demanda de maior número de usuários nos dias que antecederam o feriado em 25/12. No sábado (21) e domingo (22), houve um aumento considerável no número de veículos em circulação, no entanto uma informação precisa não foi fornecida pela administração

do terminal. No MP_{2,5} observou-se aumento na concentração de butilamina. As altas concentrações das aminas no dia 22/12/2013 podem ser atribuídas à ocorrência de queima de pneus ocorrido no local devido a manifestações populares.

Informações adicionais sobre a origem comum de espécies atmosféricas podem ser obtidas através da intercomparação dos dados. Calculando-se os coeficientes de correlação de Pearson (r) pode ser observado o grau de relação existente entre pares de espécies distintas. A tabela 3 apresenta as correlações entre as aminas primárias nas fases gasosa e no MP_{2,5}.

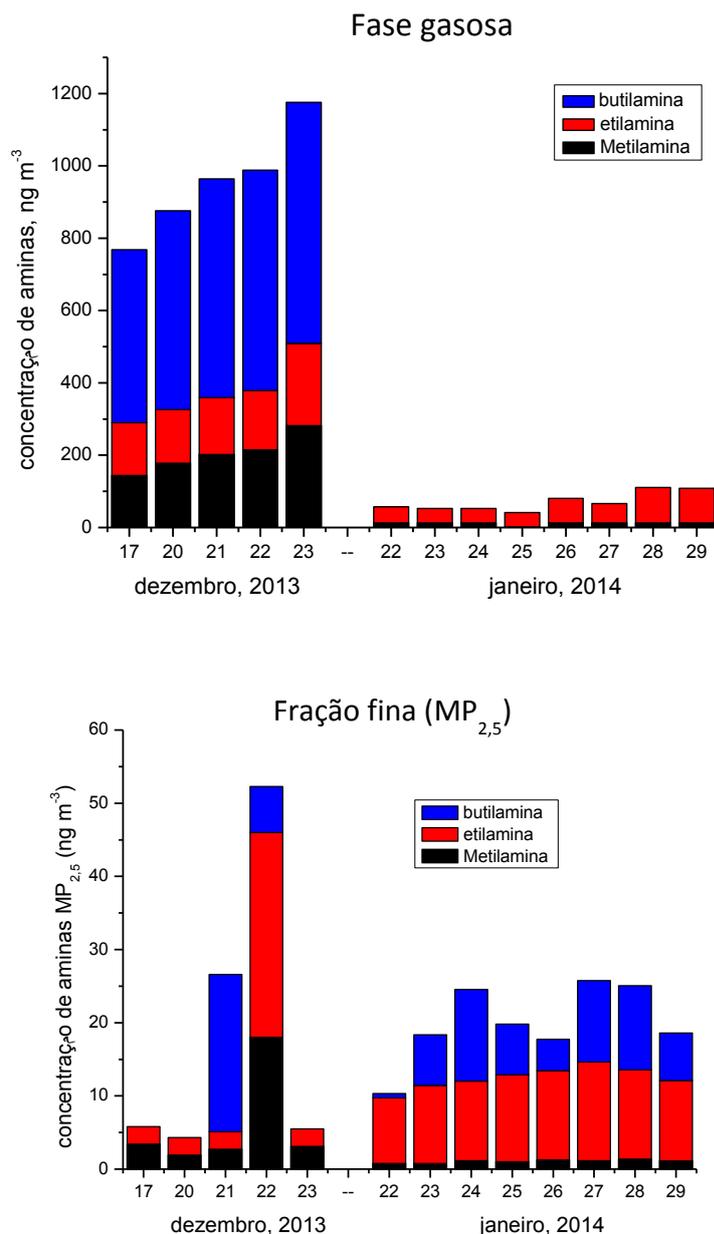


Figura 9. Perfil de concentração das aminas nas fase gasosa e na fração fina (MP_{2,5}) observadas no ar interior do terminal de ônibus urbano de Londrina

Tabela 3. Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre pares de aminas nas fases gasosa e particulada (MP_{2,5})

		Fase gasosa			MP _{2,5}		
		Metil	Etil	Butil	Metil	Etil	Butil
Fase gasosa	Metil	1,00	0,94	0,99	0,53	-0,20	-0,15
	Etil		1,00	0,92	0,46	-0,24	-0,18
	Butil			1,00	0,54	-0,22	-0,13
MP _{2,5}	Metil				1,00	0,69	-0,04
	Etil					1,00	0,11
	Butil						1,00

Com os dados da tabela 3 é possível observar dois grupos para as espécies que apresentaram valores positivos ou negativos de alta intercorrelação (acima de 0,6 para nível de confiança de 95%): o primeiro grupo (em amarelo) com elevados coeficientes de correlação positivos ($> 0,92$) compreendendo metil, etil e butilamina em fase gasosa, mostrando que possuem mesma origem ou processo de formação. O segundo grupo (verde) com valor de r positivo ($> 0,69$) compreende metil e etilamina na fração $<MP_{2,5}$. O coeficiente de correlação negativo discrimina a butilamina na fração particulada fina. Segundo Ge (2011) e Figura 2, a emissão de aminas ocorre na fase gasosa com possíveis transformações na atmosfera incluindo os processos oxidativos gasosos (principalmente por ataque de radicais hidroxila e nitrato), por conversão gás-partícula (dissolução e reações ácido-base) e deposição na superfície.¹⁵ Como as fontes de emissão no terminal são preferencialmente provenientes da exaustão dos ônibus movidos a diesel/biodiesel (B5) em condições reais de funcionamento, pode-se inferir que as aminas gasosas são oriundas diretamente da combustão do B5, enquanto metil e etilamina na fração do MP fino podem ser caracterizadas como secundárias, isto é, provavelmente decorrentes de processos de conversão gás-partícula. A butilamina na fração $<MP_{2,5}$ não se correlacionou com as demais sugerindo distinta procedência.

Na revisão realizada por Ge e colaboradores (2011) sobre aminas atmosféricas e em revisão bibliográfica realizada ao longo deste trabalho não foi encontrado estudo onde as aminas foram determinadas em locais impactados por combustão de misturas diesel/biodiesel. Os resultados apresentados neste trabalho são inéditos e vêm contribuir para o entendimento sobre as fontes dos compostos orgânicos nitrogenados na atmosfera.

Estudos envolvendo a caracterização simultânea das aminas, de espécies básicas e ácidas, de íons inorgânicos e orgânicos nas fases gasosa, particulada e nas águas de

precipitação e em diferentes locais necessitam ser conduzidos para melhor compreensão sobre a química que envolve os compostos nitrogenados na atmosfera, sua deposição e impacto ao ambiente.

4. Conclusões

Aminas primárias nas fases gasosa e particulada ($MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$) foram quantificadas após amostragem em ambiente impactado pela combustão de diesel/biodiesel (B5). Foram determinadas metil, etil e butilamina sendo que as maiores concentrações destes compostos foram encontradas na fase gasosa. A obtenção do perfil diário das aminas e dos coeficientes de correlação entre elas mostrou que as aminas gasosas são provenientes diretamente do processo de combustão da mistura B5 e que a concentração de metil e etilamina na fração $MP_{2,5}$ pode ser resultante de processos de conversão gás-partículas e finalmente que a butilamina por seu comportamento distingue-se das demais nos processos de origem ou formação. Como as amostragens foram realizadas em espaço confinado com emissões em tempo real, os resultados deste trabalho apresentam a assinatura para as emissões de aminas provenientes do B5. A continuação da pesquisa poderá contribuir para elucidar processos de conversão gás-partícula, de nucleação e ainda outros aspectos no ciclo de vida das aminas, seu efeito sobre a saúde e sobre o ambiente.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos de fomento CNPq, CAPES e Fundação Araucária. Ao INCT de Energia e Ambiente. Especial agradecimento à Prefeitura Municipal de Londrina/CMTU pela autorização para a realização das amostragens no interior do terminal de ônibus central.

Referências Bibliográficas

- ¹ Hoffmann, T.; Huang, R. J.; Kalberer, M. Atmospheric Analytical Chemistry. *Analytical Chemistry* **2011**, *83*, 4649. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ² Galloway, J. N.; Dentener, F. J.; Capone, D. G.; Boyer, E. W.; Howarth, R. W.; Seitzinger, S. P.; Asner, G. P.; Cleveland, C. C.; Green, P. A.; Holland, E. A.; Karl, D. M.; Michaels, A. F.; Porter, J. H.; Townsend, A. R.; Vöosmarty, C. J. Nitrogen cycles: past, present, and future. *Biogeochemistry* **2004**, *70*, 153. [[CrossRef](#)]
- ³ Cornell, S. E.; Jickells, T. D.; Cape, J. N.; Rowland, A. P.; Duce, R. A. Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: a review of methods and data. *Atmospheric Environment* **2003**, *37*, 2173. [[CrossRef](#)]
- ⁴ Cape, J. N.; Cornell, S. E.; Jickells, T. D.; Nemitz, E. Organic nitrogen in the atmosphere — Where does it come from? A review of sources and methods. *Atmospheric Research* **2011**, *102*, 30. [[CrossRef](#)]
- ⁵ Chow, J. C.; Watson, J. G.; Chen, L. W. A.; Rice, J.; Frank, N. H. Quantification of PM_{2.5} organic carbon sampling artifacts in US networks. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2010**, *10*, 5223. [[CrossRef](#)]
- ⁶ Collett Jr., J. L.; Herckes, P.; Youngster, S.; Lee, T. Processing of atmospheric organic matter by California radiation fogs. *Atmospheric Research* **2008**, *87*, 232. [[CrossRef](#)]
- ⁷ Hallquist, M.; Wenger, J. C.; Baltensperger, U.; Rudich, Y.; Simpson, D.; Claeys, M.; Dommen, J.; Donahue, N. M.; George, C.; Goldstein, A. H.; Hamilton, J. F.; Herrmann, H.; Hoffmann, T.; Iinuma, Y.; Jang, M.; Jenkin, M. E.; Jimenez, J. L.; Kiendler-Scharr, A.; Maenhaut, W.; McFiggans, G.; Mentel, Th. F.; Monod, A.; Prévôt, A. S. H.; Seinfeld, J. H.; Surratt, J. D.; Szmigielski, R.; Wildt, J. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2009**, *9*, 5155. [[CrossRef](#)]
- ⁸ Heald, C. L.; Goldstein, A. H.; Allan, J. D.; Aiken, A. C.; Apel, E.; Atlas, E. L.; Baker, A. K.; Bates, T.S.; Beyersdorf, A. J.; Blake, D. R.; Campos, T.; Coe, H.; Crouse, J. D.; DeCarlo, P. F.; de Gouw, J. A.; Dunlea, E. J.; Flocke, F. M.; Fried, A.; Goldan, P.; Griffin, R. J.; Herndon, S. C.; Holloway, J. S.; Holzinger, R.; Jimenez, J. L.; Junkermann, W.; Kuster, W. C.; Lewis, A. C.; Meinardi, S.; Millet, D. B.; Onasch, T.; Polidori, A.; Quinn, P. K.; Riemer, D. D.; Roberts, J. M.; Salcedo, D.; Sive, B.; Swanson, A. L.; Talbot, R.; Warneke, C.; Weber, R. J.; Weibring, P.; Wennberg, P. O.; Worsnop, D. R.; Witting, A. E.; Zhang, R.; Zheng, J.; Zheng, W. Total observed organic carbon (TOOC) in the atmosphere: a synthesis of North American observations. *Atmospheric Chemistry and Physics* **2008**, *8*, 2007. [[CrossRef](#)]
- ⁹ Miller, C.; Gordon, K. G.; Kieber, R. J.; Willey, J. D.; Seaton, P. J. Chemical characteristics of chromophoric dissolved organic matter in rainwater. *Atmospheric Environment* **2009**, *43*, 2497. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰ Muller, C. L.; Baker, A.; Hutchinson, R.; Fairchild, I. J.; Kidd, C. Analysis of rainwater dissolved organic carbon compounds using fluorescence spectrophotometry. *Atmospheric Environment* **2008**, *42*, 8036. [[CrossRef](#)]
- ¹¹ Salma, I.; Ocskay, R.; Chi, X.; Maenhaut, W. Sampling artefacts, concentration and chemical composition of fine water-soluble organic carbon and humic-like substances in a continental urban atmospheric environment. *Atmospheric Environment* **2007**, *41*, 4106. [[CrossRef](#)]
- ¹² Simoneit, B. R. T.; Mazurek, M. A. Organic matter of the troposphere-II: natural background of biogenic lipid matter in aerosols over the rural western United States. *Atmospheric Environment* **2007**, *41*, S4. [[CrossRef](#)]
- ¹³ Benítez, J. M. G.; Cape, J. N.; Heal, M. R. Gaseous and particulate water-soluble organic and inorganic nitrogen rural air in southern Scotland. *Atmospheric Environment* **2010**, *44*, 1506. [[CrossRef](#)]
- ¹⁴ Zhang, Q.; Anastacio, C.; Jimenez-Cruz, M. Water-soluble organic nitrogen in atmospheric fine particles (PM_{2.5}) from northern California. *Journal of Geophysical Research* **2002**, *107*, 3. [[CrossRef](#)]
- ¹⁵ Ge, X.; Wexler, A. S.; Clegg, S. L. Atmospheric amines - Part I. A review.

- Atmospheric Environment* **2011**, *45*, 524. [CrossRef]
- ¹⁶ Huang, Y.; Chen, H.; Wang, L.; Yang, X.; Chen, J. Single particle analysis of amines in ambient aerosol in Shanghai. *Environmental Chemistry* **2012**, *9*, 202. [CrossRef]
- ¹⁷ Schade, G. W.; Crutzen, P. J. Emission of aliphatic amines from animal husbandry and their reactions: potential source of N₂O and HCN. *Journal of Atmospheric Chemistry* **1995**, *22*, 319. [CrossRef]
- ¹⁸ Tong, H. Y.; Shore, D. L.; Karasek, F. W. Identification of organic compounds obtained from incineration of municipal waste by high-performance liquid chromatographic fractionation and gas Chromatography-Mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **1984**, *285*, 423. [CrossRef]
- ¹⁹ Cadle, S. H.; Mulawa, P. A. Low molecular weight aliphatic amines in exhaust from catalyst-equipped cars. *Environmental Science & Technology* **1980**, *14*, 718. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁰ Westerholm, R.; Li, H.; Almén, J. Estimation of aliphatic amine emissions in automobile exhausts. *Chemosphere* **1993**, *27*, 1381. [CrossRef]
- ²¹ Tsai, C. J.; Chen, M. L.; Ye, A. D.; Chou, M. S.; Shen, S. H.; Mao, I. F. The relationship of odor concentration and the critical components emitted from food waste composting plants. *Atmospheric Environment* **2008**, *42*, 8246. [CrossRef]
- ²² Dalgaard, P.; Madsen, H. L.; Samieian, N.; Emborg, J. Biogenic amine formation and microbial spoilage in chilled garfish – effect of modified atmosphere packaging and previous frozen storage. *Journal of Applied Microbiology* **2006**, *101*, 80. [CrossRef] [PubMed]
- ²³ Edegerton, S. A.; Kenny, D. V.; Joseph, D. W. Determination of amines in indoor air from steam humidification. *Environmental Science and Technology* **1989**, *23*, 484. [CrossRef]
- ²⁴ Torikaiu, K.; Uwano, Y.; Nakamori, T.; Tarora, W.; Takahashi, H. Study on tobacco components involved in the pyrolytic generation of selected smoke constituents. *Food and Chemical Toxicology* **2005**, *43*, 559. [CrossRef] [PubMed]
- ²⁵ Calderón, S. M.; Poor, N. D.; Campbell, S. W. Estimation of the particle and gas scavenging contributions to wet deposition of organic nitrogen. *Atmospheric Environment* **2007**, *41*, 4281. [CrossRef]
- ²⁶ Gibb, S. W.; Mantoura, R. F. C. Ocean-atmosphere exchange and atmospheric speciation of ammonia and methylamines in the region of the NW Arabian Sea. *Global Biogeochemical Cycles* **1999**, *13*, 161. [CrossRef]
- ²⁷ Yokelson, R. J.; Susott, R.; Ward, D. E.; Reardon, J.; Griffith, D. W. T. Emissions from smoldering combustion of biomass measured by open-path Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Geophysical Research* **1997**, *102*, 18865. [CrossRef]
- ²⁸ Shulten, H. R.; Shnitzer, M. The chemistry of soil organic nitrogen: a review. *Biology and Fertility of Soils* **1998**, *26*, 1. [CrossRef]
- ²⁹ Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2006**, *10*, 248. [CrossRef]
- ³⁰ Ferrari, R. A.; Oliveira, V. S.; Scabio, A. Biodiesel de soja- taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. *Química Nova* **2005**, *28*, 19. [CrossRef]
- ³¹ Guarieiro, L. L. N.; Pereira, P. A. 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 emissions profile. *Atmospheric Environment* **2008**, *42*, 8211. [CrossRef]
- ³² Possanzini, A.; Febo, A.; Liberti, A. New design of a high-performance denuder for The sampling of atmospheric pollutants. *Atmospheric Environment* **1983**, *17*, 2605. [CrossRef]
- ³³ Ali, Z.; Thomas, C. L. P.; Alder, J. F. Denuder tubes for sampling of gaseous species a review. *Analyst* **1989**, *114*, 759. [CrossRef]
- ³⁴ Yang, K. S.; Yoshida, H. Effect of mist injection position on particle separation performance of cyclone scrubber. *Separation*

and Purification Technology **2004**, *37*, 221.

[CrossRef]

³⁵ Sahastabuddhey, B.; Jain, A.; Verma, K. K. Determination of ammonia and aliphatic amines in environmental aqueous samples utilizing pre-column derivatization to their phenylthioureas and high performance liquid chromatography. *Analyst* **1999**, *124*, 1017.

[CrossRef]

³⁶ Kallinger, G.; Niessner, R. Laboratory investigation of annular denuders as

sampling system for the determination of aliphatic primary and secondary amines in stack gas. *Mikrochimica Acta* **1999**, *130*, 309.

[CrossRef]

³⁷ Vandenboer, T. C.; Petroff, A.; Markovic, M. Z.; Marphy, J. G. Size distribution of alkyl amines in continental particulate matter and their online detection in the gas and particle phase. *Atmospheric Chemistry and Physics*

2011, *11*, 4319. [CrossRef]