



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FRANCISCO THIAGO CORREIA DE SOUZA

**EMISSIONES VEICULARES: UMA ABORDAGEM RÁPIDA E EFICIENTE PARA A
DETERMINAÇÃO DE H₂, CO, CH₄ E CO₂ POR GC-BID E DE BTEX
POR SPME-GC-BID**

FORTALEZA

2025

FRANCISCO THIAGO CORREIA DE SOUZA

EMISSIONES VEICULARES: UMA ABORDAGEM RÁPIDA E EFICIENTE PARA A
DETERMINAÇÃO DE H₂, CO, CH₄ E CO₂ POR GC-BID E DE BTEX
POR SPME-GC-BID

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química (PGQUIM) da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elisane Longhinotti.
Coorientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

FORTALEZA

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S238c Souza, Francisco Thiago Correia de.
Emissões veiculares: uma abordagem rápida e eficiente para a determinação de H₂, CO, CH₄ e CO₂ por GC-BID e de BTEX por SPME-GC-BID / Francisco Thiago Correia de Souza. – 2025.
108 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2025.
Orientação: Profa. Dra. Elisane Longhinotti.
Coorientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.
1. Gases de exaustão. 2. Poluição atmosférica. 3. Gases de efeito estufa. 4. Saúde ambiental. 5. Química verde. I. Título.

CDD 540

FRANCISCO THIAGO CORREIA DE SOUZA

EMISSÕES VEICULARES: UMA ABORDAGEM RÁPIDA E EFICIENTE PARA A
DETERMINAÇÃO DE H₂, CO, CH₄ E CO₂ POR GC-BID E DE BTEX
POR SPME-GC-BID

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química (PGQUIM) da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em: 10/01/2025.

BANCA EXAMINADORA

Profª. Drª. Elisane Longhinotti (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Antoninho Valentini
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Drª. Carla Bastos Vidal
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Jhonyson Arruda Carvalho Guedes
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus por me contemplar com saúde e sabedoria, aos meus familiares e amigos por me estimularem e estarem sempre ao meu lado em todos os momentos de aprendizado.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a Deus e ao Senhor Jesus Cristo, pela saúde e sabedoria para conclusão desse trabalho.

Aos meus familiares e especialmente a minhas tias Antônia Otonieta e Silva e Antônia Correia da Silva, minha avó Joana Sobreira de Souza (In memorian) e minha mãe Josefa Correia de Souza que são meus exemplos de vida, pelo amor, dedicação e educação, por terem se esforçado para que eu tivesse oportunidade de estudar e realizar meus sonhos. Considere essa conquista como nossa, obrigado por tudo.

A minha esposa, Sheyla Maria Sousa dos Santos, pela compreensão da minha ausência nos momentos tão importantes de crescimento de nossos filhos, Elisa Correia Santos e Leo Correia Santos.

A Prof^a Dr^a. Elisane Longhinotti pela orientação, pela oportunidade concedida para realização deste trabalho e por acreditar em meu potencial, pelo exemplo de profissionalismo, competência e confiança.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento pela coorientação, pela oportunidade concedida em utilizar seus laboratórios e equipamentos para realização deste trabalho, por acreditar em meu potencial, pelo exemplo de profissionalismo, competência e confiança.

Aos Professores Dr. Antoninho Valentini, Dr. Rivelino Cavalcante e Dr. Wagner Sousa, por participarem do meu exame de qualificação contribuindo com ideias e ensinamentos aplicados nessa versão definitiva. Aos professores Dr. Antoninho Valentini, Dr. André Henrique Barbosa, Dr^a. Carla Vidal, Dr. Jhonyson Carvalho e Dr. Ronaldo Nascimento por aceitarem o convite de participar dessa defesa de tese como membros da banca, e que desde já, tenho certeza de que suas considerações serão valiosas para melhoria e conclusão deste trabalho.

Aos professores Dr^a. Izaura Diógenes, Dr. Celio Loureiro, Dr^a. Wladiana Oliveira, Dr. Guilherme Zocolo, Dr. André Henrique Barbosa, Dr^a. Maria Goretti e Dr^a. Judith Pessoa, pelos ensinamentos compartilhados nas disciplinas da pós-graduação.

A Universidade Federal do Ceará (UFC), ao Programa de Pós-Graduação em Química (PGQUIM), aos laboratórios: LABMA, LAT, LANGMUIR, LABFIVE, LPACO₂, LABOSAN, TRAMA e aos amigos que fazem parte desses laboratórios. A vocês, o meu muito obrigado.

A todos os amigos e amigas de trabalho da UFC Russas, aos Técnicos Administrativos em Educação (TAE), em especial a Ms. Sheyliane Maria, e aos professores Dr. Ramon Rudá e Dr. Pedro Helton que contribuíram diretamente para realização desse trabalho. Enfim, a todos aqueles que colaboraram de forma direta ou indireta para execução deste trabalho.

“Seja quem você for, seja qualquer posição que você tenha na vida, do nível altíssimo ao mais baixo social, tenha sempre como meta muita força, muita determinação, e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá.” (AYRTON SENNA, 1994).

RESUMO

A queima de combustíveis fósseis é uma fonte predominante de poluentes atmosféricos. Os BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos) e os gases CO, CH₄ e CO₂, são conhecidos por causar impactos negativos na saúde humana e no meio ambiente. Considerando que a quantificação desses compostos em gases de exaustão enfrenta desafios técnicos relacionados à amostragem, ao preparo das amostras e à análise, desenvolvemos neste estudo métodos analíticos capazes de mitigar essas limitações. Amostragens de gases de exaustão emitidos por motocicleta em marcha lenta foram realizadas com o uso de bolsas de amostragem de 1,0 L, integrado a um novo dispositivo de amostragem projetado neste trabalho especificamente para gases. A quantificação dos gases H₂, CO, CH₄ e CO₂ ocorreu sem necessidade de preparo da amostra, com transferência direta de 0,1 mL do gás amostrado para análise por cromatografia gasosa (GC) acoplada a um detector de ionização por descarga de barreira dielétrica (BID). Para a quantificação dos BTEX, foi utilizada a técnica de microextração em fase sólida (SPME) utilizando a fibra CAR/PDMS de 75 µm combinada com o GC-BID. A validação do método para os BTEX, apresentou seletividade, com variações de LD de $4,49 \times 10^{-2}$ a $7,88 \times 10^{-2}$ ppm_v, de LQ de $1,36 \times 10^{-1}$ a $2,38 \times 10^{-1}$ ppm_v, de precisão de 1,47 a 7,14 % e de recuperação de 82,3 a 109 %. A concentração de BTEX no gás de exaustão veicular variou de $7,91 \times 10^{-1} \pm 3,36 \times 10^{-2}$ a $4,37 \pm 7,39 \times 10^{-2}$ ppm_v. O método para os gases H₂, CO, CH₄ e CO₂, apresentou seletividade, com variações de LD de 63,9 a 115 ppm_v, de LQ de 194 a 348 ppm_v, de precisão de 1,27 a 6,22 % e de recuperação de 90,8 a 102 %. A concentração desses gases na saída do escape veicular variou de $870 \pm 5,98 \times 10^1$ a $1,06 \times 10^5 \pm 7,77 \times 10^1$ ppm_v. Esses resultados evidenciam a relevância dos métodos desenvolvidos no aprimoramento do monitoramento de emissões veiculares, fornecendo ferramentas analíticas precisas. Essas ferramentas podem subsidiar políticas públicas voltadas à redução da poluição atmosférica, contribuindo para a preservação ambiental e a promoção da saúde pública.

Palavras-chave: gases de exaustão; poluição atmosférica; gases de efeito estufa; saúde ambiental; química verde.

ABSTRACT

The combustion of fossil fuels is a predominant source of air pollutants. BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, and xylenes) and the gases CO, CH₄ and CO₂ are known to have negative impacts on human health and the environment. Given the technical challenges associated with sampling, sample preparation, and analysis for quantifying these compounds in exhaust gases, this study developed analytical methods to mitigate these limitations. Exhaust gas samples from a motorcycle in idle mode were collected using 1.0 L sampling bags, integrated with a newly designed sampling device specifically developed for gas analysis in this study. The quantification of H₂, CO, CH₄ and CO₂ was performed without the need for sample preparation, by directly transferring 0.1 mL of the sampled gas for analysis using gas chromatography (GC) coupled with a barrier discharge ionization detector (BID). For BTEX quantification, solid-phase microextraction (SPME) was employed using a 75 µm CAR/PDMS fiber, combined with GC-BID. The method validation for BTEX demonstrated selectivity, with limits of detection (LOD) ranging from 4.49×10^{-2} to 7.88×10^{-2} ppm_v, limits of quantification (LOQ) from 1.36×10^{-1} to 2.38×10^{-1} ppm_v, precision between 1.47 % and 7.14 %, and recovery rates from 82.3 % to 109 %. The concentration of BTEX in vehicle exhaust gas ranged from $7.91 \times 10^{-1} \pm 3.36 \times 10^{-2}$ to $4.37 \pm 7.39 \times 10^{-2}$ ppm_v. For H₂, CO, CH₄ and CO₂, the method exhibited selectivity, with LOD values ranging from 63.9 to 115 ppm_v, LOQ values from 194 to 348 ppm_v, precision between 1.27 % and 6.22 %, and recovery rates from 90.8 % to 102 %. The concentrations of these gases at the exhaust outlet varied from $870 \pm 5.98 \times 10^1$ to $1.06 \times 10^5 \pm 7.77 \times 10^1$ ppm_v. These results highlight the relevance of the developed methods in improving vehicle emissions monitoring, providing precise analytical tools. These tools can support public policies aimed at reducing air pollution, contributing to environmental preservation and public health promotion.

Keywords: exhaust gases; air pollution; greenhouse gases; environmental health; green chemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Dispositivo SPME: (a) fibra SPME, (1) peça de plástico para conexão com o êmbolo do <i>holder</i> , (2) mola da fibra, (3) agulha de proteção e acondicionamento da fibra; (b) <i>holder</i> montado e desmontado, (1) êmbolo, (2) cilindro do <i>holder</i> , (3) fenda para guia e trava do êmbolo, (4) furo no cilindro para identificação da fibra utilizada, (5) fibra inserida no <i>holder</i> ; (c) fibra e <i>holder</i> conectados, com a fibra retraída; (d) fibra e <i>holder</i> conectados, com a fibra exposta, (1) trava do cilindro acionada, (2) zoom da fibra exposta para o processo de microextração	28
Figura 2	– Cromatógrafo gasoso (GC) com detector de descarga de ionização de barreira (BID), (1) tubo de quartzo, (2) eletrodo de alta tensão, (3) eletrodos aterrados, (4) eletrodo de polarização, (5) eletrodo coletor e (6) saída dos analitos da coluna cromatográfica	34
Figura 3	– Dispositivo de amostragem frasco graduado, (a) vista frontal do dispositivo, (b) com um corte seccional e (c) com o detalhamento das peças desconectadas	38
Figura 4	– Variação construtiva da peça E1	39
Figura 5	– Esquema de amostragem e preparo das soluções padrão dos BTEX	40
Figura 6	– Esquema de amostragem e preparo das soluções padrão dos gases H ₂ , CO, CH ₄ e CO ₂	41
Figura 7	– Imagens da amostragem dos gases de exaustão na saída do escape veicular utilizando a <i>bag</i> Tedlar 1,0 L	44
Figura 8	– Esquema de amostragem dos gases de exaustão para análise por GC-BID dos gases H ₂ , CO, CH ₄ e CO ₂ e preparo de amostras por SPME e análise por GC-BID dos BTEX	45
Figura 9	– Cromatogramas SPME-GC-BID, com a linha vermelha representando a taxa de temperatura do método: (a) coluna DB1, vazão de 0,8 mL min. ⁻¹ , 4,0 mL de gás de exaustão diluído para 10,0 mL com ar atmosférico, (1) benzeno, (2) tolueno, (3) etilbenzeno, (4) p-xileno e m-xileno e (5) o-xileno; (b) coluna DB5, vazão de 1,0 mL min. ⁻¹ , 2,0 mL de gás de exaustão diluído para 10,0	

- mL com ar atmosférico, (1) benzeno, (2) tolueno, (3) etilbenzeno, (4) p-xileno e m-xileno e (5) o-xileno 59
- Figura 10 – Cromatograma SPME-GC-BID utilizando a coluna Rtx-Wax de polietileno glicol de 5,0 mL do gás de exaustão diluído para 10,0 mL com ar atmosférico: (1) benzeno (4,10 min.), (2) tolueno (6,20 min.), (3) etilbenzeno (8,55 min.), (4) p-xileno (8,75 min.), (5) m-xileno (8,95 min.) e (6) o-xileno (10,15 min.), com a linha vermelha representando a taxa de temperatura do método 60
- Figura 11 – Cromatograma GC-BID utilizando a coluna Carboxen 1010 PLOT com a injeção de 0,1 mL do gás de exaustão concentrado: (1) H₂ (3,30 min.), (2) CO (5,20 min.), (3) CH₄ (7,55 min.), e (4) CO₂ (9,60 min.), com a linha vermelha representando a taxa de temperatura do método 61
- Figura 12 – Áreas de pico de BTEX: (B) benzeno, (T) tolueno, (E) etilbenzeno, (p-X) p-xileno, (m-X) m-xileno e (o-X) o-xileno, extraídos de 5,0 mL de gás de combustão diluído com 5,0 mL de ar atmosférico, com a adição de 1,0 µL de metanol, sob as condições de extração (5 min. e 27 ± 1 °C) para as fibras CAR/PDMS 75 µm, PDMS/DVB 65 µm e PDMS 100 µm 62
- Figura 13 – Áreas de pico de BTEX: (B) benzeno, (T) tolueno, (E) etilbenzeno, (p-X) p-xileno, (m-X) m-xileno e (o-X) o-xileno, extraídos de 5,0 mL de gás de combustão diluído com 5,0 mL de ar atmosférico, sem a adição de metanol, sob as condições de extração (5 min. e 27 ± 1 °C) para as fibras CAR/PDMS 75 µm, PDMS/DVB 65 µm e PDMS 100 µm 63
- Figura 14 – Cromatograma GC-MS de 4,0 mL de gás de exaustão diluído para 10,0 mL com ar atmosférico: (1) benzeno, (2) tolueno, (3) etilbenzeno, (4) p-xileno, (5) m-xileno e (6) o-xileno 64
- Figura 15 – Espectro de massa (a) para o pico (1) com tempo de retenção de 2,68 min. do cromatograma GC-MS e o espectro com maior similaridade (b) de acordo com a biblioteca NIST, sugerindo similaridade com o benzeno 64
- Figura 16 – Espectro de massa (a) para o pico (2) com tempo de retenção de 4,13 min. do cromatograma GC-MS e o espectro com maior similaridade (b) de acordo com a biblioteca NIST, sugerindo similaridade com tolueno 65

- Figura 17 – Espectro de massa (a) para o pico (3) com tempo de retenção de 6.39 min. do cromatograma GC-MS e o espectro com maior similaridade (b) de acordo com a biblioteca NIST, sugerindo similaridade com etilbenzeno 65
- Figura 18 – Espectro de massa (a) para o pico (4) com tempo de retenção de 6.63 min. do cromatograma GC-MS e o espectro com maior similaridade (b) de acordo com a biblioteca NIST, sugerindo similaridade com m-xileno 66
- Figura 19 – Espectro de massa (a) para o pico (5) com tempo de retenção de 6,83 min. do cromatograma GC-MS e o espectro com maior similaridade (b) de acordo com a biblioteca NIST, sugerindo similaridade com o-xileno 66
- Figura 20 – Espectro de massa (a) para o pico (6) com tempo de retenção de 7.99 min. do cromatograma GC-MS e o espectro com maior similaridade (b) de acordo com a biblioteca NIST, sugerindo similaridade com o-xileno 67
- Figura 21 – Cromatogramas SPME-GC-BID, com a linha vermelha representando a taxa de temperatura do método: (a) 10,0 mL de ar atmosférico e 1,0 µL da solução padrão de fluorbenzeno (PI) a 6,67 mg m⁻³ adicionado, (1) fluorbenzeno; (b) 10,0 mL de ar atmosférico e 1,0 µL da solução padrão BTEX a 6,67 mg m⁻³ e PI a 6,67 mg m⁻³ adicionados, (1) benzeno, (2) fluorobenzeno, (3) tolueno, (4) etilbenzeno, (5) p-xileno, (6) m-xileno e (7) o-xileno; (c) 4,0 mL do gás de exaustão diluído para 10,0 mL com ar atmosférico e 1,0 µL da solução padrão de fluorbenzeno (PI) a 6,67 mg m⁻³ adicionado, (1) benzeno, (2) fluorbenzeno, (3) tolueno, (4) etilbenzeno, (5) p-xileno, (6) m-xileno e (7) o-xileno 68
- Figura 22 – Cromatogramas GC-BID com a injeção de 0,1 mL, com a linha vermelha representando a taxa de temperatura do método: (a) 9,6 mL com ar atmosférico e 0,4 mL de gás padrão H₂ (99,999 %) adicionado; (b) 9,6 mL com ar atmosférico e 0,4 mL de gás padrão CO (99,95 %) adicionado; (c) 9,5 mL com ar atmosférico e 0,5 mL de gás padrão CH₄ (99,995 %) adicionado; (d) 9,5 mL com ar atmosférico e 0,5 mL de gás padrão CO₂ (99,999 %) adicionado 69
- Figura 23 – Cromatogramas GC-BID com a injeção de 0,1 mL, com a linha vermelha representando a taxa de temperatura do método: (a) ar atmosférico, (1)

mistura de O₂ e N₂ e (2) CO₂; (b) 9,1 mL de ar atmosférico e 0,9 mL do mix de gases padrão, (1) H₂ 8,0×10³ ppm_v, (2) CO 4,5×10³ ppm_v, (3) CH₄ 4,5×10³ ppm_v, (4) CO₂ 4,5×10³ ppm_v e (5) mistura de H₂S e C₂H₆ nas concentrações 4,5×10³ ppm_v e 4,5×10³ ppm_v, respectivamente; (c) 9,0 mL com ar atmosférico e 1,0 mL do gás de exaustão (1) H₂, (2) CO, (3) CH₄, e (4) CO₂ 70

Figura 24 – Curvas analíticas para os compostos BTEX (▲) com a matriz e (●) sem a matriz analítica	71
Figura 25 – Curvas analíticas para os gases (▲) com a matriz e (●) sem a matriz analítica ..	71
Figura 26 – Gráficos de resíduos para os compostos BTEX	77
Figura 27 – Gráficos de resíduos para os gases H ₂ , CO, CH ₄ e CO ₂	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições cromatográficas e colunas utilizadas no desenvolvimento do método para análise de BTEX em gases de exaustão utilizando o mesmo revestimento de entrada (<i>liner</i>), tipo direto (SPME), design reto de 0,75 mm d.i., para todas as análises	42
Tabela 2 – Análise de variância para determinação de ajuste do modelo matemático ponderado	53
Tabela 3 – Valores do teste F de homogeneidade de variância das inclinações e teste t para inclinações das curvas matrizada e não matrizada	72
Tabela 4 – Valores de LD e LQ para os compostos BTEX deste trabalho e de metodologias semelhantes	73
Tabela 5 – Valores de LD e LQ para os gases H ₂ , CO, CH ₄ e CO ₂ deste trabalho e de metodologias que utilizam GC com diferentes detectores	74
Tabela 6 – Teste Qr10 de Dixon para <i>outliers</i> dos compostos BTEX, H ₂ , CO, CH ₄ e CO ₂ em diferentes níveis (0 a 5) de concentração das curvas analíticas	76
Tabela 7 – Parâmetros da linearidade: testes de homocedasticidade (Teste F); parâmetros das curvas (inclinação, intercepto, desvio padrão da inclinação e intercepto, desvio padrão residual e coeficiente de determinação); teste F (ANOVA) de significância da regressão e falta de ajuste	79
Tabela 8 – Valores de precisão e exatidão para três níveis de concentrações (baixa, média e alta) da faixa de uso do método	81
Tabela 9 – Valores das concentrações (x), desvios padrão (s) e Intervalos de Confiança (IC) para determinação dos compostos BTEX, H ₂ , CO, CH ₄ e CO ₂ liberados no escapamento do motor analisado	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

OMS	Organização Mundial da Saúde
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
MP	Material Particulado
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
GNV	Gás Natural Veicular
HC	Hidrocarbonetos
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
THC	<i>Total Hydrocarbons</i>
NMHC	<i>Non-Methane Hydrocarbons</i>
A/C	Ar/Combustível
EGR	<i>Exhaust Gas Recirculation</i>
SPME	<i>Solid Phase Microextraction</i>
GC	<i>Gas Chromatography</i>
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
FID	<i>Flame Ionization Detectors</i>
TWA	<i>Time Weighted Average</i>
LD	Limite de Detecção
IR	<i>Infrared</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
NDIR	<i>Non-Dispersive Infrared</i>
PID	<i>Photoionization Detectors</i>
TCD	<i>Thermal Conductivity Detector</i>
BID	<i>Barrier Ionization Discharge</i>
LQ	Limites de Quantificação
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
ECD	<i>Eletron Capture Detector</i>
CRM	<i>Material Reference Certificate</i>
PDMS	Polidimetilsiloxano
CAR	Carboxen
DVB	Divinilbenzeno

PTFE	Politetrafluoretileno
PI	Padrão Interno
PEG	Polietilenoglicol
EI	<i>Eletronic Ionization</i>
MMQO	Método dos Mínimos Quadrados Ordinários
MMQP	Método dos Mínimos Quadrados Ponderados
IC	Intervalo de Confiança
ANOVA	<i>Analysis Of Variance</i>
SQ	Soma Quadrática
GL	Graus de Liberdade
MQ	Média Quadrática
CV	Coeficiente de Variação
DP	Desvio Padrão
CMD	Concentração Média Determinada
PEMS	<i>Portable Emissions Measurement Systems</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	A gasolina	20
2.2	Gases de exaustão veicular	21
2.3	Amostragem dos gases de exaustão	25
2.4	Preparo da amostra	27
2.4.1	<i>Microextração em Fase Sólida (SPME)</i>	28
2.5	Métodologias de análises	30
2.5.1	<i>Cromatografia Gasosa (GC)</i>	31
2.5.2	<i>Detector de descarga de ionização de barreira (BID)</i>	33
3	OBJETIVOS	36
3.1	Específicos	36
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	Padrões, solventes e fibras SPME	37
4.2	Desenvolvimento do dispositivo de coleta e acondicionamento de gases (frasco graduado de 10,0 mL)	37
4.3	Preparação das amostras e curvas de calibração	39
4.4	Parâmetros de análise GC-BID	41
4.5	Metodologia de amostragem e preparo da amostra	43
4.6	Parâmetros da validação do método	45
4.6.1	<i>Seletividade</i>	45
4.6.2	<i>Linearidade</i>	48
4.6.2.1	<i>Estimativa dos parâmetros para o modelo linear (MMQO)</i>	50
4.6.2.2	<i>Estimativa dos parâmetros para o modelo linear (MMQP)</i>	51
4.6.2.3	<i>Teste F de significância da regressão e da falta de ajuste</i>	52
4.6.2.4	<i>Estimativa das concentrações utilizando os modelos Ordinário e Ponderado</i>	54
4.6.3	<i>Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)</i>	55
4.6.4	<i>Precisão e Exatidão</i>	56
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1	Desenvolvimento do método por GC	58

5.2	Escolha do tipo de revestimento SPME para o método BTEX	61
5.3	Validação	63
5.3.1	<i>Seletividade/efeito matriz</i>	63
5.3.2	<i>Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)</i>	73
5.3.3	<i>Linearidade</i>	75
5.3.4	<i>Precisão e Exatidão</i>	81
5.4	Determinação das concentrações dos BTEX, H ₂ , CO, CH ₄ e CO ₂ no gás de exaustão	82
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	87
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
	REFERÊNCIAS	89
	APÊNDICE A – PUBLICAÇÃO DOS RESULTADOS	104
	APÊNDICE B – CÁLCULOS E DILUIÇÕES	105

1 INTRODUÇÃO

O aumento da população, a urbanização de áreas verdes, o aumento do número de indústrias e o consumo energético têm contribuído significativamente para o aumento da poluição atmosférica nessas regiões. Isso tem impactos substanciais na dinâmica do ecossistema e na saúde humana. (Schraufnagel *et al.*, 2019; Soltanpour; Mohammadian; Fakhri, 2021; World Health Organization, 2024). Embora a poluição afete pessoas de todas as regiões, idades e grupos socioeconômicos, é especialmente prevalente entre aqueles com baixo status social e econômico. Isso porque esses indivíduos tendem a enfrentar uma exposição mais significativa à poluição do ar devido a suas residências estarem localizadas em áreas com alta densidade de tráfego e proximidade de fontes concentradas de poluição, como usinas de energia e instalações industriais (Guo *et al.*, 2019; Schraufnagel *et al.*, 2019; Zhang *et al.*, 2021).

Um poluente atmosférico é qualquer forma de matéria em quantidade, concentração, tempo ou outras características, que tornem ou possam tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade (Brasil, 2018a). Segundo dados de 2021 da Organização Mundial da Saúde (OMS), a cada ano 7 milhões de mortes prematuras no mundo estão relacionadas a esse fator (Nações Unidas Brasil, 2021). A poluição do ar pode causar sintomas inespecíficos como mal-estar, dor de cabeça, irritação nos olhos e garganta. Além disso, a poluição do ar também pode causar doenças do sistema respiratório, incluindo resfriados, gripes, amigdalites, faringites, otites, sinusites e agravar doenças já instaladas, como pneumonias e tuberculose (Brasil, 2021).

A qualidade do ar, o clima e os ecossistemas terrestres estão interligados dentro dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 13 e 15 da Organização das Nações Unidas (ONU), que visam à ação climática e à vida terrestre sustentável, respectivamente (United Nations, 2018). A queima de combustíveis fósseis é uma fonte predominante de poluentes atmosféricos, como Material Particulado (MP), ozônio (O_3), óxidos de carbono, nitrogênio e enxofre (CO , CO_2 , NO_x e SO_2) e Compostos Orgânicos Voláteis (COVs). Esses compostos frequentemente desencadeiam problemas de saúde e impactam significativamente o efeito estufa, afetando diretamente a qualidade de vida da sociedade. Portanto, a implementação de políticas voltadas à redução da concentração desses poluentes no ar não apenas atende às metas dos ODS 13 e 15, mas também oferece uma estratégia vantajosa para a preservação do clima e promoção da saúde dos seres vivos. Essas medidas podem contribuir significativamente para mitigar as mudanças climáticas em vários períodos e reduzir a carga de doenças relacionadas à

poluição do ar (Ahmed *et al.*, 2021; Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2023; World Health Organization, 2024).

Nesse contexto, os gases de exaustão provenientes da queima de combustíveis fósseis representam uma das principais fontes de poluição atmosférica. Esses poluentes não apenas contribuem para a degradação da qualidade do ar, mas também intensificam os efeitos adversos à saúde humana e ao meio ambiente, agravando o aquecimento global e as mudanças climáticas. Considerando os desafios associados à amostragem, preparo da amostra e análise de gases de exaustão, é essencial o desenvolvimento de métodos analíticos precisos, sensíveis e eficazes para quantificar esses compostos. Este trabalho busca desenvolver e validar metodologias analíticas inovadoras que permitam a análise precisa de gases de exaustão, abordando limitações técnicas e ampliando a capacidade de monitoramento e controle dessas emissões. O desenvolvimento desses métodos pode contribuir para a formulação de políticas públicas mais eficazes e para a implementação de estratégias que visem à redução dos impactos ambientais e à promoção da saúde pública.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A gasolina

Os veículos movidos a combustíveis fósseis, como gasolina, diesel e Gás Natural Veicular (GNV), são uma das principais fontes de poluição atmosférica de origem humana (Zhang *et al.*, 2021). Os veículos leves de passageiros e as motocicletas, têm como principais fontes de energia a gasolina. A gasolina de refinaria produzida no Brasil sem misturas é comumente classificada como gasolina “tipo A”, porém a gasolina comercializada em postos de combustíveis é a gasolina de “tipo C” misturada com álcool etílico (etanol) (Takeshita *et al.*, 2008).

A gasolina é um combustível líquido incolor ou levemente amarelado derivado do petróleo, constituído por uma mistura complexa composta predominantemente por hidrocarbonetos (HC) leves, com cadeias de carbono variando entre C₄ e C₁₂, como parafinas (alcanos), olefinas (alquenos), naftenos (cicloalcanos) e compostos aromáticos (Majhi *et al.*, 2012; Takeshita *et al.*, 2008; Vempatapu; Kanaujia, 2017). A gasolina é extremamente volátil, ocasionando sua rápida vaporização em temperaturas ambientes. Essa característica é essencial para a combustão eficiente em motores de combustão interna, pois facilita a mistura com o ar, e é responsável pela emissão de HC por evaporação do combustível para a atmosfera (Dey; Dhal, 2019; Jiang *et al.*, 2019; Takeshita *et al.*, 2008).

Além das emissões de HC por evaporação pelo tanque de combustível e carburador, a combustão incompleta da gasolina libera muitos HC pelo sistema de escape dos veículos. Além disso, outros compostos são gerados durante a combustão e liberados no ambiente, de modo que os gases de exaustão consistem em uma mistura de diversas substâncias potencialmente prejudiciais aos seres vivos e ao meio ambiente (Dey; Dhal, 2019). Nesse aspecto, alguns países têm adotado medidas como a implementação de padrões de emissão mais rigorosos para veículos novos, a retirada de circulação de veículos antigos ou de alta emissão, e a atualização dos padrões de qualidade dos combustíveis para reduzir a emissão de COVs (Zhang *et al.*, 2021). Na União Europeia e nos Estados Unidos, a redução de emissões foi alcançada por meio da regulamentação de processos industriais, controle do uso de solventes e tintas, aprimoramento dos motores veiculares e redução no uso de gasolina a partir da mistura com etanol (Montero-Montoya; López-Vargas; Arellano-Aguilar, 2018).

O etanol derivado da cana-de-açúcar tem sido utilizado como biocombustível desde a década de 1920, com seu uso se intensificando no Brasil após a crise do petróleo na década

de 1970 (Wang, 2011). Desde a década de 1980, vários países passaram a promover a mistura etanol-gasolina como uma maneira de diminuir a emissão de COVs (Zhang *et al.*, 2021). Atualmente, no Brasil, a gasolina comum deve conter 27 % de etanol anidro (E27) em sua composição (Brasil, 2015). Essa fração de etanol pode ser ainda maior devido aos avanços tecnológicos dos motores veiculares *flex-fuel*, o que contribui significativamente para a redução das emissões de alguns COVs (Macedo *et al.*, 2017; Myung *et al.*, 2020; Roso *et al.*, 2019; Siciliano *et al.*, 2022).

Apesar das diversas medidas adotadas para reduzir as emissões veiculares, o considerável aumento da frota de veículos nos grandes centros urbanos tem causado congestionamentos frequentes, com automóveis permanecendo em marcha lenta por longos períodos. Nessas condições, ocorre um aumento no consumo de combustível e nas emissões de gases de escape, o que impacta de forma significativa a economia, a saúde pública e o meio ambiente (Rahman *et al.*, 2013; Saeedi; Malekmohammadi; Tajalli, 2024). A proporção de cada composto liberado no escapamento de um veículo depende principalmente da composição inicial do combustível e da eficiência de combustão do motor. Essa eficiência pode ser prejudicada pelo acúmulo de depósitos de carbono em componentes como velas de ignição, injetores de combustível, sensores, conversores catalíticos e na câmara de combustão, comprometendo o desempenho geral do veículo (Niri *et al.*, 2009).

2.2 Gases de exaustão veicular

Entre os COVs emitidos a partir da queima de combustíveis fósseis, destacam-se os HC monoaromáticos: Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (denominados como BTEX). Esses compostos têm sido estudados devido a seus efeitos nocivos à saúde humana (Davidson; Hannigan; Bowen, 2021; Henderson *et al.*, 2007; International Agency for Research on Cancer, 2018; Montero-Montoya; López-Vargas; Arellano-Aguilar, 2018; Niaz *et al.*, 2015; Soltanpour; Mohammadian; Fakhri, 2021). Embora boa parte dos BTEX seja gerada por meio de processo biogênico, uma quantidade considerável de emissões na atmosfera desses gases vem de fontes antrópicas, os quais poderiam ser reguladas de forma mais eficiente (Montero-Montoya; López-Vargas; Arellano-Aguilar, 2018). Quando os BTEX estão em concentrações significativas no ar, provocam irritação dos olhos e garganta, além de efeitos preocupantes nos sistemas nervoso central, respiratório, cardiovascular e renal (Davidson; Hannigan; Bowen, 2021; Henderson *et al.*, 2007; International Agency for Research on Cancer, 2018; Montero-

Montoya; López-Vargas; Arellano-Aguilar, 2018; Niaz *et al.*, 2015; Saeedi; Malekmohammadi; Tajalli, 2024; Soltanpour; Mohammadian; Fakhri, 2021).

Ao longo de mais de três décadas, muitos estudos apresentaram uma variedade de alterações genotóxicas, incluindo anormalidades cromossômicas, encontradas nos linfócitos de trabalhadores expostos ao benzeno, classificando-o como carcinógeno humano de Grupo 1 pela OMS (Costa-Amaral *et al.*, 2019; International Agency for Research on Cancer, 2018; Loomis *et al.*, 2017; Poça *et al.*, 2021; United States, 2023a). Paralelamente, estudos revelam que o etilbenzeno pode induzir tumores em ratos e camundongos, mas a relevância desses tumores para humanos e seu mecanismo de indução ainda não são claros (Henderson *et al.*, 2007; Huff; Chan; Melnick, 2010; United States, 2023a). O tolueno e os xilenos não são considerados cancerígenos, embora não existam evidências suficientes em relação a esse potencial em humanos (Davidson; Hannigan; Bowen, 2021; Niaz *et al.*, 2015).

Dentre os BTEX liberados nos escapes veiculares o tolueno tem se mostrado majoritário (Adamović *et al.*, 2018; Baimatova; Koziel; Kenessov, 2015; Jin *et al.*, 2017; Myung *et al.*, 2020). Adamovic *et al.* (2018) observaram que a predominância do tolueno nas emissões diminui com o aumento da rotação do motor, o que eleva a temperatura na câmara de combustão. Esse aumento de temperatura favorece uma combustão mais completa, desde que haja uma quantidade suficiente de oxigênio disponível. Nesse contexto, ocorre um processo conhecido como hidrodesalquilação, no qual compostos como tolueno, etilbenzeno e xilenos são convertidos em benzeno.

Na legislação brasileira, o limite máximo de benzeno na composição da gasolina é de 1,0 %, estabelecido para minimizar as emissões por evaporação para a atmosfera (Brasil, 2020a). Contudo, não existem programas nacionais de referência voltados à avaliação individual da qualidade do ar especificamente para os compostos do grupo BTEX (Brasil, 2018a). Assim, o controle das emissões veiculares de poluentes, tanto para veículos leves de passeio quanto para motocicletas, é realizado com base nos hidrocarbonetos totais (THC, do inglês *Total Hydrocarbons*) e nos hidrocarbonetos não metano (NMHC, do inglês *Non-Methane Hydrocarbons*) durante o ciclo dinamométrico, sem contemplar o monitoramento individual de hidrocarbonetos monoaromáticos, como os do grupo BTEX (Brasil, 2018b, 2019).

Além dos compostos BTEX, com destaque para o benzeno, outras substâncias provenientes da combustão da gasolina, como o monóxido de carbono (CO), têm chamado a atenção das autoridades devido às suas características, altas concentrações e potenciais efeitos nocivos à saúde humana. O CO é um gás tóxico, incolor e inodoro, considerado altamente perigoso. Ele é gerado por diversas fontes antropogênicas, como a queima de biomassa,

processos industriais, aparelhos domésticos e, sobretudo, pelos escapamentos de veículos automotores (Salthammer, 2024).

Por ser imperceptível aos sentidos humanos, o CO representa um grande risco em ambientes fechados, onde pode se acumular silenciosamente, sem ser detectado pelas pessoas. Uma de suas características mais críticas é sua elevada afinidade pela hemoglobina, a molécula responsável pelo transporte de oxigênio no sangue. Essa afinidade é cerca de 240 a 300 vezes maior do que a do oxigênio, resultando na substituição do oxigênio pelo CO na hemoglobina, o que compromete o fornecimento de oxigênio aos tecidos e órgãos (Dey; Dhal, 2019; Ghorani-Azam; Riahi-Zanjani; Balali-Mood, 2016; Salthammer, 2024).

A exposição ao CO pode causar efeitos que variam de leves a graves, dependendo da concentração e da duração da exposição. Os sintomas iniciais incluem dor de cabeça, tontura, náusea e vômito, frequentemente confundidos com outras condições, como intoxicação alimentar ou viroses. Em casos mais graves, podem ocorrer perda de consciência, danos ao sistema nervoso central e até morte, especialmente em situações de exposição prolongada ou a altas concentrações de CO (Dey; Dhal, 2019; Ghorani-Azam; Riahi-Zanjani; Balali-Mood, 2016; Salthammer, 2024). No escape veicular, o CO é produzido como uma reação intermediária durante a combustão parcial de HC. Essa produção ocorre em maior escala quando a relação Ar/Combustível (A/C) é baixa, tendo sua produção máxima quando o veículo está em marcha lenta, com a relação A/C pobre em oxigênio (Dey; Dhal, 2019).

As legislações têm sido progressivamente melhoradas em vários países, com limites de emissões cada vez mais restritivos, garantindo a qualidade do ar com a redução das emissões de THC e CO em carros de passeio e motocicletas. A melhoria nos projetos dos motores com a otimização de peças e etapas do processo de combustão, a qualidade dos combustíveis, a manutenção adequada dos veículos e o desenvolvimento de dispositivos de controle e conversão catalítica pós-combustão são responsáveis pela redução das emissões veiculares nos tubos de escape (Astane *et al.*, 2018; Dey; Dhal, 2019). Um conversor catalítico é um dispositivo que converte poluentes presentes no escape veicular em poluentes menos venenosos por meio de uma reação redox. Nesse processo, o CO é convertido em dióxido de carbono (CO₂) por oxidação catalítica.

Embora o CO₂ não seja um poluente tóxico como o CO, sua emissão tem gerado discussões mundiais devido ao seu significativo impacto no efeito estufa. O CO₂ é o principal produto da combustão liberado no escape veicular e contribui de forma expressiva para as emissões globais de gases de efeito estufa. Aproximadamente 70 % das emissões globais de CO₂ resultam da queima de combustíveis fósseis, utilizados principalmente para geração de

energia, transporte e em processos industriais como a produção de cimento e aço. Veículos com motores a gasolina podem ser responsáveis por até 20 % dessas emissões globais (Gür, 2022).

Em média, as emissões de CO₂ representam entre 95 % e 99 % do total de gases de efeito estufa emitidos por um veículo de passageiros a gasolina, considerando o potencial de aquecimento global de todos os gases. Além do CO₂, os automóveis também liberam metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O) pelos escapes. Embora as concentrações desses gases sejam significativamente menores, seu impacto não pode ser negligenciado, pois ambos possuem um potencial de aquecimento global muito superior, cerca de 25 vezes maior no caso do CH₄ e 298 vezes maior no caso do N₂O, quando comparados ao CO₂ (United States, 2023b).

Outro gás que tem gerado preocupação nas emissões veiculares é o NO_x, que engloba óxidos de nitrogênio, como monóxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO₂). O NO_x é formado em condições de alta temperatura e em um ambiente rico em oxigênio, sendo o NO, o principal óxido emitido por motores de combustão interna. Após sua liberação, o NO se oxida rapidamente em NO₂ na atmosfera (Wei *et al.*, 2012). O NO₂ está associado a impactos significativos na saúde pública, contribuindo para o aumento de hospitalizações por doenças pulmonares e cardiovasculares, além de estar relacionado a um risco elevado de infarto do miocárdio (Duan *et al.*, 2019; Ghanbari Ghoskiali *et al.*, 2016; Zallaghi *et al.*, 2014). Essas evidências reforçam a necessidade de estratégias rigorosas para o controle das emissões de NO_x e mitigação de seus efeitos adversos na saúde e no meio ambiente.

Diferentemente dos HC e do CO, o NO não é gerado pela combustão incompleta, mas por reações complexas que envolvem a propagação da chama, a distribuição de concentração e a transferência de calor. Assim o NO é formado principalmente pela reação térmica entre N₂ e O₂ em combustões de alta temperatura, ocorrendo predominantemente no processo pós-chama dentro da câmara de combustão (Wei *et al.*, 2012).

Uma solução eficaz para reduzir as emissões de NO_x é o sistema de recirculação de gases de escape (EGR, do inglês *Exhaust Gas Recirculation*). Esse sistema redireciona uma parte dos gases de escape de volta para o coletor de admissão, onde eles são misturados ao ar fresco antes de entrar no cilindro de combustão. A recirculação reduz a temperatura da combustão ao diminuir a concentração de oxigênio na mistura e absorve parte do calor gerado no processo, resultando em uma redução significativa na formação de NO_x (Jiang *et al.*, 2019; Vijayaragavan *et al.*, 2022; Wei *et al.*, 2012)

No Brasil, as fases PROCONVE L7 e L8, do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores, estabelecem a obrigatoriedade de declarar as emissões em tráfego real para os gases CO, NO_x, THC, CH₄, NMHC e CO₂ (Brasil, 2018b). Já a fase

PROMOT M5, destinada ao controle da poluição do ar por motocicletas e veículos similares, define limites de emissão para o CO em 1.000 mg km^{-1} no ciclo dinamométrico, além de THC (100 mg km^{-1}), NMHC (68 mg km^{-1}), NOx (60 mg km^{-1}) e aldeídos (20 mg km^{-1}), necessitando também informar as emissões de CO₂. Para o modo de marcha lenta e rotações superiores a 2.000 rpm, as concentrações de CO não devem ultrapassar 5.000 e 3.000 ppm_v, respectivamente, com um limite de 50 ppm_v para HC. Nessas condições, não há exigência de declaração das emissões de CO₂ (Brasil, 2019).

2.3 Amostragem dos gases de exaustão

Antes que os componentes presentes nos gases de exaustão possam ser medidos, é necessário que sejam amostrados diretamente do sistema de escape. A amostragem direta de gás bruto na saída do escapamento veicular é uma técnica frequentemente utilizada devido à relativa praticidade. Contudo, essa abordagem apresenta desafios, como a alta concentração de umidade, presença de partículas e elevada temperatura, fatores que dificultam a obtenção de resultados reprodutíveis e confiáveis (Burtscher; Majewski, 2016).

Em situações em que a saturação de espécies voláteis pode levar à condensação devido ao resfriamento, a amostragem diluída torna-se necessária. Para esses casos, é comum o uso de túneis de diluição, que misturam ar atmosférico aos gases de exaustão, prevenindo a perda de compostos por condensação. Além disso, o túnel de diluição pode auxiliar na redução da temperatura dos gases ou no ajuste de concentrações para níveis compatíveis com os limites de detecção dos métodos instrumentais empregados na análise (Burtscher; Majewski, 2016).

Em amostras de gases de exaustão veicular, o uso das bolsas ou sacos de amostragem (*bags*) tem se tornado comum tanto em amostragens diretas como após o túnel de diluição (Adam *et al.*, 2011; Adamović *et al.*, 2018; Ge *et al.*, 2018; Jin *et al.*, 2017; Myung *et al.*, 2020; Vojtisek-Lom *et al.*, 2020). Essas *bags*, possuem uma válvula de entrada do gás e septo para retirada de aliquotas, sendo capazes de coletar grandes volumes de amostra. As *bags* são flexíveis, estando completamente vazias no momento da coleta, porém necessitam do auxílio de uma bomba de vácuo no processo de amostragem. A permeabilidade ou reatividade do gás com o material da bolsa de amostragem deve ser levado em consideração, assim como, as dificuldades de reutilização e o tempo relativamente curto de estocagem (Kumar; Viden, 2007; Papurello, 2019).

Além das *bags*, o bulbo de amostragem de gás pode ser uma alternativa para amostragem de gases (Baimatova *et al.*, 2016; Kurmanbayeva *et al.*, 2024; Tumbiolo *et al.*,

2004). Esse frasco é um recipiente de vidro que possui volumes definidos e disponíveis em diversos tamanhos, projetado para capturar e transportar amostras gasosas, possui um septo tipo plugue por onde podem ser retiradas alíquotas para análise. Embora esse tipo de frasco seja uma boa alternativa, ele possui alguns pontos negativos, pois necessita do auxílio de uma bomba de vácuo para coleta de amostras em pressão ambiente e por se tratar de um dispositivo rígido, necessita que o fluxo de gás permaneça por um intervalo de tempo, para garantir que todo o gás que já esteja no sistema seja substituído pelo gás a ser analisado (processo chamado de purga), podendo esse ser um problema na reprodutibilidade para a análise em gases de exaustão (Baimatova *et al.*, 2016; Lu *et al.*, 2017).

Os canisters é uma possibilidade que tem sido mais utilizada para a análise de ar atmosférico (Liu *et al.*, 2013), esses dispositivos são robustos, oferecendo elevada estabilidade da amostra ao longo do tempo, além de dispensar a necessidade do uso de bombas de vácuo nas coletas. No entanto, seus aspectos negativos relacionados ao peso, aos custos operacionais excessivos e a necessidade de limpeza especializada após cada coleta, dificultam sua utilização (Kumar; Viden, 2007; Papurello, 2019).

Além dos dispositivos comerciais para amostragem de gases, algumas patentes, nacional (Sikar, 2014) e internacionais (Hai, 2020; Ling; Zhijun; Yan, 2019; Xiaomin; Gan; Rui, 2018), tratam sobre dispositivos desenvolvidos para coleta de gases. Em particular, elas possuem o princípio de funcionamento do pistão móvel, o qual se desloca por um cilindro aspirando gases em pressão ambiente ou expulsando-os do dispositivo. A ideia de frascos de coleta com um pistão móvel pode ser interessante para superar a necessidade do uso de bombas de vácuo para aspirar os gases ou a necessidade de purga do frasco.

Todos os dispositivos mencionados possibilitam a coleta de amostras gasosas totais e posterior transferência de alíquotas para a análise sem a necessidade de pré-concentrar a amostra. Quando componentes traços precisam ser analisados, os gases coletados nesses dispositivos precisam ser submetidos a processos adicionais de pré-concentração para aumentar a sensibilidade da análise. A amostragem de COVs através do procedimento de pré-concentração pode ser realizada por sistemas de criogênia e, também, por utilização de fases sólidas ou líquidas. A amostragem por fases sólidas é um dos procedimentos mais utilizados para COVs em amostras gasosas (Parreira; Cardeal, 2005)

A metodologia NIOSH 1501 (2003), utiliza cartuchos carregados com material sólido adsorvente para amostragem ativa de BTEX no ar atmosférico. Abordagens para determinar BTEX no ar baseados na pré-concentração por fases adsorventes sólidas, seja por amostragem ativa ou passiva, tem se tornado comum (Abouee-Mehrizi *et al.*, 2024; Behnami

et al., 2023; Figueiredo *et al.*, 2021; Gallego-Díez; Correa-Ochoa; Saldarriaga-Molina, 2016). A amostragem ativa, consiste no bombeamento de um volume definido da amostra gasosa para um frasco de amostragem ou tubos recheados com material adsorvente. Enquanto, em amostradores passivos, a transferência de massa ocorre pela difusão passiva dos contaminantes para o leito adsorvente devido à forte afinidade entre os contaminantes e o material sólido (Vallecillos *et al.*, 2019). Abordagens que utilizam tubos recheados com materiais adsorventes também tem sido empregado na determinação de BTEX em emissões de escapamento de veículos (Amaral *et al.*, 2016; Macedo *et al.*, 2017).

2.4 Preparo da amostra

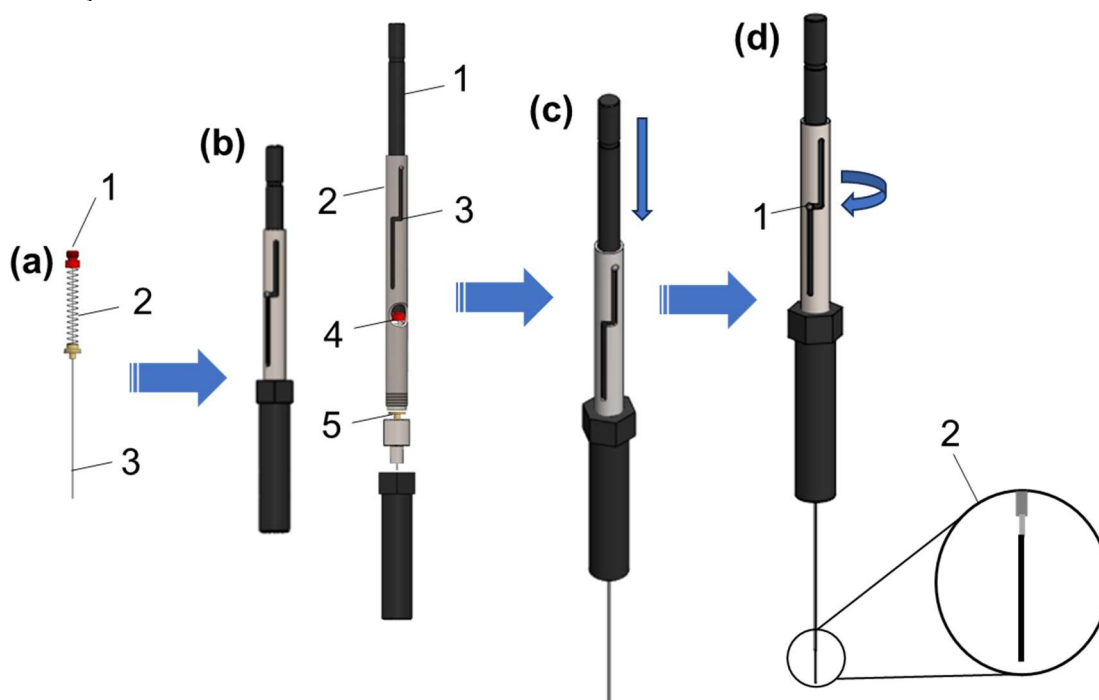
Após o processo de amostragem, podem ser necessários procedimentos adicionais de preparo da amostra, como pré-concentração, limpeza ou até dessorção com o uso de solventes orgânicos. Essas etapas, embora essenciais em alguns casos, aumentam o tempo de análise e podem impactar a precisão e a exatidão do método. Contudo, metodologias que utilizam solventes orgânicos caros e tóxicos, prejudiciais ao meio ambiente, devem ser substituídas por alternativas mais seguras ou por processos miniaturizados que reduzam ou eliminem completamente a geração de resíduos, alinhando-se aos princípios da química verde (López-Lorente *et al.*, 2022; Płotka-Wasyłka *et al.*, 2017). Por essa razão, abordagens que envolvem processos não miniaturizados e o uso de solventes orgânicos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente devem ser desencorajadas, promovendo práticas mais sustentáveis e eficientes.

Nessa vertente, Baimatova *et al.* (2016) desenvolveram um método com amostragem de baixo custo utilizando frascos de vidro comuns de 20 mL para análise de BTEX em ar atmosférico, comparando a precisão das amostragens dos frascos comuns com bulbos de amostragem. Como os BTEX estão presentes em quantidades traço em ar atmosférico, foi utilizado um processo de preparo da amostra por microextração em fase sólida (SPME, do inglês *Solid Phase Microextraction*) para a pré-concentração dos BTEX antes da análise por cromatografia gasosa (GC, do inglês *Gas Chromatography*) acoplada à espectrometria de massa (MS, do inglês *Mass Spectrometry*). A técnica SPME desenvolvida por Arthur e Pawliszyn (1990) é uma técnica bastante consolidada para a amostragem e preparo de amostras, devido a sua simplicidade, rapidez e fácil automação.

2.4.1 Microextração em Fase Sólida (SPME)

O dispositivo SPME consiste em uma fibra (FIGURA 1(a)), composta por um filme fino preso a um bastão de fibra ótica, de sílica fundida. Esse filme com diâmetro variando entre 7 e 100 μm e material absorvente, adsorvente ou uma mistura de ambos e é protegido por uma agulha. O bastão de fibra ótica fica preso a uma haste de aço inoxidável, que passa pelo interior de uma mola, utilizada para manter a fibra sempre retraída e protegida, e se conecta a uma peça de plástico utilizada para conectar a fibra ao *holder*. Nas fibras comerciais, são utilizadas diferentes cores para peças na parte superior da fibra, distinguindo o tipo de material presente em cada fibra (Parreira; Cardeal, 2005; Valente; Augusto, 2000).

Figura 1 – Dispositivo SPME: (a) fibra SPME, (1) peça de plástico para conexão com o êmbolo do *holder*, (2) mola da fibra, (3) agulha de proteção e acondicionamento da fibra; (b) *holder* montado e desmontado, (1) êmbolo, (2) cilindro do *holder*, (3) fenda para guia e trava do êmbolo, (4) furo no cilindro para identificação da fibra utilizada, (5) fibra inserida no *holder*; (c) fibra e *holder* conectados, com a fibra retraída; (d) fibra e *holder* conectados, com a fibra exposta, (1) trava do cilindro acionada, (2) zoom da fibra exposta para o processo de microextração



Fonte: O autor

O *holder* (FIGURA 1(b)) é um dispositivo com várias conexões que auxilia no uso da fibra SPME, conectando e acondicionando a fibra, para que ela possa ser utilizada com segurança e praticidade. O *holder* tem aparência de uma caneta e se conecta a fibra pela rosca

da peça de plástico e a parte inferior do êmbolo, ambos ficam acondicionados dentro de um cilindro que possui uma fenda em forma de “Z” utilizada como guia e trava do êmbolo. Mas abaixo existe um furo no cilindro por onde é possível identificar qual fibra está em uso pela cor da conexão de plástico da fibra, sem que seja necessário desmontar o *holder*. Quando o *holder* e a fibra estão conectados, o êmbolo é empurrado para baixo comprimindo a mola e expondo a fibra SPME na ponta da agulha (FIGURA 1(c)), podendo permanecer exposta com o giro do êmbolo e o acionamento da trava no cilindro do *holder* (FIGURA 1(d)). (Parreira; Cardeal, 2005; Valente; Augusto, 2000).

Os pequenos tamanhos das fibras SPME e do *holder* facilitam a amostragem em campo, aplicável em uma gama de amostras, sem a necessidade do uso de solventes orgânicos e podendo ser reutilizável em diversas análises. Além de todas essas as vantagens, a SPME consegue combinar todas as etapas de amostragem, limpeza e pré-concentração em um único processo, possibilitando a dessorção direta dos analitos no próprio sistema cromatográfico (Boyacı *et al.*, 2015; Dugheri *et al.*, 2022; Kenessov *et al.*, 2016; Zheng *et al.*, 2023). Dessa maneira, as qualidades do sistema SPME permitem prever a sua utilização para o diagnóstico quantitativo rápido de contaminantes BTEX em amostras gasosas, como na saída dos escapes veiculares.

Astaneî *et al.* (2018) utilizaram o dispositivo SPME exposto diretamente na saída do escape veicular para análise qualitativa, testando a eficiência de combustão de uma vela de ignição dupla pela comparação dos hidrocarbonetos totais emitidos pela exaustão com análise por GC-MS. Niri *et al.* (2009), por sua vez, utilizaram a SPME com a fibra exposta diretamente em um prolongador na saída do escape veicular para quantificação de BTEX por GC acoplado ao detector de ionização de chama (FID, do inglês *Flame Ionization Detectors*), mas não informaram os valores de precisão e exatidão das suas análises.

Embora a SPME tenha essa característica de amostragem na saída do escape veicular, é desafiador reproduzir as condições de emissão no escape veicular, interferindo na eficiência de extração em análises de quantificação (Baimatova; Koziel; Kenessov, 2015; Niri *et al.*, 2009). Esse fator torna o uso da SPME com fibra exposta na saída dos escapes para análises quantitativas inviáveis. Além disso, as características da matriz analítica de exaustão de veículos, como, o fluxo de gás quente carregado com material particulado e compostos que podem interferir na análise dos analitos, saturam rapidamente o revestimento da SPME. Nesse sentido, a complexidade da amostra dificulta a quantificação dos BTEX nos gases de exaustão quando utilizada a SPME com a fibra exposta.

Na tentativa de superar as características da matriz de escape veicular Baimatova *et al.* (2015) desenvolveram um método utilizando a SPME com fibra retraída em um alongador na saída do escape veicular, para determinação da concentração média ponderada no tempo de exposição (TWA, do inglês *Time Weighted Average*) em análise de BTEX por GC-MS. Os resultados obtidos pelos autores foram Limites de Detecção (LD) entre 1,8 e 5,2 mg m⁻³ e valores de precisão variando de 4,1 – 25,3 %, com um tempo de amostragem e preparo de amostra de 60 minutos para cada análise. Talvez um dos grandes desafios para o uso da SPME no preparo de amostras em gases de exaustão, seja o desenvolvimento de alternativas com dispositivos de amostragem capazes de proporcionar coleta, armazenamento e diluição dessas amostras, proporcionando a compatibilidade com acesso por septo de vedação para a fibra SPME exposta, promovendo um processo rápido com boa reprodutibilidade na amostragem e preparo de amostras e garantindo a integridade da fibra para análises posteriores.

2.5 Metodologias de análises

Métodos analíticos de detecção precisos são essenciais para rastrear emissões de gases de exaustão veicular, considerando os desafios significativos impostos pelas complexas matrizes analíticas, dificuldade de amostragem e preparo adequado das amostras. A análise de BTEX pode ser realizada por diversas técnicas, sendo a cromatografia gasosa (GC) a mais utilizada devido à sua alta sensibilidade e seletividade. Por outro lado, a técnica de infravermelho tem sido uma técnica bastante utilizada na análise de gases como CO, CH₄ e CO₂, embora outras técnicas possam ser empregadas conforme o gás analisado (Das; Giri; Manjunatha, 2024; Giechaskiel *et al.*, 2024; Salthammer, 2024).

A espectroscopia no infravermelho (IR, do inglês *Infrared*) surgiu como a primeira técnica estrutural para avaliação de compostos orgânicos (Moura; Vassilenko; Ribeiro, 2023). A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared*) pode ser usada para determinar BTEX em gases (Wang *et al.*, 2015). No entanto, a FTIR tem dificuldade em atingir baixos níveis de concentração (Moura; Vassilenko; Ribeiro, 2023). Além disso, a presença de sobreposição espectral indica que os procedimentos convencionais de calibração têm aplicabilidade limitada para determinações quantitativas (Al-Ghouti; Al-Degs; Amer, 2008). Em geral, as técnicas ópticas para análise de BTEX enfrentam desafios devido à interferência espectral entre outros compostos (Szcurek *et al.*, 2017). Portanto, o uso de uma técnica de calibração multivariada ou um método de separação, como

cromatografia gasosa (GC), é necessário para a determinação simultânea desses analitos sobrepostos (Al-Ghouti; Al-Degs; Amer, 2008).

Para medições de emissões regulatórias de veículos, analisadores de nível laboratorial com princípios de operação bem definidos são prescritos (Giechaskiel *et al.*, 2024). As determinações de CO e CO₂ em gases de exaustão, são medidos com detectores de absorção por infravermelho não dispersivo (NDIR, do inglês *Non-Dispersive Infrared*) (Astanei *et al.*, 2018; Giechaskiel *et al.*, 2024; Jin *et al.*, 2017; Lim *et al.*, 2015; Macedo *et al.*, 2017), podendo também ser utilizado FTIR (Jiang *et al.*, 2019). No entanto, na análise de CO, pode ser necessário o uso de colunas de condicionamento para a remoção de H₂O e CO₂, que atuam como interferentes na detecção desse composto (Giechaskiel; Clairotte, 2021). Uma característica das técnicas IR é que ela não detecta gases nobres nem moléculas diatômicas como O₂, N₂ e H₂, pois suas vibrações não geram um momento dipolar, o que impede a formação de bandas de absorbância na região do infravermelho (Daham *et al.*, 2005; Giechaskiel; Clairotte, 2021).

Atualmente, existem no mercado sensores de gás disponíveis como dispositivos portáteis com baixo consumo de energia e operação simples e rápida para detecção de COVs e gases. No entanto, eles ainda enfrentam desafios para atingir alta sensibilidade e seletividade, indicando que o desenvolvimento desses dispositivos ainda está em seus estágios iniciais (Das; Giri; Manjunatha, 2024; Paul Choudhury *et al.*, 2020; Salthammer, 2024; Wang *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2022). Entre os tipos de sensores de gás usados para determinação de BTEX (Ma *et al.*, 2020; Nagaraju; Vijayakumar; Ramana Reddy, 2019; Paul Choudhury *et al.*, 2020; Wang *et al.*, 2018), os sensores ópticos de gás são particularmente sensíveis, exibindo desvio mínimo, tempos de resposta rápidos e problemas de interferência reduzidos (Khan; Newport; Le Calvé, 2020; Yu *et al.*, 2022). Quando acoplados com GC, esses sensores podem aumentar significativamente a seletividade e a sensibilidade para identificar compostos BTEX (Khan; Newport; Le Calvé, 2020).

2.5.1 Cromatografia Gasosa (GC)

A cromatografia gasosa (GC) é uma técnica analítica amplamente utilizada para separar e analisar compostos gasosos e voláteis presentes em uma mistura (Aslam *et al.*, 2024; Kaur; Sharma, 2018; Szymlet; Rymaniak; Kurc, 2024). No contexto da análise de gases de exaustão, a CG desempenha um papel importante na identificação e quantificação de poluentes

atmosféricos e gases de efeito estufa (Menezes *et al.*, 2023; Musyaroh *et al.*, 2024; Szymlet; Rymaniak; Kurc, 2024).

O princípio fundamental da cromatografia gasosa baseia-se na separação dos componentes de uma amostra a partir de sua distribuição entre uma fase móvel gasosa e uma fase estacionária. A amostra é injetada no sistema e vaporizada, sendo então transportada por um gás inerte, como hélio ou nitrogênio, passando por uma coluna cromatográfica que contém a fase estacionária. À medida que os diferentes compostos interagem de maneira distinta com a fase estacionária, eles são eluídos em tempos diferentes, permitindo sua separação, com a detecção dos analitos ocorrendo por meio de detectores acoplados ao sistema GC (Aslam *et al.*, 2024; Kaur; Sharma, 2018; Nascimento *et al.*, 2018; Szymlet; Rymaniak; Kurc, 2024).

Na análise de gases de exaustão, a CG acoplado a diferentes tipos de detectores é essencial devido à sua capacidade de detectar e quantificar compostos em concentrações muito baixas, fornecendo informações detalhadas sobre a composição química das emissões. Isso é fundamental para monitorar a conformidade com os padrões ambientais e para o desenvolvimento de estratégias de controle da poluição. Estudos recentes demonstraram a aplicação da GC na análise de emissões veiculares, evidenciando sua eficácia na identificação de compostos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente (Menezes *et al.*, 2023; Szymlet; Rymaniak; Kurc, 2024).

Embora vários métodos estejam disponíveis para a análise de BTEX em amostras gasosas, os mais comumente usados para matrizes complexas, como gases de exaustão, incluem GC acoplado a espectrometria de massas (MS) (Baimatova; Koziel; Kenessov, 2015; Jin *et al.*, 2017; Macedo *et al.*, 2017), detectores de fotoionização (PID, do inglês *Photoionization Detectors*) (Adamović *et al.*, 2018) e detectores de ionização de chama (FID) (Adam *et al.*, 2011; Niri *et al.*, 2009).

O uso da GC na análise de CO e CO₂ por emissões em gases de exaustão não tem sido muito comum, devido as medições já serem regulamentadas por detectores NDIR. Além disso, as opções de detectores com boa sensibilidade para essas determinações por GC são escassas. As opções mais viáveis para quantificar esses gases são o detector de condutividade térmica (TCD, do inglês *Thermal Conductivity Detector*) ou o detector FID, que devido sua alta sensibilidade para hidrocarbonetos, também pode ser usado na determinação de CO e CO₂ após a conversão catalítica desses gases em CH₄ por meio da instalação de um metanizador antes do detector FID (Abruzzi *et al.*, 2018; Hedley; Saggar; Tate, 2006). No entanto, da perspectiva atual, o método GC-FID para determinação de CO está desatualizado e, portanto, raramente é usado (Salthammer, 2024).

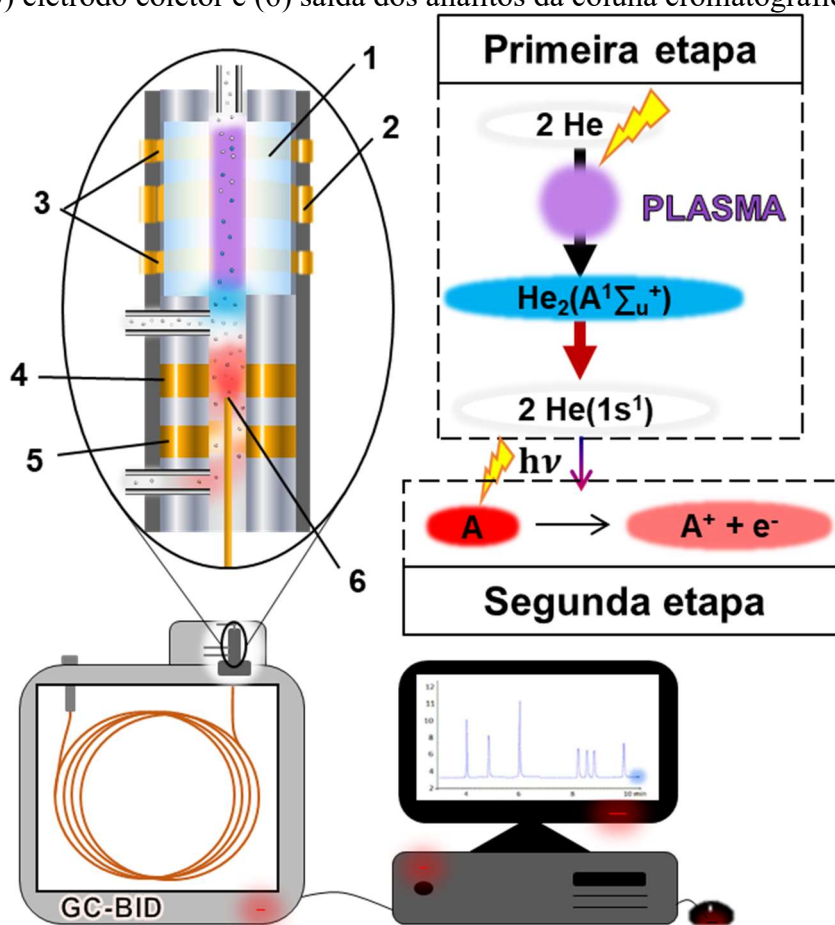
2.5.2 *Detector de descarga de ionização de barreira (BID)*

Recentemente, um novo detector de descarga de ionização de barreira (BID, do inglês *Barrier Ionization Discharge*) foi desenvolvido, demonstrando alta sensibilidade a uma ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos, exceto He e Ne, incluindo analitos que apresentam resposta fraca ou nenhuma resposta em FID (Antoniadou; Zachariadis; Rosenberg, 2019; Lopes; Fernandes; do Nascimento, 2023; Menezes *et al.*, 2023).

No detector BID, a ionização dos analitos que saem da coluna ocorre por meio da geração de um plasma frio de hélio (FIGURA 2). Na primeira etapa, esse plasma é gerado dentro do tubo de quartzo, por onde flui o gás hélio de alta pureza (99,9999 %). Em torno do tubo, um eletrodo, posicionado entre dois eletrodos aterrados, é submetido a uma corrente alternada de alta tensão (5-10 kV) e baixa frequência (5-30 kHz). Quando o hélio, em seu estado excitado de plasma, percorre o tubo de quartzo em fluxo descendente, ele retorna ao estado fundamental, emitindo fótons de alta energia (13,3 a 17,7 eV), capazes de ionizar uma ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos que saem da coluna cromatográfica (Antoniadou; Zachariadis; Rosenberg, 2019; Lopes; Fernandes; do Nascimento, 2023; Shinada *et al.*, 2012).

Na segunda etapa, os analitos que emergem da coluna cromatográfica em fluxo ascendente se chocam com os fótons emitidos, resultando em sua ionização. Em seguida, os íons gerados são empurrados no sentido contrário pelo fluxo descendente do gás hélio. Os íons, então, são conduzidos até o eletrodo de polarização (superior) que recebe uma corrente contínua, enquanto o eletrodo coletor (inferior) está conectado a um amplificador de corrente, responsável por capturar os íons e gerar o sinal instrumental (Antoniadou; Zachariadis; Rosenberg, 2019; Lopes; Fernandes; do Nascimento, 2023; Shinada *et al.*, 2012).

Figura 2 – Cromatógrafo gasoso (GC) com detector de descarga de ionização de barreira (BID), (1) tubo de quartzo, (2) eletrodo de alta tensão, (3) eletrodos aterrados, (4) eletrodo de polarização, (5) eletrodo coletor e (6) saída dos analitos da coluna cromatográfica



Fonte: O autor

O ótimo desempenho do detector BID nas determinações de compostos aromáticos, pode ser apreciada em alguns trabalhos. Pascale *et al.* (2018) determinaram traços de BTEX em água por amostragem estática de *headspace* acoplada ao GC-BID, demonstrando excelente desempenho do detector com LD de 0,159 a 1,845 $\mu\text{g L}^{-1}$ e Limites de Quantificação (LQ) de 0,202 a 2,452 $\mu\text{g L}^{-1}$. Menezes *et al.* (2023) desenvolveram uma metodologia para captura de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), utilizando um dispositivo de extração em tubo com extração direta no escape veicular, dessorção dos analitos no próprio injetor cromatográfico sem o uso de solventes, analisado por GC-BID.

Por ser universal, o BID tem se mostrado uma alternativa atraente em análises que antes necessitavam de dois ou mais detectores para análise simultânea de gases inorgânicos e HC leves (Hedley; Saggar; Tate, 2006; Pascale *et al.*, 2017; Silva *et al.*, 2021; Sitaula; Luo; Bakken, 1992; Yuesi; Yinghong, 2003), além de seu potencial ser até 100 vezes mais sensível

do que o TCD e até duas vezes mais sensível do que o FID (Pascale *et al.*, 2017). Dessa forma, o BID se destaca como um detector capaz de substituir o uso de dois equipamentos GC-TCD e GC-FID ou a combinação hifenada GC-TCD-FID, eliminando também a necessidade de um metanizador para a conversão por redução de CO e CO₂ em CH₄ em análises GC-FID, reduzindo os custos e melhorando a sensibilidade nas análises.

Existem alguns métodos que determinam gases inorgânicos e HC leves gerados pela conversão de diferentes biomassas. Muitos desses trabalhos utilizam GC com diferentes métodos, empregando mais de uma coluna e detectores, TCD e FID, para conseguir ampliar a gama de compostos detectados pelos processos de conversão (Akubo; Nahil; Williams, 2019; Jeong *et al.*, 2020). Recentemente, Silva *et al.* (2021), determinaram diversos gases inorgânicos (CO, CO₂, H₂, N₂ e O₂) e HC leves (C₁ – C₄) gerados pela combustão de resíduos sólidos urbanos por processo de pirólise, utilizando uma única coluna Carboxen 1010 PLOT, porém ainda com GC hifenada a dois diferentes detectores GC-TCD-FID. Pascale *et al.* (2017) validaram um método analítico para medições simultâneas de alta precisão de emissões de gases de efeito estufa N₂O e CO₂ de estações de tratamento de águas residuais usando um sistema GC-BID. Os resultados demonstraram excelente desempenho do detector com LD de 0,062 e 5,3 mg L⁻¹ e LQ de 0,188 e 16 mg L⁻¹, para N₂O e CO₂, respectivamente. Assim dois gases inorgânicos que antes eram detectados por diferentes equipamentos, GC acoplado ao detector de captura de elétrons (ECD, do inglês *Eletron Capture Detector*) e GC-TCD, podem ser detectados por um único sistema GC-BID.

Portanto, busca-se neste trabalho desenvolver métodos utilizando técnicas avançadas de separação e detecção, como o GC-BID, capazes de ampliar o espectro de substâncias analisadas nos gases de exaustão, abrangendo compostos regulamentados e não regulamentados e garantindo boa seletividade, sensibilidade, precisão e exatidão. Além disso, busca-se também utilizar um novo dispositivo de amostragem, que permitam a diluição das amostras e a retirada de alíquotas para análises diretas ou para a integração com técnicas miniaturizadas de microextração como a SPME para o preparo das amostras. Isto possibilita um processo dinâmico de amostragem, limpeza e pré-concentração com a dessorção térmica dos analitos diretamente no sistema cromatográfico, dispensando a necessidade do uso de solventes orgânicos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente.

3 OBJETIVOS

Desenvolver metodologias analíticas para identificar e quantificar compostos liberados por emissão pós combustão da mistura gasolina/etanol (E27) em gases de exaustão veicular, nocivos à saúde e ao meio ambiente.

3.1 Específicos

- Desenvolver um dispositivo de amostragem para gases, um frasco graduado, capaz de se integrar com bolsas de amostragens (*bags*), com acesso via septo de vedação, ou para a retirada de alíquotas por seringas do tipo *gastight*®, ou para o preparo de amostras por dispositivos de microextração SPME para análise por cromatografia gasosa (GC).
- Desenvolver e validar método GC-BID para quantificar compostos não regulamentados BTEX em gases de exaustão veicular, integrando *bags* com o novo dispositivo de amostragem desenvolvido, que possibilita o uso da técnica de microextração SPME com fibra exposta para o preparo das amostras.
- Desenvolver e validar método GC-BID para quantificar hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO), metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂) para gases de exaustão veicular em marcha lenta, utilizando *bags* e o novo dispositivo de amostragem para a diluição com a retirada de alíquotas com seringas *gastight*® para análises.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Padrões, solventes e fibras SPME

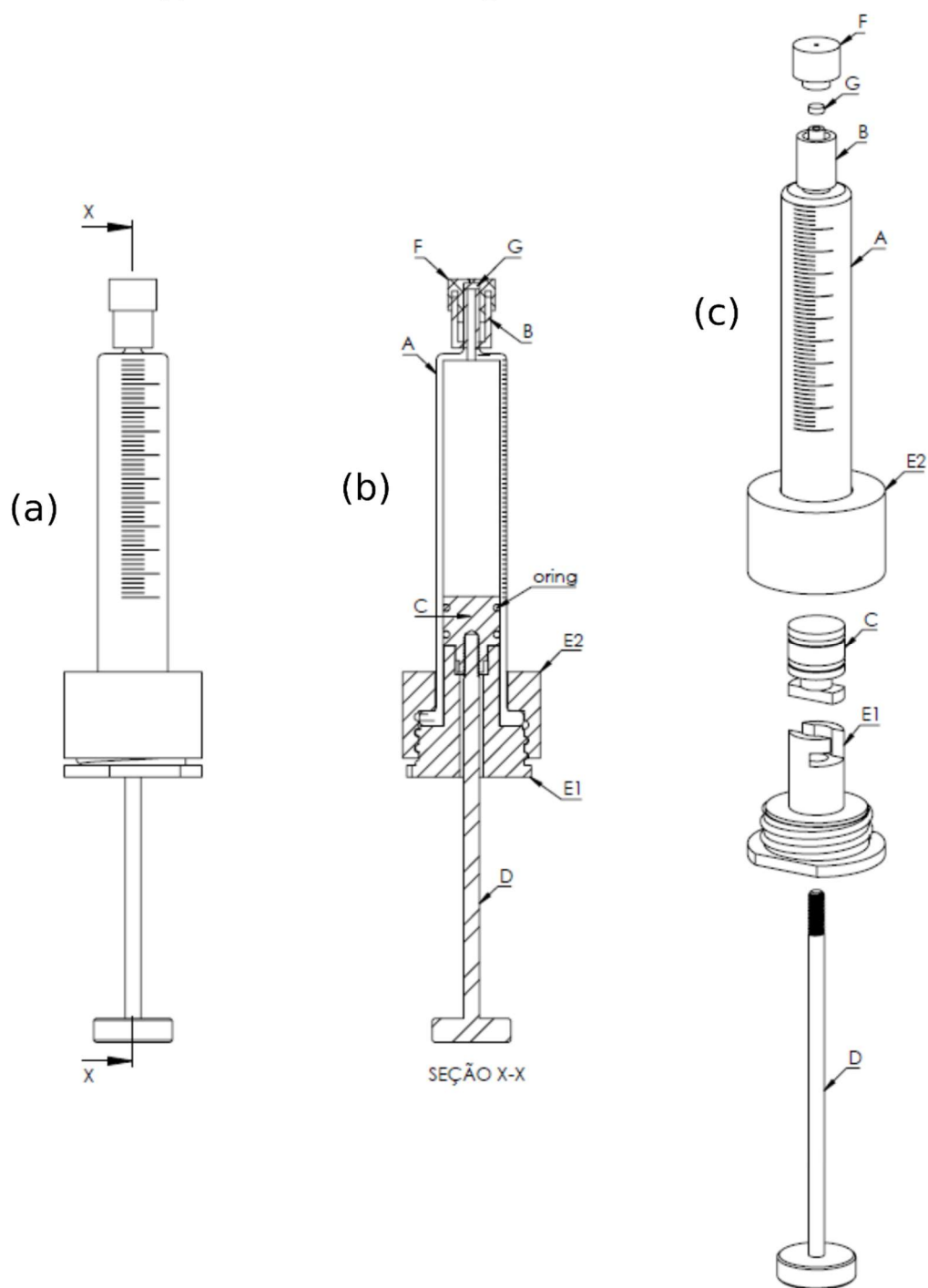
O material de referência certificado (CRM, do inglês *Material Reference Certificate*), BTEX de 2000 mg L⁻¹ (CRM47993), fluorbenzeno 2000 mg L⁻¹ (CRM48943) e metanol grau HPLC, bem como fibras de Polidimetilsiloxano (PDMS) de 100 µm, Carboxen (CAR)/PDMS de 75 µm e PDMS/Divinilbenzeno (DVB) SPME de 65 µm, foram adquiridos da Sigma-Aldrich (MERCK, Brasil).

Um cilindro com a mistura padrão dos gases nas seguintes proporções (CH₄ 5,05 %; C₂H₆ 5,02 %; CO 5,01 %; CO₂ 4,97 %; H₂S 4,98 %; H₂ 9,77 %; N₂ 29,45 % e He balanço – IPT 65.840-101), certificação 687/06, foram adquiridos da AGA, Brasil. Cilindros de gases individuais de H₂ 99,999 % adquiridos da Messer gases, Brasil, CH₄ 99,995 % adquiridos da Linde gases, Brasil, CO 99,95 % e CO₂ 99,999 % adquiridos da White Martins, Brasil.

4.2 Desenvolvimento do dispositivo de coleta e acondicionamento de gases (frasco graduado de 10,0 mL)

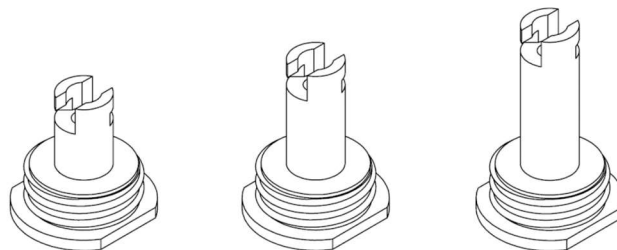
Na Figura 3 é apresentado o dispositivo desenvolvido em nosso laboratório para coleta e acondicionamento de gases utilizado para as diluições e preparo de amostras (frasco graduado de 10 mL) com os dados da publicação original disponível no APÊNDICE A. O instrumento é composto de um cilindro graduado em vidro (A) com uma entrada *luer lock* macho em aço inox (B), um pistão (C) é acoplado ao cilindro graduado com anéis de vedação (*oring*), o pistão pode ser movimentado com o auxílio de uma haste roscada (D) que pode ser removido depois de coletada a amostra. Os suportes em plástico projetados e impressos em impressora 3D GTMax, modelo core H5 (E1 e E2), são conectados entre si na parte de baixo (flange) do cilindro graduado, servindo como trava para o pistão e como suporte do sistema, mantendo-o na posição vertical (desde que removido a haste roscada). Uma tampa *luer lock* fêmea com um furo concêntrico (F) serve como suporte para um septo de vedação (G) que fica na parte superior do sistema, por onde é introduzida a agulha para coleta da amostra (FIGURA 3). Uma variação construtiva na peça E1, poderá limitar o volume final de amostra coletada pelo cilindro graduado (A) (FIGURA 4).

Figura 3 – Dispositivo de amostragem frasco graduado, (a) vista frontal do dispositivo, (b) com um corte seccional e (c) com o detalhamento das peças desconectadas



Fonte: O autor

Figura 4 – Variação construtiva da peça E1



Fonte: O autor

Após a coleta do gás, o pistão é conectado a peça E1, sendo travado através de giro anti-horário da haste em torno do seu eixo. A tampa em metal e o septo de vedação em borracha e Politetrafluoretileno (PTFE) deve ser introduzida de maneira imediata na entrada *luer lock* macho, para evitar a perda de frações do gás coletado. Por fim, a haste deve ser removida através de seu giro anti-horário e o sistema pode ser preservado na posição vertical através das peças E1 e E2, semelhante a um frasco convencional.

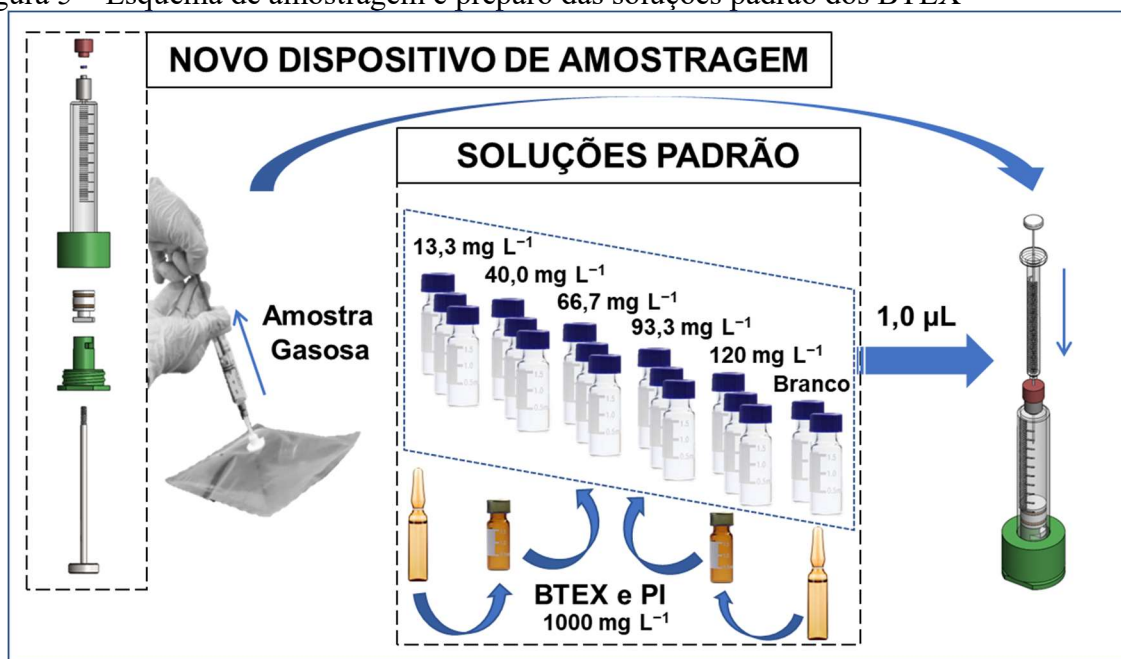
4.3 Preparação das amostras e curvas de calibração

A partir de uma solução padrão BTEX e fluorbenzeno de 2.000 mg L^{-1} , foram preparadas soluções estoque independentes de 1.000 mg L^{-1} em metanol grau HPLC. Soluções de trabalho BTEX foram preparadas diluindo compostos BTEX em metanol grau HPLC em concentrações de 13,3, 40,0, 66,7, 93,3 e 120 mg L^{-1} , cada uma contendo $66,7 \text{ mg L}^{-1}$ de fluorbenzeno usado como Padrão Interno (PI) para produzir as soluções de trabalho (BTEX + PI) e uma solução em branco consistindo apenas de metanol e PI em uma concentração de $66,7 \text{ mg L}^{-1}$. As soluções foram cuidadosamente mantidas a -20°C até serem necessárias.

Para o processo analítico, $1,0 \mu\text{L}$ da solução (BTEX + PI), utilizando seringa Hamilton 701N, $10 \mu\text{L}$, 26s/2 pol., foi dispensado no frasco graduado de $10,0 \text{ mL}$, preenchido previamente com ar atmosférico do laboratório, estabelecendo concentrações de BTEX na fase de vapor em 1,3, 4,0, 6,7, 9,3 e $12 \mu\text{g L}^{-1}$, que, por conversão direta, pode ser expressa em mg m^{-3} (FIGURA 5).

Os dados da publicação original referentes ao método BTEX encontrasse disponível no APÊNDICE A.

Figura 5 – Esquema de amostragem e preparo das soluções padrão dos BTEX



Fonte: O autor

Para verificar a pureza do ar atmosférico do laboratório, utilizado como branco, foi adicionado 1,0 µL da solução (PI), utilizando seringa Hamilton, em 10,0 mL, preenchido previamente com ar atmosférico e analisado para verificar que o ar atmosférico do laboratório estava livre de compostos BTEX.

A concentração dos compostos voláteis BTEX, podem ser expressas em ppm_v, que corresponde a parte por milhão em volume, ou seja, volume de analito gasoso por 10⁶ volume do gás liberado no ar ambiente. A conversão direta de massa por volume (mg m⁻³) para ppm_v é expressa na Equação (1):

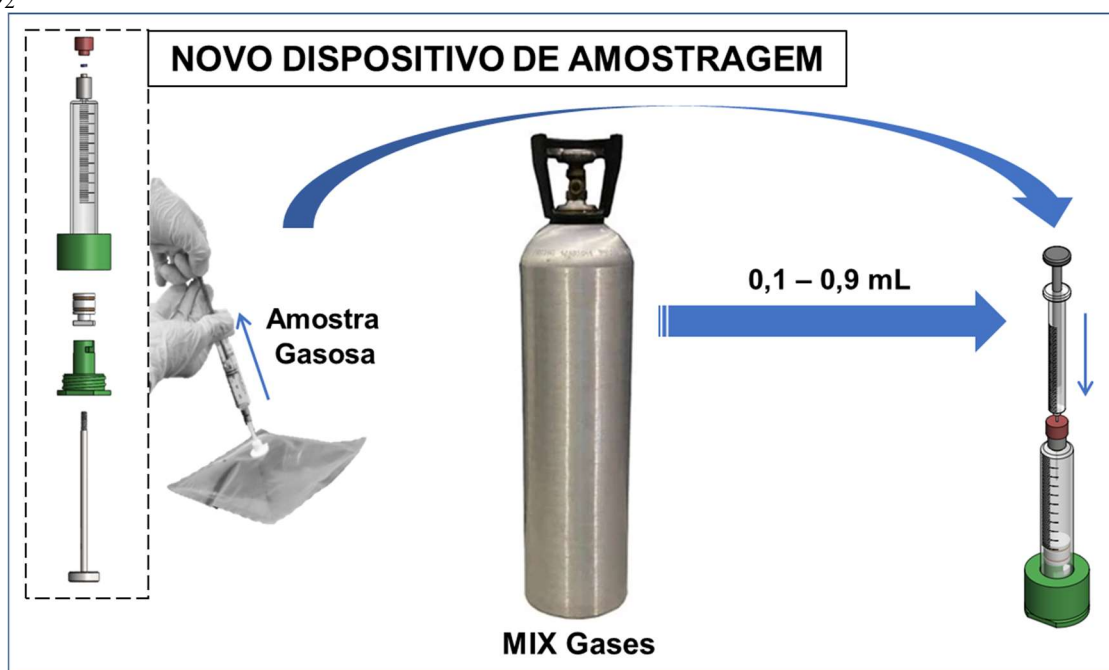
$$\text{ppm}_v = \frac{C_{\text{gás}} (\text{mg m}^{-3}) RT}{PM} \quad (1)$$

onde R é a constante universal dos gases ideais (0,08206 L atm K⁻¹ mol⁻¹), M é o peso molecular do gás poluente, (P) é a pressão atmosférica, que foi considerada como 1 atm a temperatura (T) de 300,15 K.

As soluções de trabalho, gasosas, foram preparadas transferindo volumes 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 e 0,9 mL do gás coletado diretamente na saída do cilindro com a mistura padrão (CH₄ 5,05 %, C₂H₆ 5,02 %, CO 5,01 %, CO₂ 4,97 %, H₂S 4,98 %, H₂ 9,77 %, N₂ 29,45 % e He balanço), utilizando seringa Hamilton serie 1.000 *gastight*® LTN (agulha fixa) de 1,0 mL, para

frascos graduados de 10,0 mL preenchidos com ar atmosférico (FIGURA 6), estabelecendo concentrações de H₂ (977, 2.931, 4.885, 6.839 e 8.793 ppm_v); CO (501, 1.503, 2.505, 3.507 e 4.509 ppm_v); CH₄ (505, 1.515, 2.525, 3.535 e 4.545 ppm_v) e CO₂ (497, 1.491, 2.485, 3.479 e 4.473 ppm_v). Todas as soluções gasosas foram preparadas no momento das análises em temperatura ambiente laboratorial de 27 ± 1 °C.

Figura 6 – Esquema de amostragem e preparo das soluções padrão dos gases H₂, CO, CH₄ e CO₂



Fonte: O autor

As diluições e conversões de unidade de concentração estão descritas com mais detalhes no APÊNDICE B.

4.4 Parâmetros de análise GC-BID

Para desenvolvimento dos métodos de análise, foi utilizado um cromatógrafo gasoso modelo 2010 plus (Shimadzu, Japão) equipado com um injetor split/splitless acoplado a um detector de ionização de descarga de barreira (GC-BID) (Shimadzu, Japão) conectado a um purificador de gás da Valco instrument Co. Inc. O gás hélio (99,9999 %) foi utilizado como gás de arraste fornecido pela Messer Gases (Brasil).

Para análise dos BTEX, foram testadas três colunas com as mesmas dimensões (30 m x 0,25 mm diâmetro interno (d.i.) x espessura de filme de 0,25 µm), porém com fases

estacionárias de polaridade distintas DB1 (100 % - Dimetilpolissiloxano) com característica apolar, DB5 (5 % - Fenil e 95 % - Metilpolissiloxano) parcialmente apolar e a SH-Rtx-Wax (Polietilenoglicol (PEG)) com característica polar. Além disso, as condições cromatográficas foram diferentes para cada coluna (TABELA 1), sendo utilizado o mesmo revestimento de entrada (*liner*) tipo direto (SPME), desing reto 0,75 mm d.i..

Tabela 1 – Condições cromatográficas e colunas utilizadas no desenvolvimento do método para análise de BTEX em gases de exaustão utilizando o mesmo revestimento de entrada (*liner*), tipo direto (SPME), design reto de 0,75 mm d.i., para todas as análises

	Colunas		
	DB1	DB5	SH-Rtx-Wax
Temperatura do injetor (°C)	250	250	250
Modo de injeção	Split (1:10)	Split (1:10)	Split (1:8)
Taxa de fluxo (mL min.⁻¹)	0,8	1,0	1,3
Taxa de temperatura GC	30 °C por (6,5 min.) taxa de 5 °C min. ⁻¹ até 40 °C (2,0 min.), taxa de 5 °C min. ⁻¹ até 60 (3,5 min.) taxa de 30 °C min. ⁻¹ até 250 °C (0,66 min.)	30 °C por (7,5 min.) taxa de 10 °C min. ⁻¹ até 50 °C (2,5 min.), taxa de 10 °C min. ⁻¹ até 80 (3,0 min.) taxa de 30 °C min. ⁻¹ até 250 °C (1,33 min.)	40 °C taxa de 2,0 °C min. ⁻¹ até 48 °C (1,1 min.), taxa de 2,0 °C min. ⁻¹ até 50 °C (0,4 min.), taxa de 12,5 °C min. ⁻¹ até 75 °C (2,0 min.), taxa de 30 °C min. ⁻¹ até 230 °C (0,3 min.)
Tempo (min.)	25	25	16
Temperatura do detector (°C)	300	300	300
Fluxo de descarga gás no detector (mL min.⁻¹)	50	50	50

Fonte: O autor

Para analisar qualitativamente os BTEX, um cromatógrafo a gás Shimadzu 2010 Plus foi acoplado a um detector de espectrômetro de massa (GC-MS). O revestimento de entrada (*liner*) e as condições de temperatura do injetor, razão de divisão, tempo de dessorção, vazão e rampa de aquecimento foram as mesmas usadas para GC-BID, conforme descrito anteriormente. O espectrômetro de massa operou no modo de impacto de elétrons de íons positivos por ionização eletrônica (EI, do inglês *Eletronic Ionization*), usando uma energia de ionização de 70 eV no modo de varredura de íons, com uma faixa de massa de 40-450 *m/z*, banco de dados de espectrômetros de massa da biblioteca NIST (Shimadzu, Japão). As

temperaturas da interface e da fonte de íons foram definidas em 260 e 250 °C, respectivamente, usando hélio como gás de arraste.

Para análise dos gases H₂, CO, CH₄ e CO₂, foi utilizada a coluna Carboxen 1010 PLOT (30 m x 0,53 mm d.i. x espessura de filme de 30,0 µm). A temperatura do injetor foi de 150 °C, revestimento de entrada (*liner*) tipo *split/splitless*, desing reto 3,0 mm d.i. (embalado em lã de vidro), no modo split 1:10, a uma taxa de fluxo de 3,0 mL min.⁻¹. A temperatura da coluna Carboxen 1010 foi programada como segue: 55,0 °C mantido por 2,0 min.; aumentando para 110 °C a 15,0 °C min.⁻¹; aumentando para 230 °C a 30,0 °C min.⁻¹ e mantido por 5,0 min., totalizando um tempo de análise de 15 minutos. O efluente da coluna de GC foi transferido por meio de um fluxo de gás de descarga de 50,0 mL min.⁻¹ para o detector BID a 240 °C. A aquisição e processamento de dados foram realizadas utilizando o software LabSolution (Shimadzu, Japão).

4.5 Metodologia de amostragem e preparo da amostra

As amostras gasosas do motor de combustão foram coletadas na saída do escapamento, 30 segundos após o acionamento do motor mantido em marcha lenta. Para avaliar os gases e compostos voláteis provenientes da combustão de gasolina comum (E27), foi utilizada uma moto Honda Titan 2002/2003 ano/modelo com aproximadamente 180.000 Km rodados, motor monocilíndrico com quatro tempos de 124 cilindradas. Para coleta da amostra, foi utilizada uma bomba de vácuo (Tecnal - Modelo TE-0581) com vazão 1,5 L min.⁻¹ para transferir o gás para uma *bag* Tedlar de 1,0 L, preenchendo aproximadamente 70 – 80 % da capacidade total da *bag* conforme orientações do fabricante (FIGURA 7).

O dispositivo frasco graduado de 10,0 mL desenvolvido em nosso laboratório (Laboratório de Métodos de Análises e Modificações de Materiais LABMA, bloco 938/939, UFC - Campus do Pici, Fortaleza-CE) foi utilizado para a transferência de aliquotas e diluições dos gases amostrados pela *bag* para posterior preparo de amostra por SPME (BTEx) ou transferência direta dos gases (H₂, CO, CH₄ e CO₂) para o GC-BID. O uso, montagem e funcionamento desse dispositivo foi descrito brevemente na seção 4.2, podendo ser melhor compreendido no pedido de patente BR 20.2022.023866-4 (Longhinotti *et al.*, 2024).

Figura 7 – Imagens da amostragem dos gases de exaustão na saída do escape veicular utilizando a *bag* Tedlar 1,0 L



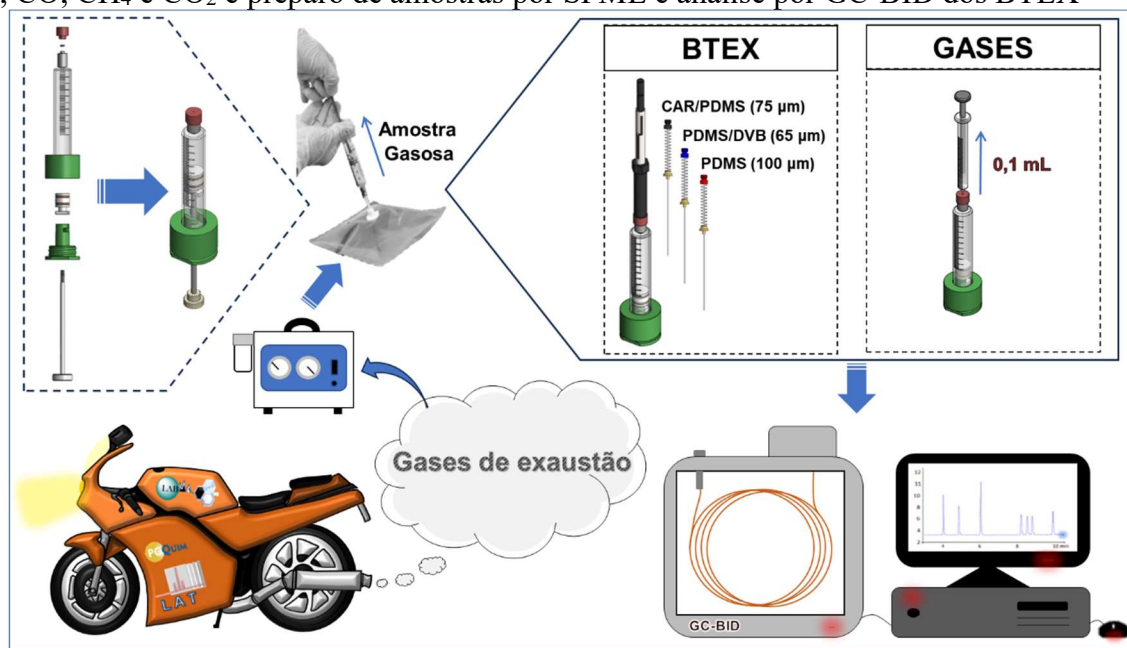
Fonte: O autor

Para a análise dos BTEX (FIGURA 8), o frasco foi preenchido previamente com 6,0 mL de ar atmosférico isento da matriz analítica e aferido para 10,0 mL com a adição de 4,0 mL da amostra gasosa coletada pela *bag*. Em seguida, foi adicionado 1,0 μ L da solução padrão (BTEX + PI) ou solução branco com PI. O preparo de amostra dos BTEX ocorreu por SPME, em que, a agulha de SPME foi introduzida através do septo de vedação do frasco, a fibra foi exposta por 5 min. à amostra gasosa a temperatura ambiente do laboratório 27 ± 1 °C. Em seguida, a fibra foi retraída, retirada do frasco e introduzida imediatamente no injetor do GC-BID, onde ficou exposta por 5 min. em temperatura de 250 °C.

Para garantir que não houvesse contaminação cruzada causada pela bomba de vácuo, foi realizado o mesmo procedimento de coleta de ar atmosférico, livre dos compostos BTEX, para outra *bag* Tedlar de 1,0 L e todo o procedimento anterior foi reproduzido como análise de branco de amostragem.

Foram testados três diferentes tipos de revestimentos, PDMS 100 μ m, CAR/PDMS 75 μ m e PDMS/DVB 65 μ m. O critério para a seleção da fibra SPME foi selecionar um revestimento que fosse capaz de carregar a maior massa dos compostos BTEX determinada por área de pico. Cada fibra foi exposta por 5 min. em 5,0 mL da amostra dos gases de exaustão diluída para 10,0 mL de ar atmosférico, isento dos contaminantes, e adicionado 1,0 μ L da solução branco (PI) fluorbenzeno, simulando as condições de análise.

Figura 8 – Esquema de amostragem dos gases de exaustão para análise por GC-BID dos gases H_2 , CO , CH_4 e CO_2 e preparo de amostras por SPME e análise por GC-BID dos BTEX



Fonte: O autor

Para análise dos gases H_2 , CO , CH_4 e CO_2 (FIGURA 8), volumes distintos da amostra coletada pela *bag* foram transferidos utilizando seringa Hamilton® LTN, série 1000 *gastight*® de 1,0 mL agulha fixa, para o frasco graduado 10,0 mL diluído em ar atmosférico, as diluições ocorreram de acordo com a concentração de cada gás analisado na matriz, de maneira que as concentrações na amostra contemplassem a faixa de concentração das curvas analíticas. Para todas as análises, foram transferidas alíquotas de 0,1 mL para o injetor do cromatógrafo, utilizando a mesma seringa Hamilton *gastight*® de 1,0 mL.

4.6 Parâmetros da validação do método

4.6.1 Seletividade

Seletividade se refere a extensão em que um método pode ser usado para determinar analitos particulares em misturas ou matrizes sem interferências de outros componentes de comportamento similar (Vessman *et al.*, 2001). Um método que produz respostas para vários analitos, mas que pode distinguir a resposta de um analito da de outros, é chamado seletivo. A garantia da seletividade é crucial, pois sua ausência pode comprometer seriamente a linearidade, a precisão e a acurácia do método (Brasil, 2020b).

A inclusão de uma técnica de separação em um método para determinação de um ou vários analitos é uma abordagem racional para atingir a seletividade, removendo fisicamente espécies interferentes ou promovendo a separação dos analitos da matriz. Por esse motivo, a cromatografia é frequentemente a melhor técnica analítica para atingir uma determinação simultânea de vários analitos em matrizes complexas. Nesse sentido, há uma relação direta entre a dificuldade em atingir a seletividade e o conhecimento disponível sobre a amostra analisada (Valcárcel; Gómez-Hens; Rubio, 2001).

Para avaliar a seletividade, inicialmente se estabeleceu o tempo de retenção para cada composto no cromatograma a partir de ensaios com a solução padrão BTEX 20 mg L⁻¹, pela injeção direta do mix preparado a partir da solução padrão de BTEX 2000 mg L⁻¹. Além disso, a ordem cromatográfica dos compostos BTEX pôde ser confirmada também a partir da comparação com o relatado em trabalhos científicos que utilizaram coluna cromatográfica com a mesma fase estacionária (Gallego-Díez; Correa-Ochoa; Saldarriaga-Molina, 2016; Hosseinzadeh *et al.*, 2011).

Como o detector BID é universal, sua seletividade é limitada. Algumas técnicas instrumentais, como espectrometria de massas acoplada a cromatografia, podem ser altamente seletivas, garantindo a identificação inequívoca dos analitos (Brasil, 2011). Nesse sentido, como a matriz de gases de exaustão pode ser considerada uma matriz complexa para especiação de HC, a seletividade do método BTEX para determinação de interferentes foi estimada a partir da análise dos padrões BTEX e da matriz analítica por GC-MS. A análise dos espectros de massas gerados para cada sinal cromatográfico foi comparada com o espectro da biblioteca NIST, sendo essa metodologia uma alternativa na determinação de interferentes com o mesmo tempo de retenção do analito, o que poderia influenciar no desempenho da medição.

Para os gases, a verificação da seletividade do método analítico foi realizada a partir da comparação entre os sinais (resposta instrumental) advindos do processamento da matriz, do extrato digerido da matriz fortificada e do analito puro em solvente (Brasil, 2011). Nesse sentido, a seletividade do método foi avaliada a partir da injeção individual de cada analito gasoso padrão em ar atmosférico, em comparação com os sinais instrumentais da matriz desses gases, observando as resoluções dos picos cromatográficas.

O estudo do efeito matriz auxilia a seletividade, visando averiguar possíveis interferências causadas pelas diversas substâncias que compõem a matriz analítica, influenciando na intensidade dos sinais analíticos e comprometendo os resultados. Por esse motivo, no estudo de seletividade é necessário verificar também a existência de efeito de matriz (Brasil, 2011, 2020b).

O efeito matriz foi analisado a partir do preparo de duas curvas analíticas, que continham a mesma adição de analito para cada nível de concentração. Uma curva foi preparada com adição de analito na matriz da amostra e a outra não incluiu a matriz da amostra, ou seja, apenas em ar atmosférico (Brasil, 2020b). As curvas na matriz tiveram seus níveis de concentração subtraídos da média do sinal da concentração zero, dessa maneira as retas ficam sobrepostas, facilitando a análise por paralelismo.

Considerando que a hipótese nula H_0 de que a matriz não interfere na inclinação da curva de adição padrão, foi realizado um teste t (*Student*) de comparação entre as inclinações (coeficientes angulares) das curvas. Se as inclinações dessas duas curvas de regressão linear não diferirem significativamente, não há efeito matriz, caso contrário, a curva deve ser preparada na matriz (Brasil, 2020b).

Foi aplicado o Teste F (*Fisher-Snedecor*) de homogeneidade de variâncias das inclinações, conforme Equação (2):

$$F_{calc.} = \frac{s_{a,máx.}^2}{s_{a,mín.}^2} \quad (2)$$

onde $s_{a,máx.}^2$ e $s_{a,mín.}^2$ são as variâncias das inclinações das curvas de calibração, curva com a matriz e curva sem a matriz, com a maior variância no numerador.

Ao mesmo tempo, obteve-se o valor tabelado de $F_{\alpha,crit,n_1,n_2}$, com $n_1 = N_{x1} - 1$ graus de liberdade no numerador e $n_2 = N_{x2} - 1$ graus de liberdade no denominador. Foi adotado um nível de confiança de 95 %. Se F calculado ($F_{calc.}$) for menor que o F crítico ($F_{\alpha,crit,n_1,n_2}$) as variâncias podem ser consideradas iguais. Nesse caso, a igualdade das duas inclinações é testada com a distribuição t de *Student*, por comparação de médias utilizando a Equação (3), com o grau de liberdade (ν) para t crítico ($t_{\alpha,crit,\nu}$) determinado por, $\nu = N_{x1} + N_{x2} - 2$.

$$t_{a,calc} = \frac{|a_1 - a_2|}{\sqrt{\frac{(N_{x1}-1)S_{a1}^2 + (N_{x2}-1)S_{a2}^2}{N_{x1} + N_{x2} - 2} \left(\frac{1}{N_{x1}} + \frac{1}{N_{x2}} \right)}} \quad (3)$$

Se $F_{calc.}$ for maior que o $F_{\alpha,crit,n_1,n_2}$ tabelado, as variâncias não podem ser consideradas estatisticamente iguais. Verifica-se, então, o efeito de matriz com a distribuição t de *Student*, usando a Equação (4):

$$t_{a,calc} = \frac{|a_1 - a_2|}{\sqrt{\frac{s_{a1}^2}{N_{x1}} + \frac{s_{a2}^2}{N_{x2}}}} \quad (4)$$

Neste caso, para a obtenção do valor crítico tabelado ($t_{\alpha,crit,\nu'}$), o número de graus de liberdade (ν') é estimado pela Equação (5):

$$\nu' = \frac{\frac{s_{a1}^2/N_{x1} + s_{a2}^2/N_{x2}}{(\frac{s_{a1}^2}{N_{x1}})^2 + (\frac{s_{a2}^2}{N_{x2}})^2}}{\frac{1}{N_{x1}+1} + \frac{1}{N_{x2}+1}} - 2 \quad (5)$$

H_0 : Se o valor de t calculado ($t_{a,calc.}$) for menor que o t crítico ($t_{\alpha,crit,\nu}$), pode-se concluir que ***as duas curvas analíticas têm a mesma inclinação.***

H_1 : Se o valor de $t_{a,calc.}$ for maior que o $t_{\alpha,crit,\nu}$, pode-se concluir que ***as duas curvas analíticas têm inclinações significativamente diferentes.***

4.6.2 Linearidade

A linearidade de um procedimento analítico é definida pela sua capacidade (dentro de uma dada faixa de concentração) de obter resultados diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra (United States, 2021).

No desenvolvimento das curvas matrizada e não matrizada, foram preparadas cinco níveis de concentração uniformemente distribuídos pela faixa linear de trabalho. Para cada nível de concentração, foram preparadas três replicatas independentes. As concentrações da faixa linear de trabalho para os BTEX na fase gasosa foram de 1,3 a 12 mg m⁻³ que correspondem a intervalos para o benzeno de 0,42 a 3,78 ppm_v, para o tolueno de 0,36 a 3,21 ppm_v, para o etilbenzeno e para os isômeros xilenos de 0,31 a 2,78 ppm_v. Na análise dos gases, o intervalo da faixa linear de trabalho para o H₂ foi de 977 a 8.793 ppm_v, para o CO de 501 a 4.509 ppm_v, para o CH₄ de 505 a 4.545 ppm_v, e para o CO₂ de 497 a 4.473 ppm_v.

Antes de realizar a regressão linear, foi verificada, através do teste de Dixon, a ausência de pontos aberrantes (*outliers*). Um *outlier* pode ser definido como uma observação em um conjunto de dados de caráter inconsistente com o restante desse conjunto. Nesse teste, os resultados das réplicas (y_m , $m = 3$) são organizados em ordem crescente para fornecer valores de d_1 a d_3 , calculadas pelas Equações (6 e 7) (Ellison; Barwick; Farrant, 2009):

$$Q_{r_{10}} = \frac{d_2 - d_1}{d_3 - d_1} \text{ (observação de menor valor)} \quad (6)$$

$$Q_{r_{10}} = \frac{d_3 - d_{3-1}}{d_3 - d_1} \text{ (observação de maior valor)} \quad (7)$$

Após a identificação e exclusão de possíveis pontos *outliers*, é necessário a verificação da hipótese de homocedasticidade dos dados, que pode ser verificada tanto pela avaliação visual do gráfico de resíduos, quanto por meio de testes estatísticos de variância (Farias *et al.*, 2015). Para este teste considera-se as seguintes hipóteses.

H_0 : As variâncias calculadas para as séries de dados testadas ***não diferem estatisticamente***, considerando o nível de confiança selecionado e o número de graus de liberdade das séries.

H_1 : As variâncias calculadas para as séries de dados testadas ***diferem estatisticamente***, considerando o nível de confiança selecionado e o número de graus de liberdade das séries.

Assim, quando $F_{calc.} < F_{crit.}$, aceita-se a hipótese nula H_0 e a série de dados é considerada homocedástica, se $F_{calc.} > F_{crit.}$, rejeita-se a hipótese nula H_0 e a série de dados é considerada heterocedástica.

A determinação dos valores de $F_{calc.}$ para o teste F (*Fisher-Snedecor*), foram calculadas a partir das Equação (8), respectivamente (Brasil, 2011, 2017; Farias *et al.*, 2015; Konieczka; Namiesnik, 2018; Miller; Miller, 2010):

$$F_{calc.} = \frac{s_{max,y_i}^2}{s_{min,y_i}^2} \quad (8)$$

sendo $s_{y_i}^2$ a variância das respostas instrumentais, s_{max,y_i}^2 a maior variância das respostas instrumentais.

Os graus de liberdade para o teste F ($F_{\alpha,crit,m_1,m_2}$), são determinados de acordo com o número de replicatas utilizadas no nível de maior variância das respostas (m_1) e o número de replicatas utilizadas no nível de menor variância das respostas (m_2) (Konieczka; Namiesnik, 2018).

Se o sistema for homocedástico, a equação de regressão linear deve ser estimada pelo Método dos Mínimos Quadrados Ordinários (MMQO). Caso seja heterocedástico, a equação de regressão linear deve ser estimada pelo Método dos Mínimos Quadrados Ponderados (MMQP).

4.6.2.1 Estimativa dos parâmetros para o modelo linear (MMQO)

Os parâmetros para regressão linear pelo MMQO, inclinação a e intercepto b podem ser determinadas por software adequando ou utilizando as seguintes Equações 9 e 10, respectivamente:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n [(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (9)$$

$$b = \bar{y} - a\bar{x} \quad (10)$$

Em que os termos $\bar{x}$ e $\bar{y}$ são as coordenadas centroides ordinários, que são estimados a partir da média simples dos intervalos x e y , respectivamente. Uma vez conhecidos os parâmetros da regressão linear, é possível determinar o valor do desvio padrão da regressão ou residual ($s_{y/x}$), que corresponde aos desvios entre os valores experimentais e os valores previstos pelo modelo, por meio da Equação (11):

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (11)$$

Em que os termos x_i e y_i são os valores experimentais para cada nível; $\hat{y}_i$ são os valores previstos pelo modelo de regressão e n o número de medições para a construção da curva analítica. Uma vez conhecidos esses parâmetros, é possível estimar os desvios padrão para a inclinação (s_a) (EQUAÇÃO 12) e intercepto (s_b) (EQUAÇÃO 13), assim como os respectivos Intervalos de Confiança (IC) (EQUAÇÕES 14 e 15), utilizando $t_{\alpha, crit., (n-2)}$, o valor t bicaudal para $n - 2$ graus de liberdade e nível de significância α .

$$s_a = \frac{s_{y/x}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (12)$$

$$s_b = s_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (13)$$

$$IC_a = a \pm t_{\alpha}(n-2) s_a \quad (14)$$

$$IC_b = b \pm t_\alpha(n-2) s_b \quad (15)$$

Após o modelo ser estimado, é possível avaliar a análise visual dos dados e gráficos de regressão e resíduos. Embora essa análise visual seja apenas qualitativa, uma tomada de decisão adequada, pode aperfeiçoar o processo, diminuindo a possibilidade de ocorrência de etapas desnecessárias.

4.6.2.2 Estimativa dos parâmetros para o modelo linear (MMQP)

Nos casos de heterocedasticidade dos dados, ou seja, em que os valores de desvios padrão de y aumentam ou diminuem com o aumento de x , um modelo baseado no MMQP deve ser utilizado. Nesse modelo, que melhor se ajusta ao conjunto de dados, é possível estimar valores ponderados de inclinação a_w (EQUAÇÃO 16) e intercepto b_w (EQUAÇÃO 17).

$$a_w = \frac{\sum_i w_i x_i y_i - n \bar{x}_w \bar{y}_w}{\sum_i w_i x_i^2 - n \bar{x}_w^2} \quad (16)$$

$$b_w = \bar{y}_w - a_w \bar{x}_w \quad (17)$$

Observa-se que, diferentemente do MMQO, na determinação dos termos a_w e b_w , aparece o termo w_i (EQUAÇÃO 18), essa variável tem como finalidade adicionar pesos diferentes a cada ponto da regressão, levando em consideração que para cada número de medição da regressão existam erros distintos. Assim sendo, o peso atribuído a cada ponto diminui com a concentração e deve ser inversamente proporcional a sua variância, $s_i^{-2} = 1/s_i^2$, ou seja, o peso será maior quando a variância for menor (Brasil, 2017; Danzer; Currie, 1998; Farias *et al.*, 2015; Miller; Miller, 2010).

$$w_i = \frac{s_i^{-2}}{\sum_i s_i^{-2}/n} \quad (18)$$

Ao utilizar o divisor n , número de medições para a construção da curva analítica ($n = 5$ ou $n = 6$), no denominador da Equação (18), os pesos são dimensionados de modo a que a sua soma seja igual ao número de pontos da regressão (Farias *et al.*, 2015).

Outra observação importante é em relação à determinação das coordenadas centroide ponderada $\bar{x}_w$ (EQUAÇÃO 19) e $\bar{y}_w$ (EQUAÇÃO 20), que incorporam o peso w_i no seu cálculo, de maneira que esses valores ficam localizados próximo das concentrações iniciais da regressão e a reta ajustada passa por esses pontos centroides de menor erro.

$$\bar{x}_w = \frac{\sum_i w_i x_i}{n} \quad (19)$$

$$\bar{y}_w = \frac{\sum_i w_i y_i}{n} \quad (20)$$

No método ponderado, é possível estimar o desvio padrão da regressão $s_{(y/x)_w}$ (EQUAÇÃO 21) e os desvios padrão para a inclinação s_{a_w} (EQUAÇÃO 22) e intercepto s_{b_w} (EQUAÇÃO 23).

$$s_{(y/x)_w} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_i - \hat{y}_{iw})^2}{n-2}} \quad (21)$$

$$s_{a_w} = \frac{s_{(y/x)_w}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n w_i (x_i - \bar{x}_w)^2}} \quad (22)$$

$$s_{b_w} = s_{(y/x)_w} \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^n w_i} + \frac{\sum_{i=1}^n \bar{x}_w^2}{\sum_{i=1}^n w_i (x_i - \bar{x}_w)^2}} \quad (23)$$

Também pode-se determinar os respectivos Intervalos de Confiança (IC) dos parâmetros da curva de calibração a_w e b_w , de maneira semelhante a do modelo ordinário (EQUAÇÕES 14 e 15), desde que utilizando os valores s_{a_w} e s_{b_w} , através do teste t de *Student* com $t_{\text{crit.},(n-2)}$, o valor t bicaudal para $n - 2$ graus de liberdade e nível de significância α .

4.6.2.3 Teste F de significância da regressão e da falta de ajuste

É necessário, ainda, verificar a significância da regressão e a falta de ajuste do modelo (TABELA 2), utilizando o teste de análise de variância (ANOVA, do inglês *Analysis Of Variance*) (Brasil, 2017; Farias *et al.*, 2015; Neto; Scarminio; Bruns, 2010). Nesse procedimento, a variação total na variável dependente é subdividida em componentes

significativos, que são observados e tratados de maneira sistemática (Walpole; Myers; Myers, 2011).

Tabela 2 – Análise de variância para determinação de ajuste do modelo matemático ponderado

Fonte de variação	Soma Quadrática (SQ)	Nº Graus de Liberdade (GL)	Média Quadrática (MQ)
Regressão (R)	$SQ_R = \sum w_i(\hat{y}_i - \bar{y}_w)^2$	$p - 1$	$MQ_R = SQ_R/p - 1$
Resíduo (r)	$SQ_r = \sum w_i(y_i - \hat{y}_i)^2$	$N - p$	$MQ_r = SQ_r/N - p$
Falta de ajuste (faj)	$SQ_{faj} = \sum w_i(y_i - \bar{y}_i)^2$	$n - p$	$MQ_{lof} = SQ_{lof}/n - p$
Erro puro (ep)	$SQ_{ep} = \sum w_i(\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$N - n$	$MQ_{pe} = SQ_{pe}/N - n$
Total (T)	$SQ_T = \sum w_i(y_i - \bar{y}_w)^2$	$N - 1$	
% de variação explicada: SQ_R/SQ_T			
% máxima de variação explicável: $(SQ_T - SQ_{ep})/SQ_T$			

Fonte: (Brasil, 2017), adaptada.

Nota: w_i é o peso adotado para cada concentração em um determinado ponto (i-ésimo ponto) (EQUAÇÃO 18); y_i é um valor de y individual obtido experimentalmente em um determinado ponto (i-ésimo ponto); $\hat{y}_i$ é um valor de y individual determinado pelo modelo em um determinado ponto (i-ésimo ponto); $\bar{y}_i$ é a média dos valores individuais de y obtidos experimentalmente em um determinado ponto (i-ésimo ponto); $\bar{y}_w$ é a média aritmética dos valores de y no centroide (EQUAÇÃO 20); p é o número de parâmetros do modelo; n é o número de pontos da curva; e N é o número total de pontos de curva (incluindo réplicas).

As únicas diferenças nas determinações dos termos da análise de variância (ANOVA) entre os modelos ordinário e ponderado são que o termo w_i não está presente nas determinações dos valores das Somas Quadráticas para o modelo ordinário e que os valores de centroide $\bar{y}$ ou $\bar{y}_w$ devem ser determinados de maneira específica para cada caso. Os valores de coeficiente de determinação ordinário ou ponderado (r^2 ou r_w^2), respectivamente, também podem ser estimados através da tabela ANOVA, sendo o valor de r^2 ou $r_w^2 = SQ_R/SQ_T$, que corresponde a porcentagem de variação explicada pelo modelo.

A soma dos quadrados da regressão reflete a quantidade da variação nos valores y , explicada pelo modelo, e a soma dos resíduos quadrados reflete na variação em torno da reta de regressão. Dessa forma, assume-se que se o valor de F calculado ($F_{calc.}$) $> F$ crítico ($F_{\alpha, crit., (p-1, N-p)}$), então a variação em y resulta na dependência dos valores de x (Walpole; Myers; Myers, 2011).

A soma dos quadrados dos erros consiste em duas partes: a primeira é a quantidade devido à variação entre os valores de y dentro dos valores dados de x , ou seja, uma variação aleatória ou um erro puro experimental, enquanto a segunda é a contribuição relacionada ao componente que é normalmente chamado de falta de ajuste, que é uma medida de variação

sistemática trazida pelos termos de alta ordem. Ao escolher um modelo linear assume-se essencialmente que esse segundo componente não existe e, por isso, a soma dos quadrados dos erros é completamente devido a erros aleatórios (Walpole; Myers; Myers, 2011). Dessa forma, admite-se que se o valor de F calculado ($F_{calc.}$) $< F$ crítico ($F_{\alpha, crit., (n-p, N-n)}$), então tem-se uma quantidade insignificante de variação devido à falta de ajuste.

4.6.2.4 Estimativa das concentrações utilizando os modelos Ordinário e Ponderado

Após calcular os parâmetros do modelo, é possível estimar os valores de concentração x_0 (ordinário) ou x_{0w} (ponderado) para uma amostra desconhecida, assim como, seus desvios padrão (EQUAÇÕES 24 e 25) e os Intervalos de Confiança (IC) (EQUAÇÕES 26 e 27).

$$S_{x_0} = \frac{s_{y/x}}{a} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y})^2}{a^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (24)$$

$$S_{x_{0w}} = \frac{s_{(y/x)_w}}{a_w} \sqrt{\frac{1}{mw_0} + \frac{1}{n} + \frac{(y_0 - \bar{y}_w)^2}{a_w^2 (\sum_i w_i x_i^2 - \sum_i n \bar{x}_w^2)}} \quad (25)$$

$$IC_{x_0} = x_0 \pm t_{\alpha(n-2)} S_{x_0} \quad (26)$$

$$IC_{x_{0w}} = x_{0w} \pm t_{\alpha(n-2)} S_{x_{0w}} \quad (27)$$

Nos casos em que seja comprovada a influência do efeito da matriz nas determinações analíticas, e que seja utilizado o método de adição de padrão como correção desses efeitos, é possível estimar os valores de concentração x_e (ordinário) ou x_{ew} (ponderado) por meio da extrapolação da reta, considerando $y = 0$ para uma amostra desconhecida, assim como, seus desvios padrão (EQUAÇÕES 28 e 29).

$$S_{x_e} = \frac{s_{y/x}}{a} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{y}^2}{a^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (28)$$

$$S_{x_{ew}} = \frac{s_{(y/x)_w}}{a_w} \sqrt{\frac{1}{\sum_i w_i} + \frac{\bar{y}_w^2}{a_w^2 (\sum_i w_i x_i^2 - \sum_i n \bar{x}_w^2)}} \quad (29)$$

Os Intervalos de Confiança (IC) serão determinados de maneira semelhante aos das Equações (26 e 27), substituindo apenas os valores de desvios padrão para ambos os modelos, respectivamente.

4.6.3 *Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)*

Uma maneira comum de determinar esses parâmetros de validação, Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ), é baseada nos parâmetros estimados a partir da curva de calibração. A metodologia que determina LD utilizando o sinal do branco e seu desvio padrão tem sido bastante aceita e difundida, tendo como uma alternativa a possibilidade de utilização do desvio padrão residual $s_{y/x}$ (EQUAÇÃO 11) ao invés do desvio padrão do branco s_B da Equação 30 (Brasil, 2020b; Miller; Miller, 2010).

$$LD = y_B + 3,3s_B \quad (30)$$

Na tentativa de definir um limite adicional, considera-se como o LQ um limite inferior para medições quantitativas precisas, em oposição à detecção qualitativa. Dessa maneira, tem-se como LQ o sinal do branco y_B somado a dez vezes o seu desvio padrão (EQUAÇÃO 31) (Miller; Miller, 2010).

$$LQ = y_B + 10s_B \quad (31)$$

Nessa metodologia, o valor do coeficiente linear b da curva analítica pode ser usado como sinal do branco y_B , que é uma estimativa mais exata do valor de y_B do que uma simples medição do branco. Os valores obtidos para LD e LQ estão em termos de resposta e devem ser convertidos para concentração através da equação de regressão das curvas analíticas (Miller; Miller, 2010). Dessa maneira, os valores de LD e LQ para cada composto, foram determinados pelas EQUAÇÕES 30 e 31, respectivamente, utilizando o coeficiente linear b e o desvio padrão residual $s_{y/x}$ das curvas analíticas.

4.6.4 Precisão e Exatidão

Um modo de avaliar a precisão de um método é por meio da repetibilidade, determinado pelo Coeficiente de Variação (CV, usualmente expresso em %), que é calculado a partir da Equação (32).

$$CV = \left(\frac{DP}{CMD} \right) \times 100 \quad (32)$$

onde DP é o Desvio Padrão das réplicas e CMD é a Concentração Média Determinada.

Para avaliar a repetibilidade do método, as repetições devem ser independentes, incluindo todas as etapas de preparo do processo de medição. Além disso, o número mínimo de repetições para cada nível de concentração varia de acordo com diferentes documentos de validação, mas tipicamente são entre 6 e 15 por material usado no estudo. É importante testar as concentrações em níveis: baixo, médio e alto da faixa de trabalho (Brasil, 2020b).

Dessa maneira, as determinações de repetibilidade ocorreram com as amostras de gases de exaustão diluídas e fortificadas em três níveis de concentração (baixa, média e alta) da faixa de uso para cada método. A determinação da precisão intermediária ocorreu seguindo o mesmo procedimento da repetibilidade, porém, variando o analista e o dia da análise, utilizando o mesmo equipamento GC-BID. Todas as análises ocorreram com seis replicatas para cada nível de concentração.

Para os BTEX, três frascos foram preenchidos previamente com 6,0 mL de ar atmosférico e aferido para 10,0 mL com adição da amostra gasosa de exaustão coletada pela *bag*. Em seguida, foi adicionado em cada frasco 1,0 µL da solução padrão (BTEX + PI) nas concentrações BTEX de 13,3, 66,7 e 120 mg L⁻¹, correspondente aos três níveis de concentração 1,3, 6,7 e 12 mg m⁻³ (baixa, média e alta) da faixa de uso do método.

Para os gases H₂, CO, CH₄ e CO₂, as diluições do gás de exaustão ocorreram de acordo com a concentração de cada gás analisado na matriz, de maneira que as concentrações na amostra de exaustão contemplassem a faixa de concentração das curvas analíticas.

Para os gases H₂, CO e CH₄, três frascos de 10,0 mL foram preenchidos previamente com 8,9, 8,5 e 8,1 mL de ar atmosférico e adicionados 1,0 mL da amostra gasosa de exaustão coletada pela *bag* e 0,1, 0,5 e 0,9 mL do mix de gases padrão, respectivamente, utilizando a seringa *gastight*®. Essas diluições correspondem aos três níveis de concentração

H₂ de 977, 4.885 e 8.793 ppm_v, CO de 501, 2.505 e 4.509 ppm_v e CH₄ de 505, 2.525 e 4.545 ppm_v (baixa, média e alta) da faixa de calibração do método.

Para o gás CO₂, três frascos de 10,0 mL foram preenchidos previamente com 9,4, 9,0 e 8,6 mL de ar atmosférico e adicionados 0,5 mL da amostra gasosa de exaustão coletada pela *bag* e 0,1, 0,5 e 0,9 mL do mix de gases padrão, respectivamente, utilizando a seringa *gastight*®. Essas diluições correspondem aos três níveis de concentração CO₂ de 497, 2.485 e 4.473 ppm_v (baixa, média e alta) da faixa de calibração do método.

Um modo de avaliar a exatidão do método é por meio da recuperação do analito (EQUAÇÃO 33), que pode ser estimada pela análise de amostras fortificadas com quantidades conhecidas dele (*spike*). As amostras podem ser fortificadas com o analito em pelo menos três diferentes níveis de concentração (baixa, média e alta) da faixa de uso do método (Brasil, 2020b).

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad (33)$$

onde C₁ é a concentração do analito na amostra fortificada, C₂ é a concentração do analito na amostra não fortificada e C₃ é a concentração do analito adicionado à amostra fortificada.

Para as determinações de exatidão (recuperação), foram realizados os mesmos procedimentos descritos na análise de precisão (repetibilidade e precisão intermediária). As fortificações C₃, conhecidas nos três níveis de concentração (baixa, média e alta) da faixa de calibração dos métodos, foram adicionadas as amostras diluídas. As concentrações C₁ foram determinadas de acordo com os sinais cromatográficos e o uso das regressões lineares referentes a cada analito, todas as análises ocorreram com seis replicatas para cada determinação.

Para os BTEX, a concentração C₂ foi determinada utilizando um frasco preenchido previamente com 6,0 mL de ar atmosférico e aferido para 10,0 mL com adição da amostra gasosa de exaustão coletada pela *bag*. Em seguida, foi adicionado a esse frasco 1,0 µL da solução Padrão Interno (PI).

Para os gases H₂, CO e CH₄, a concentração C₂ foi determinada utilizando um frasco preenchido previamente com 9,0 mL de ar atmosférico e aferido para 10,0 mL com adição da amostra gasosa de exaustão coletada pela *bag*, utilizando a seringa *gastight*®. Para o gás CO₂, a concentração C₂ foi determinada utilizando um frasco preenchido previamente com 9,5 mL de ar atmosférico e aferido para 10,0 mL com adição da amostra gasosa de exaustão coletada pela *bag*, utilizando a seringa *gastight*®.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Desenvolvimento do método por GC

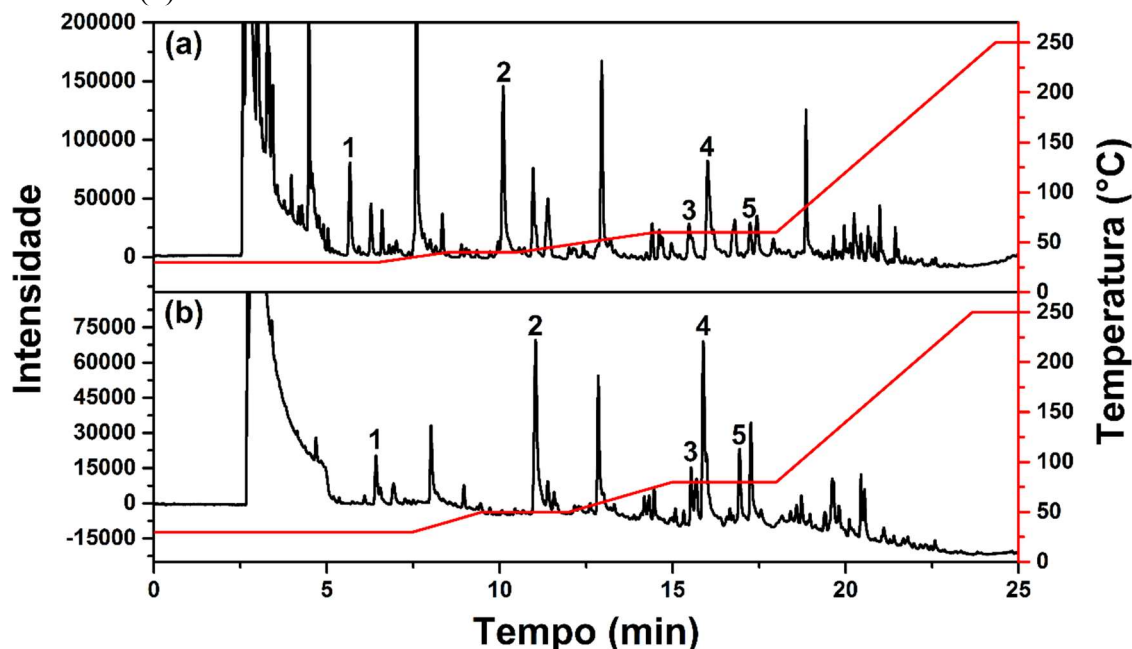
Considerando que a gasolina é uma matriz extremamente complexa, sua combustão produz contaminantes que são liberados pelo escapamento dos veículos, além desses compostos, diversos componentes presentes na matriz original são liberados devido o processo de combustão incompleta. Por isso, essa matriz necessita de uma coluna cromatográfica eficiente, garantindo a seletividade dos analitos de interesse em meio aos constituintes da matriz.

Embora a polaridade tenha influência sobre a separação, ela é apenas uma das várias propriedades da fase estacionária que influenciam na separação cromatográfica (Agilent, 2016). Nas colunas DB1 e DB5 como pode ser observado na Figura 9, os analitos presentes na matriz estão distribuídos por todo o cromatograma, essa distribuição ocorre principalmente devido à influência dominante da interação por dispersão que ambas as fases estacionárias possuem.

A dispersão pode ser simplificada pelo conceito de volatilidade, de maneira que quanto maior for a volatilidade de um composto, mais rápida será a sua eluição através da coluna (Agilent, 2016). Devido a grande variedade de analitos presentes na matriz analisada, assim como, pequenas diferenças de volatilidade entre os componentes da matriz é esperado que algumas coeluições ocorram entre os compostos de interesse BTEX e os componentes da matriz analítica.

Quando a coluna DB1 foi utilizada, verifica-se uma boa seletividade de separação, observado na Figura 9(a), para os compostos benzeno e o-xileno. O mesmo comportamento não foi observado para os demais compostos: tolueno, etilbenzeno e os m-p-xileno, que demonstram coeluir com componentes da matriz. Por outro lado, quando a coluna DB5 foi utilizada, observa-se na Figura 9(b) a coeluição do benzeno e dos m-p-xileno com componentes da matriz. Outra grande limitação de ambas as colunas utilizadas é a falta de eficiência de separar os isômeros m-xileno e p-xileno que se encontram completamente coeluídos nos cromatogramas (FIGURA 9).

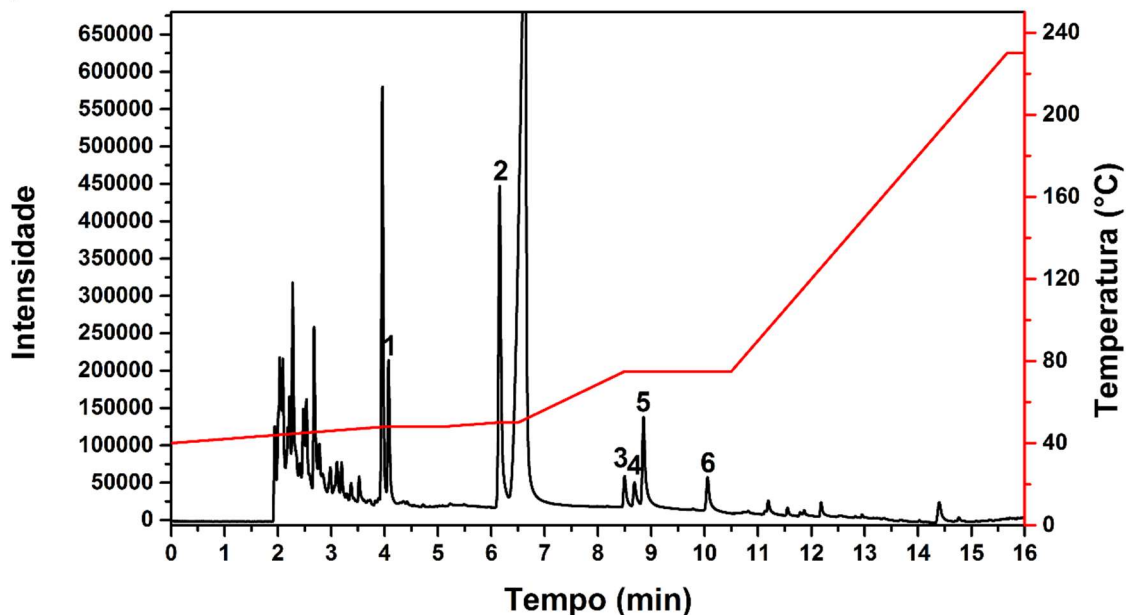
Figura 9 – Cromatogramas SPME-GC-BID, com a linha vermelha representando a taxa de temperatura do método: (a) coluna DB1, vazão de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$, 4,0 mL de gás de exaustão diluído para 10,0 mL com ar atmosférico, (1) benzeno, (2) tolueno, (3) etilbenzeno, (4) p-xileno e m-xileno e (5) o-xileno; (b) coluna DB5, vazão de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$, 2,0 mL de gás de exaustão diluído para 10,0 mL com ar atmosférico, (1) benzeno, (2) tolueno, (3) etilbenzeno, (4) p-xileno e m-xileno e (5) o-xileno



Fonte: O autor

Uma terceira coluna Rtx – Wax de polietileno glicol com característica polar foi utilizada na tentativa de conseguir uma boa seletividade de separação para os BTEX (FIGURA 10). Embora a dispersão também seja a interação dominante para essa fase, ela também sofre elevada influência das interações de dipolo e ligação de hidrogênio, proporcionando um comportamento diferente do observado nas colunas DB1 e DB5 de fase apolar (Agilent, 2016; Nascimento *et al.*, 2018). Nessa coluna os hidrocarbonetos são menos retidos pela fase estacionária, principalmente os alifáticos que possuem baixos tempos de retenção e ficam concentrados no início do cromatograma, já os hidrocarbonetos aromáticos (BTEX) possuem tempos de retenção maiores do que a maior parte dos demais hidrocarbonetos. Dessa maneira essa coluna garante um cromatograma mais limpo na região de retenção dos compostos BTEX, ocasionando uma boa separação sem indícios de coeluição.

Figura 10 – Cromatograma SPME-GC-BID utilizando a coluna Rtx-Wax de polietileno glicol de 5,0 mL do gás de exaustão diluído para 10,0 mL com ar atmosférico: (1) benzeno (4,10 min.), (2) tolueno (6,20 min.), (3) etilbenzeno (8,55 min.), (4) p-xileno (8,75 min.), (5) m-xileno (8,95 min.) e (6) o-xileno (10,15 min.), com a linha vermelha representando a taxa de temperatura do método



Fonte: O autor

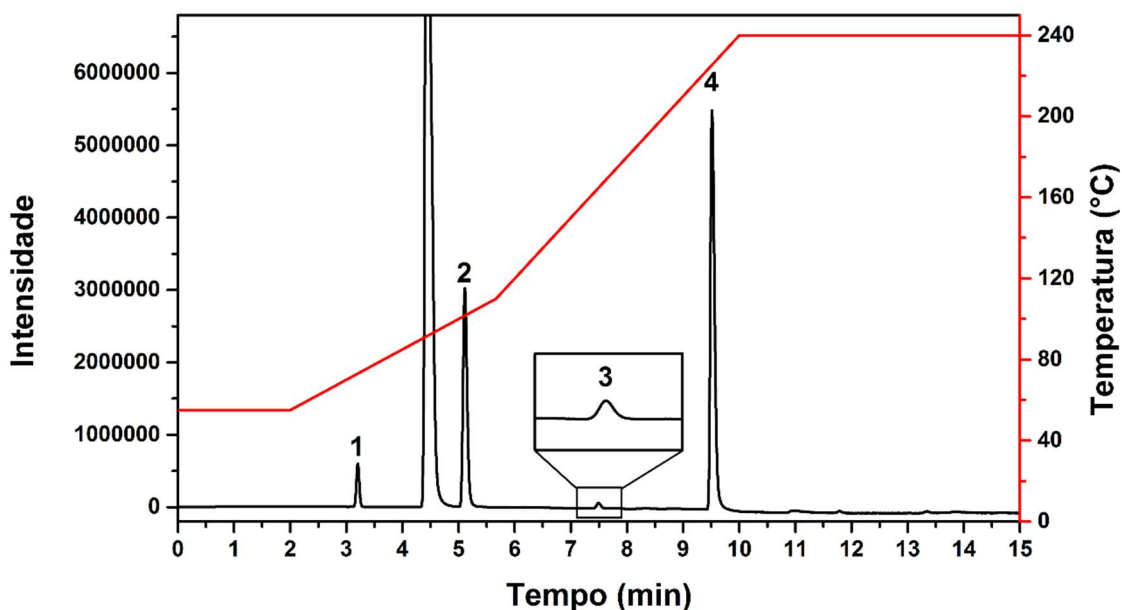
A coluna Rtx-Wax apresentou uma boa separação entre os analitos de interesse depois de alguns ajustes nas condições do método, o que foi confirmado com a análise na matriz analítica no GC-MS. Outra característica eficiente da coluna Rtx-Wax em relação às outras duas utilizadas é a separação dos isômeros p-xileno e m-xileno verificada nessa coluna, proporcionando a separação de todos os compostos BTEX.

A fase PEG possui algumas particularidades que devem ser levados em consideração na sua escolha como fase estacionária. A faixa de trabalho na fase PEG possui intervalo limitado de temperatura 40 – 250 °C, isso pode indicar a baixa eficácia na separação de compostos em matrizes analíticas mais complexas em temperaturas abaixo de 40 °C e a sua degradação em temperaturas superiores a 250 °C, dependendo do tipo de ligação entre a fase e as paredes da coluna. Além disso, a fase PEG comporta-se como um sólido em temperaturas menores que 60 °C, sofrendo mudança de estado de sólido para líquido entre 40 – 60 °C, afetando o mecanismo de separação por interferir significativamente na diminuição do coeficiente de difusão da fase estacionária (He; Qi, 2020; Mansour; Zhou; Danielson, 2015). Apesar desses inconvenientes, a fase PEG tem apresentado um bom desempenho na separação dos compostos BTEX, sendo capaz de separar inclusive os isômeros meta e para-xilenos

(Gallego-Díez; Correa-Ochoa; Saldarriaga-Molina, 2016; Hosseinzadeh *et al.*, 2011; Shi; Qi, 2021).

Na separação dos gases H_2 , CO , CH_4 e CO_2 , apenas a coluna Carboxen 1010 PLOT foi utilizada. Essa coluna capilar tem um bom desempenho na separação dos principais gases gerados pela combustão da mistura gasolina/etanol (E27), conseguindo inclusive separar o O_2 do N_2 , na isoterma de 35 °C. No método desenvolvido neste trabalho, iniciou-se com uma temperatura de 55 °C, que embora não seja capaz de proporcionar a separação do O_2 e N_2 presentes no pico de maior intensidade no cromatograma, é suficiente para separar os demais gases gerados pela combustão (FIGURA 11).

Figura 11 – Cromatograma GC-BID utilizando a coluna Carboxen 1010 PLOT com a injeção de 0,1 mL do gás de exaustão concentrado: (1) H_2 (3,30 min.), (2) CO (5,20 min.), (3) CH_4 (7,55 min.), e (4) CO_2 (9,60 min.), com a linha vermelha representando a taxa de temperatura do método

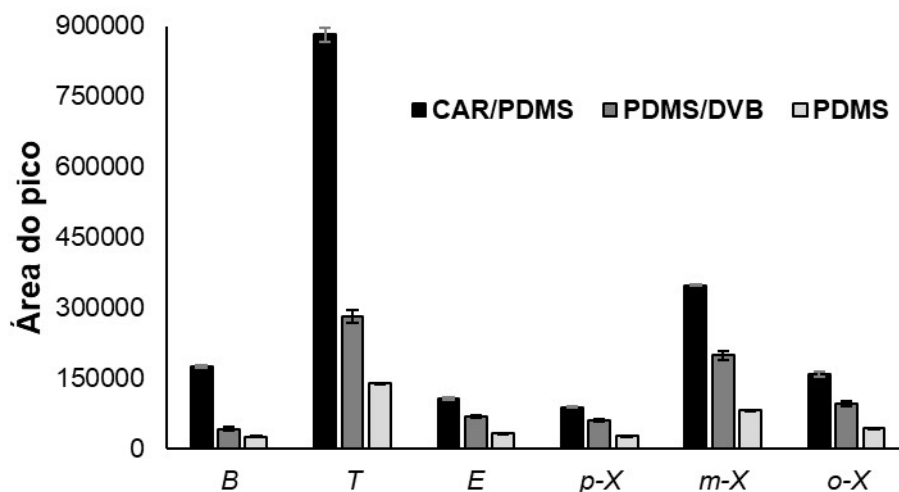


Fonte: O autor

5.2 Escolha do tipo de revestimento SPME para o método BTEX

A fibra com fase única PDMS, por se tratar de uma fase líquida que promove um processo de absorção, teve menor influência na extração dos analitos da amostra em relação aos outros revestimentos. Portanto, a fibra PDMS teve o pior rendimento (FIGURA 12).

Figura 12 – Áreas de pico de BTEX: (*B*) benzeno, (*T*) tolueno, (*E*) etilbenzeno, (*p-X*) p-xileno, (*m-X*) m-xileno e (*o-X*) o-xileno, extraídos de 5,0 mL de gás de combustão diluído com 5,0 mL de ar atmosférico, com a adição de 1,0 µL de metanol, sob as condições de extração (5 min. e 27 ± 1 °C) para as fibras CAR/PDMS 75 µm, PDMS/DVB 65 µm e PDMS 100 µm

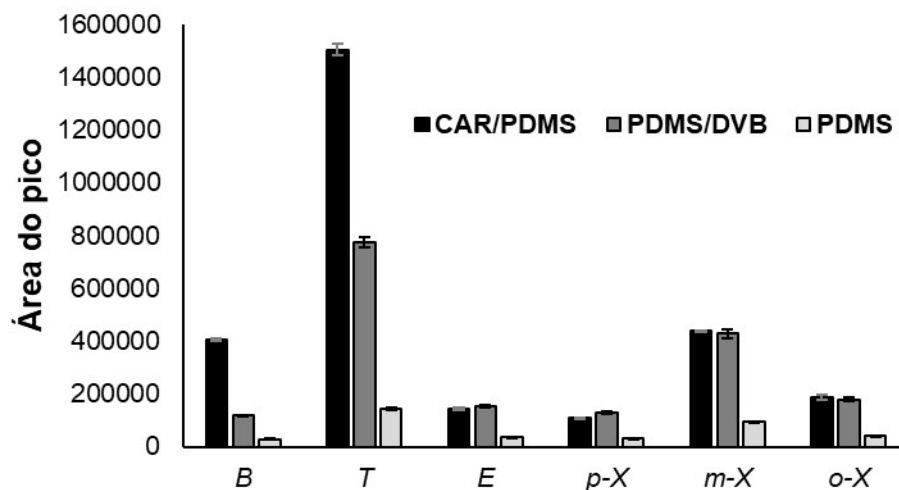


Fonte: O autor

Considerando que os compostos BTEX são voláteis e leves, com peso molecular variando entre 78,11 e 106,17 g mol⁻¹, eles são capazes de migrar através dos revestimentos de maneira mais rápida. Essa característica dificulta o bom rendimento de fibras absorvedoras com elevada espessura da fase, como a PDMS 100 µm (FIGURA 12). Fases adsorvedoras como a CAR e DVB associadas a fase PDMS tendem a ter maior eficiência de extração para compostos leves (Shirey, 2007). A principal diferença entre os dois revestimentos CAR e DVB é a maior porcentagem de microporos no CAR do que no DVB, que é principalmente mesoporoso (Bourdin; Desauziers, 2014). Os poros da fase CAR/PDMS são ideais para extrair analitos de pequeno e de médio porte como os BTEX (FIGURA 12).

Além disso, a presença do metanol (MeOH) utilizado no preparo das soluções também pode influenciar na eficiência de extração dos compostos BTEX (Baimatova *et al.*, 2016). Na Figura 13 é possível observar que a ausência do MeOH sobre a fase CAR/PDMS impacta na eficiência de extração de todos os compostos BTEX, sendo mais significativo sobre os compostos mais leves benzeno e tolueno. Em contrapartida, embora a ausência do MeOH tenha um efeito ainda maior sobre a fase PDMS/DVB para os BTEX, esse efeito é mais significativo para os compostos mais pesados: etilbenzeno, p-xileno, m-xileno e o-xileno. Como esperado, a presença ou ausência do MeOH tem pouca influência na eficiência da fase PDMS.

Figura 13 – Áreas de pico de BTEX: (*B*) benzeno, (*T*) tolueno, (*E*) etilbenzeno, (*p-X*) p-xileno, (*m-X*) m-xileno e (*o-X*) o-xileno, extraídos de 5,0 mL de gás de combustão diluído com 5,0 mL de ar atmosférico, sem a adição de metanol, sob as condições de extração (5 min. e 27 ± 1 °C) para as fibras CAR/PDMS 75 μm , PDMS/DVB 65 μm e PDMS 100 μm



Fonte: O autor

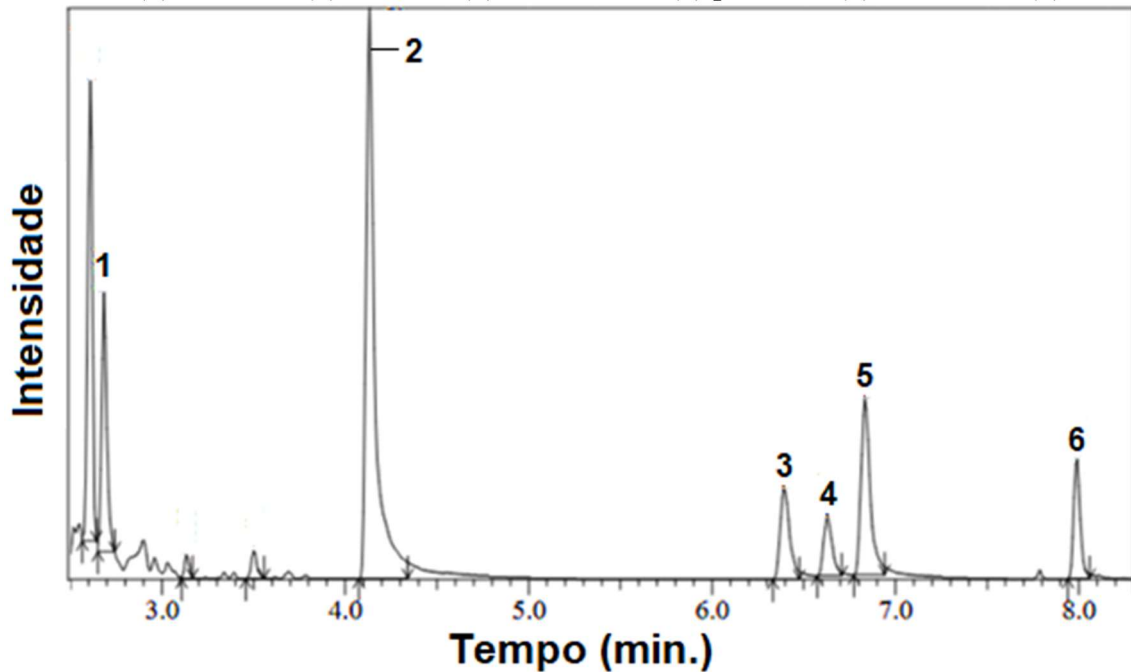
Considerando os resultados favoráveis observados neste experimento e o desempenho reconhecido da fase CAR/PDMS 75 μm relatado pelo estudo dos autores Schüpfer e Huynh (2008). Optou-se por empregar esse revestimento para o desenvolvimento do método.

5.3 Validação

5.3.1 Seletividade/efeito matriz

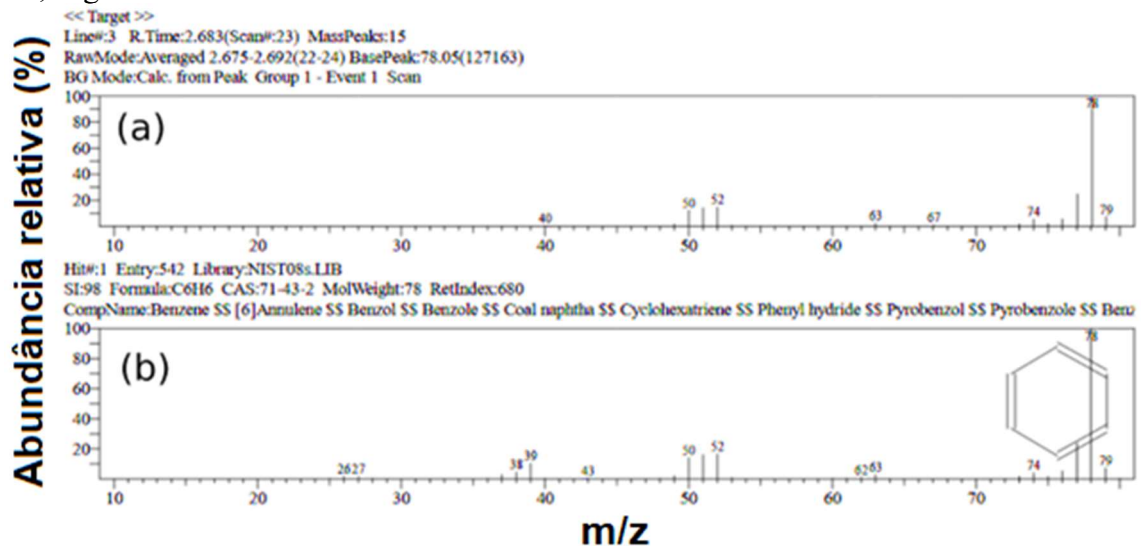
O BID, como um detector universal, exibe seletividade limitada. Então, para validar a seletividade do método BTEX, análises qualitativas foram conduzidas usando GC-MS. Os espectros de massa dos compostos BTEX da matriz analítica foram comparados com dados da biblioteca NIST, confirmando a identidade desses compostos (FIGURAS 14 a 20). Essa comparação confirmou que não houve coeluição dos compostos de interesse com outros componentes na matriz.

Figura 14 – Cromatograma GC-MS de 4,0 mL de gás de exaustão diluído para 10,0 mL com ar atmosférico: (1) benzeno, (2) tolueno, (3) etilbenzeno, (4) p-xileno, (5) m-xileno e (6) o-xileno



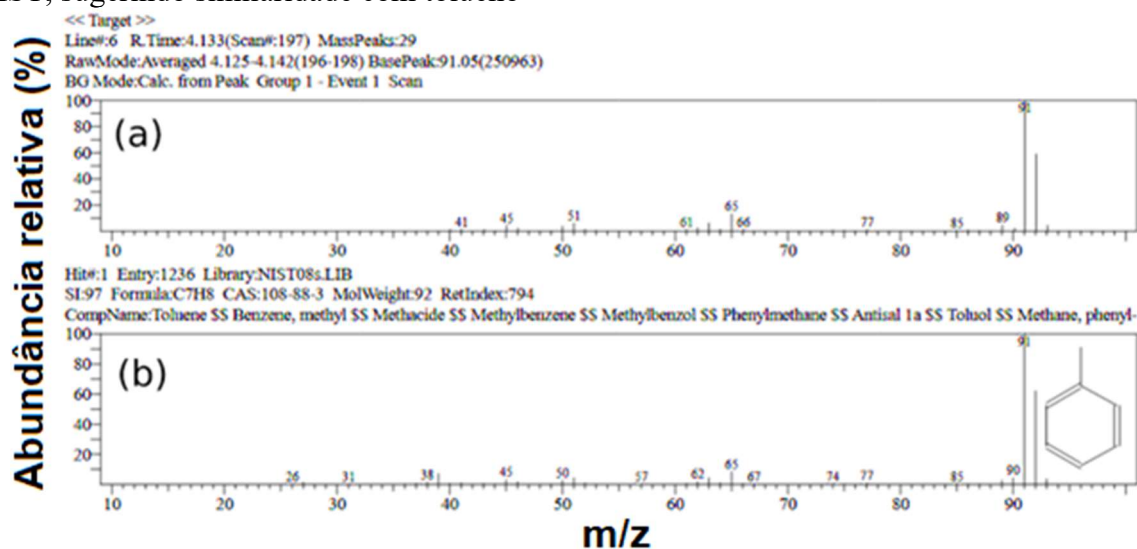
Fonte: O autor

Figura 15 – Espectro de massa (a) para o pico (1) com tempo de retenção de 2.68 min. do cromatograma GC-MS e o espectro com maior similaridade (b) de acordo com a biblioteca NIST, sugerindo similaridade com o benzeno



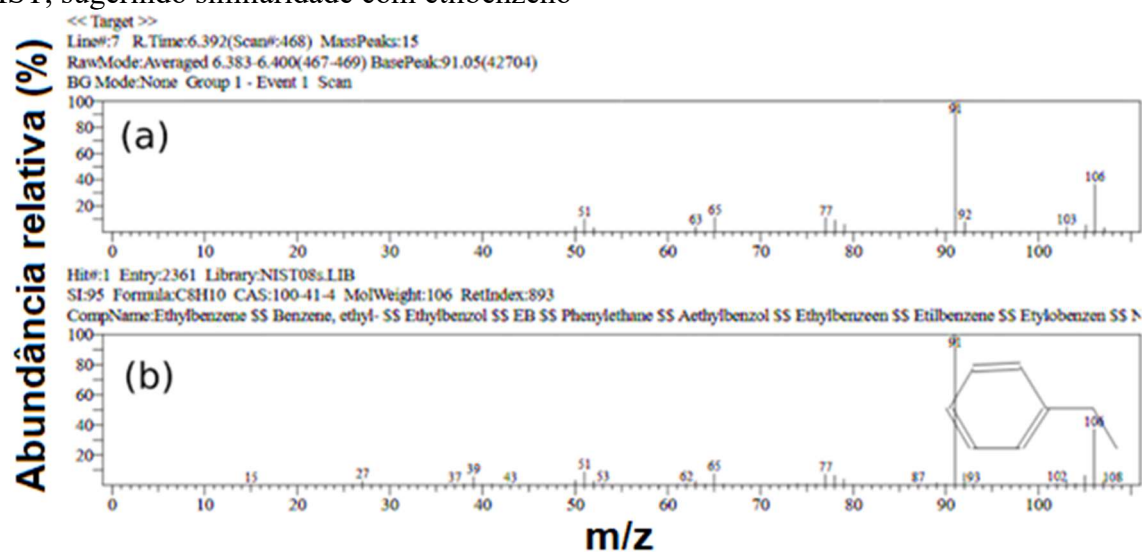
Fonte: O autor

Figura 16 – Espectro de massa (a) para o pico (2) com tempo de retenção de 4,13 min. do cromatograma GC-MS e o espectro com maior similaridade (b) de acordo com a biblioteca NIST, sugerindo similaridade com tolueno



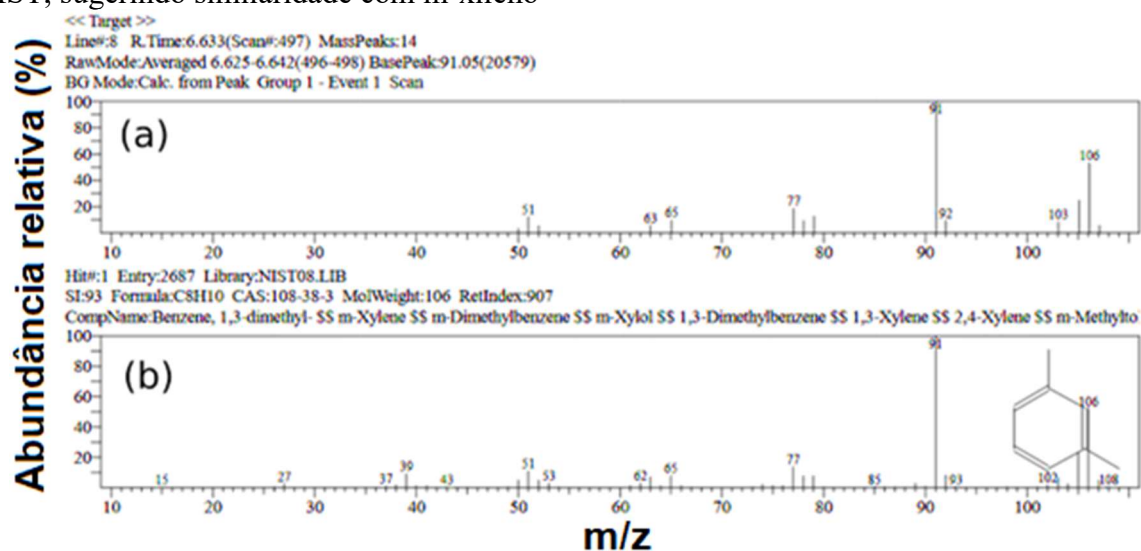
Fonte: O autor

Figura 17 – Espectro de massa (a) para o pico (3) com tempo de retenção de 6.39 min. do cromatograma GC-MS e o espectro com maior similaridade (b) de acordo com a biblioteca NIST, sugerindo similaridade com etilbenzeno



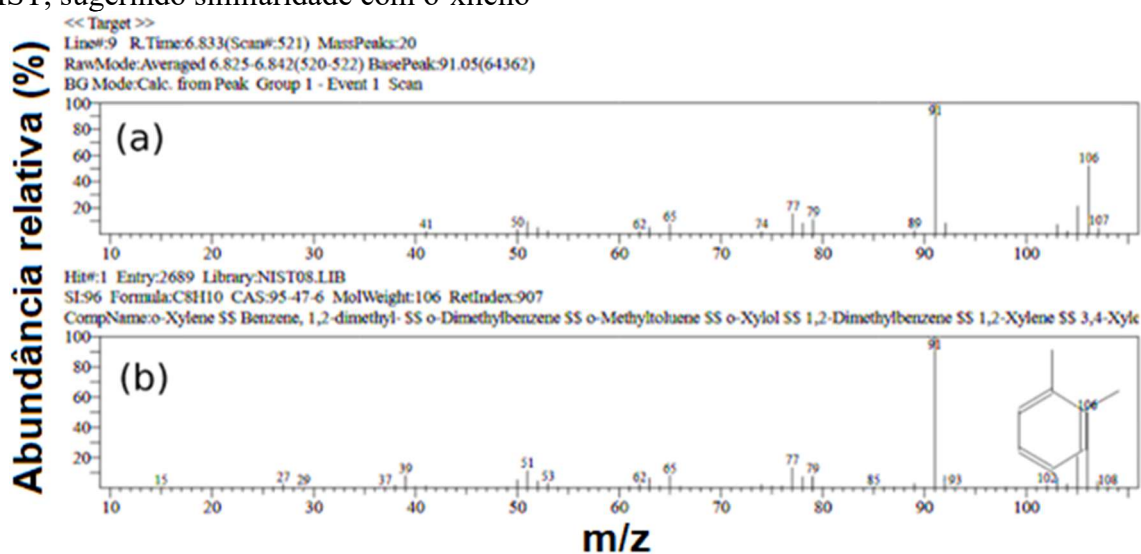
Fonte: O autor

Figura 18 – Espectro de massa (a) para o pico (4) com tempo de retenção de 6.63 min. do cromatograma GC-MS e o espectro com maior similaridade (b) de acordo com a biblioteca NIST, sugerindo similaridade com m-xileno



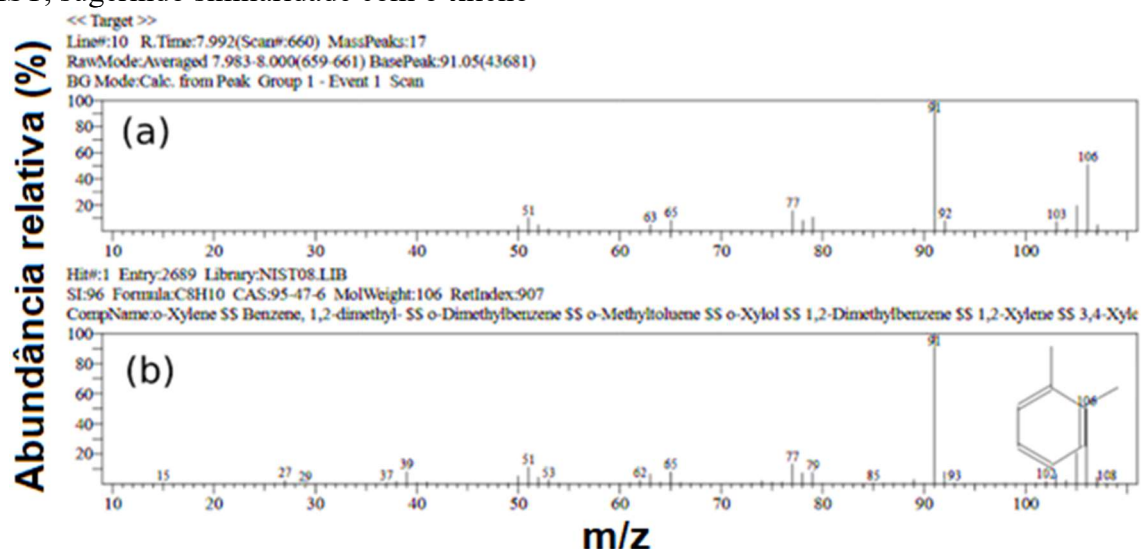
Fonte: O autor

Figura 19 – Espectro de massa (a) para o pico (5) com tempo de retenção de 6,83 min. do cromatograma GC-MS e o espectro com maior similaridade (b) de acordo com a biblioteca NIST, sugerindo similaridade com o-xileno



Fonte: O autor

Figura 20 – Espectro de massa (a) para o pico (6) com tempo de retenção de 7.99 min. do cromatograma GC-MS e o espectro com maior similaridade (b) de acordo com a biblioteca NIST, sugerindo similaridade com o-xileno

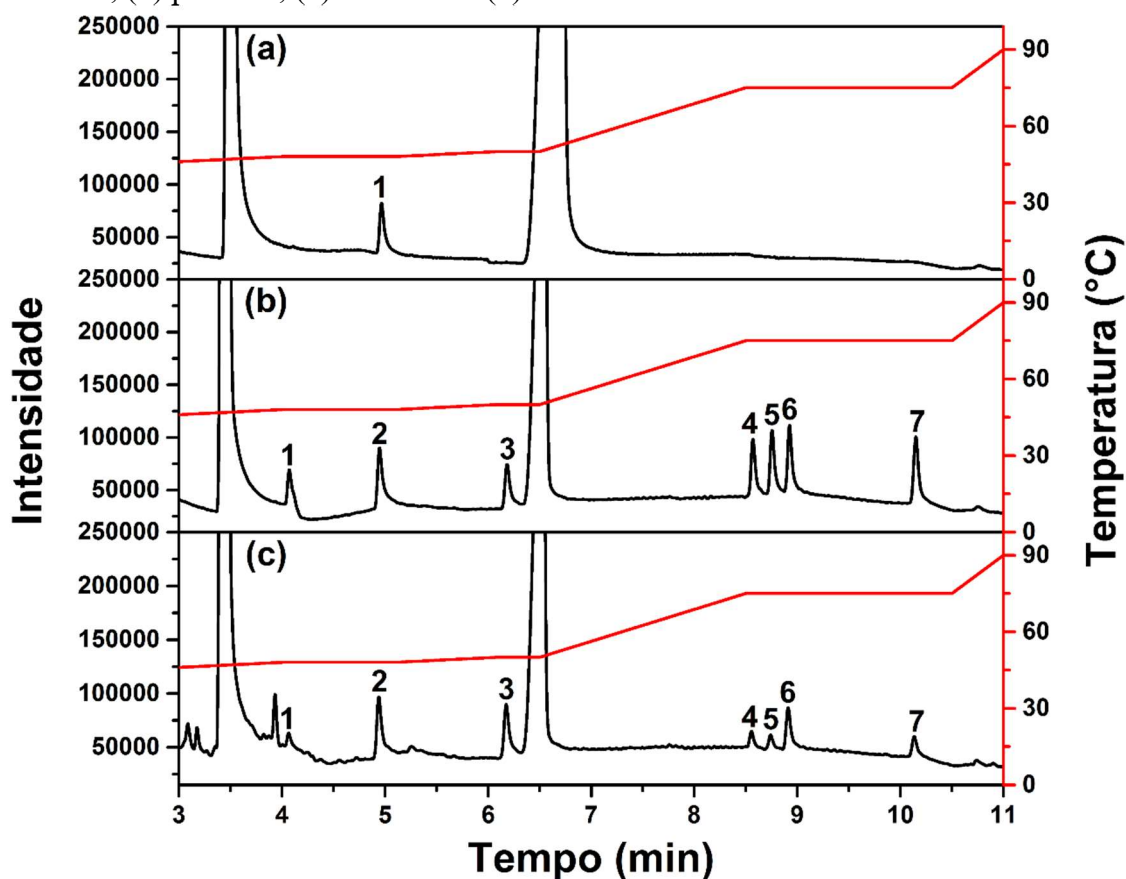


Fonte: O autor

É importante ressaltar que os espectros de massas não conseguem identificar com precisão os compostos isoméricos. Portanto, não se deve usá-los para determinar a ordem de eluição dos isômeros de xileno no cromatograma. O espectrômetro de massa (MS) indica apenas que um dos isômeros corresponde ao pico cromatográfico observado (FIGURAS 18 a 20). A ordem de eluição dos isômeros de xileno está bem estabelecida na literatura especializada para a fase estacionária do polietilenoglicol (Gallego-Díez; Correa-Ochoa; Saldarriaga-Molina, 2016; Hosseinzadeh *et al.*, 2011; Shi; Qi, 2021). Essa observação é relevante porque os espectros de massa podem mostrar incorretamente similaridades com a ordem dos isômeros, inclusive indicando o mesmo isômero para dois picos distintos (FIGURAS 19 e 20).

A Figura 21(a) exibe o cromatograma GC-BID com o PI exclusivamente no ar atmosférico, demonstrando não haver presença dos compostos BTEX no ar atmosférico utilizado como branco da amostra, a Figura 21(b) exibe o cromatograma GC-BID com adição dos padrões (BTEX + PI) exclusivamente no ar atmosférico e a Figura 21(c) exibe o cromatograma GC-BID da amostra de gás de exaustão com adição do PI. Uma resolução de pico adequada foi obtida para a separação de BTEX no cromatograma, destacando a separação efetiva de analitos de potenciais interferentes na matriz analisada.

Figura 21 – Cromatogramas SPME-GC-BID, com a linha vermelha representando a taxa de temperatura do método: (a) 10,0 mL de ar atmosférico e 1,0 μL da solução padrão de fluorbenzeno (PI) a $6,67 \text{ mg m}^{-3}$ adicionado, (1) fluorbenzeno; (b) 10,0 mL de ar atmosférico e 1,0 μL da solução padrão BTEX a $6,67 \text{ mg m}^{-3}$ e PI a $6,67 \text{ mg m}^{-3}$ adicionados, (1) benzeno, (2) fluorobenzeno, (3) tolueno, (4) etilbenzeno, (5) p-xileno, (6) m-xileno e (7) o-xileno; (c) 4,0 mL do gás de exaustão diluído para 10,0 mL com ar atmosférico e 1,0 μL da solução padrão de fluorbenzeno (PI) a $6,67 \text{ mg m}^{-3}$ adicionado, (1) benzeno, (2) fluorobenzeno, (3) tolueno, (4) etilbenzeno, (5) p-xileno, (6) m-xileno e (7) o-xileno



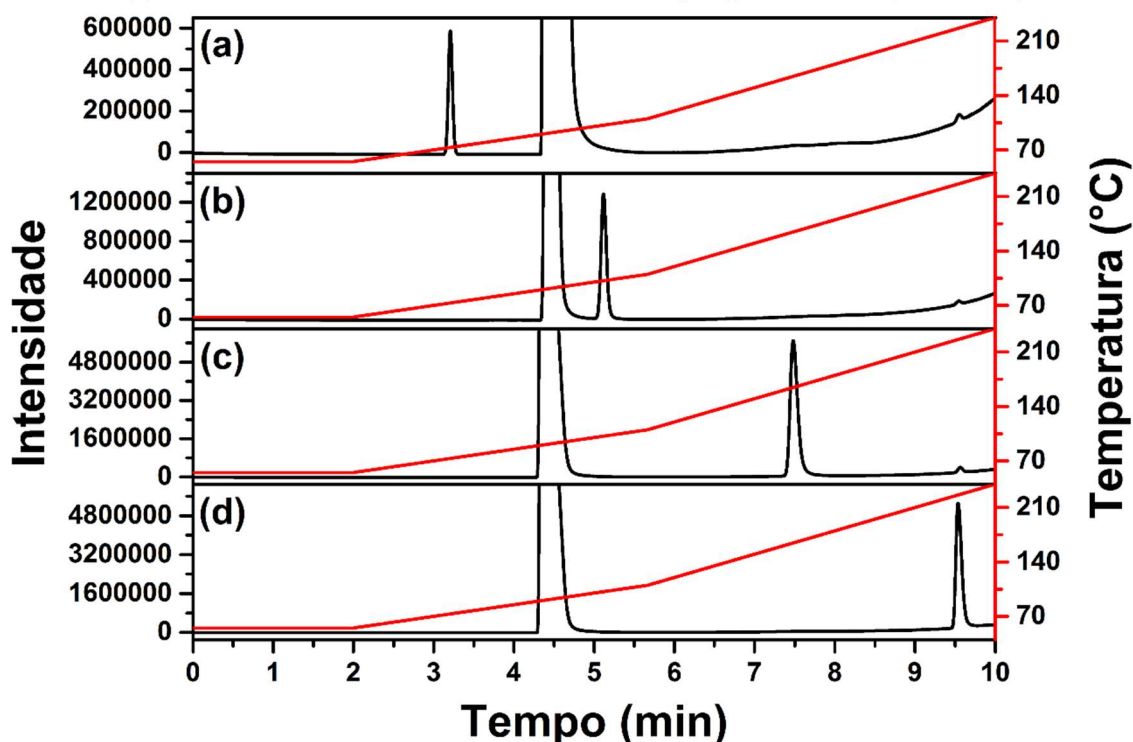
Fonte: O autor

Portanto, o método SPME-GC-BID proposto neste trabalho mostrou-se seletivo para os BTEX liberados no escapamento após a combustão da gasolina superando as limitações citadas anteriormente, uma vez que nesse método os BTEX ficaram bem separados dos demais hidrocarbonetos da matriz.

Para a seletividade dos gases, a matriz de exaustão pode ser considerada uma matriz pouco complexa, uma vez que a composição em termos de abundância dos gases liberados no escape veicular é bem conhecida. Nesse sentido, foram injetados padrões individuais que confirmam os tempos de retenção referente a cada analito na separação cromatográfica (FIGURA 22). A Figura 22(a) exhibe o cromatograma do padrão do gás H_2 diluído em ar atmosférico na concentração 40.000 ppm_v , a Figura 22(b) exhibe o cromatograma do padrão do

gás CO diluído em ar atmosférico na concentração 40.000 ppm_v, a Figura 22(c) exibe o cromatograma do padrão do gás CH₄ diluído em ar atmosférico na concentração 50.000 ppm_v e a Figura 22(d) exibe o cromatograma do padrão do gás CO₂ diluído em ar atmosférico na concentração 50.000 ppm_v.

Figura 22 – Cromatogramas GC-BID com a injeção de 0,1 mL, com a linha vermelha representando a taxa de temperatura do método: (a) 9,6 mL com ar atmosférico e 0,4 mL de gás padrão H₂ (99,999 %) adicionado; (b) 9,6 mL com ar atmosférico e 0,4 mL de gás padrão CO (99,95 %) adicionado; (c) 9,5 mL com ar atmosférico e 0,5 mL de gás padrão CH₄ (99,995 %) adicionado; (d) 9,5 mL com ar atmosférico e 0,5 mL de gás padrão CO₂ (99,999 %) adicionado



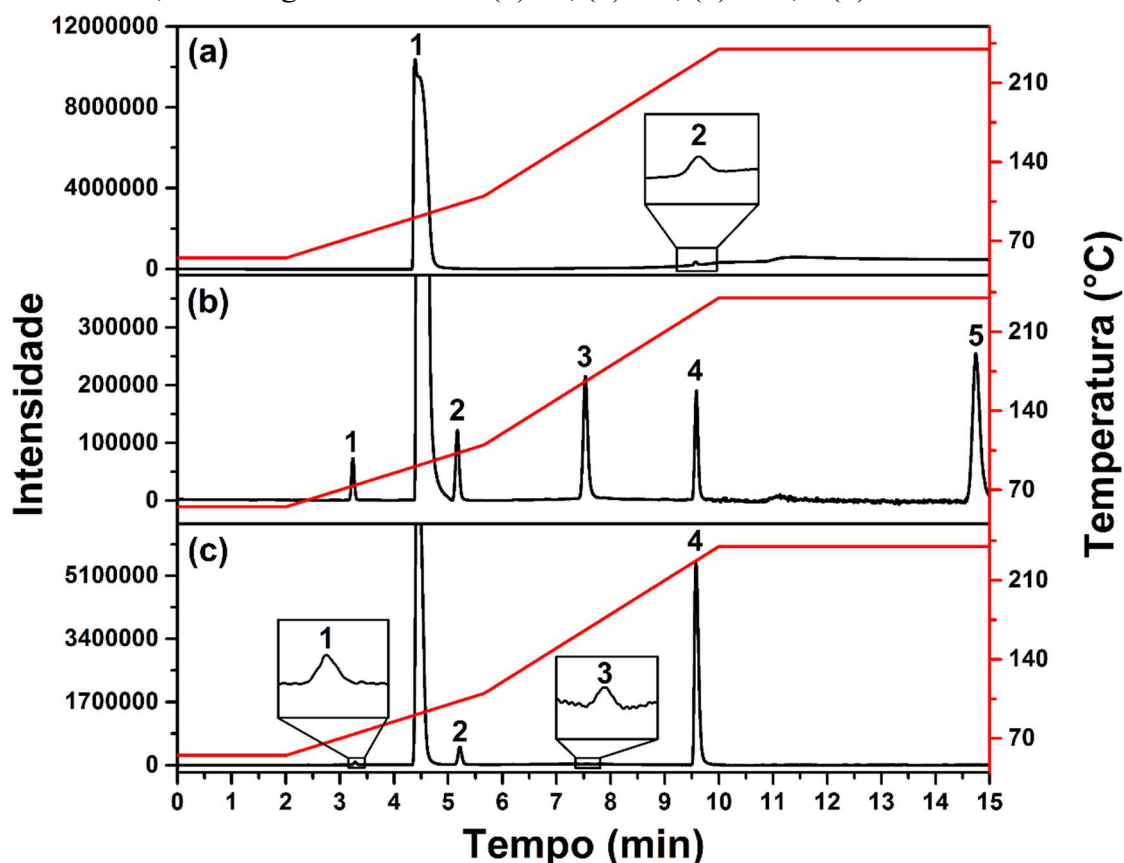
Fonte: O autor

Esses cromatogramas, confirmam que os padrões individuais de cada gás analisado, corresponde aos sinais cromatográficos identificados na amostra de exaustão veicular (FIGURA 11). Uma resolução de pico adequada foi obtida para a separação dos gases H₂, CO, CH₄ e CO₂ nos cromatogramas, destacando a boa separação desses compostos dos principais analitos da matriz O₂ e N₂ que poderiam ser potenciais interferentes na análise, o que demonstra que a coluna Carboxen 1010 PLOT é capaz de separar de maneira seletiva os principais componentes dos gases de exaustão veicular.

A Figura 23(a) exibe o cromatograma GC-BID com o ar atmosférico mostrando os sinais coeluidos de O₂ e N₂ e o sinal individual do CO₂, a Figura 23(b) exibe o cromatograma

GC-BID com adição do mix de padrões gasosos exclusivamente no ar atmosférico e a Figura 23(c) exhibe o cromatograma GC-BID da amostra de gás de exaustão.

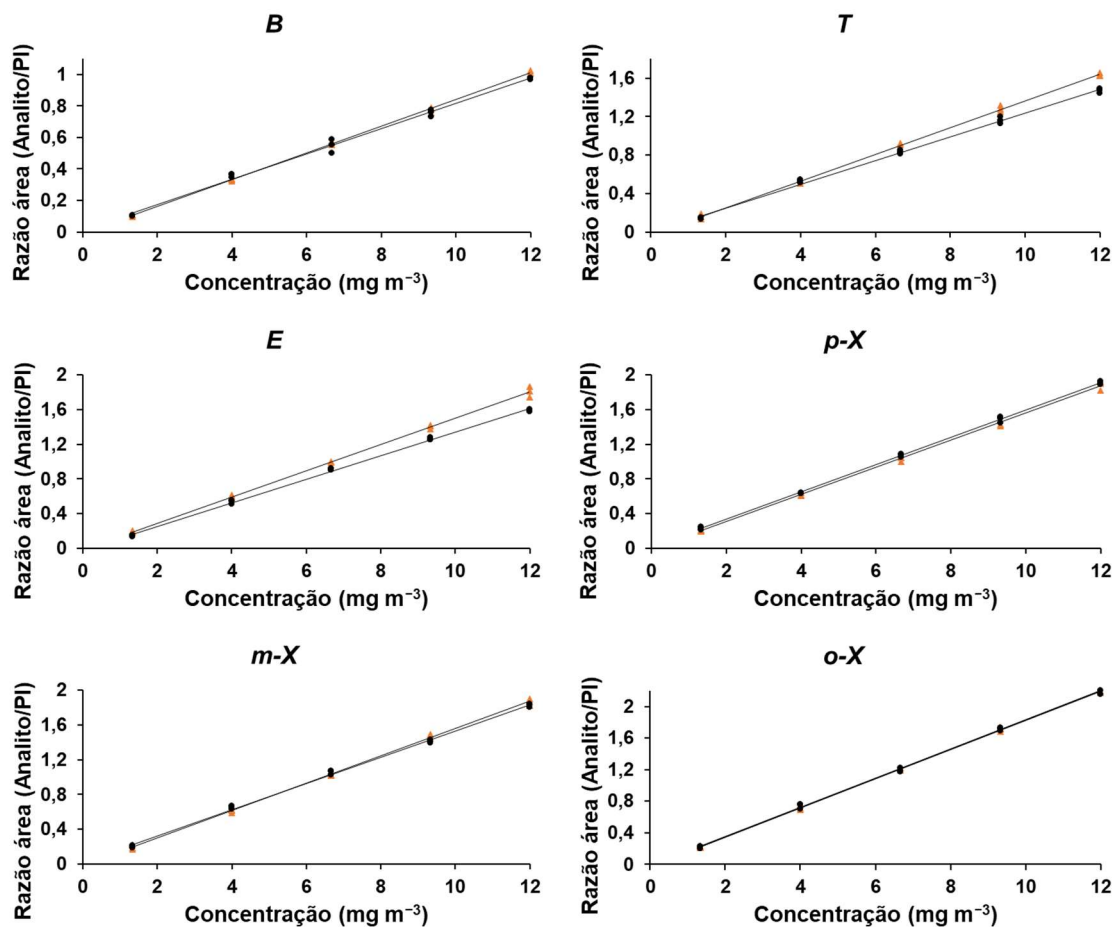
Figura 23 – Cromatogramas GC-BID com a injeção de 0,1 mL, com a linha vermelha representando a taxa de temperatura do método: (a) ar atmosférico, (1) mistura de O₂ e N₂ e (2) CO₂; (b) 9,1 mL de ar atmosférico e 0,9 mL do mix de gases padrão, (1) H₂ $8,0 \times 10^3$ ppm_v, (2) CO $4,5 \times 10^3$ ppm_v, (3) CH₄ $4,5 \times 10^3$ ppm_v, (4) CO₂ $4,5 \times 10^3$ ppm_v e (5) mistura de H₂S e C₂H₆ nas concentrações $4,5 \times 10^3$ ppm_v e $4,5 \times 10^3$ ppm_v, respectivamente; (c) 9,0 mL com ar atmosférico e 1,0 mL do gás de exaustão (1) H₂, (2) CO, (3) CH₄, e (4) CO₂



Fonte: O autor

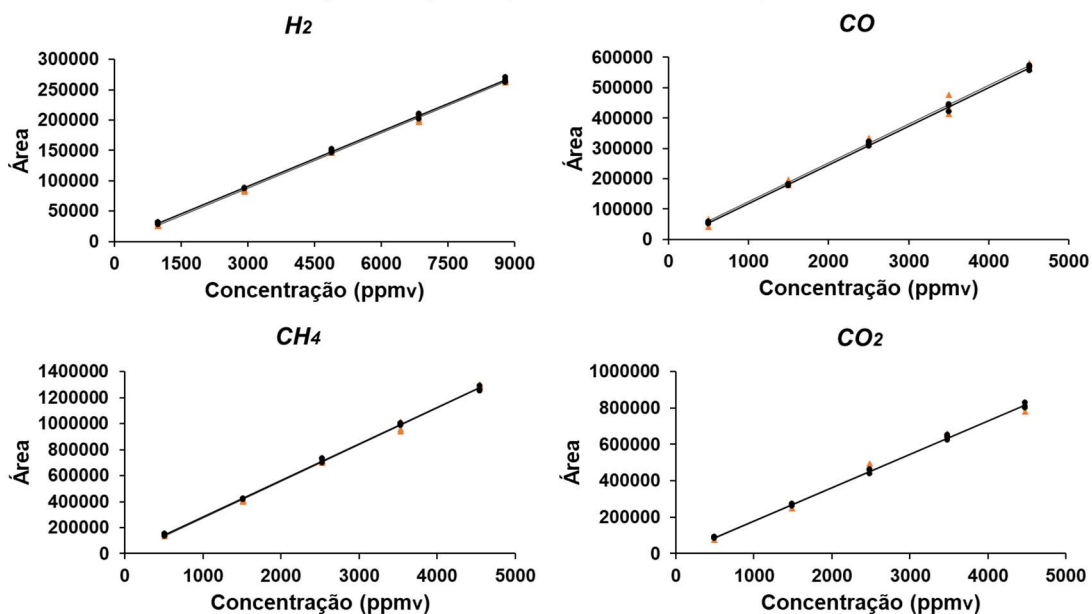
Para a análise do efeito matriz, a avaliação visual por paralelismo entre as curvas analíticas matrizadas (gases de exaustão) e não matrizadas (ar atmosférico) indica pouca influência da matriz sobre as inclinações do benzeno e dos isômeros xilenos, enquanto o efeito é mais pronunciado para o tolueno e o etilbenzeno (FIGURA 24). No caso dos gases, a análise sugere uma influência mínima da matriz, conforme o paralelismo das curvas analíticas para todos os compostos (FIGURA 25). Em ambos os casos, é fundamental confirmar a ausência de efeito matriz por meio de testes estatísticos.

Figura 24 – Curvas analíticas para os compostos BTEX (▲) com a matriz e (●) sem a matriz analítica



Fonte: o autor.

Figura 25 – Curvas analíticas para os gases (▲) com a matriz e (●) sem a matriz analítica



Fonte: O autor

Os testes estatísticos F entre as variâncias das inclinações (s_a^2) e o teste t (*Student*) para as inclinações das curvas, podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores do teste F de homogeneidade de variância das inclinações e teste t para inclinações das curvas matrizada e não matrizada

	Efeito matriz				
	Teste F		Teste t		
	$F_{calc.}$	$F_{crit.}$	$t_{calc.}$	N	$t_{crit.}$
B	8,94	2,46	8,37	19,0	2,09
T	5,72	2,46	20,6	18,6	2,09
E	5,88	2,46	18,5	18,5	2,10
p-X	2,41	2,46	8,57	31,0	2,04
m-X	4,49	2,46	7,15	19,9	2,09
o-X	3,70	2,46	0,32	21,0	2,08
H₂	2,50	2,46	1,79	30,7	2,04
CO	1,39	2,46	0,66	31,0	2,04
CH₄	2,92	2,46	0,47	29,5	2,04
CO₂	9,43	2,46	0,82	21,7	2,07

Fonte: O autor

De acordo com os dados obtidos na Tabela 3, verifica-se que para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno, p-xileno, o-xileno, H₂, CH₄ e CO₂ o valor de $F_{calc.} > F_{crit.}$, indica a heterogeneidade entre as variâncias das inclinações nas curvas matrizada e não matrizada. Essa diferença entre os valores s_a^2 determina que o teste t aplicado seja o da Equação (4), com os graus de liberdade determinados pela Equação (5). Já para o m-xileno e CO o valor de $F_{calc.} < F_{crit.}$, indica a homogeneidade entre as variâncias das inclinações nas curvas matrizada e não matrizada. Essa igualdade entre os valores s_a^2 determina que o teste t aplicado seja o da Equação (3).

Os valores de $t_{calc.} > t_{crit.}$ indicam uma diferença significativa entre as inclinações das curvas matrizada e não matrizada para os compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno, p-xileno e m-xileno. Embora o efeito matriz existente para os compostos benzeno, p-xileno e m-xileno seja baixo, esses efeitos são significativos de acordo com o teste t . Em relação aos compostos o-xileno, H₂, CO, CH₄ e CO₂, os valores de $t_{calc.} < t_{crit.}$ indicam não haver diferença entre as inclinações das curvas, logo, a matriz não apresenta influência significativa sobre a análise para esses compostos.

Assim, as determinações para os compostos H₂, CO, CH₄ e CO₂ foram realizadas pelo método de padrão externo. Para os BTEX, as determinações para o o-xileno foi realizada pelo método do padrão interno. Enquanto para os demais compostos, benzeno, tolueno,

etilbenzeno, p-xileno e m-xileno, utilizou-se o método de adição de padrão combinada com PI, conforme descrito por Orazbayeva *et al.* (2017).

5.3.2 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Os valores dos Limites de Detecção (LD) e dos Limites de Quantificação (LQ) foram determinados a partir da metodologia baseada nos dados da curva analítica (EQUAÇÕES 30 e 31). Esses valores foram comparados com metodologias que também determinaram esses parâmetros utilizando a GC com diferentes detectores para determinação de BTEX em amostras de gases de exaustão (TABELA 4).

Tabela 4 – Valores de LD e LQ para os compostos BTEX deste trabalho e de metodologias semelhantes

	LD					LQ		
	^a ppm _v	^a mg m ⁻³	^b mg m ⁻³	^c ppm _v	^d ppm	^a ppm _v	^a mg m ⁻³	^d ppm
B	0,08	0,26	1,8	0,01	0,51	0,24	0,78	1,68
T	0,07	0,27	2,7		0,30	0,22	0,81	1,01
E	0,04	0,19	2,1		0,27	0,14	0,59	0,90
p-X	0,05	0,21	5,2		0,40	0,15	0,64	1,32
m-X	0,07	0,30			0,33	0,21	0,90	1,12
o-X	0,08	0,34			0,35	0,24	1,03	1,16

Fonte: O autor

mg m⁻³ = ppb (μg L⁻¹); ^apresente trabalho; ^bBaimatova *et al.* (2015); ^cAdamovic *et al.* (2018); ^dAmaral *et al.* (2016).

Os valores de LD e LQ variaram de 0,194 a 0,340 mg m⁻³ (0,0449 a 0,0788 ppm_v) e de 0,587 a 1,03 mg m⁻³ (0,136 a 0,238 ppm_v), respectivamente. Esses valores foram satisfatórios quando comparados a outras metodologias que analisam BTEX em gases de exaustão de emissões veiculares. Baimatova *et al.* (2015) estimaram valores de LD entre 1,8 e 5,2 mg m⁻³, sem mencionar valores de LQ, utilizando SPME com fibra retraída por análise GC-MS. Adamovic *et al.* (2018) mencionaram um único valor de LD de 0,01 ppm_v para todos os compostos de BTEX sem mencionar valores de LQ, utilizando GC-PID. Amaral *et al.* (2016) estimaram valores de LD entre 0,27 e 0,51 mg L⁻¹ e LQ variando entre 0,90 e 1,68 mg L⁻¹ utilizando amostragem com cartuchos de carvão ativado com determinação por GC-FID. Além disso, muitas metodologias utilizadas para quantificação de BTEX em gases de escape não relatam as abordagens utilizadas para determinação de LD e LQ, ou mesmo não informam esses valores na apresentação dos resultados.

Para os gases H_2 , CO , CH_4 e CO_2 foi utilizado o mesmo procedimento, com LD e LQ determinados a partir da metodologia baseada nos dados da curva analítica (EQUAÇÕES 30 e 31). Os valores foram comparados com metodologias que também determinaram esses parâmetros utilizando a GC com diferentes detectores para determinação de BTEX em amostras de gases de exaustão (TABELA 5).

Tabela 5 – Valores de LD e LQ para os gases H_2 , CO , CH_4 e CO_2 deste trabalho e de metodologias que utilizam GC com diferentes detectores

	LD					LQ		
	^a <i>ppm_v</i>	^a <i>mg m⁻³</i>	^b <i>ppm</i>	^c <i>ppm</i>	^d <i>ppm</i>	^a <i>ppm_v</i>	^b <i>ppm</i>	^d <i>ppm</i>
<i>H₂</i>	115,0	9,41	2,75	-	-	348,4	8,96	-
<i>CO</i>	85,87	97,65	0,732	13	-	260,2	2,46	-
<i>CH₄</i>	88,82	57,84	0,092	-	-	269,2	0,314	-
<i>CO₂</i>	63,95	114,3	0,732	-	5,3	193,8	2,46	35,4

Fonte: O autor

*mg m⁻³ = ppb ($\mu g L^{-1}$); ^apresente trabalho; ^bSilva, *et al.* 2021; ^cAbruzzi *et al.* (2018); ^dPascale *et al.* 2017.*

O LD e LQ foram determinados com base nos dados da curva analítica (TABELA 5), e variaram de 63,95 a 115,0 ppm_v (9,41 a 114,3 mg m⁻³) e de 193,8 a 348,4 ppm_v (28,51 a 346,3 mg m⁻³), respectivamente. Esses valores foram satisfatórios quando comparados com outras metodologias utilizando GC em amostras gasosas.

Silva *et al.* (2021) estimaram valores de LD entre 0,092 e 2,75 ppm, e valores de LQ entre 0,314 e 8,96 ppm, nesse método observou-se melhores valores de LD e LQ para o CH_4 , determinado por GC-FID e os piores valores de LD e LQ encontrados para o H_2 , devido à similaridade de condutividade térmica entre o H_2 e o He, utilizado como fase móvel na determinação desses gases por GC-TCD. Abruzzi *et al.* (2018), desenvolveram dois métodos com diferentes colunas para determinação de CO , CH_4 e CO_2 com análise por GC-FID com metanizador antes do detector FID, porém apenas valores de LD para o CO no método 1 (5 ppm) e método 2 (13 ppm) foram informados. Além disso, os métodos apresentaram picos fantasmas que segundo os autores, podem estar relacionados a interações de O_2 com o metanizador que interfere diretamente as determinações de CO e CO_2 no método 1. Na metodologia desenvolvida por Pascale *et al.* (2017), foi utilizado o GC-BID para determinação de CO_2 e N_2O em gases de efeito estufa liberados em água de tratamento. Nesse caso, pôde-se comparar apenas os valores de LD e LQ para o CO_2 que foram de 5,3 e 35,4 mg L⁻¹ (ppm), respectivamente.

Além dos métodos cromatográficos utilizados para determinações de gases, o método utilizando NDIR regulado para determinações de CO e CO₂ em gases de exaustão é capaz de fornecer LD e LQ atrativos. Vojtisek-Lom *et al.* (2020) desenvolveram um sistema portátil de medições de emissões (PEMS, do inglês *Portable Emissions Measurement Systems*) estimaram LD de 0,004 % para CO e de 0,01 % para CO₂. Hummelgard *et al.* (2015) utilizaram um sensor NDIR de baixo custo, conseguindo LD de 0,007 ppm para CO₂. Ambos os trabalhos não determinaram valores de LQ para os compostos.

Comparativamente aos trabalhos mencionados acima, os valores estimados de LD e LQ para os compostos BTEX, H₂, CO, CH₄ e CO₂, que foram obtidos neste estudo, mostraram-se bastante interessantes. Com a utilização de um detector universal ainda pouco explorado, foi possível alcançar uma boa sensibilidade para os compostos em ambos os métodos, demonstrando que esses métodos podem ser uma excelente alternativa na análise dos compostos BTEX e dos gases H₂, CO, CH₄ e CO₂ em amostras de exaustão veicular.

5.3.3 Linearidade

Para o método dos BTEX e o método dos gases H₂, CO, CH₄ e CO₂, foi observada uma boa relação linear entre os sinais analíticos e as concentrações nas determinações dos BTEX na faixa linear de trabalho de 1,3 a 12 mg m⁻³ e nas faixas lineares de trabalho do H₂ de 977 a 8.793 ppm_v, do CO de 501 a 4.509 ppm_v, do CH₄ de 505 a 4.545 ppm_v, e do CO₂ de 497 a 4.473 ppm_v.

Não foram encontrados valores considerados *outliers*, usando testes de Dixon, em nenhuma das curvas para os compostos BTEX e para os gases H₂, CO, CH₄ e CO₂ (TABELA 6), embora algumas estimativas tenham ficado próximos aos valores limites tabelados para ambos os testes com 95 % de confiança. Dessa maneira, não foi necessária a exclusão de pontos nas curvas analíticas (Ellison; Barwick; Farrant, 2009).

Tabela 6 – Teste Qr10 de Dixon para *outliers* dos compostos BTEX, H₂, CO, CH₄ e CO₂ em diferentes níveis (0 a 5) de concentração das curvas analíticas

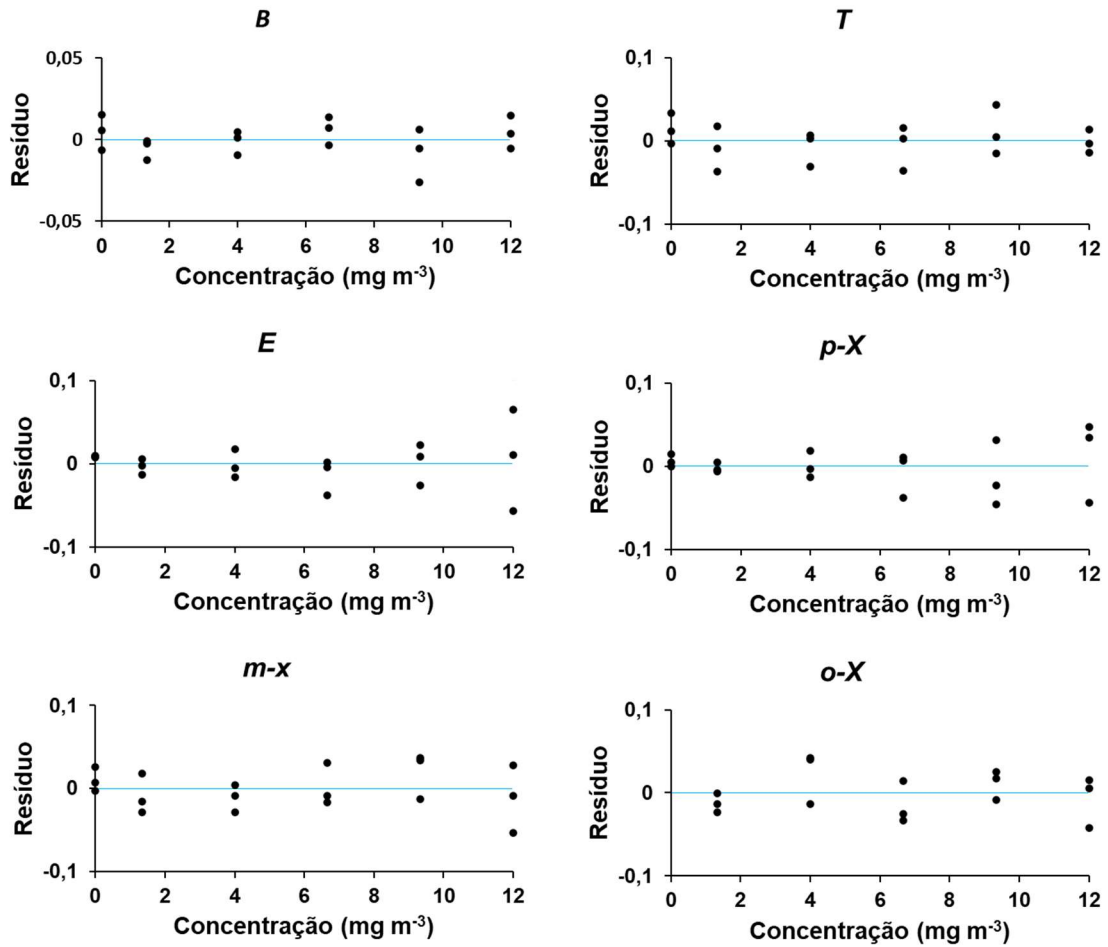
	Níveis de concentração											
	0		1		2		3		4		5	
	<i>Menor</i>	<i>Maior</i>	<i>Menor</i>	<i>Maior</i>	<i>Menor</i>	<i>Maior</i>	<i>Menor</i>	<i>Maior</i>	<i>Menor</i>	<i>Maior</i>	<i>Menor</i>	<i>Maior</i>
<i>B</i>	0,55	0,45	0,90	0,10	0,76	0,24	0,62	0,38	0,64	0,36	0,47	0,53
<i>T</i>	0,43	0,57	0,50	0,50	0,89	0,11	0,73	0,27	0,34	0,66	0,38	0,62
<i>E</i>	0,36	0,64	0,57	0,43	0,32	0,68	0,84	0,16	0,72	0,28	0,55	0,45
<i>p-X</i>	0,33	0,67	0,18	0,82	0,33	0,67	0,91	0,09	0,30	0,70	0,85	0,15
<i>m-X</i>	0,33	0,67	0,28	0,72	0,61	0,39	0,17	0,83	0,94	0,06	0,55	0,45
<i>o-X</i>	-	-	0,18	0,82	0,27	0,73	0,89	0,11	0,70	0,30	0,27	0,73
<i>H₂</i>	-	-	0,85	0,15	0,55	0,45	0,49	0,51	0,80	0,20	0,48	0,52
<i>CO</i>	-	-	0,27	0,73	0,87	0,13	0,59	0,41	0,75	0,25	0,52	0,48
<i>CH₄</i>	-	-	0,85	0,15	0,53	0,47	0,77	0,23	0,51	0,49	0,20	0,80
<i>CO₂</i>	-	-	0,35	0,65	0,28	0,72	0,73	0,27	0,66	0,34	0,34	0,66

Fonte: O autor

Valores críticos para 0.97 para 95 % de confiança

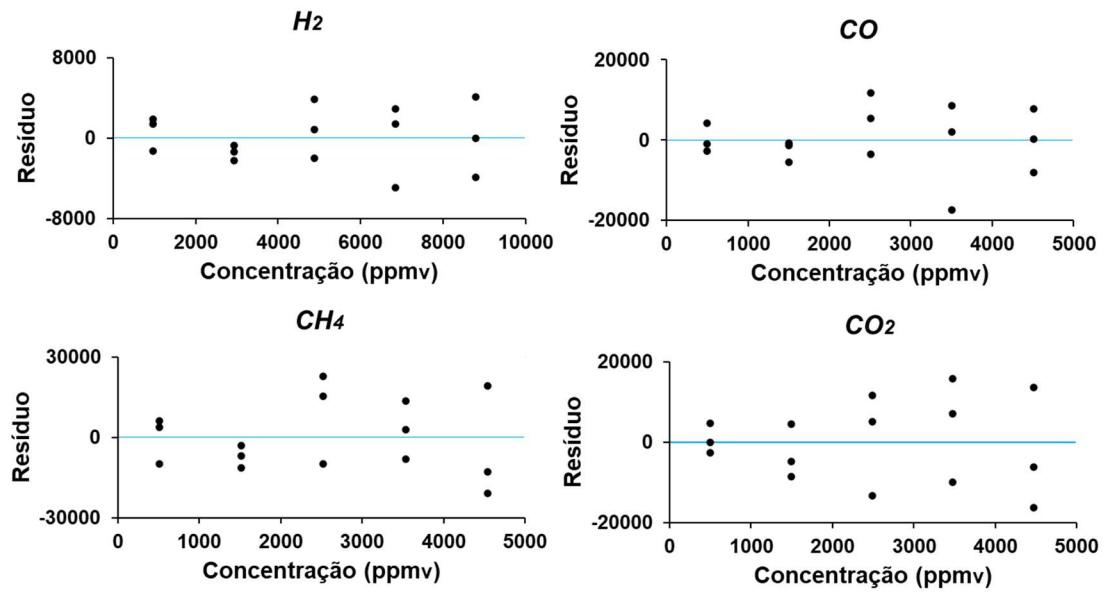
A homocedasticidade dos dados foram avaliadas por meio da análise visual dos resíduos dos compostos BTEX (FIGURA 26) e dos gases (FIGURA 27). Observa-se uma tendência homocedástica para os dados das curvas do benzeno, tolueno, m-xileno e o-xileno e heterocedastica para o etilbenzeno e p-xileno. Então foi aplicado o teste F de variância nos resíduos para confirmação desses comportamentos (TABELA 7).

Figura 26 – Gráficos de resíduos para os compostos BTEX



Fonte: O autor

Figura 27 – Gráficos de resíduos para os gases H_2 , CO , CH_4 e CO_2



Fonte: O autor

Observa-se uma tendência heterocedastica para os gases H_2 , CO , CH_4 e CO_2 . Então, foi aplicado o teste F de variância nos resíduos para confirmação desse comportamento (TABELA 7).

Tabela 7 – Parâmetros da linearidade: testes de homocedasticidade (Teste *F*); parâmetros das curvas (inclinação, intercepto, desvio padrão da inclinação e intercepto, desvio padrão residual e coeficiente de determinação); teste *F* (ANOVA) de significância da regressão e falta de ajuste

<i>Teste F</i>										<i>Teste F (ANOVA)</i>			
<i>Homocedasticidade</i>			<i>Parâmetros da regressão linear</i>							<i>Significância da regressão</i>		<i>Falta de ajuste</i>	
	<i>F_{calc.}</i>	<i>F_{crit.}</i>	<i>Método</i>	<i>a</i>	<i>s_a</i>	<i>b</i>	<i>s_b</i>	<i>s_{y/x}</i>	<i>r</i> ²	<i>F_{calc.}</i>	<i>F_{crit.}</i>	<i>F_{calc.}</i>	<i>F_{crit.}</i>
<i>B</i>	6,72	19,0	^c MMQO	$8,46 \times 10^{-2}$	$6,36 \times 10^{-4}$	$1,70 \times 10^{-1}$	$4,44 \times 10^{-3}$	$6,61 \times 10^{-2}$	0,999	$2,01 \times 10^4$	4,49	1,19	3,26
<i>T</i>	4,67	19,0	^c MMQO	$1,38 \times 10^{-1}$	$1,07 \times 10^{-3}$	$9,00 \times 10^{-1}$	$7,47 \times 10^{-3}$	$1,11 \times 10^{-2}$	0,998	$1,22 \times 10^4$	4,49	0,68	3,26
<i>E</i>	$3,87 \times 10^3$	19,0	^c MMQP	$1,49 \times 10^{-1}$	$1,02 \times 10^{-3}$	$2,18 \times 10^{-1}$	$5,85 \times 10^{-4}$	$1,43 \times 10^{-3}$	0,999	$2,25 \times 10^4$	4,49	1,08	3,26
<i>p-X</i>	65,0	19,0	^c MMQP	$1,55 \times 10^{-1}$	$9,85 \times 10^{-4}$	$1,99 \times 10^{-1}$	$2,33 \times 10^{-3}$	$4,61 \times 10^{-3}$	0,999	$1,52 \times 10^4$	4,49	0,55	3,26
<i>m-X</i>	8,03	19,0	^c MMQO	$1,57 \times 10^{-1}$	$1,36 \times 10^{-3}$	$6,10 \times 10^{-1}$	$9,48 \times 10^{-3}$	$1,41 \times 10^{-2}$	0,998	$1,21 \times 10^4$	4,49	0,88	3,26
<i>o-X</i>	8,00	19,0	^b MMQO	$1,84 \times 10^{-1}$	$2,25 \times 10^{-3}$	$2,03 \times 10^{-2}$	$1,57 \times 10^{-2}$	$1,90 \times 10^{-2}$	0,999	$1,02 \times 10^4$	4,67	1,78	3,71
<i>H₂</i>	30,5	19,0	^a MMQP	30,3	0,35	$-9,48 \times 10^2$	$1,17 \times 10^3$	$1,13 \times 10^3$	0,999	$1,24 \times 10^4$	4,67	1,79	3,71
<i>CO</i>	27,5	19,0	^a MMQP	127	1,14	$-1,00 \times 10^4$	$2,03 \times 10^3$	$2,52 \times 10^3$	0,998	$1,34 \times 10^4$	4,67	1,02	3,71
<i>CH₄</i>	25,1	19,0	^a MMQP	281	2,77	$-2,13 \times 10^3$	$5,30 \times 10^3$	$5,67 \times 10^3$	0,999	$1,58 \times 10^4$	4,67	1,61	3,71
<i>CO₂</i>	16,4	19,0	^a MMQP	183	1,01	$-3,62 \times 10^3$	$1,56 \times 10^3$	$2,39 \times 10^3$	0,999	$1,49 \times 10^4$	4,67	0,37	3,71

Fonte: O autor

Tipo de calibração: ^aPadrão externo; ^bPadrão interno (fluorbenzeno); ^cAdição de padrão combinado com PI (fluorbenzeno)

Os resultados de tais testes ratificam a tendência homocedástica para os dados das curvas do benzeno, tolueno, m-xileno e o-xileno com valores de $F_{calc.} < F_{crit.}$ em todos os testes, utilizado para esses casos o Método dos Mínimos Quadrados Ordinários (MMQO). No caso do CO₂ foi observado uma tendência de comportamento heterocedástico dos resíduos, porém com valores de $F_{calc.} < F_{crit.}$, demonstrando uma característica homocedástica. Em casos duvidosos, é importante que o modelo mais robusto MMQP seja utilizado, uma vez que o MMQO é apenas um caso particular do MMQP (Magalhães, 2020). Uma tendência heterocedástica para os dados do etilbenzeno, p-xileno, H₂, CO e CH₄ foi confirmada com os valores de $F_{calc.} > F_{crit.}$.

Embora o modelo ponderado utilize de uma matemática mais complexa, seu uso deve ser encorajado sempre que necessário. Ao utilizar o método ordinário para dados heterocedásticos, não se pode ter confiabilidade nas determinações de testes importantes (t e F), bem como das concentrações estimadas (x), seus desvios padrão (s) e os Intervalos de Confiança (IC), gerando um grande prejuízo para as estimativas analíticas. Dessa maneira, foi utilizado a ponderação w_i (EQUAÇÃO 18) para corrigir os efeitos de heterocedasticidade observados nas curvas dos compostos etilbenzeno, p-xileno, H₂, CO, CH₄ e CO₂.

Os valores dos coeficientes de determinação r^2 ou r_w^2 obtidos para as curvas analíticas (TABELA 7) determinam a proporção ou percentual da variação total de y explicada pelo modelo de regressão e foram maiores que 0,998 para todos os compostos. Embora essa medida seja resumida, ela expressa o quanto a linha de regressão amostral ajusta-se aos dados, porém seu uso não é adequado para avaliação de regressão em termos de qualidade de ajuste (Raposo, 2016; Raposo; Ibelli-Bianco, 2020).

A análise de variância (ANOVA) foi realizada para determinar a significância da regressão e da falta de ajuste para as curvas analíticas. Na Tabela 7, pode-se observar que para todas as regressões foi obtido o valor de $F_{calc.} > F_{cri.}$, indicando que há uma quantidade significativa de variação na resposta, que é explicada pelo modelo postulado, a função da reta. Na análise da falta de ajuste, foram obtidos valores em todos os modelos de $F_{calc.} < F_{cri.}$ confirmando uma contribuição insignificante da falta de ajuste, indicando que boa parte de contribuição nos resíduos vem do erro puro experimental, que é considerado uma variação aleatória (Walpole; Myers; Myers, 2011).

5.3.4 Precisão e Exatidão

A precisão dos métodos foi determinada em termo de repetibilidade. Na Tabela 8, verifica-se que os valores dos Coeficientes de Variação (CV %) em termos de repetibilidade para os BTEX, variaram no intervalo de 1,47 a 7,14 %. Quando houve a mudança do analista e o dia de análise, utilizando o mesmo equipamento, os valores de (CV %) em termos de precisão intermediária variaram no intervalo de 2,43 a 6,07 %, ou seja, menores do que os 21 % recomendados para os três níveis de concentração (AOAC, 2016). Para os gases (H_2 , CO , CH_4 e CO_2), verifica-se que os valores dos Coeficientes de Variação (CV %) em termos de repetibilidade variaram no intervalo de 1,27 a 5,74 %. Para a mudança do analista e do dia de análise, utilizando o mesmo equipamento, os valores de (CV %) em termos de precisão intermediária variaram no intervalo de 2,30 a 6,22 %, ou seja, menores do que os 11 % recomendados para os três níveis de concentração (AOAC, 2016).

Tabela 8 – Valores de precisão e exatidão para três níveis de concentrações (baixa, média e alta) da faixa de uso do método

	Precisão (CV %)						Exatidão (%)		
	Repetibilidade			Precisão intermediária			Recuperação		
	*Baixa	*Média	*Alta	*Baixa	*Média	*Alta	*Baixa	*Média	*Alta
B	5,24	4,90	6,78	4,83	2,43	4,84	82,34	92,37	92,05
T	1,47	2,88	3,60	3,38	5,19	4,94	91,71	96,79	98,47
E	4,91	4,68	3,59	5,33	4,18	5,15	106,3	99,31	108,9
p-X	7,14	5,53	4,42	6,07	5,80	5,25	100,7	92,44	105,2
m-X	4,19	6,62	3,11	4,76	5,28	3,94	109,5	97,73	109,4
o-X	4,66	6,95	3,90	5,58	4,71	2,90	96,26	102,1	108,4
H₂	2,19	2,96	3,76	2,75	6,22	5,12	91,35	94,51	97,22
CO	1,27	2,54	2,30	3,37	3,62	5,12	95,73	99,06	101,0
CH₄	5,74	2,53	1,80	2,30	4,42	4,76	101,8	102,5	102,2
CO₂	1,60	2,59	2,78	3,53	3,83	4,60	90,81	93,64	97,25

Fonte: o autor.

* Níveis de concentração (baixa, média e alta) - BTEX (1,3, 6,7 e 12 mg m⁻³), H₂ (977, 4.885 e 8.793 ppm_v), CO (501, 2.505 e 4.509 ppm_v) e CH₄ (505, 2.525 e 4.545 ppm_v) e CO₂ (497, 2.485 e 4.473 ppm_v)

As baixas variações nos valores do CV, expressam a proximidade de concordância entre a série de medições realizadas a partir de múltiplas amostragens da mesma amostra homogênea, nas condições prescritas (United States, 2021). Isso significa que as metodologias desenvolvidas apresentam baixo grau de dispersão entre as repetições, demonstrando que os métodos são confiáveis e reprodutíveis.

A exatidão dos métodos foi determinada em termo de recuperação. Na Tabela 8, verifica-se que os valores de recuperação obtidos para os BTEX sofreram uma variação entre 82,34 e 109,5 %. Para os gases, verifica-se que os valores de recuperação obtidos sofreram uma variação entre 90,81 e 102,5 %. Esses valores situam-se dentro da faixa aceitável de variação para os níveis de concentração avaliados de 60 a 120 % para os BTEX e de 80 a 110 % para os gases (AOAC, 2016). Assim, os resultados de recuperação demonstram que existe concordância entre o valor convencionalmente aceito como verdadeiro e o valor encontrado nas análises (United States, 2021).

5.4 Determinação das concentrações dos BTEX, H₂, CO, CH₄ e CO₂ no gás de exaustão

A quantificação dos gases de exaustão pode ser expressa em diferentes unidades como, massa por quilômetro deslocado (mg km⁻¹), especialmente em testes realizados após ciclos de condução controlados por dinamômetros, ou em mg m⁻³ e ppm_v, geralmente aplicadas para medições de veículos em marcha lenta. O uso dessas diferentes unidades é essencial para atender às diversas demandas analíticas, normativas e interpretativas associadas ao monitoramento de emissões veiculares. A unidade mg m⁻³ é amplamente empregada em estudos ambientais e regulamentações que consideram a massa de compostos por volume de ar (Baimatova *et al.*, 2016; Baimatova; Koziel; Kenessov, 2015; Kurmanbayeva *et al.*, 2024), enquanto a unidade ppm_v é mais adequada para descrever relações volumétricas em gases (Adamović *et al.*, 2018; Baimatova; Koziel; Kenessov, 2015). A aplicação simultânea dessas unidades não apenas proporciona maior versatilidade às análises, como também facilita a comunicação técnica entre pesquisadores, órgãos reguladores e profissionais da área. Essa abordagem garante a conformidade com diferentes padrões internacionais e promove a geração de dados mais abrangentes e adaptados a cenários variados, favorecendo uma compreensão mais detalhada e precisa das emissões veiculares.

As concentrações de BTEX, H₂, CO, CH₄ e CO₂ determinadas no gás liberado pelo escapamento do motor durante a combustão da gasolina em marcha lenta, estão detalhadas na Tabela 9.

Tabela 9 – Valores das concentrações (x), desvios padrão (s) e Intervalos de Confiança (IC) para determinação dos compostos BTEX, H_2 , CO , CH_4 e CO_2 liberados no escapamento do motor analisado

	Concentração					
	$mg\ m^{-3}$			ppm_v		
	x	s	IC	x	s	IC
B	5,03	$\pm 6,52 \times 10^{-2}$	$\pm 1,81 \times 10^{-1}$	1,58	$\pm 2,06 \times 10^{-2}$	$\pm 5,72 \times 10^{-2}$
T	$1,64 \times 10^1$	$\pm 9,94 \times 10^{-2}$	$\pm 2,76 \times 10^{-1}$	4,37	$\pm 2,66 \times 10^{-2}$	$\pm 7,39 \times 10^{-2}$
E	3,66	$\pm 1,11 \times 10^{-2}$	$\pm 3,17 \times 10^{-2}$	$8,45 \times 10^{-1}$	$\pm 2,65 \times 10^{-3}$	$\pm 7,35 \times 10^{-3}$
p-X	3,40	$\pm 2,08 \times 10^{-2}$	$\pm 1,45 \times 10^{-1}$	$7,91 \times 10^{-1}$	$\pm 4,84 \times 10^{-3}$	$\pm 3,36 \times 10^{-2}$
m-X	9,71	$\pm 8,94 \times 10^{-2}$	$\pm 2,49 \times 10^{-1}$	2,25	$\pm 2,07 \times 10^{-2}$	$\pm 5,77 \times 10^{-2}$
o-X	4,12	$\pm 4,19 \times 10^{-2}$	$\pm 1,33 \times 10^{-1}$	$9,55 \times 10^{-1}$	$\pm 9,73 \times 10^{-3}$	$\pm 3,10 \times 10^{-2}$
H_2	$2,35 \times 10^3$	$\pm 2,26$	$\pm 7,18$	$2,87 \times 10^4$	$\pm 2,76 \times 10^1$	$\pm 8,78 \times 10^1$
CO	$6,16 \times 10^4$	$\pm 1,90 \times 10^1$	$\pm 6,05 \times 10^1$	$5,42 \times 10^4$	$\pm 1,67 \times 10^1$	$\pm 5,32 \times 10^1$
CH_4	$5,66 \times 10^2$	$\pm 1,22 \times 10^1$	$\pm 3,90 \times 10^1$	$8,70 \times 10^2$	$\pm 1,88 \times 10^1$	$\pm 5,98 \times 10^1$
CO_2	$1,90 \times 10^5$	$\pm 4,37 \times 10^1$	$\pm 1,39 \times 10^2$	$1,06 \times 10^5$	$\pm 2,44 \times 10^1$	$\pm 7,77 \times 10^1$

Fonte: O autor

Os valores de concentração de BTEX nos gases de escape variaram de 3,40 a $16,4\ mg\ m^{-3}$, com a maior concentração para tolueno ($16,4 \pm 0,3\ mg\ m^{-3}$). Outros estudos também destacaram a presença predominante de tolueno em amostras de exaustão de veículos (Adamović *et al.*, 2018; Baimatova; Koziel; Kenessov, 2015; Jin *et al.*, 2017; Myung *et al.*, 2020). Myung *et al.* (2020) relataram esse comportamento em automóveis de passeio sob diferentes ciclos de condução (urbano e rural) e diferentes proporções de mistura etanol/gasolina (E0, E10, E30, E50, E85). Adamovic *et al.* (2018) encontraram o mesmo comportamento, variando os parâmetros operacionais do motor, mas observaram que as concentrações de tolueno diminuía conforme a rotação do motor aumentava, pois o tolueno era convertido em benzeno por hidrodessalquilação.

É relevante mencionar que o uso do frasco graduado de 10,0 mL (desenvolvido neste trabalho) permitiu a implementação do SPME com fibra exposta sob condições controladas de extração, garantindo boa eficiência e baixo tempo de exposição da fibra, reduzindo o tempo de análise. Também, facilitou a retirada de alíquotas dos gases de exaustão amostrados pela bolsa de amostragem e sua diluição com ar atmosférico, garantindo que as concentrações de BTEX na amostra permanecessem dentro das faixas de concentração das curvas analíticas.

Desse modo, o método proposto neste trabalho apresenta uma vantagem significativa em relação à maioria dos métodos convencionais que analisam BTEX em gases de exaustão utilizando GC (Adam *et al.*, 2011; Adamović *et al.*, 2018; Jin *et al.*, 2017; Myung *et al.*, 2020; Yang *et al.*, 2019). Diferentemente desses métodos, ele permite a quantificação

individual de todos os compostos BTEX, incluindo os isômeros m-xileno ($9,71 \pm 0,25 \text{ mg m}^{-3}$) e p-xileno ($3,40 \pm 0,14 \text{ mg m}^{-3}$), o que representa um avanço importante na seletividade das análises cromatográficas. Essa característica é especialmente relevante, considerando a dificuldade de separar e quantificar individualmente esses analitos devido à similaridade química e sobreposição em seus tempos de retenção.

A capacidade de diferenciar e quantificar com exatidão os isômeros reforça a qualidade do método frente aos trabalhos anteriores, contribuindo para um entendimento mais detalhado das emissões de gases de exaustão e seu impacto ambiental. Esse nível de seletividade também pode ser essencial para estudos regulatórios e de controle de poluição, onde a determinação individual de cada composto é crítica para a avaliação de riscos à saúde e estratégias de redução nas emissões. Assim, o método proposto não apenas supera limitações metodológicas de estudos anteriores, mas também estabelece um padrão para a análise de BTEX em matrizes complexas como os gases de exaustão.

As concentrações dos gases H_2 , CO , CH_4 e CO_2 na amostra gasosa de escape veicular variaram entre 870,0 e 106.388,0 ppm_v, com a maior concentração para o CO_2 que é um dos principais produtos da reação de combustão da gasolina ($106.388,0 \pm 77,7 \text{ ppm}_v$). A concentração de CO foi de $54.189,1 \pm 53,2 \text{ ppm}_v$, bem superior ao valor limite para a fase PROMOT M5 que é de 5.000 ppm_v. Vojtisek-Lom *et al.* (2020) determinaram as concentrações dos gases CO_2 e CO em condições reais de condução em três motocicletas por NDIR. As concentrações de CO_2 variaram entre 100.000 e 121.711 ppm_v, sendo semelhantes às encontradas neste estudo. No entanto, as concentrações de CO que variaram entre 521 e 17.088 ppm_v foram consideravelmente menores em comparação à observada nesta análise.

Embora a concentração de CO encontrada ($54.189,1 \pm 53,2 \text{ ppm}_v$) seja aproximadamente 11 vezes maior do que o limite estabelecido na fase PROMOT M5, tal valor não é surpreendente quando se considera o ano e o modelo da motocicleta utilizada, ainda equipada com carburador. No ano de 2003, o Brasil ainda estava implementando as primeiras medidas de controle de emissões para motocicletas, com a fase PROMOT M1. Foi apenas com a resolução CONAMA 297/2002, que instituiu a fase PROMOT M2, prevista para implantação em janeiro de 2005, que se exigiu, pela primeira vez, o controle de emissões de CO em marcha lenta. Essa regulamentação estabeleceu limites de 6,0 % em volume (60.000 ppm_v) para motocicletas com deslocamento volumétrico de até 250 cm³ (Brasil, 2002).

Esse fator evidencia a necessidade de modernizar a frota de motocicletas, substituindo modelos antigos, principalmente os carburados, por versões mais avançadas que empreguem tecnologias mecânicas de última geração. Essas tecnologias permitem reduzir

significativamente as emissões de poluentes, seja por uma maior eficiência no processo de combustão, seja pelo uso aprimorado de sistemas de pós-tratamento, como catalisadores.

Além de diminuir o impacto ambiental, a renovação da frota também contribui para a melhora na qualidade do ar, especialmente em áreas urbanas densamente povoadas, onde as motocicletas representam uma parcela considerável das emissões de gases poluentes. O investimento em veículos mais modernos não apenas atende às regulamentações ambientais mais rigorosas, como também incentiva a adoção de combustíveis alternativos e o desenvolvimento de motores mais eficientes, promovendo um transporte mais sustentável e menos nocivo à saúde pública.

A determinação do gás H_2 neste estudo, representa uma importante contribuição à literatura, uma vez que outros métodos de análise de gases de escape, como as técnicas de infravermelho (IR), não são capazes de detectar esse composto. Além disso, por não ser tóxico e não influenciar para o efeito estufa, sua determinação não é regulamentada. No entanto, o H_2 gerado durante a combustão, pode ser aproveitado como combustível em sistemas de recirculação de gases de escape (EGR), contribuindo para aumentar a eficiência energética, reduzir o consumo de combustíveis e as emissões (Vijayaragavan *et al.*, 2022).

Outra contribuição do método desenvolvido foi a possibilidade de detecção do metano (CH_4) em gases de exaustão de motores a gasolina, tendo em vista que essa avaliação é um aspecto importante para o controle das emissões veiculares no ambiente. Apesar de sua menor concentração ($870,0 \pm 59,8$ ppm_v), em comparação aos demais gases analisados, o CH_4 é um potente gás do efeito estufa. Sua inclusão em protocolos de monitoramento reforça a necessidade de uma análise abrangente das emissões veiculares, possível com o uso do método GC-BID, auxiliando no desenvolvimento de regulamentações ambientais mais rigorosas e na implementação de estratégias eficazes para a redução do impacto atmosférico.

O uso do frasco graduado de 10,0 mL, também teve fundamental importância no desenvolvimento da metodologia de análise dos gases H_2 , CO, CH_4 e CO_2 , embora seja um dispositivo rígido, a presença do êmbolo móvel proporcionou a correção do volume e pressão no interior do sistema cada vez que alíquotas eram retiradas para análise no GC-BID. Essa correção de volume e pressão no sistema garantiu que a concentração dos gases não sofresse alterações por mudança de pressão no interior do frasco, preservando a precisão das replicatas na análise cromatográfica, o que não seria possível com o uso de bulbos de amostragem ou frascos comuns.

Com base nos resultados obtidos, este estudo demonstra a eficácia e a relevância dos métodos propostos para a análise de gases de exaustão, evidenciando avanços importantes

na quantificação individual de compostos como BTEX, H₂, CO, CH₄ e CO₂. A capacidade de diferenciar e quantificar com precisão os isômeros de BTEX, além de detectar compostos menos explorados, como o H₂ e CH₄, reflete a seletividade e robustez das metodologias desenvolvidas. Outra relevância fundamental foi o desenvolvimento e utilização do frasco graduado de 10,0 mL, que possibilitou ajustes de volume e pressão, garantindo a confiabilidade e a reprodutibilidade dos resultados analíticos.

Os dados obtidos também reforçam a necessidade de modernizar a frota de veículos no Brasil, substituindo modelos antigos, como os equipados com carburador, por tecnologias mais avançadas e eficientes que atendam às regulamentações ambientais. Essa transição é essencial para reduzir emissões de poluentes, como o CO, que apresentou concentrações 11 vezes superiores ao limite estabelecido pela legislação vigente, e para melhorar a qualidade do ar em áreas urbanas.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente estudo representa um marco significativo no desenvolvimento de metodologias analíticas voltadas à identificação e quantificação de compostos provenientes de emissões veiculares, especialmente os compostos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), além de gases como H_2 , CO, CH_4 e CO_2 . Os resultados obtidos reforçam a importância de uma abordagem robusta e tecnológica para o monitoramento de emissões que afetam diretamente a qualidade do ar e a saúde pública.

O desenvolvimento de um dispositivo de coleta e diluição de gases, integrado a técnicas de microextração em fase sólida (SPME), permitiu realizar análises mais precisas e reproduzíveis. Esse avanço é particularmente relevante, pois resolve desafios relacionados à coleta e preparação de amostras gasosas em condições complexas, como as encontradas nos gases de escape veicular para análises dos BTEX. Além disso, a mobilidade do êmbolo, preserva a pressão interna do sistema com seu deslocamento após retirada de alíquotas para análise de amostra total, garantindo a precisão das análises. O uso do detector de ionização de descarga de barreira (BID), acoplado à cromatografia gasosa (GC), mostrou-se uma solução eficiente, garantindo alta sensibilidade e seletividade na detecção de compostos regulados e não regulados.

Os parâmetros de desempenho analítico dos métodos avaliados foram satisfatórios em termos de seletividade. A presença de efeito matriz foi contornada com a calibração por adição de padrão combinado com uso do PI. Os LDs e LQs apresentaram valores baixos e bem determinados. Os dados para as curvas analíticas não apresentaram valores *outliers*, com regressão significativa e modelos bem ajustados. Os valores de precisão e exatidão determinados estiveram entre os recomendados pelos órgãos regulatórios para os níveis de concentração avaliados.

Portanto, os principais parâmetros para confiabilidade de novos métodos foram validados, assegurando confiabilidade e reprodutibilidade com segurança analítica para a quantificação dos compostos BTEX, H_2 , CO, CH_4 e CO_2 em gases de exaustão veicular. Além disso, os métodos propostos alinham-se aos princípios da química verde, reduzindo a necessidade de solventes orgânicos tóxicos e contribuindo para a sustentabilidade do processo analítico. Esses avanços possibilitam a implementação de sistemas mais sustentáveis, que atendam tanto às necessidades da pesquisa científica quanto às exigências regulatórias e ambientais.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Adaptar os métodos desenvolvidos para amostragem com dinamômetros de bancada para que os métodos possam ser utilizados também em diferentes ciclos de condução;
- Expandir a quantidade de analitos COVs utilizando o dispositivo de amostragem frasco graduado desenvolvido em nosso estudo, com adaptações na metodologia SPME-GC-BID para escapes veiculares;
- Desenvolver métodos de preparo de amostra para pré-concentração e quantificação dos gases NO e NO₂ (NO_x), N₂O, H₂S e SO₂, presentes em menores concentrações nos escapes veiculares com análises por GC-BID;
- Desenvolver uma metodologia para análise de CO, NO_x e COVs (BTEX) utilizando os frascos graduados desenvolvido em nosso estudo, para amostragem instantânea dos gases no interior de veículos de passeio profissionais (táxis e transporte por aplicativos) da cidade de Fortaleza, com preparo de amostra por SPME e análises por GC-BID e GC-MS;
- Desenvolver uma metodologia para análise de BTEX utilizando os frascos graduados desenvolvido em nosso estudo, para amostragem instantânea dos gases em postos de combustíveis com preparo de amostra por SPME e análises por GC-MS;
- Desenvolver uma metodologia para análise de BTEX utilizando os frascos graduados desenvolvido em nosso estudo, para amostragem instantânea dos gases em vias de tráfego intensa da cidade de Fortaleza, com preparo de amostra por SPME e análises por GC-MS.

REFERÊNCIAS

- ABOUEE-MEHRIZI, A. *et al.* Health risk assessment of exposure to benzene, toluene, ethyl benzene, and xylene in shoe industry-related workplaces. **Toxicology and Industrial Health**, [s. l.], v. 40, n. 1–2, p. 33–40, 2024. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/07482337231212693>. Acesso em: 16 fev. 2024.
- ABRUZZI, R. C. *et al.* Artifacts in the analysis and assessment of low-cost containers for sampling and storing greenhouse gases. **Química Nova**, [s. l.], v. 42, n. 1, p. 84–94, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170299>. Acesso em: 09 nov. 2024.
- ADAM, T. W. *et al.* Chemical analysis and ozone formation potential of exhaust from dual-fuel (liquefied petroleum gas/gasoline) light duty vehicles. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 45, n. 17, p. 2842–2848, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.03.002>. Acesso em: 17 fev. 2023.
- ADAMOVIĆ, D. *et al.* The emission of BTEX compounds during movement of passenger car in accordance with the NEDC. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 639, p. 339–349, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.142>. Acesso em: 17 fev. 2023.
- AGILENT, Technologies. **The essential chromatography & spectroscopy catalog, GC and GC/MS**. [S. l.]: AGILENT, 2016. Disponível em: www.agilent.com/chem/store. Acesso em: 15 mar. 2023.
- AHMED, I. *et al.* Application of Metal-Organic Frameworks in Adsorptive Removal of Organic Contaminants from Water, Fuel and Air. **Chemistry - An Asian Journal**, [s. l.], v. 16, n. 3, p. 185–196, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/asia.202001365>. Acesso em: 5 abr. 2023.
- AKUBO, K.; NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Pyrolysis-catalytic steam reforming of agricultural biomass wastes and biomass components for production of hydrogen/syngas. **Journal of the Energy Institute**, [s. l.], v. 92, n. 6, p. 1987–1996, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.10.013>. Acesso em: 09 nov. 2024.
- AL-GHOUTI, M. A.; AL-DEGS, Y. S.; AMER, M. Determination of motor gasoline adulteration using FTIR spectroscopy and multivariate calibration. **Talanta**, [s. l.], v. 76, n. 5, p. 1105–1112, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.05.024>. Acesso em: 27 set. 2024.
- AMARAL, B. S. *et al.* Comparative profile of pollutants generated by a stationary engine fueled with diesel, biodiesel, and ethanol. **Journal of Aerosol Science**, [s. l.], v. 100, p. 155–163, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2016.07.009>. Acesso em: 09 nov. 2024.
- ANTONIADOU, M.; ZACHARIADIS, G. A.; ROSENBERG, E. Investigating the performance characteristics of the barrier discharge ionization detector and comparison to the flame ionization detector for the gas chromatographic analysis of volatile and semivolatile

organic compounds. **Analytical Letters**, [s. l.], v. 52, n. 17, p. 2822–2839, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00032719.2019.1628247>. Acesso em: 3 mar. 2023.

AOAC. **Official Methods of Analysis**: Guidelines for Standard Method Performance Requirements (Appendix F). Gaithersburg: AOAC International, 2016. Disponível em: <https://www.aoac.org/resources/guidelines-for-standard-method-performance-requirements/>. Acesso em: 9 jun. 2024.

ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. Solid Phase Microextraction with Thermal Desorption Using Fused Silica Optical Fibers. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 62, n. 19, p. 2145–2148, 1990. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/ac00218a019?ref=article_openPDF. Acesso em: 7 mar. 2023.

ASLAM, N. *et al.* Overview of industrial food fraud and authentication through chromatography technique and its impact on public health. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 460, p. 140542, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.140542>. Acesso em: 27 jan. 2025.

ASTANEI, D. *et al.* A New Spark Plug to Improve the Performances of Combustion Engines: Study and Analysis of Unburned Exhaust Gases. **Plasma Chemistry and Plasma Processing**, [s. l.], v. 38, n. 5, p. 1115–1132, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11090-018-9903-5>. Acesso em: 17 fev. 2023.

BAIMATOVA, N. *et al.* Simple and accurate quantification of BTEX in ambient air by SPME and GC-MS. **Talanta**, [s. l.], v. 154, p. 46–52, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.03.050>. Acesso em: 17 fev. 2023.

BAIMATOVA, N.; KOZIEL, J. A.; KENESSOV, B. Quantification of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene in internal combustion engine exhaust with time-weighted average solid phase microextraction and gas chromatography mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 873, p. 38–50, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.02.062>. Acesso em: 3 mar. 2023.

BEHNAMI, A. *et al.* Spatio-temporal variations, ozone and secondary organic aerosol formation potential, and health risk assessment of BTEX compounds in east of Azerbaijan Province, Iran. **Urban Climate**, [s. l.], v. 47, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2022.101360>. Acesso em: 3 mar. 2023.

BOURDIN, D.; DESAUZIERS, V. Development of SPME on-fiber derivatization for the sampling of formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor air. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 406, n. 1, p. 317–328, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7460-6>. Acesso em: 8 mar. 2023.

BOYACI, E. *et al.* Sample preparation with solid phase microextraction and exhaustive extraction approaches: Comparison for challenging cases. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 873, p. 14–30, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2014.12.051>. Acesso em: 3 mar. 2023.

BRASIL. Guia ANVISA Nº 10, versão 1, de 30 de agosto de 2017. **Guia para tratamento estatístico da validação analítica**. Brasília, DF: ANVISA, 2017. Disponível em: <https://antigo.anvisa.gov.br/legislacao#/visualizar/357431>. Acesso em: 24 abr. 2024.

BRASIL. Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva. **Poluição do ar, câncer e outras doenças: o que você precisa saber**. Rio de Janeiro, RJ: INCA, 2021. Disponível em: https://www.inca.gov.br/sites/ufu.sti.inca.local/files/media/document/cartilha_poluicao_do_ar_impressao.pdf. Acesso em 18 ago. 2024.

BRASIL. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. **Orientação sobre validação de métodos analíticos DOQ-CGCRE-008**. Brasil: INMETRO, revisão 9, jun. 2020b. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?torganismo=calibensaos. Acesso em: 2 abr. 2024.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Manual de Garantia da Qualidade Analítica**. Brasília, DF: MAPA/ACS, 2011.

BRASIL. Resolução ANP Nº 807, de 23 de janeiro de 2020. Estabelece a especificação da gasolina de uso automotivo e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos agentes econômicos que comercializarem o produto em todo o território nacional. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 24 jan. 2020a. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=389184>. Acesso em: 6 mar. 2023.

BRASIL. Resolução MAPA/CIMA, Nº 1, de 4 de março 2015. Dispõe sobre o percentual obrigatório da adição de etanol anidro combustível à gasolina. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 06 mar. 2015. Seção 1, p. 17. Disponível em: https://www.udop.com.br/legislacao-arquivos/80/mapa_port_%2075_e_resol_cima%2001_2015_27_por_centro.pdf. Acesso em: 6 mar. 2023.

BRASIL. Resolução MMA/CONAMA Nº 492, de 20 de dezembro de 2018. Estabelece as Fases PROCONVE L7 e PROCONVE L8 de exigências do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE para veículos automotores leves novos de uso rodoviário, altera a Resolução CONAMA nº 15/1995 e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 24 dez. 2018b. Edição 246, seção 1, p. 141. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-n-492-de-20-de-dezembro-de-2018-56643731?inheritRedirect=true>. Acesso em: 11 maio 2024.

BRASIL. Resolução MMA/CONAMA Nº 297, de 26 de fevereiro de 2002. Estabelece os limites para emissões de gases poluentes por ciclomotores, motocicletas e veículos similares novos. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 15 mar. 2002. Seção 1, p. 86. Disponível em: https://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=294#:~:text=Estabelece%20os%20limites%20para%20emiss%C3%B5es,motociclos%20e%20ve%C3%ADculos%20similares%20novos. Acesso em: 23 nov. 2024.

BRASIL. Resolução MMA/CONAMA Nº 493, de 24 de junho de 2019. Estabelece a Fase PROMOT M5 de exigências do Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e

Veículos similares - PROMOT para controle de emissões de gases poluentes e de ruído por ciclomotores, motocicletas e veículos similares novos, altera as Resoluções CONAMA nº 297/2002 e 432/2011, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 26 jun. 2019. Edição 121, seção 1, p. 96. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/resolucao-n-493-de-24-de-junho-de-2019-173020570>. Acesso em: 21 mar. 2024.

BRASIL. Resolução MMA/CONAMA Nº 491, de 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**. Brasília, DF, 21 nov. 2018a. Edição 223, seção 1, p. 155. Disponível em: https://www.in.gov.br/web/guest/materia/-/asset_publisher/Kujrw0TZC2Mb/content/id/51058895/do1-2018-11-21-resolucao-n-491-de-19-de-novembro-de-2018-51058603. Acesso em: 25 jun. 2024.

BURTSCHER, H. W.; MAJEWSKI, A. **Exhaust Gas Sampling and Conditioning**. [S. l.: s. n.], 2016. Disponível em: https://dieselnet.com/tech/measure_sample.php#issues. Acesso em: 9 nov. 2024.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Qualidade do ar: Poluentes**. São Paulo: CETESB, 2023. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/poluentes/>. Acesso em: 4 abr. 2023.

COSTA-AMARAL, I. C. *et al.* Environmental assessment and evaluation of oxidative stress and genotoxicity biomarkers related to chronic occupational exposure to benzene. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, [s. l.], v. 16, n. 12, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ijerph16122240>. Acesso em: 24 jan. 2023.

DAHAM, B. *et al.* Application of a Portable FTIR for Measuring On-road Emissions. **SAE Technical Papers**. Detroit, Michigan: SAE International, 2005. Disponível em: <https://www.sae.org/content/2005-01-0676/>. Acesso em: 9 nov. 2024.

DANZER, K.; CURRIE, L. A. Guidelines for calibration in analytical chemistry. part I. Fundamentals and single component calibration. **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 70, n. 4, p. 993–1014, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/pac199870040993>. Acesso em: 25 out. 2021.

DAS, A.; GIRI, B. S.; MANJUNATHA, R. Systematic review on benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) emissions; health impact assessment; and detection techniques in oil and natural gas operations. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 32, n. 1, p. 1–22, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-024-35698-1>. Acesso em: 27 jan. 2025.

DAVIDSON, C. J.; HANNIGAN, J. H.; BOWEN, S. E. Effects of inhaled combined Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes (BTEX): Toward an environmental exposure model. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, [s. l.], v. 81, p. 103518, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2020.103518>. Acesso em: 24 jan. 2023.

DEY, S.; DHAL, G. C. Materials progress in the control of CO and CO₂ emission at ambient conditions: An overview. **Materials Science for Energy Technologies**, [s. l.], v. 2, n. 3, p.

607–623, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mset.2019.06.004>. Acesso em: 9 nov. 2024.

DUAN, Y. *et al.* Effect of changes in season and temperature on cardiovascular mortality associated with nitrogen dioxide air pollution in Shenzhen, China. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 697, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134051>. Acesso em: 24 nov. 2024.

DUGHERI, S. *et al.* Advanced Solid-Phase Microextraction Techniques and Related Automation: A Review of Commercially Available Technologies. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, [s. l.], v. 2022, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2022/8690569>. Acesso em: 8 mar. 2023.

ELLISON, S. L. R.; BARWICK, V. J.; FARRANT, T. J. D. **Practical Statistics for the Analytical Scientist - A Bench Guide**. 2th. ed. Cambridge: RSC Publishing, 2009.

FARIAS, S. L. *et al.* Avaliação metrológica da curva analítica para determinação do teor de enxofre em baixíssimas concentrações em óleo diesel S-10. **Química Nova**, [s. l.], v. 38, n. 6, p. 852–858, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20150071>. Acesso em: 20 out. 2021.

FIGUEIREDO, V. O. *et al.* Assessment of exposure to BTEX in vehicle filling stations in Rio de Janeiro, Brazil, and risks to workers' health. **Cadernos de Saude Publica**, [s. l.], v. 37, n. 11, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0102-311x00351520>. Acesso em: 17 fev. 2023.

GALLEGO-DÍEZ, M. L.; CORREA-OCHOA, M. A.; SILDARRIAGA-MOLINA, J. C. Validation of a methodology to determine Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes concentration present in the air and adsorbed in activated charcoal passive samplers by GC/FID chromatography. **Revista Facultad de Ingenieria**, [s. l.], v. 2016, n. 79, p. 138–149, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.17533/udea.redin.n79a13>. Acesso em: 17 fev. 2023.

GE, J. C. *et al.* Reducing volatile organic compound emissions from diesel engines using canola oil biodiesel fuel and blends. **Fuel**, [s. l.], v. 218, p. 266–274, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.045>. Acesso em: 17 fev. 2023.

GHANBARI G. M. *et al.* Evaluation of Chronic Obstructive Pulmonary Disease (COPD) attributed to atmospheric O₃, NO₂, and SO₂ using Air Q Model (2011-2012 year). **Environmental Research**, [s. l.], v. 144, p. 99–105, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2015.10.030>. Acesso em: 24 nov. 2024.

GHORANI-AZAM, A.; RIAHI-ZANJANI, B.; BALALI-MOOD, M. Effects of air pollution on human health and practical measures for prevention in Iran. **Journal of Research in Medical Sciences**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 65, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.4103/1735-1995.189646>. Acesso em: 9 nov. 2024.

GIECHASKIEL, B. *et al.* Measurement of Light-Duty Vehicle Exhaust Emissions with Light Absorption Spectrometers. **Technologies**, [s. l.], v. 12, n. 3, p. 32, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/technologies12030032>. Acesso em: 9 nov. 2024.

GIECHASKIEL, B.; CLAIROTTE, M. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy for Measurements of Vehicle Exhaust Emissions: A Review. **Applied Sciences**, [s. l.], v. 11, n. 16, p. 7416, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/app11167416>. Acesso em: 9 nov. 2024.

GUO, P. *et al.* Maternal exposure to gaseous ambient air pollutants increases the risk of preterm birth in the Pearl River Delta, China 2014–2017. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 671, p. 959–970, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.375>. Acesso em: 9 nov. 2024.

GÜR, T. M. Carbon Dioxide Emissions, Capture, Storage and Utilization: Review of Materials, Processes and Technologies. **Progress in Energy and Combustion Science**, [s. l.], v. 89, p. 100965, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2021.100965>. Acesso em: 9 nov. 2024.

HAI, H. **Garrafa de amostragem fechada de gás especial**. [S. l.]. Depositante: Shanghai Wei Chuang Standard Gas Analysis Tecnology Co Ltd. CN213209642U. Depósito: 10 jul. 2020. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/CN213209642U/en?q=CN213209642U>. Acesso em: 15 nov. 2024

HE, Y.; QI, M. Separation performance of a new triptycene-based stationary phase with polyethylene glycol units and its application to analysis of the essential oil of *Osmanthus fragrans* Lour. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1618, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.460928>. Acesso em: 19 jul. 2023.

HEDLEY, C. B.; SAGGAR, S.; TATE, K. R. Procedure for Fast Simultaneous Analysis of the Greenhouse Gases: Methane, Carbon Dioxide, and Nitrous Oxide in Air Samples. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, [s. l.], v. 37, n. 11–12, p. 1501–1510, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00103620600709928>. Acesso em: 9 nov. 2024.

HENDERSON, L. *et al.* A review of the genotoxicity of ethylbenzene. **Mutation Research/Reviews in Mutation Research**, [s. l.], v. 635, n. 2–3, p. 81–89, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2007.03.001>. Acesso em: 24 jan. 2023.

HOSSEINZADEH, R. *et al.* Novel cationic surfactant ion pair based solid phase microextraction fiber for nano-level analysis of BTEX. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [s. l.], v. 84, n. 1, p. 13–17, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.11.036>. Acesso em: 3 mar. 2023.

HUFF, J.; CHAN, P.; MELNICK, R. Clarifying carcinogenicity of ethylbenzene. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, [s. l.], v. 58, n. 2, p. 167–169, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2010.08.011>. Acesso em: 24 jan. 2023.

HUMMELGARD, C. *et al.* Low-cost NDIR based sensor platform for sub-ppm gas detection. **Urban Climate**, [s. l.], v. 14, p. 342–350, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2014.09.001>. Acesso em: 20 nov. 2024.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **BENZENE - monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans**. Lyon, France: IARC. 2018.

(Monografias da IARC sobre a Avaliação de Riscos Carcinogênicos para Humanos, v. 120.). Disponível em: <http://publications.iarc.fr/576>. Acesso em: 23 jan. 2023.

JEONG, Y-S. *et al.* Lab-scale and pilot-scale two-stage gasification of biomass using active carbon for production of hydrogen-rich and low-tar producer gas. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 198, p. 106240, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106240>. Acesso em: 9 nov. 2024.

JIANG, C. *et al.* Optimizing gasoline compression ignition engine performance and emissions: Combined effects of exhaust gas recirculation and fuel octane number. **Applied Thermal Engineering**, [s. l.], v. 153, p. 669–677, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.03.054>. Acesso em: 9 nov. 2024.

JIN, D. *et al.* The impact of various ethanol-gasoline blends on particulates and unregulated gaseous emissions characteristics from a spark ignition direct injection (SIDI) passenger vehicle. **Fuel**, [s. l.], v. 209, p. 702–712, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.063>. Acesso em: 17 fev. 2023.

KAUR, G.; SHARMA, S. Gas Chromatography-A Brief Review. **International Journal of Information and Computing Science**, [s. l.], v. 5, n. 7, p. 125–131, 2018. Disponível em: <http://ijics.com/>. Acesso em: 27 jan. 2025.

KENESSOV, B. *et al.* Perspectives and challenges of on-site quantification of organic pollutants in soils using solid-phase microextraction. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 85, p. 111–122, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.04.007>. Acesso em: 7 mar. 2023.

KHAN, S.; NEWPORT, D.; LE CALVÉ, S. Low-volume PEEK gas cell for BTEX detection using portable deep-UV absorption spectrophotometry. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s. l.], v. 243, p. 118727, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.118727>. Acesso em: 27 set. 2024.

KONIECZKA, P.; NAMIESNIK, J. **Quality Assurance and Quality Control in the Analytical Chemical Laboratory A Practical Approach**. 2th. ed. Boca Raton: CRC Press, 2018.

KUMAR, A.; VÍDEN, I. Volatile organic compounds: Sampling methods and their worldwide profile in ambient air. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s. l.], v. 131, n. 1–3, p. 301–321, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9477-1>. Acesso em: 9 nov. 2024.

KURMANBAYEVA, T. *et al.* Simple and accurate on-site quantitation of BTEX in atmospheric air using solid-phase microextraction and gas chromatography with photoionization detection. **Advances in Sample Preparation**, [s. l.], v. 10, p. 100117, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2024.100117>. Acesso em: 27 jan. 2025.

LIM, C. *et al.* Performance and emission characteristics of a vehicle fueled with enriched biogas and natural gases. **Applied Energy**, [s. l.], v. 139, p. 17–29, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.10.084>. Acesso em: 9 nov. 2024.

LING, Z.; ZHIJUN, Y.; YAN L. **Dispositivo portátil de coleta de gás**. [S. l.: s. n.], Depositante: Nanjing Langdi Rolla Electric Power Technology Co Ltd. CN211347600U. Depósito: 16 dez. 2019. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/CN211347600U/en?q=CN211347600U>. Acesso em: 15 nov. 2024.

LIU, K. *et al.* Aircraft measurements of BTEX compounds around Beijing city. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 73, p. 11–15, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.02.050>. Acesso em: 17 fev. 2023.

LONGHINOTTI, E.; DO NASCIMENTO, R. F.; DE SOUZA, F. T. C.; MEDEIROS, R. R. **Dispositivo de coleta e acondicionamento de gases para amostragem por técnicas de microextração**. Depositante: Universidade Federal do Ceará. BR202022023866-4U2. Depósito: 23 nov. 2022. Disponível em: <https://busca.inpi.gov.br/pePI/servlet/ImagemDocumentoPdfController?CodDiretoria=200&NumeroID=0c47ef73266940bfbaac04a26febd834c68398c60389b9b99eda8321770245c7&certificado=undefined&numeroProcesso=&ipasDoc=undefined&codPedido=168464>. Acesso em: 9 ago. 2024.

LOOMIS, D. *et al.* Carcinogenicity of benzene. **The Lancet Oncology**, [s. l.], v. 18, n. 12, p. 1574–1575, 2017. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1470-2045\(17\)30832-X](https://doi.org/10.1016/S1470-2045(17)30832-X). Acesso em: 24 jan. 2023.

LOPES, A. F.; FERNANDES, T. S. M.; DO NASCIMENTO, R. F. Barrier Discharge Ionization Detector in Gas Chromatography: A Review on Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 53, n. 3, p. 614–633, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408347.2021.1969885>. Acesso em: 19 jul. 2023.

LÓPEZ-LORENTE, Á. I. *et al.* **The ten principles of green sample preparation**. [S. l.]: Elsevier B.V., 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2022.116530>. Acesso em: 26 jun. 2024.

LU, Y. *et al.* Glass bottle sampling solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry for breath analysis of drug metabolites. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1496, p. 20–24, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.03.061>. Acesso em: 28 nov. 2024.

MA, Z. *et al.* A benzene vapor sensor based on a metal-organic framework-modified quartz crystal microbalance. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s. l.], v. 311, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127365>. Acesso em: 27 set. 2024.

MACEDO, V. C. *et al.* BTEX emissions from flex fuel motorcycles. **Atmospheric Pollution Research**, [s. l.], v. 8, n. 6, p. 1160–1169, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.05.006>. Acesso em: 3 mar. 2023.

MAGALHÃES, W. F. Uncertainty calculation of quantities obtained by least squares regression of linearized physical-chemical models, a statistical and metrological approach. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 12, n. 5, p. 1253–1277, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200099>. Acesso em: 3 mar. 2023.

MAJHI, A. *et al.* The detection of kerosene as an adulterant in gasoline. **Petroleum Science and Technology**, [s. l.], v. 30, n. 3, p. 271–277, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10916466.2010.481653>. Acesso em: 9 nov. 2024.

MANSOUR, F. R.; ZHOU, L.; DANIELSON, N. D. Applications of Poly(Ethylene)Glycol (PEG) in Separation Science. **Chromatographia**, [s. l.], v. 78, n. 23–24, p. 1427–1442, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10337-015-2983-y>. Acesso em: 19 jul. 2023.

MENEZES, H. G. P. *et al.* Trapping of polycyclic aromatic hydrocarbons in vehicle exhaust using an in-tube extraction device for analysis by gas chromatography-barrier ionization discharge detection. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1699, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.463995>. Acesso em: 21 dez. 2023.

MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 6th. ed. Harlow: Pearson, 2010.

MONTERO-MONTOYA, R.; LÓPEZ-VARGAS, R.; ARELLANO-AGUILAR, O. Volatile Organic Compounds in Air: Sources, Distribution, Exposure and Associated Illnesses in Children. **Annals of Global Health**, [s. l.], v. 84, n. 2, p. 225–238, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.29024/aogh.910>. Acesso em: 24 jan. 2023.

MOURA, P. C.; VASSILENKO, V.; RIBEIRO, P. A. Ion Mobility Spectrometry Towards Environmental Volatile Organic Compounds Identification and Quantification: a Comparative Overview over Infrared Spectroscopy. **Emission Control Science and Technology**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 25–46, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40825-022-00220-x>. Acesso em: 27 set. 2024.

MUSYAROH *et al.* The effects of limonene and eugenol additives in n-heptane and low-octane gasoline on the emission characteristics and fuel consumption of single-cylinder gasoline engine. **Engineering Science and Technology, an International Journal**, [s. l.], v. 51, p. 101648, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2024.101648>. Acesso em: 28 jan. 2025.

MYUNG, C. L. *et al.* Evaluation of regulated, particulate, and BTEX emissions inventories from a gasoline direct injection passenger car with various ethanol blended fuels under urban and rural driving cycles in Korea. **Fuel**, [s. l.], v. 262, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116406>. Acesso em: 17 fev. 2023.

NAÇÕES UNIDAS BRASIL. **Novas diretrizes da OMS sobre qualidade do ar reduzem valores seguros para poluição**. Brasília, DF: NAÇÕES UNIDAS, 2021. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/145721-novas-diretrizes-da-oms-sobre-qualidade-do-ar-reduzem-valores-seguros-para-polui%C3%A7%C3%A3o>. Acesso em: 04 set. 2024.

NAGARAJU, P.; VIJAYAKUMAR, Y.; RAMANA REDDY, M. V. Room-temperature BTEX sensing characterization of nanostructured ZnO thin films. **Journal of Asian Ceramic Societies**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 141–146, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1579401>. Acesso em: 27 set. 2024.

NASCIMENTO, R. F. *et al.* **Cromatografia gasosa Aspectos teóricos e práticos**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2018.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

NIAZ, K. *et al.* A review of environmental and occupational exposure to xylene and its health concerns. **EXCLI Journal**, [s. l.], v. 14, p. 1167–1186, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.17179/excli2015-623>. Acesso em: 24 jan. 2023.

NIOSH. Manual of Analytical Methods (NMAM). **Hydrocarbons Aromatic**: Method 1501, 4th ed. [S. l.: s. n.], 2003. Disponível em: <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1501.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2024.

NIRI, V. H. *et al.* Monitoring BTEX and aldehydes in car exhaust from a gasoline engine during the use of different chemical cleaners by solid phase microextraction-gas chromatography. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s. l.], v. 204, n. 1–4, p. 205–213, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-009-0038-4>. Acesso em: 17 fev. 2023.

ORAZBAYEVA, D. *et al.* Quantification of BTEX in Soil by Headspace SPME–GC–MS Using Combined Standard Addition and Internal Standard Calibration. **Chromatographia**, [s. l.], v. 80, n. 8, p. 1249–1256, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10337-017-3340-0>. Acesso em: 17 fev. 2023.

PAPURELLO, D. Direct injection mass spectrometry technique for the odorant losses at ppb(v) level from nalophanTM sampling bags. **International Journal of Mass Spectrometry**, [s. l.], v. 436, p. 137–146, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2018.12.008>. Acesso em: 15 nov. 2024.

PARREIRA, F. V.; CARDEAL, Z. L. Amostragem de compostos orgânicos voláteis no ar utilizando a técnica de microextração em fase sólida. **Química Nova**, [s. l.], v. 28, n. 4, p. 646–654, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000400018>. Acesso em: 12 jul. 2024.

PASCALE, R. *et al.* Method development and optimization for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in water at trace levels by static headspace extraction coupled to gas chromatography–barrier ionization discharge detection. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1548, p. 10–18, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.03.018>. Acesso em: 24 jan. 2023.

PASCALE, R. *et al.* Validation of an analytical method for simultaneous high-precision measurements of greenhouse gas emissions from wastewater treatment plants using a gas chromatography-barrier discharge detector system. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1480, p. 62–69, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.11.024>. Acesso em: 9 nov. 2024.

PAUL C. S. *et al.* BN quantum dots decorated ZnO nanoplates sensor for enhanced detection of BTEX gases. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 815, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152376>. Acesso em: 27 set. 2024.

PŁOTKA-WASYLKA, J. *et al.* Extraction with environmentally friendly solvents. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 91, p. 12–25, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.03.006>. Acesso em: 27 set. 2024.

POÇA, K. S. *et al.* Gasoline-station workers in Brazil: Benzene exposure; Genotoxic and immunotoxic effects. **Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, [s. l.], v. 865, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2021.503322>. Acesso em: 24 jan. 2023.

RAHMAN, S. M. A. *et al.* Impact of idling on fuel consumption and exhaust emissions and available idle-reduction technologies for diesel vehicles – A review. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 74, p. 171–182, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.05.019>. Acesso em: 18 mar. 2024.

RAPOSO, F. Evaluation of analytical calibration based on least-squares linear regression for instrumental techniques: A tutorial review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 77, p. 167–185, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.12.006>. Acesso em: 3 mar. 2023.

RAPOSO, F.; IBELLI-BIANCO, C. Performance parameters for analytical method validation: Controversies and discrepancies among numerous guidelines. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 129, p. 115913, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115913>. Acesso em: 3 mar. 2023.

ROSO, V. R. *et al.* Effects of mixture enleanment in combustion and emission parameters using a flex-fuel engine with ethanol and gasoline. **Applied Thermal Engineering**, [s. l.], v. 153, p. 463–472, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.03.012>. Acesso em: 7 mar. 2023.

SAEEDI, M.; MALEKMOHAMMADI, B.; TAJALLI, S. Interaction of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene with human's body: Insights into characteristics, sources and health risks. **Journal of Hazardous Materials Advances**, [s. l.], v. 16, p. 100459, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100459>. Acesso em: 28 jan. 2025.

SALTHAMMER, T. Carbon monoxide as an indicator of indoor air quality. **Environmental Science: Atmospheres**, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 291–305, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D4EA00006D>. Acesso em: 9 nov. 2024.

SCHRAUFNAGEL, D. E. *et al.* Air Pollution and Noncommunicable Diseases. **Chest**, [s. l.], v. 155, n. 2, p. 409–416, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chest.2018.10.042>. Acesso em: 15 nov. 2024.

SCHÜPFER, P. Y.; HUYNH, C. K. Solid phase microextraction as a short-term sampling technique for BTEX occupational exposure. **Journal of Occupational and Environmental Hygiene**, [s. l.], v. 5, n. 8, p. 490–500, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15459620802177484>. Acesso em: 18 mar. 2024.

SHI, Y.; QI, M. Separation performance of the copolymer and homopolymer of aliphatic polycarbonate diols as the stationary phases for capillary gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1649, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462223>. Acesso em: 28 set. 2024.

SHINADA, K. *et al.* Development of New Ionization Detector for Gas Chromatography by Applying Dielectric Barrier Discharge. **Shimadzu Review**, [s. l.], 2012. Disponível em:

<https://www.semanticscholar.org/paper/Development-of-New-Ionization-Detector-for-Gas-by-Shinada-Horiike/6cb4b9a090ff06822eed40057b0ad3093dc73caf>. Acesso em: 22 out. 2022.

SHIREY, R. Selecting the Appropriate SPME Fiber Coating – Effect of Analyte Molecular Weight and Polarity. **The reporter**, [s. l.], n. 28, p. 13–15, 2007. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/marketing/global/documents/601/805/rep28.pdf>. Acesso em: 19 nov. 2024.

SICILIANO, B. *et al.* An analysis of speciated hydrocarbons in hydrous ethanol (H100) and ethanol-gasoline blend (E22) for vehicle exhaust emissions. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 285, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119248>. Acesso em: 7 mar. 2023.

SIKAR, B. M. **Equipamento para amostragem e conservação de gases**. Depositante: Bohdan Matvienko Sikar. BRPI1013476A2. Depósito: 4 ago. 2010. Disponível em: <https://busca.inpi.gov.br/pePI/servlet/ImagemDocumentoPdfController?CodDiretoria=200&NumeroID=1b71a7ae7f070082e964acb8091317e3e899b1a565cc1677d18456e3a46d1879&certificado=undefined&numeroProcesso=&ipasDoc=undefined&codPedido=841198>. Acesso em: 29 maio 2021

SILVA, V. M. *et al.* A gas chromatography method for simultaneous quantification of inorganic gases and light hydrocarbons generated in thermochemical processes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 32, n. 6, p. 1143–1150, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20210015>. Acesso em: 19 jul. 2023.

SITAUOLA, B. K.; LUO, J.; BAKKEN, L. R. Rapid Analysis of Climate Gases by Wide Bore Capillary Gas Chromatography. **Journal of Environmental Quality**, [s. l.], v. 21, n. 3, p. 493–496, 1992. Disponível em: <https://doi.org/10.2134/jeq1992.00472425002100030030x>. Acesso em: 9 nov. 2024.

SOLTANPOUR, Z.; MOHAMMADIAN, Y.; FAKHRI, Y. The concentration of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene in ambient air of the gas stations in Iran: A systematic review and probabilistic health risk assessment. **Toxicology and Industrial Health**, [s. l.], v. 37, n. 3, p. 134–141, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0748233720981218>. Acesso em: 24 jan. 2023.

SZCZUREK, A. *et al.* BTX compounds recognition in humid air using differential ion mobility spectrometry combined with a classifier. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, [s. l.], v. 240, p. 1237–1244, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.08.164>. Acesso em: 27 set. 2024.

SZYMLET, N; RYMANIAK, Ł.; KURC, B. Chromatographic Analysis of the Chemical Composition of Exhaust Gas Samples from Urban Two-Wheeled Vehicles. **Energies**, [s. l.], v. 17, n. 3, p. 709, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/en17030709>. Acesso em: 28 jan. 2025.

TAKESHITA, E. V. *et al.* Influence of solvent addition on the physicochemical properties of Brazilian gasoline. **Fuel**, [s. l.], v. 87, n. 10–11, p. 2168–2177, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.11.003>. Acesso em: 9 nov. 2024.

TUMBIOLO, S. *et al.* Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in air by solid phase micro-extraction/gas chromatography/mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 380, n. 5–6, p. 824–830, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00216-004-2837-1>. Acesso em: 2 abr. 2024.

UNITED NATIONS. **The 2030 Agenda and the Sustainable Development Goals: An opportunity for Latin America and the Caribbean (LC/G.2681-P/Rev.3)**. Santiago: [s. n.], 2018. Disponível em: <https://repositorio.cepal.org/server/api/core/bitstreams/6321b2b2-71c3-4c88-b411-32dc215dac3b/content>. Acesso em: 23 maio 2024.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. **Health Effects Notebook for Hazardous Air Pollutants**. United States: EPA, 2023a. Disponível em: <https://www.epa.gov/haps/health-effects-notebook-hazardous-air-pollutants>. Acesso em: 15 dez. 2023.

UNITED STATES. International Council for Harmonisation (ICH). **Q2(R1) Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Guidance for Industry**. United States: FDA, 2021. Disponível em: <https://www.fda.gov/vaccines-blood-biologics/guidance-compliance-regulatory-information-biologics/biologics-guidances>. Acesso em: 21 jun. 2024.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency. **Tailpipe Greenhouse Gas Emissions from a Typical Passenger Vehicle**. United States: EPA, 2023b. Disponível em: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi?Dockkey=P1017FP5.pdf>. Acesso em: 14 nov. 2024.

VALCÁRCEL, M.; GÓMEZ-HENS, A.; RUBIO, S. Selectivity in analytical chemistry revisited. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 20, n. 8, p. 386–393, 2001. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(01\)00092-9](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(01)00092-9). Acesso em: 16 nov. 2024.

VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F. Microextração por fase sólida. **Química Nova**, [s. l.], v. 23, n. 4, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422000000400016>. Acesso em: 26 ago. 2023.

VALLECILLOS, L. *et al.* Passive sampling of volatile organic compounds in industrial atmospheres: Uptake rate determinations and application. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 666, p. 235–244, 2019. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(01\)00092-9](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(01)00092-9). Acesso em: 9 nov. 2024.

VEMPATAPU, B. P.; KANAUIA, P. K. Monitoring petroleum fuel adulteration: A review of analytical methods. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 92, p. 1–11, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.04.011>. Acesso em: 27 set. 2024.

VESSMAN, J. *et al.* Selectivity in analytical chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 73, n. 8, p. 1381–1386, 2001. Disponível em: <https://publications.iupac.org/pac-2007/2001/pdf/7308x1381.pdf>. Acesso em: 1 set. 2024.

VIJAYARAGAVAN, M. *et al.* Effect of induction on exhaust gas recirculation and hydrogen gas in compression ignition engine with simarouba oil in dual fuel mode. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 47, n. 88, p. 37635–37647, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.201>. Acesso em: 24 nov. 2024.

VOJTISEK-LOM, M. *et al.* A miniature Portable Emissions Measurement System (PEMS) for real-driving monitoring of motorcycles. **Atmospheric Measurement Techniques**, [s. l.], v. 13, n. 11, p. 5827–5843, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/amt-13-5827-2020>. Acesso em: 9 nov. 2024.

WALPOLE, R. E.; MYERS, Raymond H.; MYERS, Sharon L. **Probability and Statistics for Engineers and Scientists**. 9th. ed. Boston: Pearson, 2011.

WANG, Z. *et al.* Highly Sensitive and Discriminative Detection of BTEX in the Vapor Phase: A Film-Based Fluorescent Approach. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 10, n. 41, p. 35647–35655, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b13747>. Acesso em: 27 set. 2024.

WANG, L. *et al.* Novel methodologies for automatically and simultaneously determining BTEX components using FTIR spectra. **Talanta**, [s. l.], v. 144, p. 1104–1110, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.07.044>. Acesso em: 27 set. 2024.

WANG, Q. Time for commercializing non-food biofuel in China. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 621–629, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.08.017>. Acesso em: 7 mar. 2023.

WEI, H. *et al.* Gasoline engine exhaust gas recirculation – A review. **Applied Energy**, [s. l.], v. 99, p. 534–544, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.05.011>. Acesso em: 24 nov. 2024.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Ambient (outdoor) air pollution**. [S. l.: s. n.], 2024. Disponível em: [https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health). Acesso em: 27 nov. 2024.

XIAOMIN, Y.; GAN, C.; RUI, W. **Dispositivo portátil de coleta de gás**. Depositante: Shaanxi Angelui Information Technology Co Ltd. CN209459975U. Depósito: 12 nov. 2018. Disponível em: <https://patents.google.com/patent/CN209459975U/en?q=CN209459975U>. Acesso em: 15 nov. 2024.

YANG, J. *et al.* Emissions from a flex fuel GDI vehicle operating on ethanol fuels show marked contrasts in chemical, physical and toxicological characteristics as a function of ethanol content. **Science of the Total Environment**, [s. l.], v. 683, p. 749–761, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.279>. Acesso em: 26 jun. 2024.

YU, B. *et al.* BTEX in the environment: An update on sources, fate, distribution, pretreatment, analysis, and removal techniques. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 435, p. 134825, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134825>. Acesso em: 27 set. 2024.

YUESI, W.; YINGHONG, W. Quick measurement of CH₄, CO₂ and N₂O emissions from a short-plant ecosystem. **Advances in Atmospheric Sciences**, [s. l.], v. 20, n. 5, p. 842–844, 2003. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF02915410>. Acesso em: 17 maio 2023.

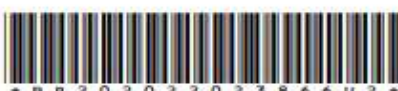
ZALLAGHI, E. *et al.* Assessing the Effects of Nitrogen Dioxide in Urban Air on Health of West and Southwest Cities of Iran. **Jundishapur Journal of Health Sciences**, [s. l.], v. 6, n. 4, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5812/jjhs.23469>. Acesso em: 24 nov. 2024.

ZHANG, Q. *et al.* The characteristics and source analysis of VOCs emissions at roadside: Assess the impact of ethanol-gasoline implementation. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 263, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118670>. Acesso em: 9 nov. 2024.

ZHENG, J. *et al.* Latest Improvements and Expanding Applications of Solid-Phase Microextraction. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 95, n. 1, p. 218–237, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c03246>. Acesso em: 8 mar. 2023.

APÊNDICE A – PUBLICAÇÃO DOS RESULTADOS

A1. Dados da publicação do pedido de patente do dispositivo de amostragem para gases.

	
República Federativa do Brasil Ministério do Desenvolvimento, Indústria, Comércio e Serviços Instituto Nacional da Propriedade Industrial	(21) BR 202022023866-4 U2 (22) Data do Depósito: 23/11/2022 (43) Data da Publicação Nacional: 04/06/2024

(54) Título: DISPOSITIVO DE COLETA E ACONDICIONAMENTO DE GASES PARA AMOSTRAGEM POR TÉCNICAS DE MICROEXTRAÇÃO

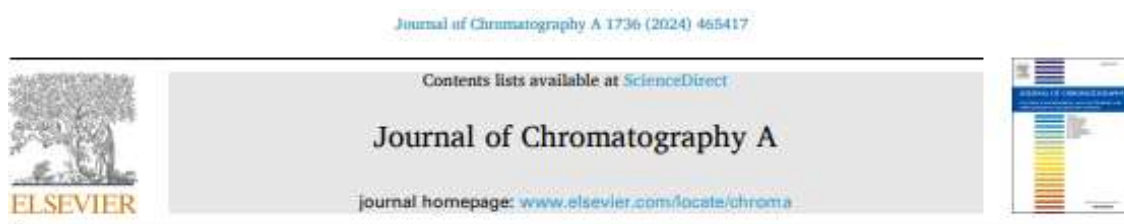
(51) Int. Cl.: B01L 3/00.

(71) Depositante(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ.

(72) Inventor(es): ELISANE LONGHINOTTI; RONALDO FERREIRA DO NASCIMENTO; FRANCISCO THIAGO CORREIA DE SOUZA; RAMON RUDÁ BRITO MEDEIROS.

A2. Dados da publicação do método SPME-GC-BID para análise de BTEX em gases de exaustão veicular.

Os dados originais (BTEX) foram publicados no periódico *Journal of Chromatography A*, sendo garantido ao autor do periódico o direito de inclui-lo em tese, desde que não seja publicado comercialmente.



Evaluating BTEX in vehicle exhaust gas: A fast and efficient approach using SPME and GC-BID

Francisco T.C. de Souza^{a,*,**}, Maria Z.F. da Silva^b, Humberto H. de Carvalho^c, Carla B. Vidal^b,
 Ronaldo F. do Nascimento^b, Elisane Longhinotti^{b,d,*}

^a Universidade Federal do Ceará, 62000-000, Russas, Ceará, Brasil

^b Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Universidade Federal do Ceará, 60455-970, Fortaleza, Ceará, Brasil

^c Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular, 60455-970, Fortaleza, Ceará, Brasil

^d (Atual) Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 812805-340, Curitiba, Paraná, Brasil

APÊNDICE B – CÁLCULOS E DILUIÇÕES

B1. Preparo das soluções padrão dos compostos BTEX

Partindo das soluções padrão de trabalho nas concentrações 13,3, 40,0, 66,7, 93,3 e 120 mg L⁻¹, foram transferidas alíquotas de 1,0 µL dessas soluções padrão (BTEX + PI), utilizando seringa Hamilton 701N, 10 µL, 26s/2 pol., para o frasco de 10,0 mL, desenvolvido em nosso laboratório, previamente preenchido com ar atmosférico (ar livre de BTEX). Com o volume de 1,0 µL dessas soluções padrão passando para a fase de vapor e ocupando todo o volume de 10,0 mL do frasco para gases. Conforme demonstrado nos cálculos abaixo para o menor nível de concentração da curva analítica.

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$13,3 \text{ mg L}^{-1} \times 1,0 \text{ µL} = M_2 \times 10,0 \times 10^3 \text{ µL}$$

$$\mathbf{M_2 = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1} \text{ ou } M_2 = 1,3 \text{ µg L}^{-1}}$$

Dessa maneira, as soluções gasosas de BTEX no frasco graduado ficam nas seguintes concentrações (1,3; 4,0; 6,7; 9,3 e 12 µg L⁻¹). A concentração dos compostos BTEX em µg L⁻¹ também podem ser expressas em mg m⁻³ por meio de conversão.

$$1,0 \text{ L} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$M_2 = \frac{1,3 \times 10^{-3} \text{ mg}}{1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3}$$

$$\mathbf{M_2 = 1,3 \text{ mg m}^{-3}}$$

Muitos trabalhos usam a notação partes por milhão (ppm) para expressar uma razão de concentração. No entanto, usar essa notação pode confundir os leitores quando as unidades correlacionadas não são explícitas. Em soluções líquidas, a unidade ppm é constantemente usada para expressar a razão massa/volume da solução. Essa unidade ppm também é usada em soluções gasosas para expressar a razão partes por milhão por volume entre gases. Nesse caso, usaremos a notação ppm_v para diferenciar.

A conversão de concentrações de mg m⁻³ para ppm_v é baseada na equação dos gases ideais. A relação entre essas unidades pode ser determinada usando a Equação (1). Utilizando

a concentração $1,3 \text{ mg m}^{-3}$ calculada anteriormente, podemos converter a concentração do benzeno de massa molar $78,11 \text{ g mol}^{-1}$ para ppm_v .

$$C_{\text{gás}} (\text{ppm}_v) = \frac{C_{\text{gás}} (\text{mg m}^{-3}) RT}{PM}$$

$$C_{\text{gás}} (\text{ppm}_v) = \frac{1,3 \text{ mg m}^{-3} \times 0,08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300,15 \text{ K}}{1 \text{ atm} \times 78,11 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$C_{\text{gás}} (\text{ppm}_v) = \frac{32,02}{78,11}$$

$$C_{\text{gás}} = 0,420 \text{ ppm}_v$$

B2. Preparo das soluções padrão para os gases H_2 , CO , CH_4 e CO_2

As proporções em v/v no cilindro da mistura padrão é: CH_4 5,05 %; C_2H_6 5,02 %; CO 5,01 %; CO_2 4,97 %; H_2S 4,98 %; H_2 9,77 %; N_2 29,45 % e He balanço. Considerando o gás CO nessa mistura, podemos estimar sua proporção em ppm_v fazendo a seguinte consideração, se temos 5,01 mL em 100 mL de solução gasosa, então em um milhão (10^6 mL) de solução gasosa teremos:

$$5,01 \text{ mL} \times 10^6 \text{ mL} = 100 \text{ mL} \times V \text{ mL}$$

$$V = 50.100 \text{ mL ou } 50.100 \text{ ppm}_v$$

As soluções gasosas de trabalho, foram preparadas transferindo volumes 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 e 0,9 mL do gás coletado diretamente na saída do cilindro, utilizando seringa Hamilton serie 1.000 *gastight*® LTN (agulha fixa) de 1,0 mL, para frascos graduados de 10,0 mL preenchidos previamente com volume complementar de ar atmosférico. Na transferência de 0,1 mL de gás padrão tínhamos o frasco preenchido com 9,9 mL de ar atmosférico. Após a adição de 0,1 mL do gás padrão o êmbolo do frasco foi ajustado para o volume final de 10 mL, para preservar a pressão no interior do frasco em 1 atm. Os cálculos abaixo detalham como estimar as concentrações para o menor nível da curva analítica para o CO :

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$50.100 \text{ ppm}_v \times 0,1 \text{ mL} = M_2 \times 10,0 \text{ mL}$$

$$M_2 = 501 \text{ ppm}_v$$

Para converter para mg m^{-3} , utilizamos a Equação (1) rearranjada:

$$C_{\text{gás}} (\text{mg m}^{-3}) = \frac{C_{\text{gás}} (\text{ppm}_v) PM}{RT}$$

$$C_{\text{gás}} (\text{mg m}^{-3}) = \frac{501 \times 1 \text{ atm} \times 28,01 \text{ g mol}^{-1}}{0,08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300,15 \text{ K}}$$

$$C_{\text{gás}} = 569,7 \text{ mg m}^{-3}$$

Outra maneira de estimar a concentração de CO em mg m^{-3} e ppm_v , é encontrando o número de mols de CO presente na alíquota retirada do cilindro de gás pela equação dos gases ideais. Sabendo que temos 5,01 % de CO na mistura gasosa e que transferimos uma alíquota de 0,1 mL (100 μL), logo transferimos 5,01 μL referente ao CO, então teremos:

$$PV = nRT$$

$$1 \text{ atm} \times 5,01 \times 10^{-6} \text{ L} = n \times 0,08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300,15 \text{ K}$$

$$n = 2,03 \times 10^{-7} \text{ mol}$$

$$m = n \times M = 2,03 \times 10^{-7} \text{ mol} \times 28,01 \text{ g mol}^{-1}$$

$$m = 5,69 \times 10^{-6} \text{ g}$$

Então teremos $5,69 \times 10^{-6} \text{ g}$ de CO em 10,0 mL de volume total, convertendo 10,0 mL para m^3 temos:

$$1,0 \text{ L} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V = \frac{0,01 \text{ L} \times 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1,0 \text{ L}}$$

$$V = 1,0 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

Dividindo a massa em grama de CO pelo volume em m^3 , temos:

$$C_{\text{gás}} (\text{mg m}^{-3}) = \frac{m}{V} = \frac{5,69 \times 10^{-6} \text{ g}}{1,0 \times 10^{-5} \text{ m}^3} = 0,5697 \text{ g m}^{-3} \text{ ou } 569,7 \text{ mg m}^{-3}$$

A conversão de concentrações de mg m^{-3} para ppm_v é baseada na equação dos gases ideais. A relação entre essas unidades pode ser determinada usando a Equação (1).

$$C_{\text{gás}} (\text{ppm}_v) = \frac{C_{\text{gás}} (\text{mg m}^{-3}) RT}{PM}$$

$$C_{\text{gás}} (\text{ppm}_v) = \frac{569,74 \text{ mg m}^{-3} \times 0,08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 300,15 \text{ K}}{1 \text{ atm} \times 28,01 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$C_{\text{gás}} (\text{ppm}_v) = \frac{14.032,9}{28,01}$$

$$C_{\text{gás}} = \mathbf{501 \text{ ppm}_v}$$