

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Lucas Eduardo Martins

**AMOSTRAGEM E DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E SEUS DERIVADOS NITRADOS E
OXIGENADOS EM MATERIAL ATMOSFÉRICO PARTICULADO POR
CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS
SEQUENCIAL**

Belo Horizonte

2022

UFMG/ICEX/DQ. 1.523

D. 828

LUCAS EDUARDO MARTINS

**AMOSTRAGEM E DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS
POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E SEUS DERIVADOS NITRADOS E
OXIGENADOS EM MATERIAL ATMOSFÉRICO PARTICULADO POR
CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS
SEQUENCIAL**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Helvécio Costa Menezes

Coorientadora: Profa. Dra. Zenilda de Lourdes Cardeal

Belo Horizonte

2022

Ficha Catalográfica

M379a Martins, Lucas Eduardo.
2022 Amostragem e determinação de hidrocarbonetos
D policíclicos aromáticos e seus derivados nitrados e
oxigenados em material atmosférico particulado por
cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de
massas sequencial [manuscrito] / Lucas Eduardo
Martins. 2022.

97 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Helvécio Costa Menezes.

Coorientadora: Zenilda de Lourdes Cardeal.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Química analítica - Teses. 2. Hidrocarbonetos
policíclicos aromáticos - Teses. 3. Amostragem -
Teses. 4. Extração (Química) - Teses. 5. Ar - Poluição
- Teses. 6. Cromatografia de gás - Teses. 7.
Espectrometria de massa - Teses. 8. Cromatografia
líquida - Teses. 9. Preparação de amostra (Química) -
Teses. 10. Carcinógenos - Teses. I. Menezes, Helvécio
Costa, Orientador. II. Cardeal, Zenilda de Lourdes,
Coorientadora. III. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

"Amostragem e Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e Seus Derivados Nitrados e Oxigenados Em Material Atmosférico Particulado Por Cromatografia Gasosa Acoplada A Espectrometria de Massas"

Lucas Eduardo Martins

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Helvécio Costa Menezes - Orientador
UFMG

Profa. Brenda Lee Simas Porto
UFMG

Profa. Zenilde das Graças Guimarães Viola
CIT-SENAI-FIEMG

Belo Horizonte, 18 de novembro de 2022.



Documento assinado eletronicamente por **Helvecio Costa Menezes, Professor do Magistério Superior**, em 18/11/2022, às 16:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Brenda Lee Simas Porto, Professora do Magistério Superior**, em 21/11/2022, às 16:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Zenilde das Graças Guimarães Viola, Usuário Externo**, em 22/11/2022, às 11:51, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site



https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1900273** e o código CRC **364F255C**.

Referência: Processo nº 23072.267492/2022-97 SEI nº 1900273

DEDICATÓRIA

Aos meus professores da escola pública.

Aos sobreviventes, à memória e às famílias das vítimas do crime do rompimento da barragem B1 da Mina do Feijão em Brumadinho, 2019.

AGRADECIMENTOS

Todos os resultados do trabalho apresentado nessa dissertação são derivados de um conjunto de contribuições, pessoais e acadêmicas. Os agradecimentos começam à minha família e meu amado marido, Patric Gonçalves, pela compreensão da espera, paciência e parceria.

Agradeço a Universidade Federal de Minas Gerais e aos órgãos de fomento que mantêm o programa de pós-graduação em química na universidade.

Agradeço aos professores Helvécio Costa Menezes e Zenilda de Lourdes Cardeal pelo acolhimento dado a mim à Rede Mineira de Cromatografia Avançada.

Agradeço aos meus vários professores da educação básica que me alfabetizaram, desenvolveram meu senso crítico e me prepararam ao ponto de almejar e galgar o título de mestre.

Agradeço ao meu parceiro intrínseco de projeto e laboratório a quem quero muito bem, Josimar Marques, pelas ricas discussões sobre o trabalho em si, as técnicas e instrumentos, bem como a fenomenal parceria na organização e na disponibilidade em ajudar.

Destaco um agradecimento aos meus colegas do laboratório 171, Nathan Coelho e Nayara Fraga, que fizeram dos dias de dedicação ao projeto mais especiais com os momentos de descontração e leveza. Agradeço ao auxílio valioso dos colegas do Centro de Referência Ambiental, José Messias e Denise Sousa: àquele pela disponibilidade em transmitir seu conhecimento e à essa pela rica colaboração quanto à discussão dos resultados obtidos, às práticas e técnicas de laboratório e momentos de compartilhamento pessoais.

Agradeço aos meus amigos, Camila Morais, Marina Guimarães, Nayara Souza que vez ou outra me acolheram para um momento de esparecimento para diminuir a pressão dessa etapa.

Agradeço à equipe da do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Escola de Engenharia pela contribuição empenhada na etapa de coleta do material particulado atmosférico bem como à colega Samantha Rodrigues pela contribuição na coleta do material particulado na UFMG.

“(...) às 12 horas, 28 minutos e 24 segundos, (...) 314 trabalhadores operavam na Mina do Feijão.”

(Arrastados - Daniela Arbex)

RESUMO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são conhecidos pelo seu potencial carcinogênico e mutagênico, em especial o benzo[a]pireno. Seus derivados oxigenados (oxi-HPAs) e nitrados (nitro-HPAs) têm entrado na preocupação da Academia e dos órgãos reguladores por apresentarem maiores potenciais carcinogênicos e mutagênicos que seus orgânicos parentais. Todos esses compostos são encontrados na atmosfera a partir de fontes petrogênicas, como a queima de combustíveis fósseis e pirogênicas, por meio da queima de biomassa e carvão. Processos naturais, biogênicos, como a decomposição de folhas e vegetais explicam a presença, principalmente dos derivados oxigenados, bem como o lançamento de cinzas vulcânicas que também explicam o aparecimento dos hidrocarbonetos. Para extração e análise dos HPAs e seus derivados oxigenados (oxi-HPAs) e nitrados (nitro-HPAs) foi utilizada metodologia adaptada de trabalhos anteriores desenvolvidos pela Rede Mineira de Cromatografia Avançada (RMCA). A extração dos analitos do material particulado, coletado nos filtros de quartzo, e da fase gasosa, coletada na espuma de poliuretano (PUF), foi por microextração em fase sólida (SPME). Todas as análises foram feitas por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas sequencial (GC/MS/MS). Foram feitas duas campanhas de coleta na cidade de Brumadinho/MG, a primeira em cinco pontos de coleta, entre os meses de setembro e novembro/2021 e a segunda, em dois pontos de coleta, nos meses de abril e maio/2022. No campus da UFMG, as coletas foram realizadas em dois pontos nos meses de março e abril/2022. O método validado permitiu o alcance de limites de detecção e quantificação menores que outros reportados na literatura, sendo o limite de detecção para o material particulado variando na faixa de 0,0005 ng m⁻³ a 0,01822 ng m⁻³ e o limite de quantificação variando de 0,0015 ng m⁻³ a 0,04884 ng m⁻³. Para a fase gasosa, os limites de detecção e quantificação variaram de 0,00081 ng m⁻³ a 0,03850 ng m⁻³ e 0,00163 ng m⁻³ e 0,11028 ng m⁻³, respectivamente. Todos os coeficientes de determinação (R²) foram maiores que 0,9 e a repetibilidade, recuperação e precisão intermediária foram satisfatórias. De maneira geral as concentrações de HPAs em todas as análises foram maiores que as concentrações dos oxi-HPAs que por sua vez foram maiores que as concentrações de nitro-HPAs. O risco de câncer ao longo da vida (LCR) foi calculado tendo como base a concentração de benzo[a]pireno equivalente (B[a]P_{eq}) calculada a partir das concentrações dos HPAs e de seus fatores de equivalência tóxica (TEF). As concentrações de B[a]P_{eq} variaram de 0,33 ng m⁻³ a 2,07 ng m⁻³ para os pontos de coleta da cidade de Brumadinho e 0,32 ng m⁻³ a 0,33 ng m⁻³ na região geográfica da UFMG. O LCR para a cidade de Brumadinho variou entre 7,61×10⁻⁵ e 1,8×10⁻⁴ enquanto na região urbana da universidade variou entre 2,79×10⁻⁵ a 2,90×10⁻⁵. Razões diagnósticas e análise de componentes principais foram empregadas para estimar a origem de emissão dos HPAs.

Palavras-chave: Amostragem ativa. Microextração em fase sólida. Risco de câncer ao longo da vida. Região urbana e rural. Validação de método.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are known by its carcinogenic and mutagenic potential, especially benzo[a]pyrene. Their oxygenated (oxy-PAHs) e nitrated (nitro-PAHs) derivatives is in the concern of the Academia and regulatory boards due to their higher carcinogenic and mutagenic potential than their parent organics. All these compounds are found in the atmosphere from petrogenic sources, as result of fuel combustion, and pyrogenic, trough burning of biomass and coal. Natural processes, biogenic, like the decomposition of leaves and vegetables explain the presence, mainly of the oxygenated derivatives, as well as volcanic ashes releasing also explains the presence of the hydrocarbons. To extract and analyze of PAHs and their oxygenated (oxy-PAHs) and nitrated (nitro-PAHs) derivatives was used an adapted methodology developed in prior works of the Rede Mineira de Cromatografia Avançada (RMCA). The extraction of the analytes from the particulate matter, collected on quartz filters, and gaseous phase, collected on polyurethane foam (PUF), was performed by solid phase microextraction. All the analysis were done by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry. The samples were collected in two samplings rounds at the city of Brumadinho/MG, the first in five different locations, throughout the months of September to November/2021, and the second in two different locations, in the months of April and May/22. At UFMG surroundings, the sampling round occurred at two locations during the months of March and April/2022. The validated method reached lower limits of detection and quantification lower than those reported in the literature, as the limit of detection to the particulate matter varied within the range of de $0,0005\text{ng m}^{-3}$ to $0,01822\text{ ng m}^{-3}$ and the limit of quantification varied within the range of $0,0015\text{ ng m}^{-3}$ a $0,04884\text{ ng m}^{-3}$. To the gaseous phase the limits of detection and quantification varied within the range of $0,00081\text{ ng m}^{-3}$ to $0,03850\text{ ng m}^{-3}$ and $0,00163\text{ ng m}^{-3}$ e $0,11028\text{ ng m}^{-3}$, respectively. All the determination coefficients (R^2) were higher than 0,9 and repeatability, recovering and precision were satisfactory. Overall PAHs concentrations were higher than oxy-PAHs concentrations which in turn were higher than nitro-PAHs concentrations. The lifetime cancer risk (LCR) was calculated based on the benzo[a]pyrene equivalent (B[a]P_{eq}) concentration calculated from the concentration of the PAHs and their toxic equivalency factor (TEF). The concentrations of (B[a]P_{eq}) varied from $0,33\text{ ng m}^{-3}$ to $2,07\text{ ng m}^{-3}$ at the sampling locations at the city of Brumadinho and from $0,32\text{ ng m}^{-3}$ to $0,33\text{ ng m}^{-3}$ at the UFMG geographic region. The LCR at the city of Brumadinho varied from $7,61 \times 10^{-5}$ to $1,8 \times 10^{-4}$, while in the urban region of the university varied between $2,79 \times 10^{-5}$ and $2,90 \times 10^{-5}$. Diagnostic ratios and principal component analysis were employed to estimate the HPAs source of emissions.

Keywords: Active sampling. Solid phase microextraction. Lifetime cancer risk. Urban and rural area. Method validation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Locais de armazenamento de material particulado em função do tamanho aerodinâmico da partícula. (Fonte: adaptado de K.-H. Lim, <i>et al</i>).....	20
Figura 2. 16 HPAs prioritários definidos pela US EPA estudados nesse trabalho.	22
Figura 3. Nitração do naftaleno como exemplo de formação de nitro-HPA durante o dia e durante a noite.	25
Figura 4. Modos de operação da técnica SPME. (a) Imersão direta (DI-SPME); (b) <i>Headspace</i> (HS-SPME); (c) SPME protegida por membrana. (Fonte: adaptada de Jalili <i>et al.</i> , 2020).	27
Figura 5. Estruturação dos quadrupolos em sequência para uso na espectrometria de massas tandem. (Fonte: Lanças, 2019).	30
Figura 6. Amostrador de grandes volumes (AGV) em processo de calibração.	39
Figura 7. Amostrador de médios volumes (AMV) antes da coleta.	39
Figura 8. Amostradores de médios e grandes volumes em funcionamento no ponto ID5 - Igreja São Sebastião.	40
Figura 9. Mapa evidenciando os pontos de coleta, em amarelo, e a área da Mina do Feijão, obtido pela ferramenta satélite do Google Maps.	41
Figura 10. Mapa da região do entorno da UFMG com destaque para os dois pontos de coleta, ECO e PAC, obtido pela ferramenta satélite do Google Maps.	42
Figura 11. Filtros de quartzo amostrado na portaria da UFMG (esquerda), no parque ecológico da UFMG (ao centro) e antes da coleta (direita).	42
Figura 12. Boxplot das concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) de PTS, nos pontos de coleta C1-ID1 (n = 7), C1-ID2 (n = 7), C1-ID3 (n = 7), C1-ID4 (n = 7) e C1-ID5 (n = 7), C2-ID1 (n = 15), C2-ID2 (n = 15) na cidade de Brumadinho-MG durante a primeira (C1) e segunda (C2) campanhas.	51
Figura 13. Boxplot das concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) de $\text{MP}_{2,5}$, nos pontos de coleta C1-ID1 (n=7), C1-ID2 (n=7), C1-ID3 (n=7), C1-ID4 (n=7) e C1-ID5 (n=7), C2-ID1 (n=15), C2-ID2 (n=15) na cidade de Brumadinho-MG durante a primeira (C1) e segunda (C2) campanhas.	52
Figura 14. Boxplot das concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) de $\text{MP}_{2,5}$, nos pontos de coleta (parque ecológico e portaria da Av Antônio Carlos) no campus Pampulha da UFMG.	53
Figura 15. Box plot das concentrações (ng m^{-3}) dos analitos na fase gasosa nos pontos de coleta ID1 (n=7), ID2 (n = 7), ID3 (n = 7), ID4 (n = 7) e ID5 (n = 7) durante a Campanha 1 (setembro/2021 a novembro/2021).....	55
Figura 16. Série temporal de precipitação de chuvas nas campanhas 1 (acima) e 2 (abaixo).	56
Figura 17. Box plot das concentrações (ng m^{-3}) dos analitos na fase gasosa nos pontos de coleta ID1 (n = 15) e ID2 (n = 15) durante a Campanha 2 (abril/2022 e maio/2022).	58
Figura 18. Box plot das concentrações (ng m^{-3}) dos analitos na fração $\text{MP}_{2,5}$ nos pontos de coleta ID1 (n = 7), ID2 (n = 7), ID3 (n = 7), ID4 (n = 7) e ID5 (n = 7) durante a Campanha 1 (setembro/2021 a novembro/2021).....	62
Figura 19. Box plot das concentrações (ng m^{-3}) dos analitos na fração $\text{MP}_{2,5}$ nos pontos de coleta ID1 (n = 7), ID2 (n = 7), ID3 (n = 7), ID4 (n = 7) e ID5 (n = 7) durante a Campanha 1 (setembro/2021 a novembro/2021).....	63

Figura 20. Box plot das concentrações (ng m^{-3}) dos analitos na fração PTS nos pontos de coleta ID1 (n = 7), ID2 (n = 7), ID3 (n = 7), ID4 (n = 7) e ID5 (n = 7) durante a Campanha 1 (setembro/2021 a novembro/2021).....	65
Figura 21. Box plot das concentrações (ng m^{-3}) dos analitos na fração PTS nos pontos de coleta ID1 (n = 7), ID2 (n = 7), ID3 (n = 7), ID4 (n = 7) e ID5 (n = 7) durante a Campanha 1 (setembro/2021 a novembro/2021).....	66
Figura 22. Somatório das concentrações de HPA's e derivados e concentração média de benzo[a]pireno em cada ponto de coleta (n=7).....	69
Figura 23. Box plot das concentrações (ng m^{-3}) dos analitos na fração $\text{MP}_{2,5}$ nos pontos de coleta PAC (n = 17) e ECO (n = 17), (março e abril/22) no campus Pampulha da UFMG.	71
Figura 24. Boxplot das concentrações (ng m^{-3}) dos analitos na fração $\text{MP}_{2,5}$ nos pontos de coleta PAC (n = 17) e ECO (n = 17), (março e abril/22) no campus Pampulha da UFMG.	72
Figura 25. Benzo[a]pireno equivalente (ng m^{-3}) nos pontos de coleta ID1 (n = 7), ID2 (n = 7), ID3 (n = 7), ID4 (n = 7) e ID5 (n = 7) durante a Campanha 1 e ID1 (n = 15) e ID2 (n = 15) da segunda campanha.....	74
Figura 26. Valores de LCR calculados a partir do benzo[a]pireno equivalente nos pontos de coleta ID1 (n = 7), ID2 (n = 7), ID3 (n = 7), ID4 (n = 7) e ID5 (n = 7) durante a Campanha 1 e ID1 (n = 15) e ID2 (n = 15) da segunda campanha.....	75
Figura 27. Benzo[a]pireno equivalente (ng m^{-3}) nos pontos de coleta PAC (n = 17) e ECO (n = 17) durante a campanha de coleta (março e abril/2022).....	75
Figura 28. Benzo[a]pireno equivalente (ng m^{-3}) nos pontos de coleta PAC (n = 17) e ECO (n = 17) durante a campanha de coleta (março e abril/2022).....	76
Figura 29. Gráfico das razões diagnósticas obtidas para as médias (n = 7) das concentrações (ng m^{-3}) de Fla/(Fla+Pir) e Flu/(Flu+Pir) para os pontos de coleta ID1, ID2, ID3, ID4 e ID5 durante a primeira campanha em Brumadinho-MG.	78
Figura 30. Gráfico das razões diagnósticas obtidas para as médias das concentrações (ng m^{-3}) de Fla/(Fla+Pir) e Flu/(Flu+Pir) para os pontos de coleta ID1 (n = 15) e ID2 (n = 15) durante a segunda campanha.	79
Figura 31. Escores de PC 1 e PC 2 para as amostras de ar atmosférico considerando a fase particulada em ambas as frações coletadas nas campanhas 1 e 2.....	80
Figura 32. Pesos (<i>loadings</i>) das variáveis (analitos) em PC 1 e PC 2.....	81
Figura 33. Gráfico das razões diagnósticas obtidas para as médias das concentrações (ng m^{-3}) de Fla/(Fla+Pir) e Flu/(Flu+Pir) para os pontos de coleta PAC (n = 17) e ECO (n = 17) no campus Pampulha da UFMG.	82
Figura 34. Escores de PC 1 e PC 2 para as amostras de ar atmosférico considerando a fase particulada nos dois pontos de coleta no campus Pampulha da UFMG.....	83
Figura 35. Figura 28. Pesos (<i>loadings</i>) das variáveis (analitos) em PC 1 e PC 2.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários pela US EPA estudados nesse trabalho.	22
Tabela 2. Genotoxicidade, classificação IARC e fator de equivalência tóxica para os 16 HPAs prioritários da US EPA.	24
Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos derivados nitrados e oxigenados estudados nesse trabalho.	26
Tabela 4. Estudos da literatura com uso de SPME.	28
Tabela 5. Trabalhos com material particulado cujo método de extração utilizado foi SPME.	28
Tabela 6. Pontos de coleta na campanha 1 em Brumadinho, MG.	38
Tabela 7. Pontos de coleta na campanha 2 em Brumadinho, MG.	40
Tabela 8. Pontos de coleta na UFMG.	41
Tabela 9. Segmentos de tempo, transições monitoradas e energias de colisão dos analitos estudados.	45
Tabela 10. Faixa linear, equação da reta, coeficiente de determinação, limites de detecção e quantificação do método DI-SPME-GC/MS/MS para determinação de HPAs e derivados no MP.	48
Tabela 11. Faixa linear, equação da reta, coeficiente de determinação, limites de detecção e quantificação do método DI-SPME-GC/MS/MS para determinação de HPAs e derivados na fase gasosa.	49
Tabela 12. Comparação dos limites de detecção e quantificação de HPAs em material particulado.	50
Tabela 13. Estudos publicados com LCR em diferentes faixas.	76

LISTA DE ABREVIATURAS

1-NPIR	–	1-nitropireno
2-MANT	–	2-metilantraquinona
2-NFLU	–	2-nitrofluoreno
3-NFLT	–	3-nitrofluoranteno
5,12-NFQ	–	5,12-naftacenoquinona
9,10-ANT	–	9,10-antraquinona
9,10-FANT	–	9,10-fenanantrenoquinona
9-NAT	–	9-nitroantraceno
ACE	–	Acenafteno
ACL	–	Acenaftleno
ACQ	–	Aceantrenoquinona
ANT	–	Antraceno
AGV	–	Amostrador de grande volume
AMV	–	Amostrador de médio volume
API	–	Ionização sob pressão atmosférica
B[a]A	–	Benzo[a]antraceno
B[a]P	–	Benzo[a]pireno
B[b]F	–	Benzo[b]fluoranteno
B[g,h,i]P	–	Benzo[g,h,i]perileno

B[k]F	–	Benzo[k]fluoranteno
CRI	–	Criseno
CVV	–	Controle de vazão volumétrica
D[a,h]A	–	Dibenzo[a,h]antraceno
DI-SPME	–	Microextração em fase sólida com imersão direta
DVB	–	Dinivilbenzeno
EI	–	Ionização por elétrons
FEN	–	Fenantreno
FLN	–	Fluorenona
FLT	–	Fluoranteno
FLU	–	Fluoreno
GC	–	Cromatógrafo a gás
GC/MS	–	Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa
GC/MS/MS	–	Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas tandem
GC/NCIMS		
GC/O/FID por chama	–	Cromatografia a gás acoplada a olfatometria com detector de ionização por chama
HS-SPME	–	Microextração em fase sólida com headspace
I[1,2,3-cd]P	–	Indeno[1,2,3-cd]pireno
IARC	–	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer

LC-HRMS	–	Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas de alta resolução
LC-TOFMS	–	Cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas com analisador de tempo de voo.
LCR	–	Risco de câncer ao longo da vida
LOD	–	Limite de detecção
LOQ	–	Limite de quantificação
MRM	–	Monitoramento de reações múltiplas
MMQO	–	Método dos mínimos quadrados ordinários
NCI	–	Ionização química negativa
NFT	–	Naftaleno
OMS	–	Organização Mundial da Saúde
PA	–	Poliacrilato
PDMS	–	Polidimetilsiloxano
PIR	–	Pireno
PTS	–	Partículas totais em suspensão
RD	–	Razões diagnósticas
SPE	–	Extração em fase sólida
SPME	–	Micro Extração em Fase Sólida
UFMG	–	Universidade Federal de Minas Gerais

SUMÁRIO

1	Introdução	19
1.1	Material particulado atmosférico	19
1.2	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	21
1.3	Derivados nitrados e oxigenados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	24
1.4	Microextração em fase sólida	27
1.5	Análise cromatográfica e detecção por espectrometria de massa em tandem	29
1.6	Região estudada e contexto.....	31
2	Objetivos	33
2.1	Objetivo geral	33
2.2	Objetivos específicos	33
3	Materiais e métodos	34
3.1	Suprimentos e equipamentos	34
3.2	Reagentes, solventes, padrões e gases	35
3.3	Softwares	36
3.4	Preparo dos filtros de quartzo e limpeza da espuma de poliuretano.....	36
3.5	Preparo das soluções padrão	37
3.6	Coleta de material particulado e fase gasosa	37
3.6.1	Campanhas de coleta em Brumadinho, MG	37
3.6.2	Coleta no campus da UFMG.....	41
3.6.3	Preparo e análise das amostras.....	43
3.6.4	Validação do método analítico.....	46
4	Resultados e discussão	47
4.1	Validação do método DI-SPME-GC/MS/MS para análise dos HPAs e derivados em MP e na fase gasosa.....	47

4.2	Concentração das frações do material particulado no ar atmosférico	51
4.3	Concentrações de HPAs e seus derivados no material particulado e na fase gasosa....	54
4.3.1	Resultados da fase gasosa em Brumadinho	54
4.3.2	Resultados do material particulado em Brumadinho	60
4.3.3	Resultados do material particulado coletado no campus da UFMG.....	71
4.4	Estimativa do risco de câncer de pulmão.....	73
4.5	Estimativa das principais fontes de emissão dos HPAs.....	77
4.5.1	Principais fontes em Brumadinho	77
4.5.2	Amostras coletadas no campus Pampulha da UFMG	82
5	Conclusões	85
	Referências	86
	Anexo A – anexos e apêndices 1	97

1 INTRODUÇÃO

1.1 Material particulado atmosférico

A poluição atmosférica foi responsável por 4,5 milhões de mortes prematuras em 2019, número 55% maior que o registrado no início do milênio (ATKINSON *et al.*, 2010). A dependência entre a mortalidade relacionada a exposição a material particulado e a emissão de dióxido de carbono foi verificada (ANENBERG *et al.*, 2019). O material particulado atmosférico está diretamente associado à poluição atmosférica e à saúde ambiental.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) define o MP como uma mistura complexa com componentes que apresentam diferentes propriedades químicas e físicas, presentes em ambientes urbanos e não urbanos (WHO, 2021). A exposição continuada a MP conduz os indivíduos ao desenvolvimento de doenças respiratórias como a doença pulmonar obstrutiva crônica, asma, doença pulmonar intersticial e redução da função pulmonar (KYUNG; JEONG, 2020). Estudos também apontam para o desenvolvimento de doenças cardiovasculares como doença arterial coronariana, síndrome coronária aguda, doença arterial periférica e infarto (MARTINELLI *et al.*, 2013).

A principal classificação do material particulado é em função do seu tamanho aerodinâmico relacionado à habilidade de transporte na atmosfera ou pelas vias aéreas de um indivíduo, concentrando-se em dois grupos principais: aquelas de diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 μm (MP_{2,5}); e aquelas de diâmetro aerodinâmico menor que 10 μm (MP₁₀), que necessariamente deve apresentar diâmetro entre 2,5 μm e 10 μm (ESWORTHY, 2014). Alguns estudos ainda mencionam a existência de material particulado ultrafino, com diâmetros menores que 100 nm (SAMAE *et al.*, 2021; XUE *et al.*, 2019).

O MP_{2,5} recebe maior atenção entre os grupos pela sua facilidade de transporte e acúmulo no sistema respiratório, armazenando-se nos brônquios e, principalmente, nos alvéolos (KYUNG; JEONG, 2020). De forma mais recente, relações positivas entre o MP_{2,5} e doenças neurodegenerativas foram verificadas em estudo de revisão (CRISTALDI *et al.*, 2022). O MP₁₀, graças ao seu tamanho de partícula, se acumula nas fossas nasais ou garganta quando respirado,

sendo eliminado fisicamente do corpo a partir de da tosse ou secreção nasal (CADELIS *et al.*, 2014).

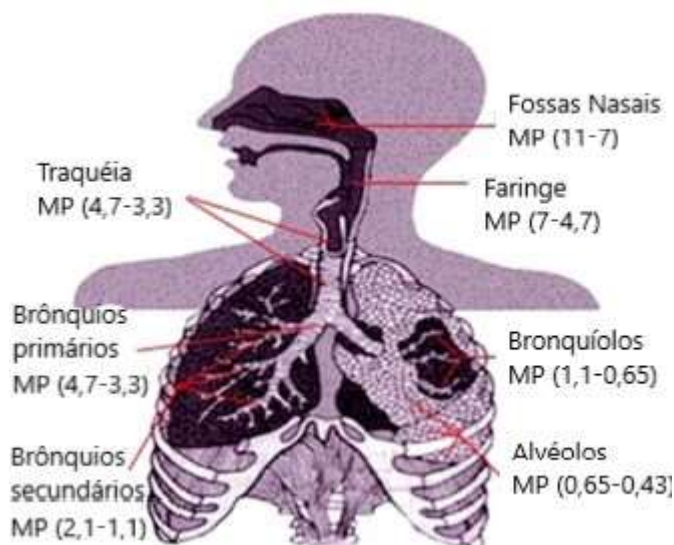


Figura 1. Locais de armazenamento de material particulado em função do tamanho aerodinâmico da partícula. (Fonte: adaptado de K.-H. Lim, *et al.*)

O MP é emitido à atmosfera pelo caminho primário a partir de fontes antropogênicas ou de forma secundária a partir da transformação química de precursores gasosos como SO_2 , NO_x e compostos orgânicos voláteis originados de emissões antropogênicas e naturais (ATKINSON *et al.*, 2010; CLEMENT, 2008). A emissão primária deriva, de maneira principal, da queima de combustíveis fósseis, carvão e biomassa, bem como atividades agropecuárias e industriais (GUO *et al.*, 2014). Contribuem para a emissão primária também fontes de emissão natural como vulcões, tempestades de areia e *spray* marítimo (GIERÉ; QUEROL, 2010).

A composição do material particulado varia de acordo com as fontes de emissão, a meteorologia e localização geográfica (HOU *et al.*, 2019; PATEL *et al.*, 2020), mas de forma geral ocorre a presença de íons como sulfato, nitrato, potássio e sódio, assim como metais de transição como ferro, níquel, cobre e chumbo (KELLY; FUSSELL, 2012). Na fração orgânica, a presença de compostos voláteis adsorvidos é verificada para hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados (DOS SANTOS *et al.*, 2020) e pesticidas (NASCIMENTO *et al.*, 2017), por exemplo.

No Brasil, a resolução CONAMA 491 determina padrões finais de qualidade do ar para emissões de MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$. Para o primeiro, a média anual deve ser 50 mg m^{-3} enquanto o segundo é padronizado a 10 mg m^{-3} . A OMS recomenda padrões finais de concentração das

frações MP_{2,5} e MP₁₀, em valores anuais de 5 µg m⁻³ e 15 µg m⁻³, respectivamente (WHO, 2021).

1.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Os HPAs compreendem uma classe de compostos que têm por característica a existência de dois ou mais anéis aromáticos configurados de diferentes maneiras (MALLAH *et al.*, 2022). As origens desses compostos incluem, mas não se limitam a processos industriais, queima de lixo, combustão incompleta de combustíveis fósseis e queima de biomassa (BANSAL; KIM, 2015; ZHANG; TAO, 2009). De maneira biogênica, esses compostos são emitidos a partir de queimadas naturais de florestas e erupção vulcânica (XU *et al.*, 2005). As vias de contato do ser humano com HPAs se estendem desde a inalação de ar contaminado a contato dérmico (BEYER *et al.*, 2010).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*US EPA – United States Environment Agency Protection*) definiu 16 HPAs como prioritários em termos de monitoramento, em 1976. Esses hidrocarbonetos foram selecionados baseados em estudos prévios que constatavam a carcinogenicidade e toxicidade desses compostos aromáticos, bem como facilidades de análise e origem de emissão (KEITH, 2015). A figura 2 mostra as fórmulas estruturais dos 16 compostos prioritários, podendo-se visualizar as condensações dos anéis aromáticos bem como a diversificação dos tamanhos das moléculas.

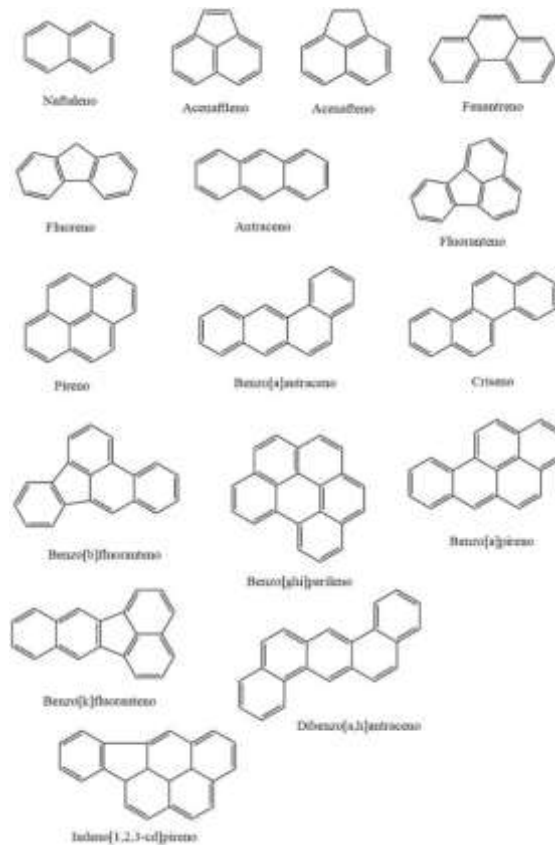


Figura 2. 16 HPAs prioritários definidos pela US EPA estudados nesse trabalho.

Os HPAs de baixo peso molecular, que incluem aqueles de dois ou três anéis aromáticos condensados são encontrados predominantemente na fase gasosa do ar atmosférico (SROGI, 2007), enquanto aqueles de alto peso molecular, dado suas baixas solubilidades e coeficientes de partição com a fase gasosa, são encontrados de forma mais frequente adsorvidas no material particulado (JU *et al.*, 2020; WHO, 2010). As principais propriedades físico-químicas desses compostos estão elencadas na tabela 1 (HAYNES, 2014).

Tabela 1. Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários pela US EPA estudados nesse trabalho.

Nome	Abreviatura	Massa molar (g/mol)	Pressão de vapor (Pa, 25°C)	Log K _{ow}	Ponto de ebulição (°C)
Naftaleno	NFT	274,4	10,4	3,37	218
Acenafteno	ACE	154,2	0,29	4,00	277
Acenafleteno	ACL	152,2	0,89	4,00	280
Fluoreno	FLU	166,2	0,09	4,18	294
Fenantreno	FEN	178,2	0,016	4,57	338

Antraceno	ANT	178,2	$8,0 \times 10^{-4}$	4,54	341
Pireno	PIR	202,2	$6,0 \times 10^{-4}$	5,22	394
Fluoranteno	FLT	202,2	$1,2 \times 10^{-3}$	5,18	380
Benzo[a]antraceno	B[a]A	228,2	$2,8 \times 10^{-5}$	5,91	438
Criseno	CRI	228,2	$8,4 \times 10^{-5}$	5,75	448
Benzo[b]fluoranteno	B[b]F	252,3	$6,7 \times 10^{-5} *$	6,04	481
Benzo[k]fluoranteno	B[k]F	252,3	$1,3 \times 10^{-8} *$	5,80	480
Benzo[a]pireno	B[a]P	252,3	$7,3 \times 10^{-7}$	6,50	311
Dibenzo[a,h]antraceno	D[a,h]A	278,3	$1,3 \times 10^{-8} *$	6,50	524
Indeno[1,2,3-cd]pireno	I[1,2,3-cd]P	276,3	$1,3 \times 10^{-8} *$	6,58	536
Benzo[ghi]perileno	B[ghi]P	276,3	$1,4 \times 10^{-8}$	7,10	545

* Valores reportados a 20°C

(Fonte: adaptado de Haynes, 2014)

A lista dos 16 HPAs prioritários tem servido de base para estudos e adoção de políticas públicas em diversos países (KEITH, 2015). Contudo, discussões quanto a necessidade de atualização dessa lista vem surgindo na literatura nos últimos anos (ANDERSSON; ACHTEN, 2015; SAMBUROVA *et al.*, 2017). Os estudos concluem que outros HPAs, e em especial alguns derivados hoje não analisados ou levados em consideração, precisam ser incluídos para termos de monitoramento, haja visto a carcinogenicidade, até superior, desses derivados (DE OLIVEIRA GALVÃO *et al.*, 2018; MISAKI *et al.*, 2016).

Diversos estudos epidemiológicos associam a exposição aos HPAs ao desenvolvimento de câncer em função da formação de adutos desses compostos com o DNA (BOSTRÖM *et al.*, 2002; ZACCARIA; MCCLURE, 2013). Já foram publicados estudos que mostram a relação desses compostos com o aparecimento de câncer de pulmão, pele, bexiga, mama e cérebro (KIM *et al.*, 2016; PAN *et al.*, 2005; ROTA *et al.*, 2014).

A avaliação quanto ao risco de desenvolvimento de câncer de pulmão envolve o cálculo do benzo[a]pireno equivalente de acordo com a equação 1 (NISBET; LAGOY, 1992; SINGH *et al.*, 2016). Com essa metodologia estabelece-se o índice de risco de pulmão ao longo da vida (*LCR – Lifetime Cancer Risk*). A escolha do benzo[a]pireno é imperativa por ser reconhecido pelo seu potencial carcinogênico e mutagênico, classificado no grupo 1 de compostos da Agência Internacional de Pesquisa em Câncer, IARC (IARC, 2010).

$$BaP_{eq} = \sum_{i=1}^n (HPA_i \cdot TEF_i) \quad (\text{Equação 1})$$

em que HPA_i é a concentração de cada HPA em $ng\ m^{-3}$ e TEF_i o fator de equivalência tóxica apresentados pelos autores para cada HPA.

Tabela 2. Genotoxicidade, classificação IARC e fator de equivalência tóxica para os 16 HPAs prioritários da US EPA.

Nome	Genotoxicidade	Classificação IARC ^a	TEF
Naftaleno	Positiva	2B	0,001
Acenafteno	Questionável	3	0,001
Acenaftleno	Questionável	Não avaliado	0,001
Fluoreno	Negativa	3	0,001
Fenantreno	Questionável	3	0,001
Antraceno	Negativa	3	0,01
Pireno	Questionável	3	0,001
Fluoranteno	Positiva	3	0,001
Benzo[a]antraceno	Positiva	2B	0,1
Criseno	Positiva	2B	0,01
Benzo[b]fluoranteno	Positiva	2B	0,1
Benzo[k]fluoranteno	Positiva	2B	0,1
Benzo[a]pireno	Positiva	1	1
Dibenzo[a,h]antraceno	Positiva	2A	5
Indeno[1,2,3-cd]pireno	Positiva	2B	0,1
Benzo[ghi]perileno	Positiva	3	0,01

^a 1 – carcinogênico; 2A – provavelmente carcinogênico; 2B – possivelmente carcinogênico; 3 – não classificado como carcinogênico para humanos.

Fonte: Nisbet e Lagoy, 1992; Singh *et al.*, 2016.

1.3 Derivados nitrados e oxigenados de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os HPAs emitidos para a atmosfera passam por processos lentos de transformação que envolvem degradação por luz solar, oxidação e nitração, produzindo derivados alquilados,

nitrados e oxigenados. Os nitro-HPAs são derivados dos HPAs que contêm pelo menos um grupo nitro na estrutura aromática (BANDOWE; MEUSEL, 2017). Em comparação com os seus parentais, os nitro-HPAs possuem valores de massa molar maiores e menores valores de pressão de vapor e coeficientes de partição octanol-água, como visto na tabela 3.

A principal fonte de nitro-HPAs é a combustão incompleta de combustíveis fósseis e a pirólise de biomassa, juntamente com os HPAs (DOMINGOS VICENTE *et al.*, 2016). Além da emissão antropogênica, a formação, via reações radiculares, de nitro-HPAs na atmosfera tem alta relevância (ATKINSON; AREY, 1994; DIMASHKI *et al.*, 2000). Vione e colaboradores mostraram que as vias radiculares de transformação são majoritariamente com o radical $\bullet\text{OH}$ durante o dia e $\bullet\text{NO}_3$ durante a noite (VIONE *et al.*, 2004). A figura 3 exemplifica as reações radiculares que ocorrem com os HPAs, mostrando a nitração do naftaleno. Convém perceber que os intermediários radiculares das reações são diferentes a depender do radical reagente.

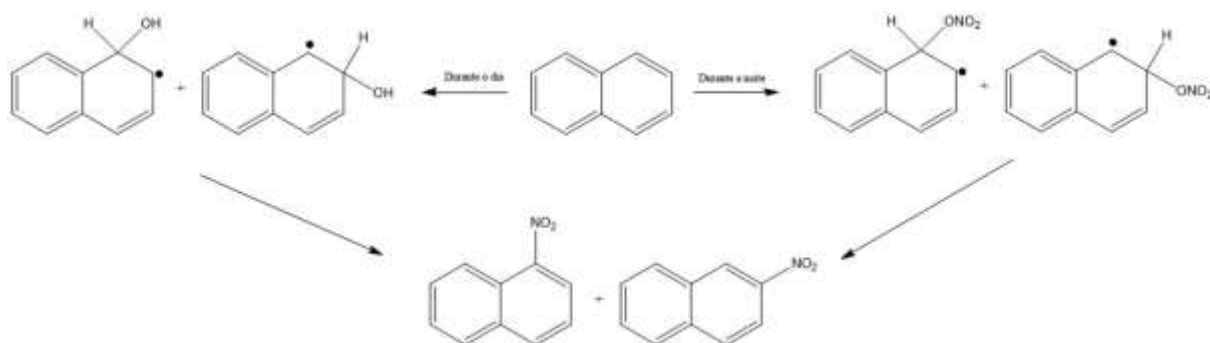


Figura 3. Nitração do naftaleno como exemplo de formação de nitro-HPA durante o dia e durante a noite.

Similarmente como ocorre em HPAs parentais, os nitro-HPAs mais leves são encontrados predominantemente na fase gasosa do ar atmosférico, enquanto os derivados nitrados mais pesados são mais abundantes no material particulado (BANDOWE; MEUSEL, 2017).

Além dos nitro-HPAs pode-se citar o grupo de derivados oxi-HPAs, caracterizados pela existência de uma carbonila na estrutura aromática do hidrocarboneto. As fontes desses derivados no ar atmosférico se dividem em dois grupos, assim como os derivados nitrados: emissão a partir da combustão incompleta de combustíveis como diesel e gasolina (NOCUN; SCHANTZ, 2013) e de forma secundária e biogênica a partir de foto oxidação e oxidação química (CLERGÉ *et al.*, 2019). Wang e colaboradores demonstraram a formação de antraquinona e 9,10-fenantrenoquinona a partir do antraceno (WANG *et al.*, 2007). Pela via

biogênica, ressalta-se que a maior parte dos produtos de degradação são associados à produção de quinonas (KEYTE *et al.*, 2013).

Os oxi-HPAs apresentam valores reduzidos de pressão de vapor e coeficientes de partição octanol-água em função da carbonila adicionada se comparadas com o HPA parental, assim com os nitro-HPAs. Na tabela 3 é proposta uma visualização dessas comparações. Tanto para os nitro-HPAs quanto para os oxi-HPAs a modificação dessas propriedades alteram o destino, a forma de transporte e partição e os efeitos toxicológicos (BANDOWE; MEUSEL, 2017; WALGRAEVE *et al.*, 2010).

A contaminação do ar atmosférico por 9,10-fenantrenoquinona e antraquinona já foi avaliada em estudo anterior (SOUSA *et al.*, 2016). Outros derivados oxigenados têm sido determinados no ar atmosférico como a 2-metilantraquinona, 5,12-naftacenoquinona e fluorenona (WNOROWSKI; CHARLAND, 2017).

Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos derivados nitrados e oxigenados estudados nesse trabalho.

Nome	Abreviatura	Massa molar (g/mol)	Pressão de vapor (Pa, 25°C)	Log K _{ow}	Ponto de ebulição (°C)
2-nitrofluoreno	2-NFLU	211,2	$5,9 \times 10^{-4}$	3,97	375
9-nitroantraceno	9-NAT	223,2	$1,6 \times 10^{-4}$	4,80	275
3-nitrofluoranteno	3-NFLT	247,2	$7,4 \times 10^{-6}$	5,00	-
1-nitropireno	1-NPIR	247,2	$1,1 \times 10^{-5}$	4,69	472
Fluorenona	FLN	180,2	$7,6 \times 10^{-3}$	3,58	341
9,10-antraquinona	9,10-ANT	208,2	$1,5 \times 10^{-5}$	3,39	376
2-metilantraquinona	2-MANT	222,2	$9,8 \times 10^{-5}$	3,84	408
9,10-fenantrenoquinona	9,10-FANT	208,2	$3,1 \times 10^{-4}$	2,52	360
Aceantrenoquinona	ACQ	232,2	$1,3 \times 10^{-6}$	3,51	463
5,12-naftacenoquinona	5,12-NFQ	258,3	$5,6 \times 10^{-7}$	4,62	473

1.4 Microextração em fase sólida

A microextração em fase sólida (SPME) foi apresentada por Arthur e Pawliszyn em 1990 como opção de um procedimento de análise que aliasse rapidez, baixo uso de solvente, extração e pré-concentração de analitos (L. ARTHUR; PAWLISZYN, 1990). A técnica faz uso de um dispositivo equipado com uma fina camada de sílica fundida coberta com uma fase polimérica adsorvente. Dentre as fases comerciais disponíveis é possível encontrar, por exemplo, polidimetilsiloxano (PDMS), poliacrilato (PA), carbowax, divinilbenzeno (DVB) e associações dessas fases entre si.

Essa técnica de extração pode ser operada em três modos: imersão direta (DI-SPME), *headspace* (HS-SPME), e por membrana protegida. Na primeira, a fibra é inserida, em frasco próprio e fica em contato direto com a solução de extração. No segundo, a fibra é inserida em frasco apropriado e deixado em contato apenas com o vapor gerado pelos analitos presentes na solução de extração. No último modo, ocorre a imersão direta da fibra, porém esta é protegida por uma membrana oca (JALILI *et al.*, 2020).

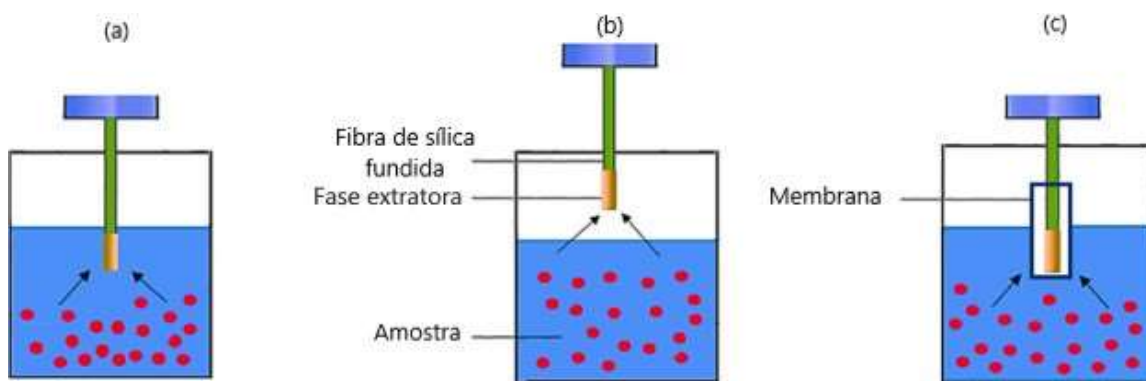


Figura 4. Modos de operação da técnica SPME. (a) Imersão direta (DI-SPME); (b) *Headspace* (HS-SPME); (c) SPME protegida por membrana. (Fonte: adaptada de Jalili *et al.*, 2020).

Na figura 4, os três principais modos de operação da técnica SPME para extração foram apresentadas, sendo estes dependentes da natureza do analito e do objetivo da análise. O modo de imersão direta entrega maior sensibilidade e recuperação (JABALI *et al.*, 2019). O modo *headspace* é particularmente útil para amostras muito complexas como urina, sangue ou plasma, porém deve contar com a alta volatilidade dos analitos para que haja sua transferência para a fase vapor. O uso da fibra protegida é interessante para evitar a sorção de compostos de alta

massa molecular na fase, enquanto permite a transferência dos analitos de interesse (SAJID *et al.*, 2019).

A SPME, dada sua versatilidade e poder como ferramenta de preparo de amostra (VAS; VÉKEY, 2004), tem sido amplamente utilizada em análises de diversas matrizes. O leque de opções de fases poliméricas e o controle de parâmetros de extração como temperatura, agitação, volume de amostra, força iônica, dentre outros (RISTICEVIC *et al.*, 2010) contribuem para a versatilidade da técnica.

Tabela 4. Estudos da literatura com uso de SPME.

Matriz	Modo SPME	Análise	Classe de analitos	Referência
Água	DI	GC/MS/MS	Pesticidas	Jabali <i>et al.</i>
Alimento	HS	GC/MS	Compostos voláteis	Aisala <i>et al.</i>
		GC/O/FID		
<i>Cannabis sativa</i>	HS	GC/MS	Canabinóides	Calvi, <i>et al.</i>
		LC-HRMS		
Hálito e sangue	HS	GC/MS	Tóxicos	Miekisch, <i>et al.</i>
Insetos	DI	GC/MS	Lipídios	Alnajim, <i>et al.</i>
Medula óssea	DI	LC/TOFMS	Tóxicos	Majda, <i>et al.</i>
Vinho	DI	GC/MS	Aminas	Papageorgiou, <i>et al.</i>

A SPME fez parte de estudos com ar atmosférico, analisando material particulado e espuma de poliuretano, publicados na literatura para determinação de HPAs e/ou seus derivados conforme tabela 5 sumariza (DOS SANTOS *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2017; MACEDO *et al.*, 2017; MENEZES; DE LOURDES CARDEAL, 2011; RÉ *et al.*, 2015).

Tabela 5. Trabalhos com material particulado cujo método de extração utilizado foi SPME.

Matriz	Modo SPME	Análise	Classe de analitos	Referência
MP ₁₀ e PUF	DI-CF	GC/MS	HPAs	Macedo, <i>et al.</i>
PUF	HS	GC/MS	HPAs	Ré, <i>et al.</i>
MP ₁₀ e PTS	DI-CF	GC/MS	HPAs	Menezes e Cardeal.
MP _{2,5}	DI	GC/NCIMS	Nitro-HPAs	Li, <i>et al.</i>

Para análise dos HPAs e seus derivados, estudos da literatura tem reportado diferentes técnicas de extração dos analitos, sendo as mais comuns: extração acelerada por solvente (HU *et al.*, 2019; PRATT *et al.*, 2018); extração Soxhlet (SHARMA *et al.*, 2018); extração assistida por microondas (BEGOÑA *et al.*, 2019).

1.5 Análise cromatográfica e detecção por espectrometria de massa em tandem

A cromatografia como técnica de separação analítica foi apresentada em meados do século XX pelos cientistas Archer Martin e Richard Synge (MARTIN; SYNGE, 1941).

O uso da espectrometria de massas (MS) como detectores acoplados a cromatografia gasosa é reportado amplamente em estudos da literatura (DOS SANTOS *et al.*, 2020; MACEDO *et al.*, 2017; MENEZES; DE LOURDES CARDEAL, 2011; MIEKISCH *et al.*, 2008; RÉ *et al.*, 2015). Nesse sentido, a MS substitui com ampla margem de vantagem detectores clássicos como o FID, na cromatografia gasosa, e o UV-VIS, na cromatografia líquida, em razão da alta sensibilidade, resolução, faixa de massas entre outras (LANÇAS, 2016).

A MS se baseia na ionização de moléculas neutras criando cargas positivas ou negativas que, a partir daí, deixam-se manipular por campos magnéticos e elétricos até a detecção (LANÇAS, 2019). O processo de ionização pode ser conduzido de diferentes maneiras. O mais comum é o processo de ionização com elétrons, em que um feixe de elétrons de alta energia emitidos por um filamento aquecido atravessa a amostra, retirando elétrons das moléculas dos analitos, transformando-os em radicais ionizados (MARK, 1982). Outros métodos de ionização foram desenvolvidos ao longo das últimas décadas, podendo-se destacar a ionização química (CI) (S. B. MUNSON; H. FIELD, 2002), a ionização sob pressão atmosférica (API) (BRUINS, 1991) e ionização via *electrospray* (B. CODY *et al.*, 2002).

A ionização é o primeiro processo com o qual a moléculas dos compostos, de interesse e de interferentes, se deparam e a escolha do modo de ionização leva em consideração a natureza dos compostos presentes. Enquanto a ionização com elétrons, conhecida por ser uma

forma de ionização mais “dura” (*hard ionization*) e apropriada para compostos apolares e voláteis, a ionização química negativa (NCI) é tida como um modo de ionização mais suave (*soft ionization*), apropriada para moléculas que carregam grupos eletronegativos (HU *et al.*, 2022).

Em especial para os nitro-HPAs, o modo de ionização preferencial é o NCI, pois a natureza aceptora de elétrons do grupo nitro promove a captura de elétrons e a formação de íons negativos (BAMFORD *et al.*, 2003). No que tange aos oxi-HPAs, ambas técnicas de ionização são apropriadas e tem sido reportadas na literatura com resultados satisfatórios (GBEDDY *et al.*, 2020; KITANOVSKI *et al.*, 2020), embora melhores limites de detecção tenham sido alcançados com o uso da NCI para os dois grupos de derivados de HPAs (COCHRAN *et al.*, 2016; SIEGMUND *et al.*, 2003).

O uso da ionização por elétrons para determinação e quantificação de HPAs, oxi-HPAs e nitro-HPAs em um único passo, reduzindo tempo e ônus de análise, bem como economia de recursos é possível (DOS SANTOS *et al.*, 2020; HAN *et al.*, 2019; MENEZES; DE LOURDES CARDEAL, 2011; NOWAKOWSKI *et al.*, 2022).

A utilização da espectrometria de massa em *tandem* (ou espectrometria de massa sequencial, MS/MS) agrega vantagens às análises dos HPAs e derivados, em especial em termos de seletividade e sensibilidade (HAN *et al.*, 2020). O modo sequencial de análise permite colocar em sequência dois analisadores de massa, como por exemplo, dois quadrupolos, separados entre si por uma célula de colisão como mostra a figura 5, formando um esquema triplo quadrupolo, QqQ. A ionização dos analitos, na câmara de ionização, envia ao primeiro quadrupolo os íons estáveis para separação. Os íons, chamados precursores, chegam à cela de colisão, dotada de gás inerte, e passam por uma fragmentação, cujos íons produtos são separados pelo segundo quadrupolo antes de alcançar o detector (LANÇAS, 2019).

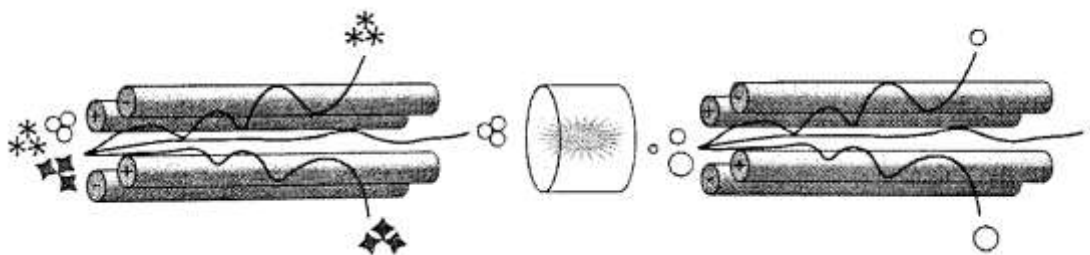


Figura 5. Estruturação dos quadrupolos em sequência para uso na espectrometria de massas tandem. (Fonte: Lanças, 2019).

A vantagem principal do modo de análise *tandem* reside na possibilidade de obtenção de informações estruturais mais ricas, haja visto a possibilidade de contornar interferências de outros íons, da amostra ou da matriz, ou ainda, se o modo de ionização não tiver sido o mais adequado aos fins que se pretendem.

No contexto da MS/MS, destaca-se a técnica do Monitoramento de Múltiplas Reações (MRM) que permite monitorar uma transição específica de m/z entre o íon precursor e o íon produto, após a passagem na cela de colisão. A consequência (e vantagem) prática dessa estratégia é a redução do ruído, aumentando a razão sinal/ruído, levando a maior sensibilidade com menores limites de detecção e quantificação (GALMICHE *et al.*, 2022).

O uso de MS/MS para análise de HPAs e seus derivados ainda ocorre em menor extensão se comparado com o uso da espectrometria de massas com outras técnicas e analisadores, mas já há estudos na literatura (ANDERSON *et al.*, 2015; FUSHIMI *et al.*, 2012; GBEDDY *et al.*, 2020) e métodos propostos pelas fabricantes de instrumentos de análise (ANDRIANOVA; QUIMBY, 2019).

1.6 Região estudada e contexto

Em 25 de janeiro de 2019, a Barragem I da Mina “Córrego do Feijão”, em Brumadinho, Minas Gerais, se rompeu. Este desastre provocou a morte e desaparecimento de 270 pessoas ao total, além de uma série de impactos pessoais, sociais, ambientais, econômicos, e patrimoniais por longa extensão territorial, em especial na Bacia do Rio Paraopeba. Rejeitos da mineração, como da Barragem I da Mina “Córrego do Feijão” podem ser compostos principalmente por sílica e derivados, ferro, e elementos traços tais como chumbo, cobre, arsênio, cromo e níquel. Além deste material inorgânico os rejeitos também podem conter compostos orgânicos provenientes de diversas fontes, relacionadas, por exemplo, ao fenômeno de deposição seca no curso das atividades minerárias. A escavação, manuseio e movimentação de veículos leves e pesados na região pode gerar emissões atmosféricas de material particulado (MP) e, portanto, diminuir a qualidade do ar ambiente.

Já na Universidade Federal de Minas Gerais, a campanha de coleta visou o levantamento de dados da concentração de material particulado e de HPAs e derivados a título de comparação

com os resultados obtidos na região afetada pelo rompimento da barragem, bem como com outros trabalhos que estudaram a qualidade do ar nos pontos escolhidos.

Compostos orgânicos voláteis e semivoláteis como os HPAs estão intimamente relacionados com emissões de material particulado atmosférico e por isso este trabalho propõe determinar a concentração dos HPAs e seus derivados no ar atmosférico da região estudada, para avaliar a exposição a estes compostos, e os possíveis impactos na saúde ambiental.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Determinar a concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no material particulado atmosférico e na fase gasosa na área urbana e periférica da cidade de Brumadinho – MG e no *campus* da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

2.2 Objetivos específicos

Preparar filtros de quartzo e espumas de poliuretano para coleta ativa de material particulado e fase gasosa atmosféricos;

Coletar o material particulado e a fase gasosa atmosférica em amostradores de grande volume (AGV) e médio volume (AMV);

Preparar amostras para procedimento de microextração em fase sólida (SPME);

Executar a SPME automatizada;

Otimizar e validar método cromatográfico para determinação dos HPAs, oxi-HPAs e nitro-HPAs;

Aplicar o método validado para determinar os analitos nas amostras coletadas;

Estimar as principais fontes de emissão através das razões diagnósticas dos isômeros de HPAs;

Calcular o valor do BaP_{eq} para estimativa do risco de câncer.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Suprimentos e equipamentos

Amostrador automático modelo PAL RTC, PAL Systems (Kanagawa, Japão);

Amostrador de grande volume PTS/CVV com kit de calibração, Energética (Rio de Janeiro, Brasil);

Amostrador de médio volume, modelo N-FRM equipado com ciclone de separação para MP_{2,5}, Ara Instruments (Eugene, EUA);

Balança analítica, modelo MS205DU/A, Mettler Toledo (Columbus, EUA);

Banho de ultrassom, modelo SONITOP 404A, Soni-Tech do Brasil (São Bernardo do Campo, Brasil);

Coluna capilar DB-5ms Ultra Inert (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm), Agilent Technologies (Santa Clara, EUA);

Cromatógrafo a gás modelo Intuvo 9000, Agilent Technologies (Santa Clara, EUA);

Dessecador em gabinete, modelo Dessec 10, Somar (Rio de Janeiro, Brasil);

Espectrômetro de massa modelo com analisador triplo quadrupolo modelo 7010B, Agilent Technologies (Santa Clara, EUA);

Espuma de poliuretano (21 cm × 26 cm × 1 cm. Densidade 26 kg m⁻³), Ecoflex (São Bento do Sul, Brasil);

Estufa de aquecimento, Biomatic (Porto Alegre, Brasil);

Fibra de Polidimetilsiloxano/Divinilbenzeno (PDMS/DVB), Supelco Inc. (Bellefonte, EUA);

Filtro de fibra de quartzo retangulares (20,3 cm × 25,4 cm × 0,47 mm) para amostradores de grandes volumes, GE Whatman (Buckinghamshire, Inglaterra);

Filtro de fibra de quartzo circulares (47 mm) para amostradores de médio volume, GE Whatman (Buckinghamshire, Inglaterra);

Forno mufla, modelo Q318M24, Quimis (Diadema, Brasil);

Frasco rosqueável de 20 mL para SPME, Filtrilo (Colombo, Brasil);

Liner SPME 5190-4048, Agilent Technologies (Santa Clara, EUA);

Micropipeta 10-100 μL, Paguepet® (São Paulo, Brasil);

Micropipeta 100-1000 μL , Peguepet® (São Paulo, Brasil);
Purificador de água Purelab® Flex 3, Elga/Veolia (Paris, França);
Refrigerador Consul 120 litros, Whirpool (São Paulo, Brasil);
Repipetador eletrônico, Eppendorf (Hamburgo, Alemanha);
Tampa magnética para frasco rosqueável, Filtrilo (Colombo, Brasil);

3.2 Reagentes, solventes, padrões e gases

1-nitropireno, Merck (Darmstadt, Alemanha);
2-metilantraquinona, Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA);
2-nitrofluoreno, Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA);
3-nitrofluoranteno, Merck (Darmstadt, Alemanha);
5,12-naftacenoquinona, Merck (Darmstadt, Alemanha);
9-nitroantraceno, Merck (Darmstadt, Alemanha);
9,10-antraquinona, J&K Scientific (San Jose, EUA);
9,10-fenantrenoquinona, J&K Scientific (San Jose, EUA);
Aceantrenoquinona, Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA);
Acetonitrila grau HPLC/UV, J. T. Baker (New Jersey, EUA);
Água ultrapura;
Diclorometano HPLC, Êxodo Científica (São Paulo, Brasil);
Extran® MA02, Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA);
Fluorenona, Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA);
Gás hélio 99,999 %, Air Products (Belo Horizonte, Brasil);
Gás nitrogênio, Air Products (Belo Horizonte, Brasil);
Mix CRM 48905 de 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em benzeno/diclorometano 2000,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$, Supelco Inc. (Bellefonte, EUA);
Tolueno grau HPLC, Êxodo Científica (São Paulo, Brasil).

3.3 Softwares

Agilent MassHunter Optimizer, Agilent Technologies (Santa Clara, EUA);

ChemDraw, PerkinElmer Informatics (Waltham, EUA);

MassHunter Workstation Qualitative Analysis, Agilent Technologies (Santa Clara, EUA);

MassHunter Workstation Quantitative Analysis, Agilent Technologies (Santa Clara, EUA);

Microsoft Office Excel 365, Microsoft Corporation (Redmond, EUA);

OriginPro 8.5, OriginLab Corporation (Northampton, EUA);

Statistica 12, StatSoft® Inc. (Hamburgo, Alemanha).

3.4 Preparo dos filtros de quartzo e limpeza da espuma de poliuretano

Ambos os filtros de quartzo para o AGV e AMV foram previamente calcinados em forno mufla a 450°C por 4 horas em conformidade com a literatura (DOS SANTOS *et al.*, 2020; USEPA, 1993) para remoção de contaminantes orgânicos e redução da umidade. Em seguida, os filtros foram acondicionados em dessecador alimentado com sílica gel por 24 h para estabilização. Após o esse período, os filtros foram pesados para a determinação da sua massa pré-coleta e então envelopados em papel alumínio, identificados e armazenados em dessecador até o dia da coleta.

Antes da coleta, as PUFs foram lavadas para garantir a redução de eventuais contaminantes. A lavagem foi feita com água ultrapura utilizando-se solução de Extran® 5% v/v, com auxílio de banho ultrassônico por 30 minutos. O procedimento de limpeza foi repetido três vezes. Após a lavagem, as espumas foram colocadas em estufa a 100°C até a completa secagem. Depois de secas, foram acondicionadas em papel alumínio, identificadas e guardadas em dessecador alimentado com sílica gel até o dia da coleta.

3.5 Preparo das soluções padrão

As soluções estoque dos derivados oxigenados e nitrados dos HPAs foram preparadas a partir da adição de mistura 1:1 v/v de tolueno e diclorometano com concentrações próximas a 1000,0 mg L⁻¹. A solução padrão comercial de 16 HPAs diluída em acetonitrila a uma concentração de 200 mg L⁻¹ formando a solução estoque de HPAs.

A partir das soluções estoque, solução trabalho foram preparadas diluindo-se alíquotas apropriadas em acetonitrila na concentração de 1 mg L⁻¹ formando um mix único de HPAs e seus derivados.

3.6 Coleta de material particulado e fase gasosa

A coleta do material particulado ocorreu em duas campanhas independentes em meses diferentes do ano na região de Brumadinho, Minas Gerais, e em uma campanha no campus da UFMG.

3.6.1 Campanhas de coleta em Brumadinho, MG

A primeira campanha de coleta na cidade de Brumadinho ocorreu nos meses de setembro e novembro de 2021 em cinco pontos de coleta distribuídos pela cidade conforme identificados na Figura 9 e na Tabela 6.

Os pontos de coleta foram definidos de acordo com critérios preconizados pela Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA, 2007). Os critérios de logística foram a disponibilidade de energia elétrica para alimentação dos amostradores, ausência de obstáculos que interfeririam na coleta, segurança e facilidade de acesso.

Tabela 6. Pontos de coleta na campanha 1 em Brumadinho, MG.

Identificação do ponto de coleta	Nome do local de coleta	Coordenadas geográficas
C1-ID1	GramVille Recepções	-20.14885, -44.24770
C1-ID2	Haras	-20.21487, -44.19170
C1-ID3	Comunidade do Tejuco	-20.14329, -44.15829
C1-ID4	ETA Copasa	-20.15708, -44.19869
C1-ID5	Igreja São Sebastião	-20.14318, -44.20012

De acordo com as recomendações da US EPA foram observados critérios que envolvessem fontes de emissão específicas, como avenidas e estradas, bem como a direção predominante dos ventos e a coerência com os locais onde a população exerce suas atividades. Desse modo, os locais de coleta em área urbana, IDs 1, 4 e 5, abrangem cerca de 85% dos habitantes da cidade, a direção predominante dos ventos, a proximidade de fontes específicas como veículos e congêneres, área de rejeito e mineração.

A coleta foi feita por 24 horas por sete dias consecutivos em cada uma das localizações utilizando-se o equipamento AGV para a coleta da fração PTS e fase gasosa, e o equipamento AMV para a coleta do material MP_{2,5}. O AGV operou com vazão média de 1,1 m³ min⁻¹, e o AMV com vazão média de 17,0 L min⁻¹.

No primeiro dia de coleta em cada ponto, foi feita uma calibração dos amostradores para garantir a linearidade da taxa de vazão volumétrica do ar coletado. No local, foram aferidos também a pressão atmosférica pontual e a temperatura para correção do volume de ar coletado para as condições padrão em cada dia de coleta bem como cálculo da concentração de material particulado, conforme a planilha de cálculo no anexo A.



Figura 6. Amostrador de grandes volumes (AGV) em processo de calibração.



Figura 7. Amostrador de médios volumes (AMV) antes da coleta.

Durante a segunda campanha, realizada nos meses de abril e maio de 2022, duas localizações foram eleitas para o estudo conforme tabela 7. Nesses pontos, ocorreram eventos relevantes durante o período de coleta da primeira campanha que influenciariam na concentração de material particulado e dos compostos de interesse. Intensas queimadas no ponto ID1 e chuvas no ponto ID3, que é mais próximo do local de dispersão dos rejeitos,

justificaram a escolha desses dois pontos para segunda campanha de amostragem. Nessa campanha, os pontos foram amostrados por 15 dias consecutivos, por 24 horas, nos mesmos termos de acompanhamento realizado na primeira campanha.

Tabela 7. Pontos de coleta na campanha 2 em Brumadinho, MG.

Identificação do ponto de coleta	Nome do local de coleta	Coordenadas geográficas
C2-ID1	GramVille Recepções	-20.14885, -44.24770
C2-ID2	Comunidade do Tejuco	-20.14498, -44.15363

Os primeiros pontos de coleta foram comuns às duas campanhas enquanto o ponto ID3 na comunidade do Tejuco, e o ponto ID2 da segunda campanha próximos à barragem de rejeitos, distam-se entre si 700 m, logo avaliam as mesmas condições em ambas as campanhas. Nesses locais, além das emissões veiculares e proximidade da barragem, ainda se levou em consideração a fonte de emissão por deposição seca da atmosfera (MACHADO *et al.*, 2009).



Figura 8. Amostradores de médios e grandes volumes em funcionamento no ponto ID5 - Igreja São Sebastião.



Figura 9. Mapa evidenciando os pontos de coleta, em amarelo, e a área da Mina do Feijão, obtido pela ferramenta satélite do Google Maps.

3.6.2 Coleta no campus da UFMG

A coleta no campus da UFMG foi feita nos meses de março e abril de 2022 em dois locais da universidade. Nesses, foram avaliadas somente a fração $MP_{2,5}$ do material particulado com o uso do equipamento AGV. O protocolo de coleta seguiu os mesmos critérios da coleta em Brumadinho: duração de 24 horas, em dias consecutivos, com tomada de nota da pressão atmosférica local pontual, temperatura ambiente e demais providências.

Tabela 8. Pontos de coleta na UFMG.

Identificação do ponto de coleta	Nome do local de coleta	Coordenadas geográficas
PAC	Portaria da Av. Antônio Carlos	-19.86289, -43.95843
ECO	Estação ecológica da UFMG	-19.87207, -43.97096



Figura 10. Mapa da região do entorno da UFMG com destaque para os dois pontos de coleta, ECO e PAC, obtido pela ferramenta satélite do Google Maps.

Os locais para coleta na UFMG foram definidos de acordo com o critério de proximidade das emissões, haja visto o grande fluxo de veículos que transitam em frente à portaria da universidade, no primeiro caso, e o trânsito local de veículos aliado à manutenção da área verde no segundo.



Figura 11. Filtros de quartzo amostrado na portaria da UFMG (esquerda), no parque ecológico da UFMG (ao centro) e antes da coleta (direita).

Após período de coleta, em ambos os casos, os filtros e a espuma foram transportados, em bolsa térmica, para o laboratório onde foram colocados em dessecador por 24 horas antes da pesagem pós-coleta. Após a pesagem, eles foram acondicionados em refrigerador a -10°C até o momento do preparo de amostra para análise.

A concentração de material particulado e da fase gasosa foi determinada a partir da utilização da planilha modelo situada no Anexo I desse trabalho. Nela, considera-se as massas pré e pós coleta, bem como a temperatura e a pressão locais no momento da coleta para correção do volume amostrado em m^3 das condições pontuais para a condição padrão, 1 atm e 25°C .

3.6.3 Preparo e análise das amostras

Foram retirados seis discos de diâmetro igual a 6 mm dos filtros de quartzo e colocados em frasco próprio de SPME contendo 19,85 mL de água e 150,0 μL de acetoneitrila, totalizando volume de 20,0 mL. Esse procedimento foi comum a ambos os tamanhos de filtro de quartzo que foram amostrados com as diferentes frações de material particulado.

Em seguida, o frasco lacrado foi colocado em amostrador automático que foi configurado para iniciar a extração com agitação de 3 minutos, em bloco agitador, sem inserção da fibra de SPME. Em seguida, com o bloco aquecido a 70°C e sob agitação constante a 540 rpm, a fibra foi inserida no frasco expondo 22 mm da sua fase na solução por 45 minutos.

Após o procedimento de extração, a fibra foi introduzida no injetor do cromatógrafo a gás modelo Intuvo 9000, operando na temperatura de 290°C para dessorção dos analitos por sete minutos, quatro deles na atividade de dessorção e os outros três minutos para limpeza da fibra, que ocorreu com fluxo de gás hélio a 50,0 mL min^{-1} . O programa cromatográfico de temperatura se iniciou a 40°C , mantendo-se nessa temperatura por 2 minutos; a uma taxa de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, foi estabelecida uma rampa de aquecimento até 260°C ; outra rampa de aquecimento a $6^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de 330°C deu lugar à primeira, temperatura essa a qual se manteve por 80 segundos. Durante a corrida cromatográfica, o fluxo de gás hélio foi constante, à taxa de 2,0 mL min^{-1} ao longo da coluna capilar DB-5MS de dimensões 30 m \times 0,25 mm id. \times 0,25 μm de espessura de fase (ANDRIANOVA; QUIMBY, 2019). Não houve programação específica de temperatura para o *guard chip* do equipamento seguindo, portanto, o programa de temperatura do forno.

O espectrômetro de massa modelo 7010B TQ, operando no modo MS/MS teve temperatura de interface com o GC definida a 330°C, mesma temperatura da fonte de ionização que operou no modo ionização por elétrons, EI, com energia de ionização mantida a 70 eV. O modo MS/MS permitiu a utilização do instrumento no modo *Multiple Reaction Monitoring (MRM)* cujas transições eletrônicas estão elencadas na tabela 9, bem como as energias de colisão específicas de cada transição. As transições foram escolhidas de acordo com a análise a partir do software *MassHunter Optimizer*, em consonância com estudos da literatura (ANDERSON *et al.*, 2015).

Tabela 9. Segmentos de tempo, transições monitoradas e energias de colisão dos analitos estudados.

Segmento	Analito	Transição de quantificação		Transição de qualificação 1		Transição de qualificação 2	
		(<i>m/z</i>) ¹	(eV) ²	(<i>m/z</i>) ¹	(eV) ²	(<i>m/z</i>) ¹	(eV) ²
1	NFT	128 – 102	25	128 – 78	25		
2	ACE	153 – 152	30	153 – 151	40	154 – 152	40
	ACL	152 – 151	30	76 – 63	5	152 – 150	30
3	FLU	166 – 165	30	165 – 163	40		
	FLN	180 – 152	20	180 – 126	45	180 – 151	35
4	ANT	178 – 176	35	176 – 150	30	178 – 128	40
	FEN	178 – 176	35	176 – 174	40	178 – 152	30
5	9,10-ANT	208 – 180	10	208 – 152	30		
	9-NAT	193 – 165	20	176 – 150	30	223 – 193	10
	2-MANT	222 – 165	35	194 – 165	20	222 – 194	10
6	2-NFLU	164 – 163	25	165 – 163	40	211 – 165	15
	PIR	202 – 200	45	100 – 87	10	202 – 201	25
	FLT	202 – 200	45	101 – 88	10	200 – 198	45
	9,10-FANT	151 – 150	15	152 – 151	15	181 – 153	20
7	B[a]A	228 – 226	40	114 – 101	10	226 – 224	45
	CRI	228 – 226	40	113 – 100	10	228 – 202	35
8	3-NFLT	201 – 200	25	217 – 189	25	247 – 189	30
	ACQ	204 – 176	20	232 – 176	35	232 – 204	10
9	1-NPIR	201 – 200	30	217 – 189	30		
10	5,12-NFQ	258 – 202	30	258 – 230	15		
11	B[b]F	252 – 250	35	250 – 248	45	252 – 226	40
	B[k]F	252 – 250	45	125 – 124	15	126 – 113	10
12	B[a]P	252 – 250	45	125 – 124	15	126 – 113	10
	D[a,h]A	278 – 276	45	139 – 138	10	279 – 277	45
13	I[1,2,3-cd]P	276 – 274	55	274 – 272	45	276 – 275	40
	B[g,h,i]P	276 – 274	55	138 – 125	15	138 – 136	35

¹ Razão massa/carga dos íons monitorados² Energia de colisão

A corrida cromatográfica teve tempo total de 26 minutos, dos quais os oito primeiros corresponderam ao corte do solvente. O restante do tempo foi dividido em 13 segmentos de tempo, não equivalentes entre si, nos quais foi permitido fazer a varredura apenas das transições selecionadas.

3.6.4 Validação do método analítico

A validação do método DI-SPME-GC/MS/MS para determinação dos HPAs e derivados seguiu o guia EURACHEM (MAGNUSSON; ÖRNEMARK, 2014). Foram avaliados os parâmetros linearidade, recuperação, precisão intermediária, repetibilidade e limites de detecção e quantificação.

Para o estudo da linearidade foram construídas curvas de calibração com níveis de concentração distribuídos ao longo da faixa de trabalho, intervalados de forma única para cada analito. Para tal, foram utilizados discos de filtro de quartzo previamente tratados conforme procedimento descrito no item 3.4. Para os filtros de PUF também foi adotado o mesmo pré-tratamento utilizado para os filtros de quartzo. As soluções de calibração foram formadas a partir de alíquotas de volumes respectivos às concentrações retirados da solução trabalho.

A concentração da curva de calibração variou de 5,00 a 305,00 ng L⁻¹ para o material particulado nas frações PTS e MP_{2,5} e de 2,01 a 12,01 µg L⁻¹ para a fase gasosa. Para cada nível de concentração foram analisados em triplicata.

A recuperação e a repetibilidade foram avaliadas a partir da análise dos resultados instrumentais para seis corridas cromatográficas de amostras independentes. Os ensaios da precisão intermediária foram conduzidos em dia diferente daquele em que foram feitos os da repetibilidade, com a análise de seis replicatas independentes. Para os ensaios de repetibilidade e precisão intermediária foi avaliado o coeficiente de variação (%CV) e para a recuperação admitiu-se valores de 30% a 140%.

A recuperação foi avaliada a partir da análise de seis replicatas com concentração dos analitos igual a 155,00 ng L⁻¹ para o material particulado e 6,01 µg L⁻¹ para a fase gasosa.

A repetibilidade (precisão intra-ensaio) e precisão intermediária (inter-ensaio) foram avaliadas sob as concentrações de 155,00 ng L⁻¹ e 205,00 ng L⁻¹ para o material particulado e 6,01 µg L⁻¹ e 10,01 µg L⁻¹ para a fase gasosa.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Validação do método DI-SPME-GC/MS/MS para análise dos HPAs e derivados em MP e na fase gasosa

A tabela 5 reúne os principais resultados dos ensaios da linearidade para os 26 analitos estudados no material particulado. Os modelos lineares foram construídos a partir do método dos mínimos quadrados ordinários (MMQO) devido à homoscedasticidade dos dados verificada pelo teste de Cochran (p -valor $< 0,05$). Todos os coeficientes de determinação (R^2) foram superiores a 0,9 o que, juntamente com a análise dos gráficos de resíduos, é um indicativo do bom ajuste dos modelos propostos.

Os limites de detecção foram calculados com base nos volumes médios amostrados no ar ambiente para o MP de 1321,38 m³ para um período de 24 h. Os LODs obtidos ficaram na faixa de 0,00005 ng m⁻³ a 0,01822 ng m⁻³, e os LOQs de 0,00015 ng m⁻³ a 0,04884 ng m⁻³. Os LOQs dos derivados dos HPAs e dos HPAs mais pesados foram maiores em relação aos demais analitos. Isto ocorreu provavelmente pela maior facilidade de fragmentação o que acaba por reduzir a sensibilidade (GALMICHE *et al.*, 2022; MOWRY *et al.*, 2020).

Tabela 10. Faixa linear, equação da reta, coeficiente de determinação, limites de detecção e quantificação do método DI-SPME-GC/MS/MS para determinação de HPAs e derivados no MP.

Analito	Faixa de trabalho (ng m⁻³)	Equação da reta	R²	LOD (ng m⁻³)	LOQ (ng m⁻³)
NFT	0,00956 - 0,05827	y = 41667x + 0,9728	0,911	0,00552	0,00956
ACE	0,00029 - 0,05827	y = 249302x + 0,2356	0,945	0,00012	0,00029
ACL	0,00015 - 0,05827	y = 101304x - 0,7212	0,909	0,00005	0,00015
FLU	0,00031 - 0,05827	y = 415008x + 0,4187	0,955	0,00011	0,00031
FLN	0,01177 - 0,05827	y = 20786x + 0,3093	0,989	0,00401	0,01177
ANT	0,00054 - 0,05827	y = 309401x + 0,7262	0,958	0,00020	0,00054
FEN	0,00054 - 0,05827	y = 328096x + 0,3524	0,963	0,00020	0,00054
9,10-ANT	0,00567 - 0,05827	y = 15178x - 0,3465	0,916	0,00226	0,00567
9-NAT	0,00687 - 0,05827	y = 22534x + 0,8041	0,926	0,00193	0,00687
2-MANT	0,00460 - 0,05827	y = 39827x - 0,7031	0,919	0,00139	0,0046
2-NFLU	0,00344 - 0,05827	y = 29120x - 0,1286	0,931	0,00100	0,00344
PIR	0,00504 - 0,05827	y = 616213x + 0,187	0,982	0,00142	0,00504
FLT	0,00406 - 0,05827	y = 544004x + 0,2551	0,985	0,00114	0,00406
9,10-FANT	0,00476 - 0,05827	y = 10501x + 0,1491	0,966	0,00136	0,00476
B[a]A + CRI	0,01415 - 0,05827	y = 747631x - 0,8276	0,952	0,00436	0,01415
3-NFLT	0,01197 - 0,05827	y = 5321x + 0,7965	0,949	0,00380	0,01197
ACQ	0,00142 - 0,05827	y = 679x + 0,7962	0,929	0,00052	0,00142
1-NPIR	0,01587 - 0,05827	y = 5431x + 0,449	0,951	0,00492	0,01587
5,12-NFQ	0,02775 - 0,05827	y = 4678x + 0,6595	0,919	0,00900	0,02775
B[b]F + B[k]F	0,01596 - 0,05827	y = 248790x + 0,5035	0,912	0,00550	0,01596
B[a]P	0,01583 - 0,05827	y = 62566x + 0,4843	0,930	0,00566	0,01583
D[a,h]A	0,04578 - 0,05827	y = 36001x - 0,3872	0,901	0,01708	0,04578
I[1,2,3-cd]P	0,04884 - 0,05827	y = 46811x - 0,462	0,913	0,01822	0,04884
B[g,h,i]P	0,04915 - 0,05827	y = 50880x - 0,7066	0,909	0,01761	0,04915

Para a fase gasosa do ar atmosférico, foram validados 12 compostos. A principal razão para esta diminuição no número de analitos reside no fato de os HPAs e derivados mais leves estarem presentes na fase gasosa, enquanto os mais pesados são preferencialmente adsorvidos no material particulado (WHO, 2021). Na tabela 11, encontram-se os resultados dos ensaios de validação. Devido à homoscedasticidade dos dados obtidos, os modelos lineares foram construídos a partir do MMQO. A homoscedasticidade foi verificada pelo teste de Cochran (p-

valor < 0,05). Todos os coeficientes de determinação (R^2) ficaram acima de 0,9 e os gráficos de resíduos não mostraram tendências indicando assim que os modelos propostos ficaram bem ajustados.

Tabela 11. Faixa linear, equação da reta, coeficiente de determinação, limites de detecção e quantificação do método DI-SPME-GC/MS/MS para determinação de HPAs e derivados na fase gasosa.

Analito	Faixa de trabalho (ng m ⁻³)	Equação da reta	R ²	LOD (ng m ⁻³)	LOQ (ng m ⁻³)
NFT	0,00163 - 0,05225	$y = 41667x + 0,9728$	0,9467	0,00081	0,00163
ACE	0,00359 - 0,05225	$y = 249302x + 0,2356$	0,9152	0,00169	0,00359
ACL	0,00223 - 0,05225	$y = 101304x - 0,7212$	0,9087	0,00141	0,00223
FLU	0,01484 - 0,05225	$y = 415008x + 0,4187$	0,9292	0,00850	0,01484
ANT + FEN	0,02260 - 0,05225	$y = 309401x + 0,7262$	0,9419	0,01503	0,02260
9,10-ANT	0,03362 - 0,05225	$y = 15178x - 0,3465$	0,9710	0,01474	0,03362
9-NAT	0,11028 - 0,05225	$y = 22534x + 0,8041$	0,9515	0,03850	0,11028
2-NFLU	0,06691 - 0,05225	$y = 29120x - 0,1286$	0,9224	0,02303	0,06691
PIR	0,04851 - 0,05225	$y = 616213x + 0,187$	0,9491	0,02418	0,04851
FLT	0,02040 - 0,05225	$y = 544004x + 0,2551$	0,9580	0,00912	0,02040
9,10-FANT	0,06756 - 0,05225	$y = 544004x + 0,2551$	0,9590	0,02400	0,06756

Os LOD e LOQ apresentados nesse trabalho foram confrontados com os trabalhos recentemente publicados, em função da fração do material particulado e da fase gasosa, bem como da técnica empregada para extração e análise dos compostos. A compilação desses dados está apresentada na tabela 12 (PIETROGRANDE *et al.*, 2022; RAMOS-CONTRERAS *et al.*, 2019; VU-DUC *et al.*, 2021; YAN *et al.*, 2022).

A partir da análise dos dados da tabela 12, verifica-se que a utilização da espectrometria de massas sequencial leva a limites de detecção e quantificação menores, independente das técnicas de extração utilizadas avaliadas. Isso ocorre dado ao aumento de sensibilidade promovida pela organização sequencial dos quadrupolos. Em especial para o benzo[a]pireno, legislado ao limite de 1,00 ng m⁻³ pela diretiva da União Europeia 2004/107/EC e pelo governo do Reino Unido a 0,25 ng m⁻³, o limite de quantificação para esse analito foi substancialmente inferior, 0,01583 ng m⁻³. Isso revela uma vantagem do método proposto para proposição de limites máximos menores e mais rígidos e o estabelecimento desses valores máximos permitidos em Estados que não o tem.

Tabela 12. Comparação dos limites de detecção e quantificação de HPAs em material particulado.

Autores	Extração	Análise	LOD (ng m⁻³)	LOQ (ng m⁻³)
Pietrogrande, M. C. et al.	SPE	GC/MS	0,03-0,09	0,12-0,33
Yan, Y. et al	PFSPE ¹	GC/MS	0,09-1,69	0,3-5,63
Ramos-Contreras, C. et al.	PWHE-MASE ²	GC/MS/MS	0,009-0,0206	0,009-0,0759
Vu-Duc, N. et al.	SPE	GC/MS/MS	0,001-0,276	0,004-0,829
Este trabalho	SPME	GC/MS/MS	0,0005- 0,01822	0,00015- 0,04884

¹*Packed Fiber Solid Phase Extraction*

²*Pressurized Hot Water Extraction-Membrane Assisted Solvent Extraction*

Os ensaios de recuperação na validação do método no material particulado variaram de 58% a 119%. Esse valor de recuperação encontra coerência com outros estudos que utilizaram SPME na análise de HPAs (AL-ALAM *et al.*, 2017; DOS SANTOS *et al.*, 2020; RIANAWATI; BALASUBRAMANIAN, 2009). Na fase gasosa, os valores de recuperação variaram de 104% a 122%.

A repetibilidade avaliada no material particulado a partir do coeficiente de variação (%CV) no nível de média concentração 0,02962 ng m⁻³, ficou na faixa de 8,5% a 50,5%. Para o nível de alta concentração de 0,04872 ng m⁻³, o coeficiente de variação para os HPAs variou de 5,0% a 42,5%. A avaliação da precisão intermediária, no nível baixo de concentração foi de 7,1% a 59,0%, e para o nível alto de concentração variou de 4,3% a 59,2%. Valores elevados de %CV para análises ambientais utilizando-se de SPME são reportados na literatura (ZAPATA *et al.*, 2010).

Na fase gasosa, por sua vez, a repetibilidade foi verificada na concentração de 0,00016 µg m⁻³ em valores que variaram de 3,65% a 15,85%. A avaliação da repetibilidade em concentração mais alta, 0,00026 µg m⁻³, encontraram-se valores que variaram de 4,95% a 13,95%. Já os coeficientes de variação para a precisão intermediária nessa matriz variaram de 12,48% a 48,21% no primeiro nível de concentração estudado e 4,71% a 24,26% no segundo.

4.2 Concentração das frações do material particulado no ar atmosférico

A concentração de MP no ar atmosférico é regulamentada pela resolução CONAMA 491/2018 e estabelece que o limite de concentração para a fração PTS é igual a $240,0 \mu\text{g m}^{-3}$, $\text{MP}_{2,5}$ não superior a $25,0 \mu\text{g m}^{-3}$, em coletas de 24 h. As recomendações da OMS, para esse último, apontam valores não superiores a $15,0 \mu\text{g m}^{-3}$ em período de 24 horas.

Em relação às amostras coletadas na cidade de Brumadinho, os dados sobre o MP amostrado nas frações PTS e $\text{MP}_{2,5}$ na primeira campanha (C1), ao longo dos meses de setembro e outubro de 2021, meses chuvosos, assim como aqueles amostrados na segunda campanha (C2) nos meses de abril e maio de 2022 estão reunidos nos boxplots das figuras 12 e 13. Os dados de concentração de material particulado para a coleta no campus da UFMG estão representados na figura 14.

Todos os dados de concentração de MP foram testados para a normalidade (Shapiro-Wilk, p-valor < 0,05) com retirada de valores aberrantes a partir do teste de Grubbs.

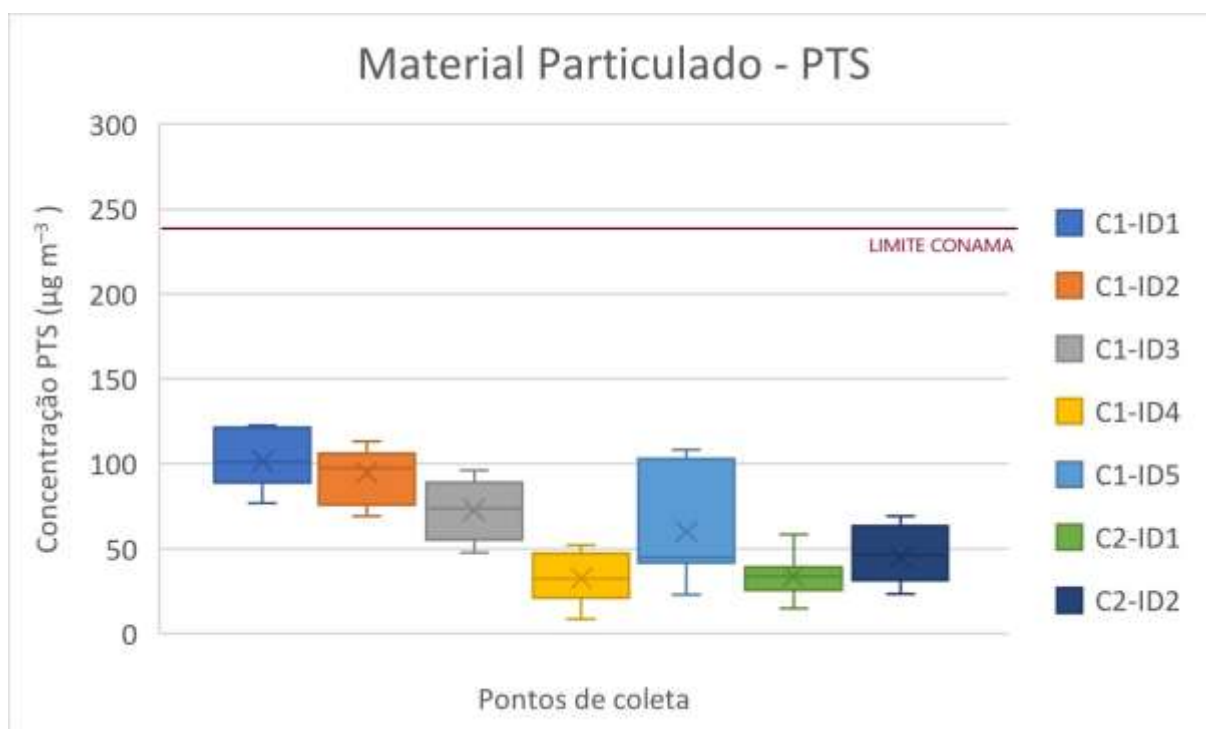


Figura 12. Boxplot das concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) de PTS, nos pontos de coleta C1-ID1 (n = 7), C1-ID2 (n = 7), C1-ID3 (n = 7), C1-ID4 (n = 7) e C1-ID5 (n = 7), C2-ID1 (n = 15), C2-ID2 (n = 15) na cidade de Brumadinho-MG durante a primeira (C1) e segunda (C2) campanhas.

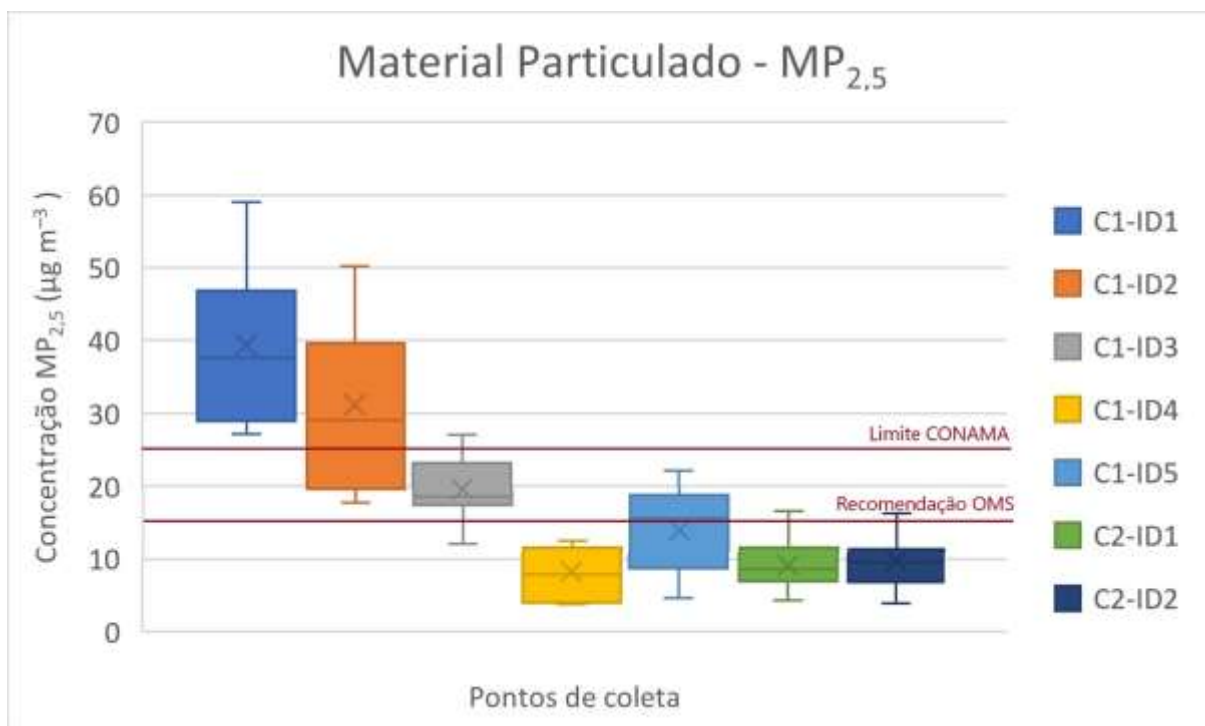


Figura 13. Boxplot das concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) de $\text{MP}_{2,5}$, nos pontos de coleta C1-ID1 ($n=7$), C1-ID2 ($n=7$), C1-ID3 ($n=7$), C1-ID4 ($n=7$) e C1-ID5 ($n=7$), C2-ID1 ($n=15$), C2-ID2 ($n=15$) na cidade de Brumadinho-MG durante a primeira (C1) e segunda (C2) campanhas.

Em nenhum dos pontos de coleta, em ambas as campanhas, o limite do PTS preconizado pela legislação brasileira, foi ultrapassado, sendo o valor máximo igual a $101,41 \pm 16,94 \mu\text{g m}^{-3}$ no ID1 na primeira campanha. O local geográfico dos pontos C1-ID1 e C2-ID1 foi o mesmo e a análise de variância ANOVA juntamente com o teste de Tukey permitiu concluir que há diferença significativa ($p\text{-valor} < 0,05$) entre as médias destes pontos.

Tal diferença pode ser explicada pela intensa atividade relacionada às queimadas observadas durante a primeira campanha, em propriedades próximas aos pontos de coleta (C1-ID1 e C2-ID1) o que contribuiu massivamente para o lançamento de material particulado à atmosfera.

Por outro lado, a observação dos valores de concentração do MP para a fração $\text{MP}_{2,5}$ mostrou desvios importantes dos valores determinados pela legislação e daqueles recomendados pela OMS em três dos sete eventos de coleta do estudo. No primeiro local a concentração média observada foi $39,34 \pm 11,54 \mu\text{g m}^{-3}$, no segundo ponto a concentração média verificada foi $31,12 \pm 11,31 \mu\text{g m}^{-3}$ e no terceiro, $17,70 \pm 2,83 \mu\text{g m}^{-3}$, todos eles da campanha inicial.

Com relação às amostras coletadas na UFMG, ao longo dos meses de março e abril de 2022, a concentração de material particulado apresentou valores médios próximos:

21,445 ± 9,43 $\mu\text{g m}^{-3}$ e 22,18 ± 5,55 $\mu\text{g m}^{-3}$ para o parque ecológico (ECO) e portaria da Avenida Antônio Carlos (PAC), respectivamente.

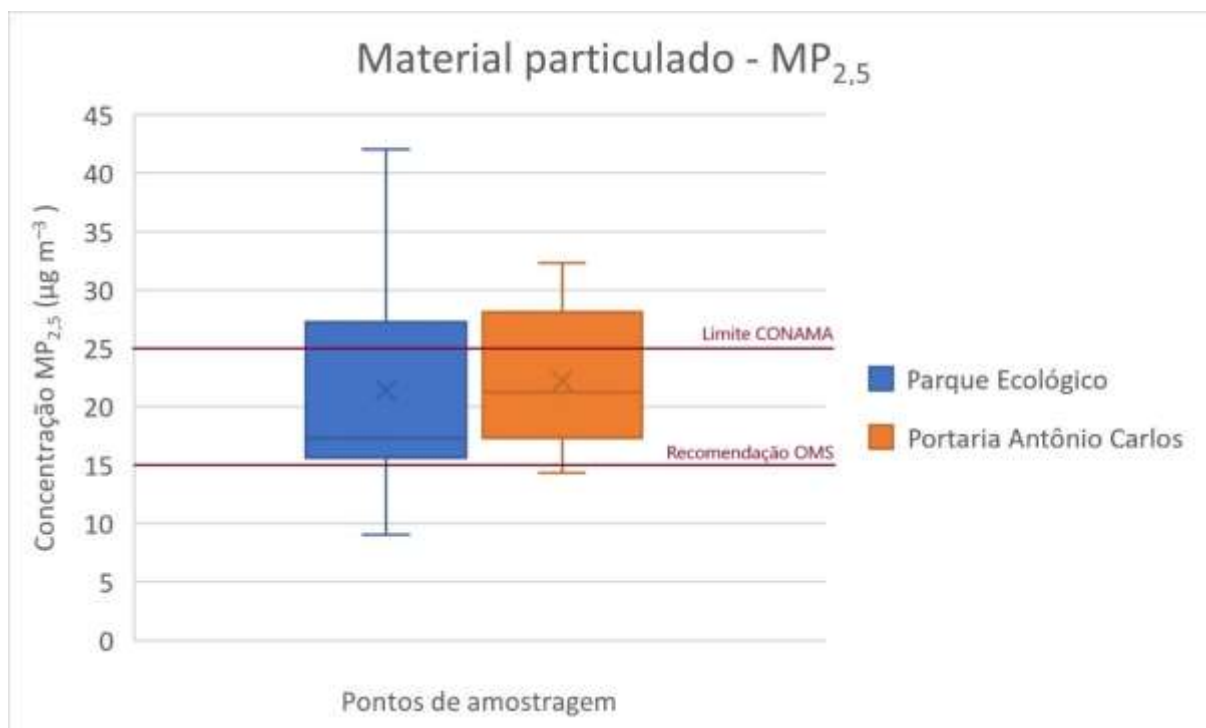


Figura 14. Boxplot das concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) de $\text{MP}_{2,5}$, nos pontos de coleta (parque ecológico e portaria da Av Antônio Carlos) no campus Pampulha da UFMG.

O teste ANOVA aplicado aos resultados obtidos das amostras coletadas na UFMG mostrou pelo Teste de Tukey que não há diferenças significativas ($p\text{-valor} < 0,05$) entre os dois pontos de coleta. Este resultado a princípio foi uma surpresa pois, como se trata de uma área muito arborizada e sem fontes significativas de emissão atmosféricas era de se esperar menores concentrações de MP no parque ecológico. Considerando que a área do parque está circunscrita em uma região de tráfego intenso, é provável que grande parte do material particulado emitido das fontes móveis próximas seja transportado pelos ventos para dentro do parque, onde permanece estacionado com tendência a se acumular devido à menor circulação de ar entre a vegetação existente (KOŃCZAK *et al.*, 2021; RAVINDRA *et al.*, 2008).

Em recente trabalho publicado, dos Santos *et al.* relatou média anual de concentração de $\text{MP}_{2,5}$ igual a 35,28 $\mu\text{g m}^{-3}$ no mesmo local de coleta nos anos 2017 e 2018 (DOS SANTOS *et al.*, 2020). A média de concentração de $\text{MP}_{2,5}$ encontrada nesse trabalho se assemelha com a média de concentração encontrada por dos Santos *et al.* para o mês de dezembro de 2017.

4.3 Concentrações de HPAs e seus derivados no material particulado e na fase gasosa

4.3.1 Resultados da fase gasosa em Brumadinho

A fase gasosa do ar atmosférico foi analisada a partir da coleta em amostrador de grandes volumes (AGV) contendo uma espuma de poliuretano (PUF) para retenção da fração volátil e semivolátil. Os pontos de coleta foram: Ponto ID1 (Cerimonial Gramm Ville); Ponto ID2 (Haras 4 Lagos); Ponto ID3 (Tejuco); Ponto ID4 (COPASA); Ponto ID5 (Igreja Matriz de São Sebastião); Ponto ID1-C2 (Cerimonial GrammVille); e Ponto ID2-C2 (Tejuco). Os pontos ID1 à ID5 são referentes a primeira campanha realizada entre 11 de setembro e 21 de outubro de 2021. Os pontos ID1-C2 e ID2-C2 são referentes a segunda campanha que ocorreu entre 9 de abril e 10 de maio de 2022.

Nesse contexto, 13 compostos orgânicos voláteis e semivoláteis foram quantificados, 11 individualmente e 2 em conjunto, a saber: naftaleno; acenafteno; acenafteno; fluoreno; fenantreno e antraceno; 9,10-antraquinona; fluoranteno; 2-metilantraquinona; 2-nitrofluoreno; 9,10-fenantrenoquinona; pireno; e 9-nitroantraceno.

Para os resultados obtidos nos cinco pontos de coleta, durante a primeira campanha (setembro/2021 a novembro/2021), foram feitos testes de normalidade dos dados Shapiro-Wilk, (p-valor < 0,05) análise de variância (ANOVA) seguida de comparação pelo teste de Tukey (p-valor < 0,05) das médias das concentrações de cada analito por ponto de coleta. As médias das concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e derivados (nitrados e oxigenados) entre os pontos de coleta apresentaram diferenças significativas (p-valor < 0,05) para os compostos acenafteno, fluoreno, o conjunto fenantreno e antraceno, 9,10-antraquinona, fluoranteno, 2-metilantraquinona e pireno.

Destaca-se nesse grupo o naftaleno que somente no ponto ID5 foram determinadas concentrações acima do limite de quantificação em todos os dias de coleta, que pode ser explicado pela localização do ponto de coleta no centro da cidade.

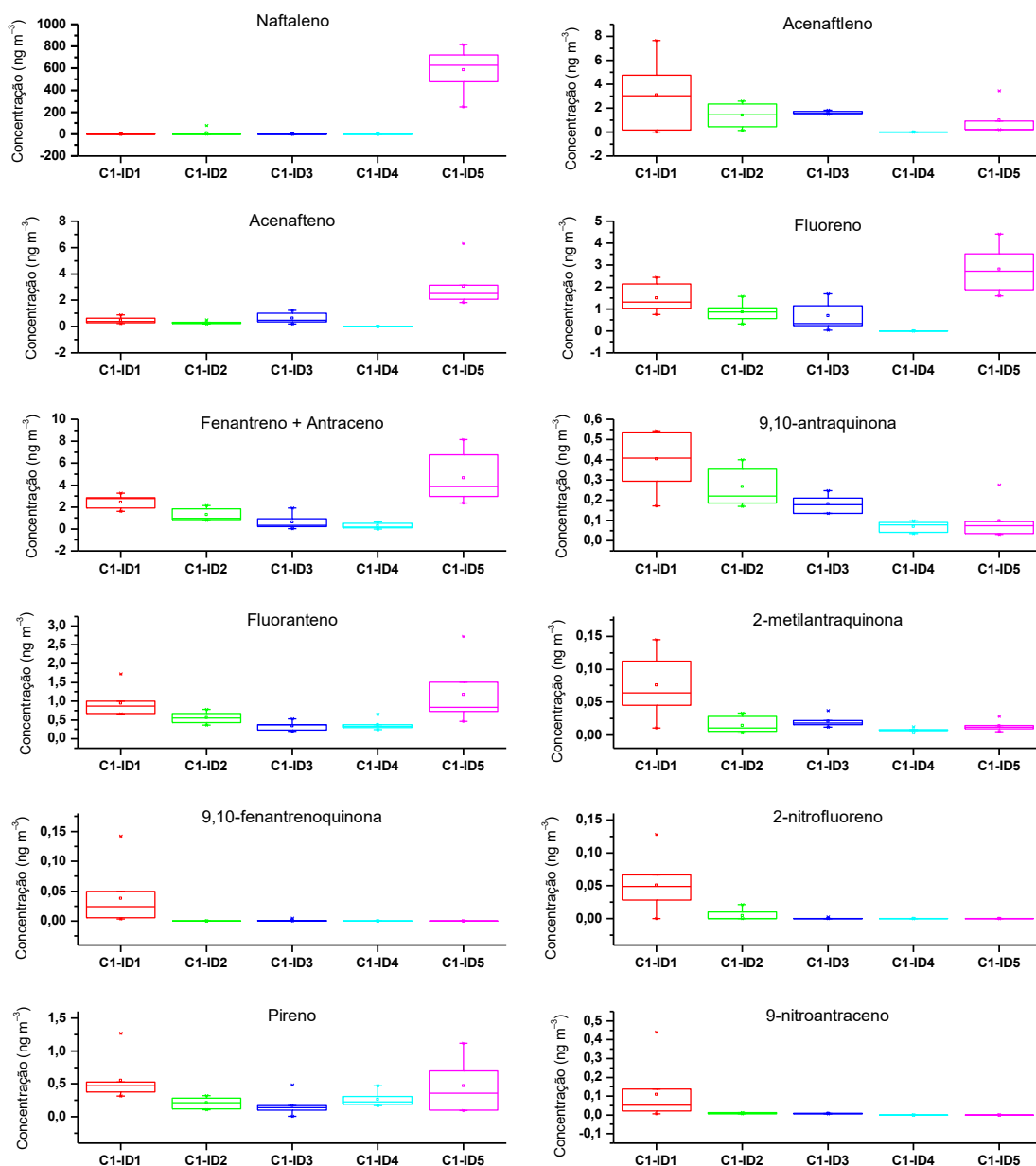


Figura 15. Box plot das concentrações (ng m^{-3}) dos analitos na fase gasosa nos pontos de coleta ID1 ($n=7$), ID2 ($n = 7$), ID3 ($n = 7$), ID4 ($n = 7$) e ID5 ($n = 7$) durante a Campanha 1 (setembro/2021 a novembro/2021).

Nota-se também ausência de concentrações acima do limite de detecção no ponto situado na estação de tratamento de água da Copasa (ID4), no período analisado, para os compostos naftaleno, acenaftileno, acenafteno, 2-nitrofluoreno, 9,10-fenantrenoquinona e 9-nitroantraceno. Com relação aos demais compostos, as médias de concentração não excederam $0,4 \text{ ng m}^{-3}$ para esse ponto de coleta. Nesse ponto, a presença de chuvas em quase todos os dias de coleta, reduziu a concentração de material particulado em ambas as frações estudadas, PTS, MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$, impactando por consequência na concentração dos analitos.

A figura 16 mostra a precipitação de chuvas ao longo dos dias de coleta durante as campanhas 1 e 2. O ponto ID4 foi coletado entre os dias 07/10 e 13/10, registrando intensas chuvas no 4º e 5º dias de campanha. As coletas no ponto ID5, amostrado entre os dias 15/10 e 21/10, também acontecerem em dias de intensas chuvas, ultrapassando 40 mm de precipitação em determinado dia da coleta.

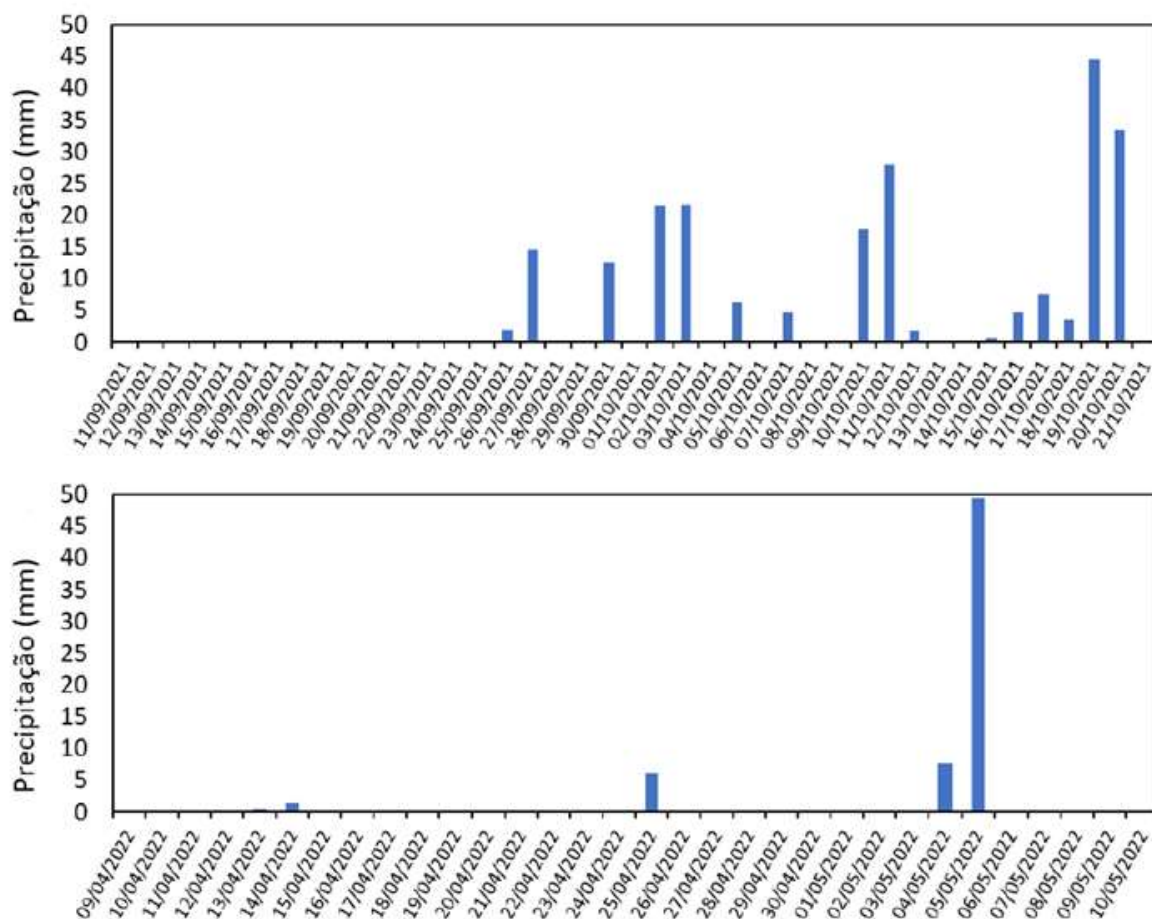


Figura 16. Série temporal de precipitação de chuvas nas campanhas 1 (acima) e 2 (abaixo).

Os compostos 9,10-antraquinona, fluoranteno e pireno mostraram-se presentes em todos os dias de coleta, em todos os pontos, em concentrações iguais ou acima do limite de quantificação. Dentre estes, o fluoranteno se mostrou em maior concentração média para todos os pontos, variando entre $0,35 \text{ ng m}^{-3}$ e $1,18 \text{ ng m}^{-3}$. Altas concentrações de 9,10-antraquinona na fase gasosa está em consonância com trabalho publicado na literatura (WNOROWSKI; CHARLAND, 2017).

O fluoranteno e o pireno também apresentaram similaridade quanto a concentração referente ao primeiro dia de coleta no ponto ID5 (Igreja Matriz de São Sebastião) e foram as

maiores concentrações de toda a primeira campanha para esses analitos. As concentrações nesse dia para esses compostos foram $4,42 \text{ ng m}^{-3}$ e $2,72 \text{ ng m}^{-3}$, respectivamente.

O fluoranteno e pireno são marcadores de poluição a partir da combustão de combustíveis fósseis, explicando o porquê de o ponto ID5, no centro da cidade, ser verificado altas concentrações.

Observou-se que durante a primeira campanha os derivados nitrados 2-nitrofluoreno e 9-nitroantraceno e o derivado oxigenado 9,10-fenantrenoquinona foram os menos presentes nas amostras coletadas.

O 2-nitrofluoreno foi determinado com concentrações acima do limite de quantificação apenas nos pontos ID1 e ID2, com concentrações médias $0,06 \text{ ng m}^{-3}$ e $0,02 \text{ ng m}^{-3}$, respectivamente. O 9-nitroantraceno foi detectado nos pontos ID1, ID2 e ID3, alcançando concentrações médias $0,11 \text{ ng m}^{-3}$, $0,009 \text{ ng m}^{-3}$ e $0,008 \text{ ng m}^{-3}$, nessa ordem. Esse resultado de concentração para o 9-nitroantraceno, aliado às altas concentrações de 9,10-antraquinona, encontra respaldo na literatura, pois esse nitro-HPA se transforma em 9,10-antraquinona através de fotólise (BANDOWE; MEUSEL, 2017). O derivado oxigenado foi encontrado nos pontos ID1 e ID3 com concentrações respectivas iguais a $0,04 \text{ ng m}^{-3}$ e $0,002 \text{ ng m}^{-3}$.

O único ponto no qual foi identificado a maioria dos analitos, excetuando o naftaleno, foi o ponto ID1, no GramVille Recepções. Nesse ponto, o mais abundante dentre os compostos analisados foi o acenaftlino, com concentração média igual a $3,72 \text{ ng m}^{-3}$ enquanto o menos abundante foi a 9,10-fenantrenoquinona.

Há a possibilidade da perda dos analitos mais leves e de maior pressão de vapor durante a coleta e armazenamento da amostra, o que pode ter contribuído para a não retenção do naftaleno na espuma até o momento da análise.

Na segunda campanha, a análise da fase gasosa foi feita nos pontos ID1-C2 (Cerimonial Gramm Ville), e ID2-C2 (Tejuco), durante os meses mais secos, abril e maio de 2022. Os resultados obtidos para as médias das concentrações foram diferentes em relação à campanha 1, com valores sem diferença estatística significativa para as concentrações dos analitos, verificada pela análise ANOVA ($p\text{-valor} < 0,05$).

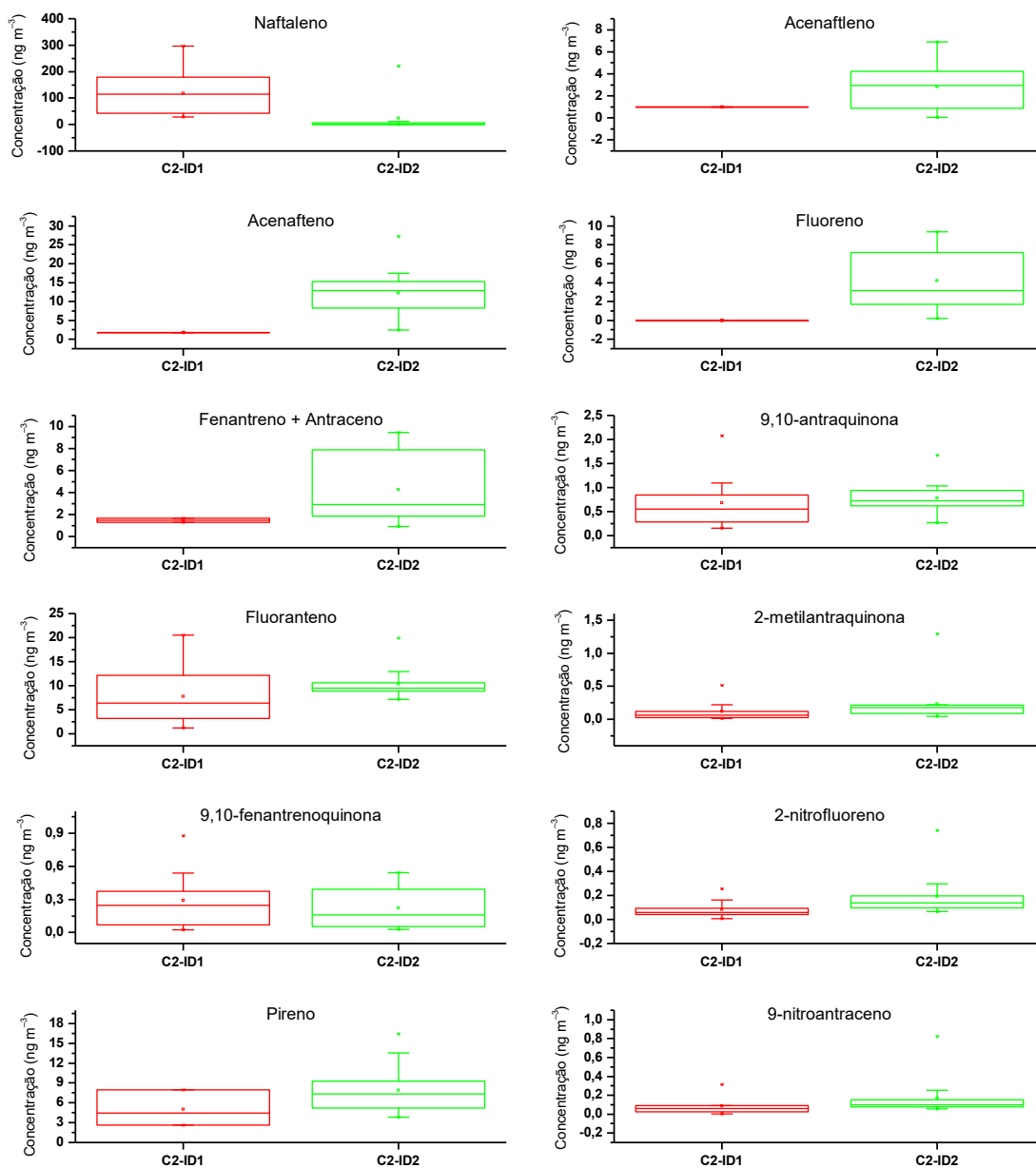


Figura 17. Box plot das concentrações (ng m^{-3}) dos analitos na fase gasosa nos pontos de coleta ID1 ($n = 15$) e ID2 ($n = 15$) durante a Campanha 2 (abril/2022 e maio/2022).

É destacado a presença de naftaleno no ponto ID1 com concentração igual a $118,26 \text{ ng m}^{-3}$ e $94,10 \text{ ng m}^{-3}$ no ponto ID2 como sendo as maiores concentrações entre aquelas determinadas na segunda campanha. Em contrapartida, os analitos em menores concentrações determinadas foram os derivados 2-metilantraquinona, 2-nitrofluoreno e 9-nitroantraceno, em ambos os pontos.

O derivado oxigenado, 2-metilantraquinona, apresentou concentrações médias nos pontos ID1 e ID2 iguais a $0,12 \text{ ng m}^{-3}$ e $0,23 \text{ ng m}^{-3}$, respectivamente. O primeiro derivado

nitrado, 2-nitrofluoreno, apresentou concentrações médias iguais a $0,08 \text{ ng m}^{-3}$ e $0,19 \text{ ng m}^{-3}$ nesses mesmos pontos, nessa ordem. O último daqueles, o 9-nitroantraceno, teve suas concentrações médias determinadas iguais a $0,08 \text{ ng m}^{-3}$ no ponto ID1 e $0,17 \text{ ng m}^{-3}$ no ponto ID2.

De maneira geral, o primeiro ponto de coleta da segunda campanha apresentou concentrações menores que o segundo, contrariando essa tendência apenas o naftaleno. Dentre os outros compostos, a concentração média no ponto ID1 variou de $0,08 \text{ ng m}^{-3}$ para o 9-nitroantraceno e 2-nitrofluoreno já citados a $7,73 \text{ ng m}^{-3}$ para o fluoranteno. Por outro lado, as concentrações no ponto ID2 variaram de $0,17 \text{ ng m}^{-3}$ para o 9-nitroantraceno a $12,20 \text{ ng m}^{-3}$ para o acenafteno.

Parte da explicação para esse fenômeno reside em dias mais secos, com maior produção de material particulado que particiona, em equilíbrio, os analitos com a fase gasosa. Essa partição é condicionada ao tamanho das partículas, à concentração do material particulado e à temperatura (TASDEMIR; ESEN, 2007).

O quinto dia de coleta no ponto ID2 dessa campanha ganha destaque por ser o dia de maior concentração para 9 dos 13 compostos analisados, sendo eles: fenantreno e antraceno, 9,10-antraquinona, 9,10-fenantrenoquinona, fluoranteno, 2-metilanttraquinona, 2-nitrofluoreno, pireno e 9-nitroantraceno. De acordo com os registros da campanha de coleta, a concentração de material particulado nesse dia foi a maior durante toda a coleta nesse ponto.

Notou-se que o composto fluoreno não foi determinado em quantidades superiores ao limite de detecção em nenhum dos dias de coleta no ponto ID1, revelando um comportamento único entre aqueles analisados e atípico. A dupla de compostos acenafteno e acenafteno apresentaram concentrações quantificáveis apenas em um dos dias de coleta da segunda campanha.

A comparação entre os dados das duas campanhas permite algumas conclusões de similaridade e diferenciação notáveis.

Em primeiro lugar, a análise ANOVA das concentrações dos analitos permite concluir que há diferença significativa entre as duas campanhas, para os HPAs e seus derivados, à exceção apenas do naftaleno e do 9-nitroantraceno.

O naftaleno, o HPA mais volátil dentre os analisados, não foi determinado em concentrações superiores ao limite de quantificação no ponto ID1 da primeira campanha, mas foi o composto de maior concentração da segunda campanha se comparado o mesmo ponto, a $118,26 \text{ ng m}^{-3}$. Caso similar ocorreu com o fluoreno, como já mencionado, sendo ausente na

segunda campanha nesse ponto ID1, enquanto na primeira campanha a concentração média desse composto marcou $1,50 \text{ ng m}^{-3}$ em tal ponto.

É relevante pontuar que as concentrações médias de todos os compostos analisados, sem exceção, na segunda campanha de coleta no ponto da comunidade do Tejuco, foram maiores que as concentrações médias no mesmo ponto na primeira campanha, e estatisticamente diferentes para os compostos acenafeno, fluoreno, o conjunto fenantreno+antraceno, 9,10-antraquinona, fluoranteno e pireno.

O naftaleno, ausente nesse ponto na primeira ação, foi determinado em concentração média de $94,10 \text{ ng m}^{-3}$. O acenafeno apresentou concentração quase 20 vezes maior na segunda ação ($12,20 \text{ ng m}^{-3}$) que na primeira ($0,62 \text{ ng m}^{-3}$). O fluoreno, por sua vez, teve concentração determinada nesse ponto para a primeira campanha, igual a $0,35 \text{ ng m}^{-3}$ e na segunda, $10,38 \text{ ng m}^{-3}$, aproximadamente 30 vezes maior. A concentração da primeira ação para o pireno no ponto de coleta em questão foi $0,17 \text{ ng m}^{-3}$. Na segunda ação, em contraste, a concentração média determinada para o mesmo composto foi maior mais de 40 vezes, $7,89 \text{ ng m}^{-3}$.

Sob outra perspectiva, as concentrações de alguns compostos não demonstraram alta variabilidade. É o caso do acenafeno quando comparados o ponto da região da comunidade do Tejuco nas duas campanhas: concentração média igual a $1,62 \text{ ng m}^{-3}$ e $2,65 \text{ ng m}^{-3}$ na primeira e segunda campanha, respectivamente.

Na mesma linha, o composto fluoreno também apresentou baixa diferença de concentração média entre as duas campanhas no ponto anteriormente descrito de pouco mais de seis vezes, sendo essa na primeira campanha $0,69 \text{ ng m}^{-3}$ e na segunda, $3,91 \text{ ng m}^{-3}$.

O derivado 9,10-antraquinona, sob a análise do mesmo ponto de coleta, também apresentou baixa variação de concentração média, sendo a concentração $0,18 \text{ ng m}^{-3}$ na primeira campanha, e valor pouco superior a 4,5 vezes maior na segunda campanha, $0,78 \text{ ng m}^{-3}$.

4.3.2 Resultados do material particulado em Brumadinho

O material particulado foi coletado em filtros de quartzo nas frações partículas totais em suspensão (PTS) e material particulado com diâmetro menor que $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{MP}_{2,5}$) por meio de dois tipos de amostradores automáticos ativos.

Foi possível determinar a concentração de 26 analitos, sendo 4 deles coeluídos, a saber: naftaleno, acenaftleno, acenafteno, fluoreno, fluorenona, fenantreno, antraceno, 9,10-antraquinona, 9,10-fenantrenoquinona, fluoranteno, 2-metilantraquinona, 2-nitrofluoreno, pireno, 9-nitroantraceno, benzo[a]antraceno e criseno, aceantrenoquinona, 3-nitrofluoranteno, 1-nitropireno, 5,12-naftacenoquinona, benzo[b]fluoranteno e benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[g,h,i]perileno.

Durante a primeira campanha de coleta, dentre todos os compostos, aqueles que estiveram presentes nas duas frações (MP_{2,5} e PTS) em todos os dias de coleta nessa campanha foram fluoreno, fenantreno, 9,10-antraquinona, fluoranteno, 2-metilantraquinona e pireno. Esses compostos, por serem emitidos para atmosfera juntamente com a combustão do diesel e da gasolina (DE SOUZA; CORRÊA, 2016; OJEDA-CASTILLO *et al.*, 2018) levantam e confirmam a expectativa da ubiquidade desses compostos.

Os dados de concentração levantados para o MP_{2,5} na primeira ação de coleta são relevantes para os pontos ID1, ID2 e ID3, sendo somente o composto naftaleno presente em maior concentração no ponto ID4. Os compostos orgânicos semivoláteis mais pesados tiveram concentrações maiores no ponto 1 de coleta enquanto os mais leves majoritariamente no ponto ID3.

Análise estatística conduzida via ANOVA e teste de Tukey (p -valor < 0,05) mostra diferenças significativas entre os cinco pontos de coleta para os compostos antraceno, 9,10-antraquinona, fluoranteno, 2-metilantraquinona, 2-nitrofluoreno, pireno, o conjunto benzo[a]antraceno e criseno, 5,12-naftacenoquinona, o conjunto benzo[b]fluoranteno e benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[ah]antraceno e benzo[ghi]perileno.

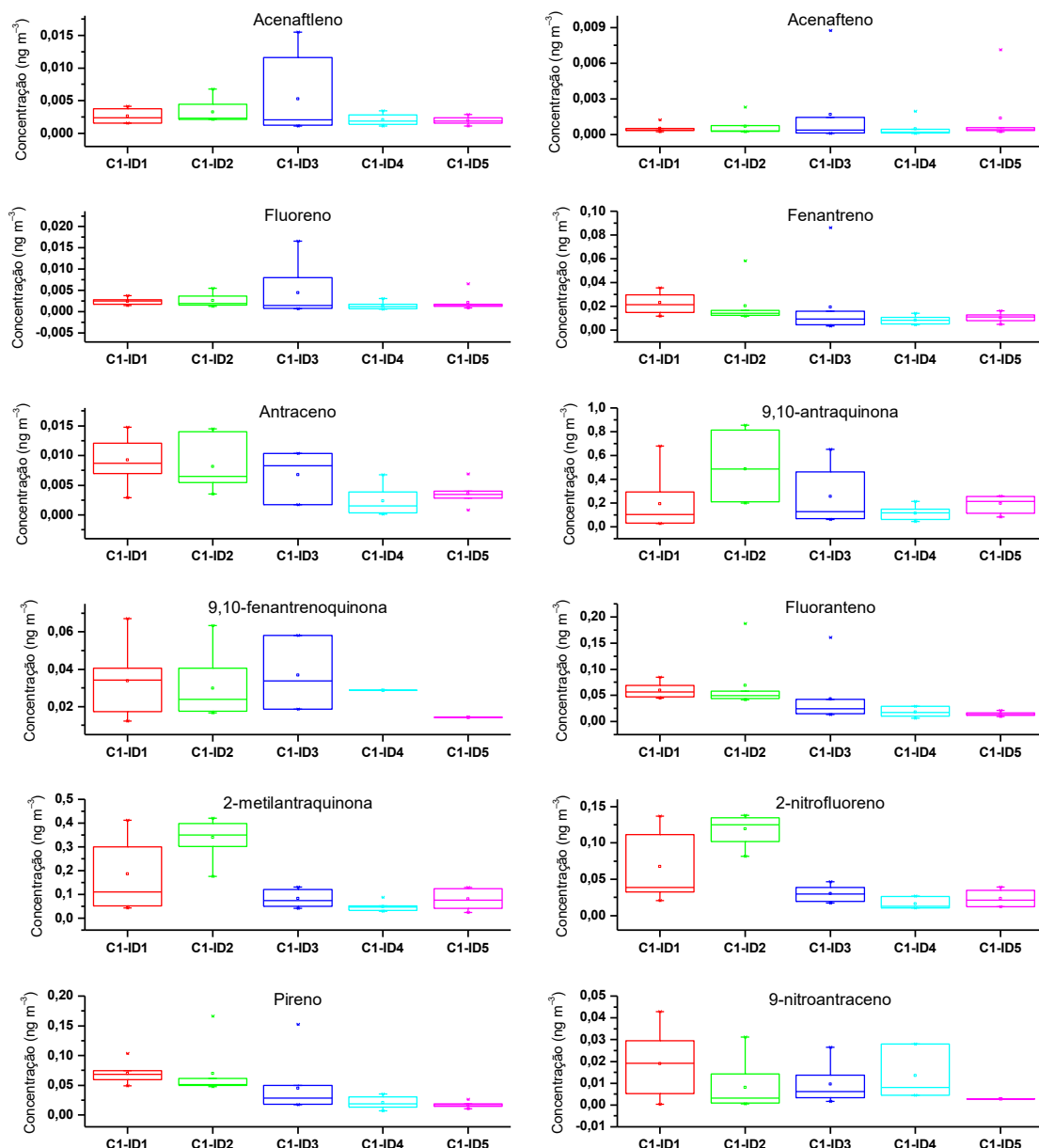


Figura 18. Box plot das concentrações (ng m⁻³) dos analitos na fração MP_{2,5} nos pontos de coleta ID1 (n = 7), ID2 (n = 7), ID3 (n = 7), ID4 (n = 7) e ID5 (n = 7) durante a Campanha 1 (setembro/2021 a novembro/2021).

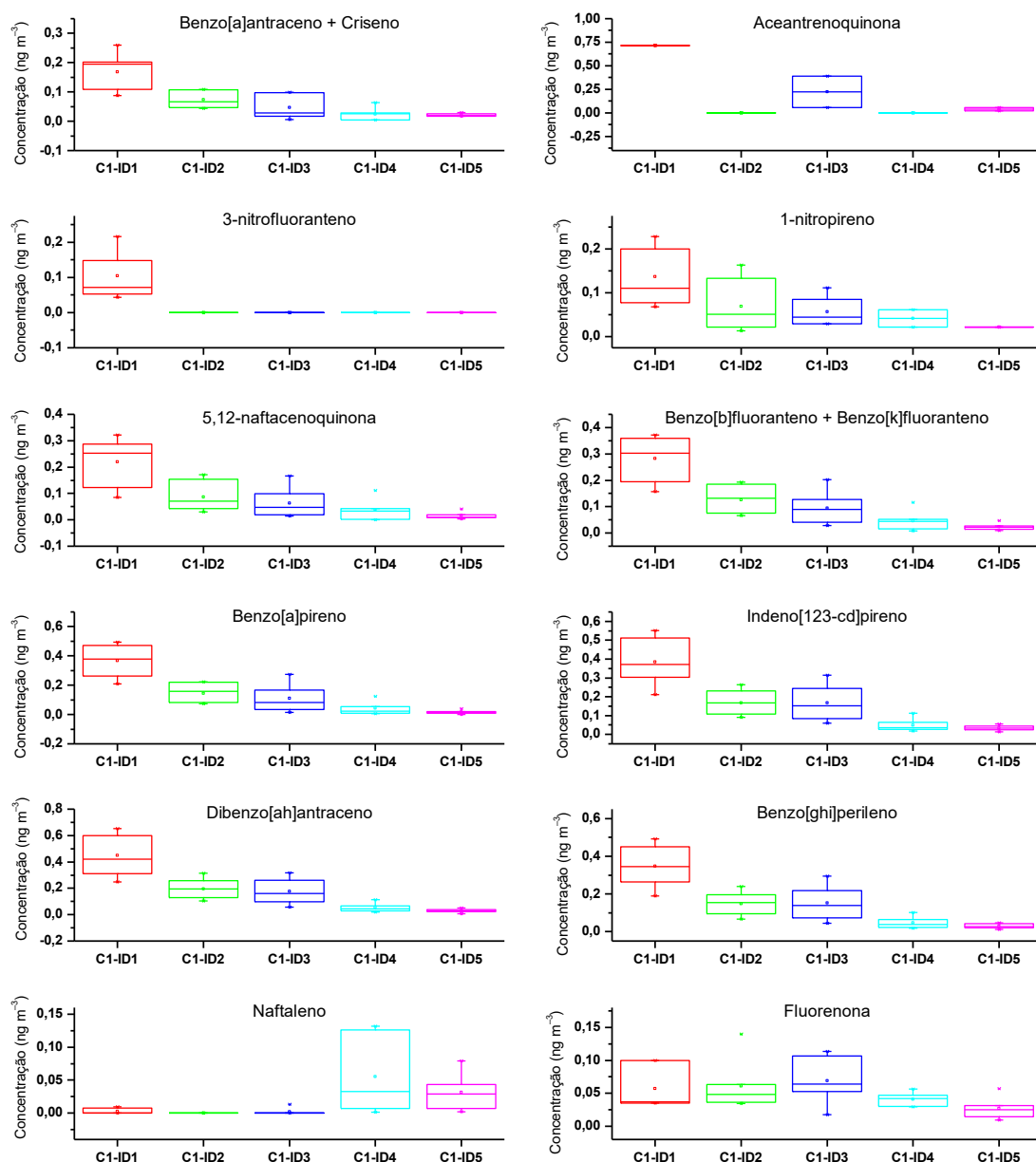


Figura 19. Box plot das concentrações (ng m^{-3}) dos analitos na fração $\text{MP}_{2,5}$ nos pontos de coleta ID1 ($n = 7$), ID2 ($n = 7$), ID3 ($n = 7$), ID4 ($n = 7$) e ID5 ($n = 7$) durante a Campanha 1 (setembro/2021 a novembro/2021).

No primeiro ponto de coleta as maiores concentrações médias foram para os compostos dibenzo[a,h]antraceno ($0,4485 \text{ ng m}^{-3}$), indeno[1,2,3-cd]pireno ($0,3850 \text{ ng m}^{-3}$) e benzo[a]pireno ($0,3671 \text{ ng m}^{-3}$). Já no ponto ID3 os compostos com maiores concentrações médias foram a 9,10-antraquinona ($0,2560 \text{ ng m}^{-3}$), dibenzo[a,h]antraceno ($0,1759 \text{ ng m}^{-3}$) e indeno[1,2,3-cd]pireno ($0,1674 \text{ ng m}^{-3}$).

Diversos focos de queimada durante a primeira campanha de coleta foram observados aos arredores da cidade explicando a alta concentração dos HPAs de maior massa molecular, haja visto que a fonte desses são prioritariamente processos de pirólise (MARRIS *et al.*, 2020).

Destacam-se presentes em alta concentração no ponto ID2 os compostos antraquinona e seu derivado, a 2-metilantraquinona, com concentrações médias iguais a 0,4861 ng m⁻³ e 0,3392 ng m⁻³, respectivamente. O primeiro, inclusive, teve a maior concentração entre todos os compostos avaliados nessa fração.

Em grande parte, as altas concentrações médias desses compostos deveu-se a concentração recorde em um dos dias de coleta nesse ponto para cada um deles, sendo 0,6967 ng m⁻³ para a 9,10-antraquinona e 0,3324 ng m⁻³ para a 2-metilantraquinona.

Destaca-se a ausência, na menor fração estudada, dos orgânicos voláteis e semivoláteis naftaleno no ponto ID2 de coleta, aceantrenoquinona nos pontos ID2 e ID4 da ação e o 3-nitrofluoranteno nos pontos ID3, ID4 e ID5.

O somatório de concentrações de todos os HPAs no ponto ID1 de coleta atingiu 2,1719 ng m⁻³. Para os pontos ID2 e ID3 os somatórios foram 1,0271 ng m⁻³ e 0,883 ng m⁻³, respectivamente. Valores inferiores foram encontrados para os pontos ID4 e ID5, sendo o somatório de concentrações para o ponto ID4 igual a 0,371 ng m⁻³ e para o ponto ID5, 0,2366 ng m⁻³.

A concentração total dos pontos ID1 a ID5 dos derivados oxigenados foram, respectivamente, iguais a 1,3497 ng m⁻³; 1,0021 ng m⁻³; 0,7324 ng m⁻³; 0,2686 ng m⁻³ e 0,3741 ng m⁻³. Por sua vez, os compostos derivados nitrados tiveram suas concentrações totais, nessa ordem, iguais a 0,3282 ng m⁻³; 0,3162 ng m⁻³; 0,0971 ng m⁻³; 0,0715 ng m⁻³ e 0,0482 ng m⁻³ dos pontos ID1 ao ID5.

Considerando benzo[a]pireno, sabidamente carcinogênico, este foi determinado em concentrações médias iguais a 0,3671 ng m⁻³; 0,1440 ng m⁻³; 0,1091 ng m⁻³; 0,0428 ng m⁻³ e 0,0165 ng m⁻³ nos pontos ID1 ao ID5, respectivamente, na fração MP_{2,5}. A tendência decrescente das concentrações desse composto encontra explicação no aumento da precipitação de chuvas durante o período de coleta.

Se tratando dos dados da fração PTS observou-se que as maiores concentrações para os compostos estavam no ponto ID1 de coleta, atingindo o máximo para o composto fluorenona com concentração média igual a 0,7663 ng m⁻³.

Diferenças significativas residiram para os compostos acenafteno, fluorenona, 9,10-antraquinona, 2-metilantraquinona, 2-nitrofluoreno, 9-nitroantraceno, 5,12-naftacenoquinona, o conjunto benzo[b]fluoranteno e benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[ah]antraceno e benzo[ghi]perileno.

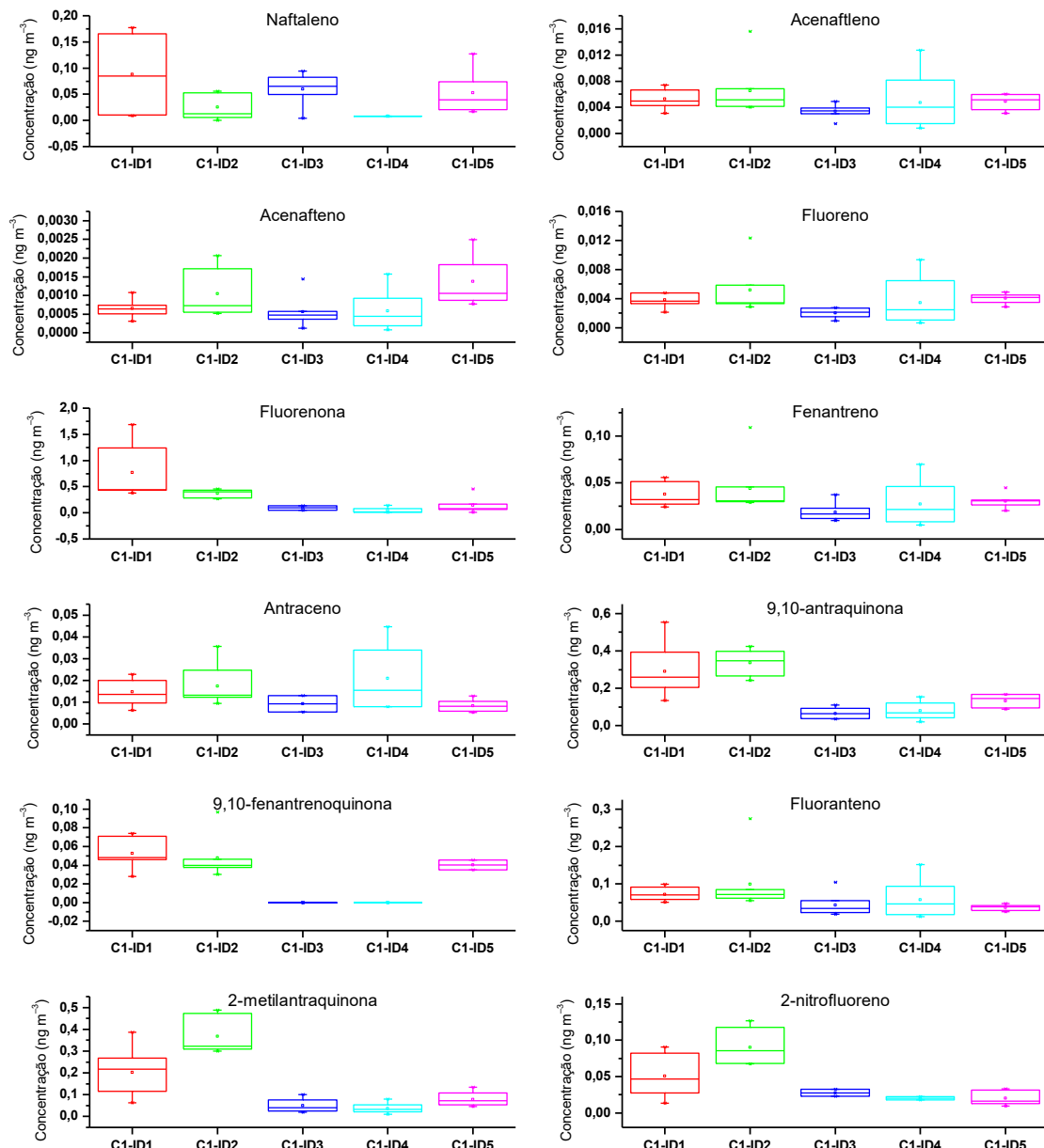


Figura 20. Box plot das concentrações (ng m^{-3}) dos analitos na fração PTS nos pontos de coleta ID1 ($n = 7$), ID2 ($n = 7$), ID3 ($n = 7$), ID4 ($n = 7$) e ID5 ($n = 7$) durante a Campanha 1 (setembro/2021 a novembro/2021).

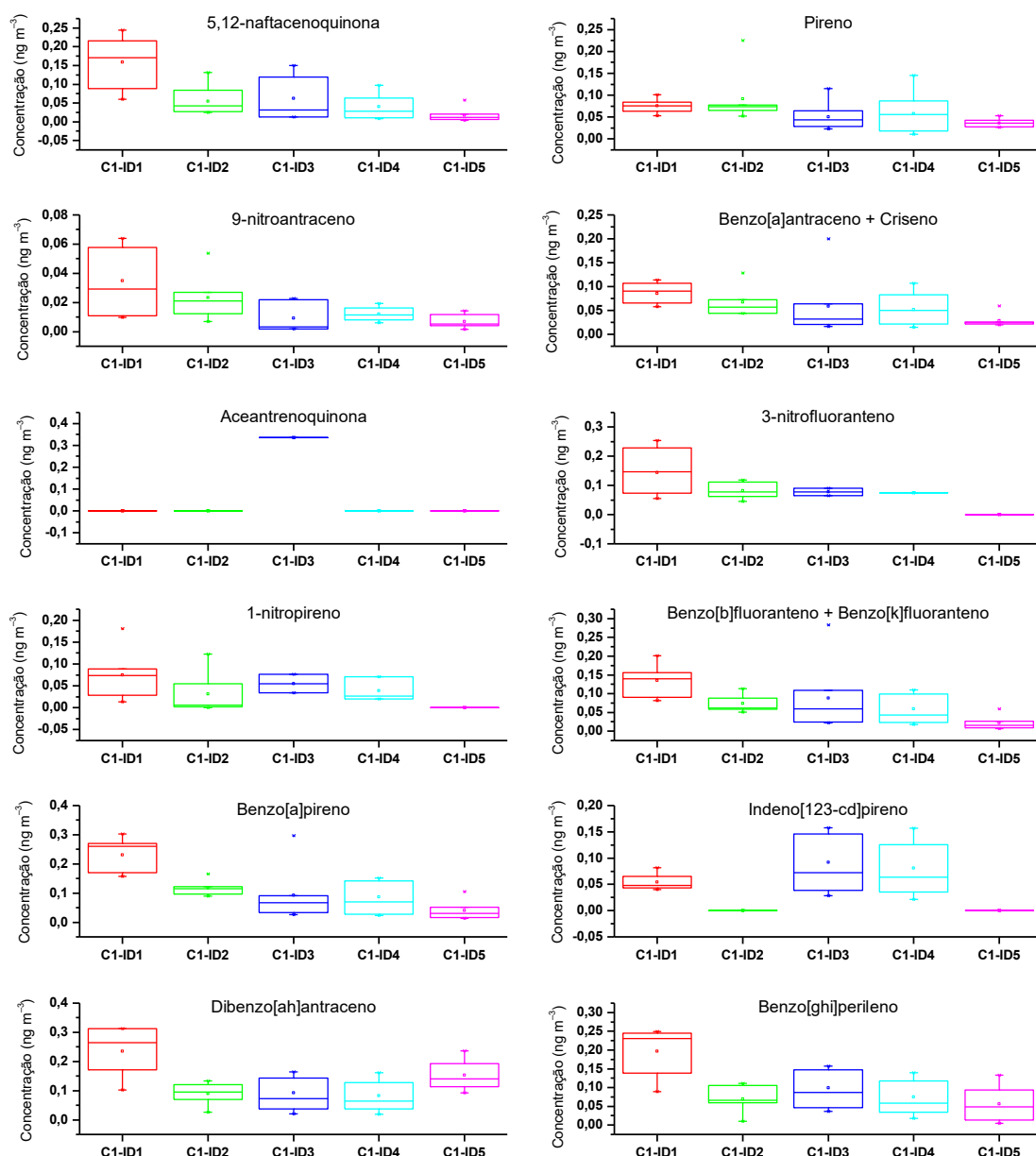


Figura 21. Box plot das concentrações (ng m^{-3}) dos analitos na fração PTS nos pontos de coleta ID1 ($n = 7$), ID2 ($n = 7$), ID3 ($n = 7$), ID4 ($n = 7$) e ID5 ($n = 7$) durante a Campanha 1 (setembro/2021 a novembro/2021).

Não foram detectados os compostos 9,10-fenantrenoquinona nos pontos ID3 e ID4; 3-nitrofluoranteno e o 1-nitropireno no ponto ID5; e o indeno[1,2,3-cd]pireno nos pontos ID2 e ID5.

Acompanhando a tendência verificada no ponto ID2 da menor fração de material particulado dos compostos 9,10-antraquinona e 2-metilanaquinona, as maiores concentrações na fração PTS desses também foi verificada em tal ponto, igualando-se a $0,3358 \text{ ng m}^{-3}$ e $0,3685 \text{ ng m}^{-3}$, respectivamente.

Destaca-se que o benzo[a]pireno acumulou concentrações médias na fração de PTS iguais a 0,2314 ng m⁻³; 0,1173 ng m⁻³; 0,0920 ng m⁻³; 0,0869 ng m⁻³ e 0,0408 ng m⁻³ dos pontos ID1 a ID5, nessa ordem.

A observação dos dados da fração PTS também permite apontar que um dia do ponto ID2 contou com atípicas altas concentrações no universo de todos os dias amostrados para os compostos orgânicos acenaftleno, fluoreno, fenantreno, 9,10-fenantrenoquinona, fluoranteno, 2-metilantraquinona, 2-nitrofluoreno, pireno e o conjunto benzo[b]fluoranteno e benzo[k]fluoranteno.

O local de coleta do ponto ID2, por ser uma propriedade rural dedicada a criação e manutenção de equinos, tem dias dedicados ao uso de tratores e caminhões para manutenção da propriedade. O uso desses veículos se relaciona com o aumento da concentração dos compostos associados.

Durante a segunda campanha de coleta do material particulado destaca-se a total ausência dos compostos aceantrenoquinona e 3-nitrofluoranteno.

Para a fração MP_{2,5} do material particulado, as concentrações apresentaram diferenças significativas (ANOVA, p-valor < 0,05) apenas para a fluorenona, 9,10-fenantrenoquinona, dibenzo[ah]antraceno e benzo[ghi]perileno, se comparadas aquelas das campanhas 1 e 2. Já para a fração PTS, as diferenças significativas entre as duas campanhas ficaram a cargo dos compostos naftaleno, acenaftleno, fluorenona, antraceno, 9,10-antraquinona, 9,10-fenantrenoquinona, 2-metilantraquinona e 1-nitropireno.

Para a fração PTS, encaixam-se nas exceções os compostos naftaleno, fluorenona, 2-nitrofluoreno e 1-nitropireno. Curiosamente, na fração MP_{2,5} os compostos similares 9,10-antraquinona, 9,10-fenantrenoquinona e 2-metilantraquinona são aqueles cujas concentrações no ponto 2 excedem as do ponto 1, assim como o 1-nitropireno, mas nesse caso esse composto não estava presente no ponto ID1.

Parte da explicação das maiores concentrações de quinonas no ponto ID2 reside nas características da propriedade: com grandes pastos, áreas arborizadas e criação de animais, o local se porta como uma grande fonte de plantas, galhos e folhas, ricos em quinonas (SOUSA *et al.*, 2016).

Nenhum dos 26 compostos estavam presentes em todos os dias de coleta. De fato, a ausência de vários deles em alguns dias do ponto ID2 contribuiu para menor concentração dos orgânicos voláteis e semivoláteis.

Os isômeros fenantreno e antraceno estiveram relacionados ao longo de todos os dias dessa campanha. O primeiro ponto de coleta com concentrações mais altas que no segundo e não detectados concomitantemente nos dias iniciais no ponto ID2.

Os compostos naftaleno e fluorenona mostraram-se em maior concentração média na fração MP_{2,5} do que na fração PTS. No movimento contrário, percebeu-se maior concentração média da 9,10-fenantrenoquinona, fluoranteno e 1-nitropireno. No caso desse último, não foram determinadas concentrações acima do limite de detecção para a fração MP_{2,5}.

As concentrações médias dos compostos mais pesados como o benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[g,h,i]perileno variaram entre 0,0410 ng m⁻³ para o terceiro deles na fração de menor tamanho de partículas no ponto 2 a 0,1434 ng m⁻³ para o segundo deles na fração de partículas totais no ponto ID1. Esses compostos merecem atenção por estarem relacionados a potenciais carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos.

Para o benzo[a]pireno em especial foram aferidas concentrações médias de até 0,1279 ng m⁻³ para a fração MP_{2,5} no primeiro ponto de coleta. A União Europeia (UE), por meio da diretiva aos Estados Membros de identificação 2004/107/EC, impõe um limite para esse composto uma vez que ele figura como marcador para outros HPAs. Esse limite é 1,0 ng m⁻³, em média anual, podendo os Estados Membros imporem legislações locais com limites ainda inferiores. É o caso do Reino Unido que estabelece limite anual de 0,25 ng m⁻³.

A Organização Mundial da Saúde (OMS) orienta valores de concentração crônica a benzo[a]pireno que levam a risco excedente de câncer na proporção 1/1.000.000 de indivíduos igual a 0,12 ng m⁻³. Nesse caso, um a cada um milhão de indivíduos expostos de maneira crônica a concentrações superiores àquela, aumentam o risco de desenvolvimento de câncer de pulmão.

Os países da UE também são compelidos a monitorar alguns outros HPAs para efeito de avaliação da contribuição do benzo[a]pireno em ar ambiente. São eles: benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, indeno[1,2,3-cd]pireno e dibenzo[ah]antraceno, mesmo que não haja, formalmente, limites de concentração para esses.

A figura 22 mostra o gráfico do somatório das concentrações dos HPAs e derivados para os cinco pontos de coleta, bem como a concentração de benzo[a]pireno no eixo secundário. Percebe-se que o somatório da concentração de HPAs é maior que a de oxi-HPAs que por sua vez é maior que o somatório da concentração dos nitro-HPAs. Ainda, a concentração do B[a]P

determinada para os pontos de coleta 1, 2 e 3 excedem àquela recomendada pela legislação inglesa ou pela OMS.

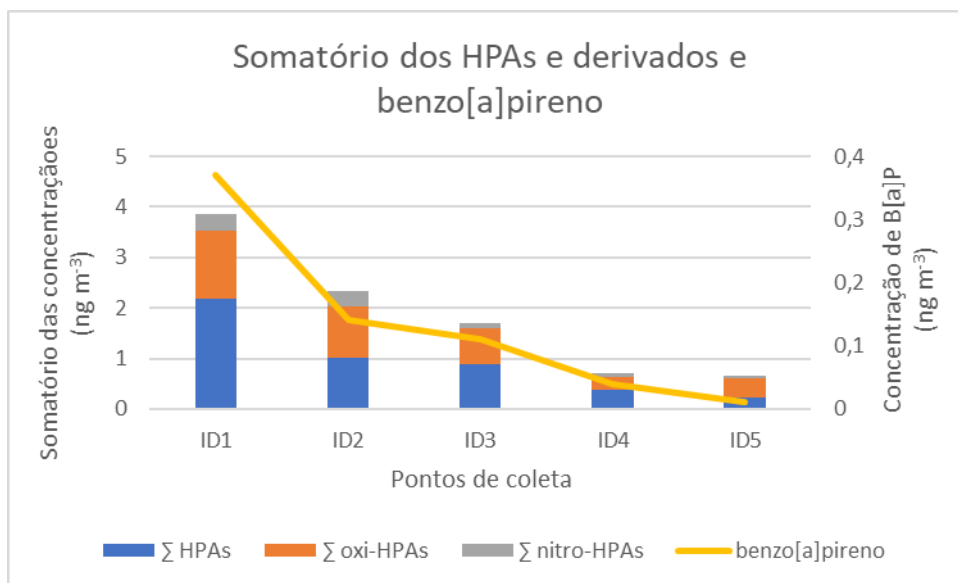


Figura 22. Somatório das concentrações de HPAs e derivados e concentração média de benzo[a]pireno em cada ponto de coleta (n=7).

Em estudo recente publicado (ABRIL *et al.*, 2022) foi feita avaliação de HPAs em dois locais na cidade de Córdoba, na Argentina, caracterizados, principalmente, pela presença de plantas industriais de cimento e transformação de energia. Os achados publicados dão conta de emissão de material particulado total chegando a valores superiores a $700 \mu\text{g m}^{-3}$. Com relação aos compostos voláteis e semi-voláteis, as concentrações encontradas na área de estudo são abundantes naqueles de menor massa molar, com o máximo de $15,3 \text{ ng m}^{-3}$ para o naftaleno. Evidenciado o benzo[b]fluoranteno, o benzo[k]fluoranteno, dibenzo[ah]antraceno, benzo[ghi]perileno e benzo[a]pireno, as concentrações médias respectivas verificadas foram $1,3914 \text{ ng m}^{-3}$, $1,0692 \text{ ng m}^{-3}$, $0,9006 \text{ ng m}^{-3}$, $0,8558 \text{ ng m}^{-3}$ e $0,42 \text{ ng m}^{-3}$.

Em outro estudo que avaliou as concentrações de HPAs, nitro-HPAs e oxi-HPAs em uma cidade do Círculo Ártico (MARQUÈS *et al.*, 2017) demonstrou que a concentração dos HPAs mais leves varia de $0,13 \text{ ng m}^{-3}$ a $51,82 \text{ ng m}^{-3}$ para o naftaleno. Dentre os derivados nitrados determinados, colocando em destaque 9-nitroantraceno, 2-nitrofluoreno, 3-nitrofluoranteno e 1-nitropireno, as concentrações variaram até $0,52 \text{ ng m}^{-3}$. Os derivados fluorenona e 9,10-antraquinona foram determinados com concentrações iguais a $12,35 \text{ ng m}^{-3}$ e $15,76 \text{ ng m}^{-3}$, respectivamente.

Já na Europa, HPAs e nitro-HPAs foram determinados na região oriental do continente e os resultados foram recentemente publicados por (DRVENTIĆ *et al.*, 2023). Os hidrocarbonetos mais pesados avaliados foram benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno em conjunto com benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno e dibenzo[a,h]antraceno. As concentrações desses compostos variaram de 0,21 ng m⁻³ a 2,00 ng m⁻³. Já dentre os nitro derivados, as concentrações desses variaram de 0,034 ng m⁻³ a 0,29 ng m⁻³.

Esses estudos publicados mostram consonância com os dados obtidos para as amostras coletadas no município de Brumadinho no sentido que as concentrações dos hidrocarbonetos são maiores que aquelas dos derivados oxigenados, que por sua vez são maiores que as dos derivados nitrados.

A comparação entre os pontos comuns nas duas campanhas não revelou relação consistente para todos os analitos nas frações de material particulado analisadas. O composto mais volátil analisado, o naftaleno, teve concentração aproximadamente 10 vezes maior no ponto ID1 para a fração MP_{2,5} e 5 vezes menor para o ponto ID2 na mesma fração. Já para a fração PTS a campanha realizada no segundo semestre de 2021 teve concentrações superiores àquela realizada no primeiro semestre de 2022 para ambas as frações.

Em se tratando do HPA benzo[a]pireno, que merece atenção, verificou-se que a concentração na fração MP_{2,5} foi menor na segunda campanha em ambos os pontos comuns. Essa mesma verificação foi possível aplicar também para a fração PTS. A mesma observação se aplica também ao HPA pesado dibenzo[a,h]antraceno.

4.3.3 Resultados do material particulado coletado no campus da UFMG

A fração $MP_{2,5}$ foi analisada conforme procedimento já descrito e os resultados estão representados nas figuras a seguir.

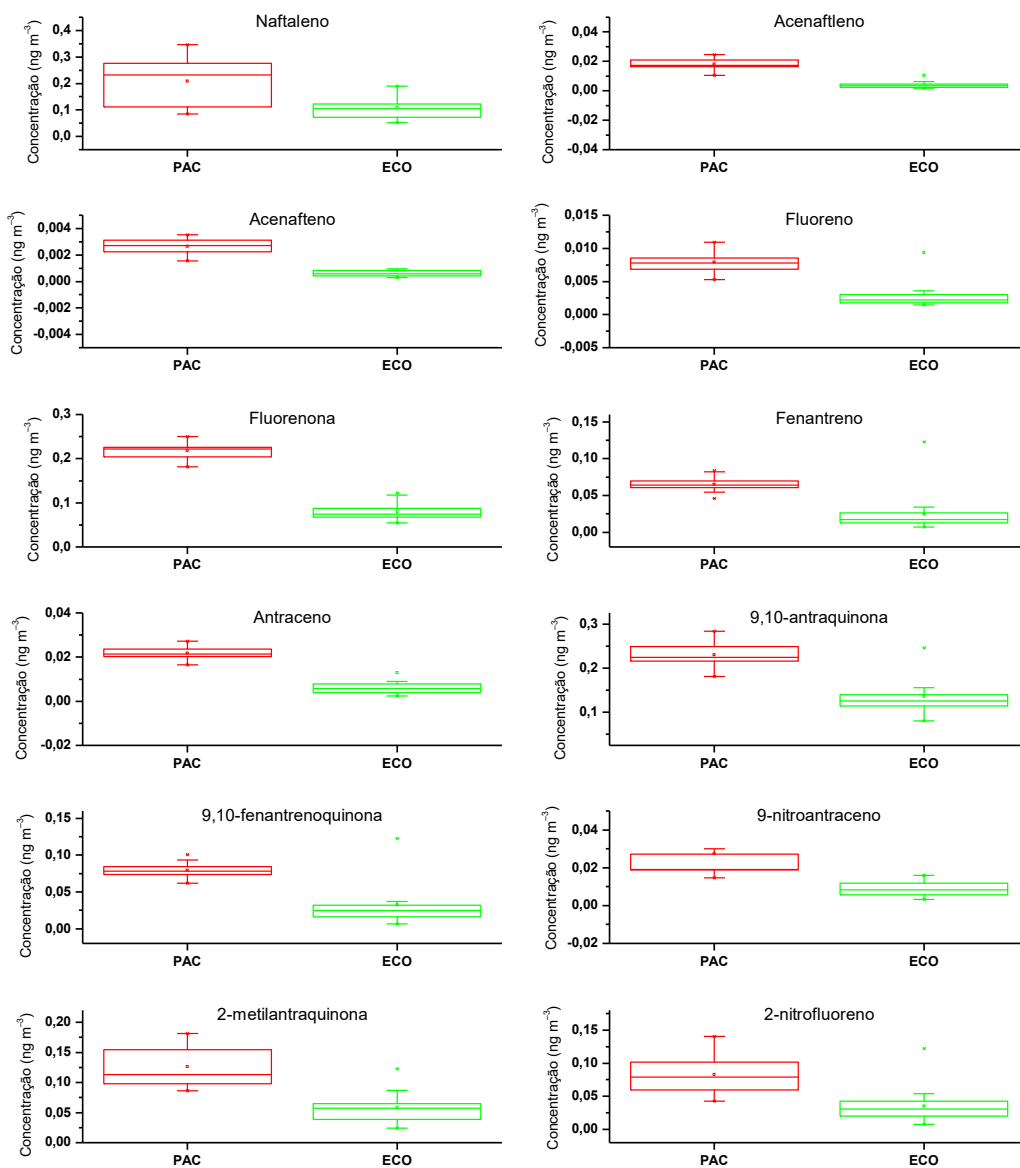


Figura 23. Box plot das concentrações (ng m⁻³) dos analitos na fração $MP_{2,5}$ nos pontos de coleta PAC (n = 17) e ECO (n = 17), (março e abril/22) no campus Pampulha da UFMG.

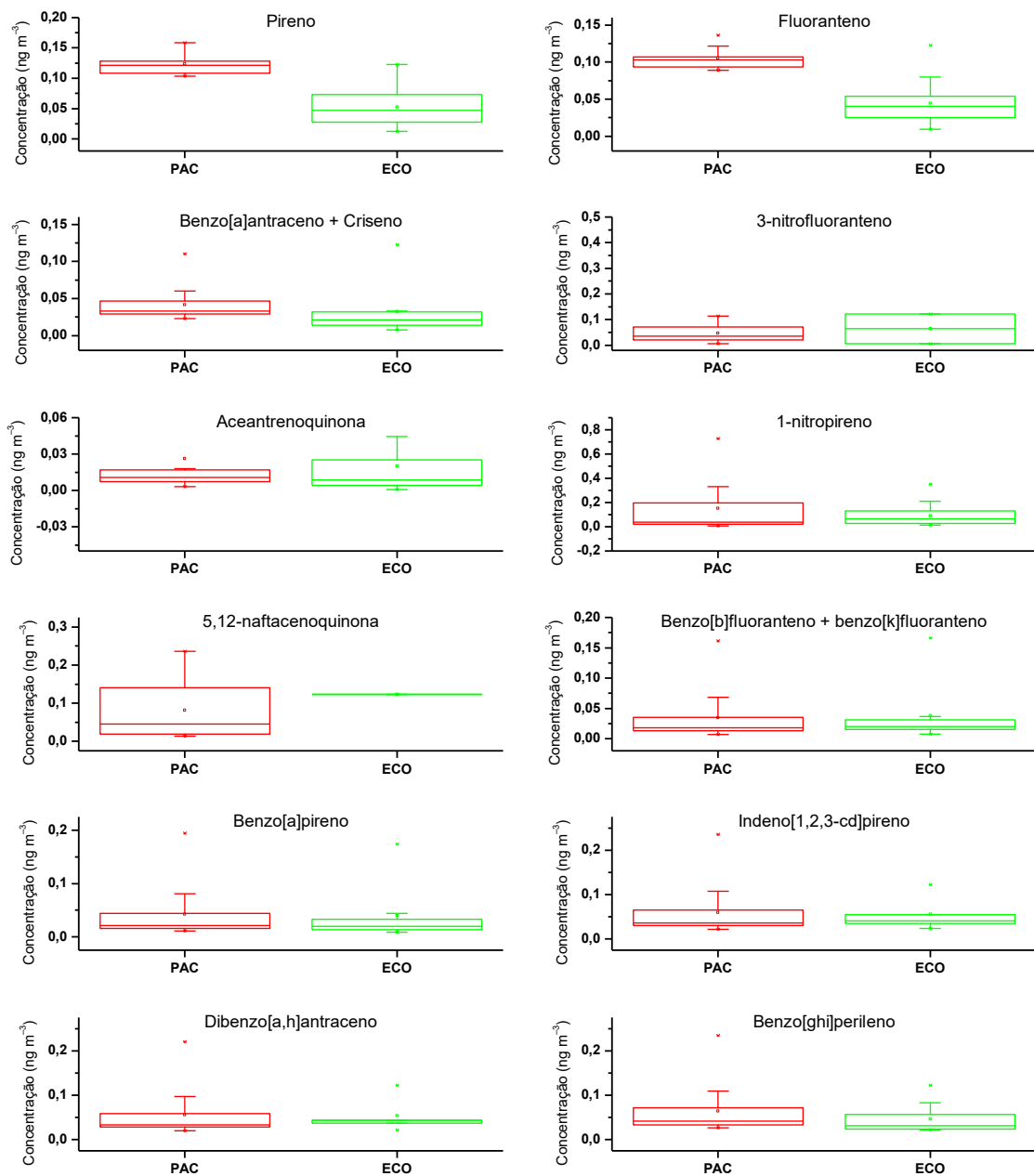


Figura 24. Boxplot das concentrações (ng m^{-3}) dos analitos na fração $\text{MP}_{2,5}$ nos pontos de coleta PAC ($n = 17$) e ECO ($n = 17$), (março e abril/22) no campus Pampulha da UFMG.

Análise ANOVA com o teste de Tukey ($p\text{-valor} < 0,05$) apontou diferença significativa para os HPAs fluoreno, pireno, fluoranteno, naftaleno e fenantreno, para o derivado nitrado nitrofluoreno e para os oxi-HPAs 2-metilantraquinona, antraquinona, 9,10 fenantrenoquinona. Com relação aos HPAs a diferença se explica pela posição dos pontos de coleta: o ponto na portaria principal da universidade, está muito próximo a uma avenida movimentada com intensa circulação de caminhões e ônibus, movidos a diesel, emite particulado rico nesses compostos

marcadores para o diesel (RAVINDRA *et al.*, 2008). A média de concentração do pireno avaliada no ponto PAC foi igual a $0,1231 \text{ ng m}^{-3}$ enquanto no ponto ECO foi $0,05263 \text{ ng m}^{-3}$. Outro marcador, o fluoranteno, seguiu caminho semelhante: na portaria da universidade a média foi $0,10529 \text{ ng m}^{-3}$, e no parque ecológico $0,04460 \text{ ng m}^{-3}$.

Os derivados oxigenados 2-metilantraquinona, antraquinona e 9,10-fenantrenoquinona apresentaram concentrações no ponto PAC respectivamente iguais a $0,12597 \text{ ng m}^{-3}$; $0,23026 \text{ ng m}^{-3}$; e $0,07909 \text{ ng m}^{-3}$. Já no ponto de coleta ECO, as concentrações respectivas foram $0,05801 \text{ ng m}^{-3}$; $0,13598 \text{ ng m}^{-3}$; e $0,03252 \text{ ng m}^{-3}$. As quinonas, em especial a antraquinona e 9,10-fenantrenoquinona, são emitidas para a atmosfera por veículos movidos à gasolina e diesel ou são produtos de reação de foto oxidação com radicais $\bullet\text{OH}$ ou O_3 (OJEDA-CASTILLO *et al.*, 2018).

Os HPAs de maior peso molecular, com cinco ou mais anéis aromáticos, mostraram concentrações semelhantes nos dois pontos de coleta. Como a adsorção dos compostos dependem do seu tamanho (TASDEMIR; ESEN, 2007) pode-se apontar, como hipótese, a saturação dos sítios de adsorção no $\text{MP}_{2,5}$.

Dentre todos os analitos, o de maior concentração em ambos os locais de coleta foi a 9,10-antraquinona: $0,23026 \text{ ng m}^{-3}$ no ponto PAC e $0,13598 \text{ ng m}^{-3}$ no ponto ECO.

O benzo[a]pireno alcançou concentração igual a $0,04265 \text{ ng m}^{-3}$ na portaria principal da universidade e $0,03972 \text{ ng m}^{-3}$ no parque ecológico. Esses valores de concentração estão bem aquém daquele preconizado pela União Europeia para exposição, bem como pelo praticado pelo Reino Unido.

4.4 Estimativa do risco de câncer de pulmão

A partir dos valores do fator de equivalência tóxica (TEF) conhecidos, emprega-se a expressão da equação 1 para determinação do valor de BaP_{eq} dentre as amostras estudadas.

Para o cálculo do BaP_{eq} foi considerada a média de concentração de cada HPA nos pontos de coleta, em ambas as campanhas. A figura 23 mostra o gráfico com as concentrações de BaP_{eq} obtidas.

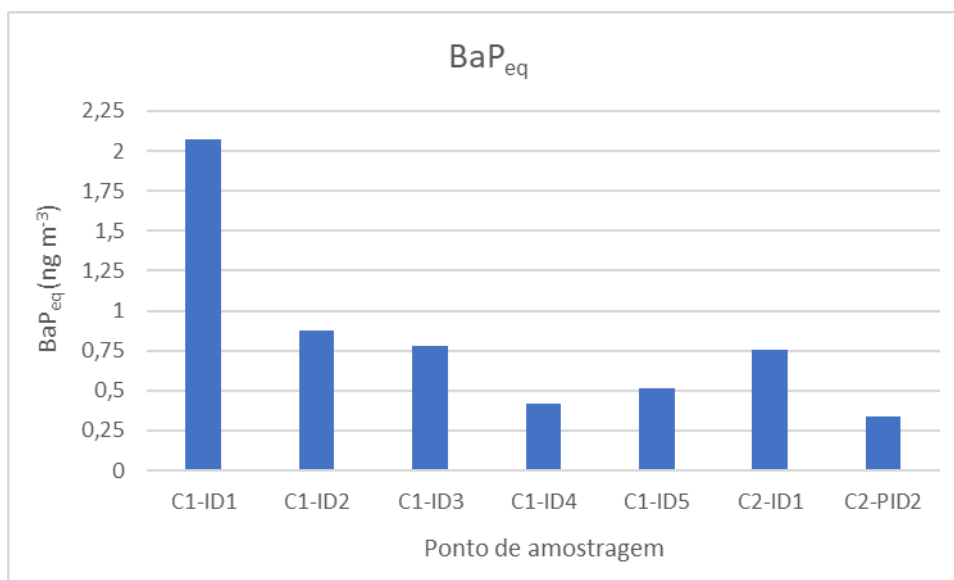


Figura 25. Benzo[a]pireno equivalente (ng m^{-3}) nos pontos de coleta ID1 ($n = 7$), ID2 ($n = 7$), ID3 ($n = 7$), ID4 ($n = 7$) e ID5 ($n = 7$) durante a Campanha 1 e ID1 ($n = 15$) e ID2 ($n = 15$) da segunda campanha.

A partir dos dados calculados de BaP_{eq} é possível calcular risco de câncer de pulmão ao longo da vida (LCR) de acordo com a equação 2.

$$\text{LCR} = \text{BaP}_{\text{eq}} \times \text{UR} \quad (\text{Equação 2})$$

em que UR é o risco unitário, definido pela OMS como sendo igual a $8,7 \times 10^{-5} (\text{ng m}^{-3})^{-1}$.

A interpretação desse valor se dá no âmbito da exposição crônica a $1,0 \text{ ng m}^{-3}$ de benzo[a]pireno ao longo de 70 anos de vida (WHO, 2000), acometendo 87 casos de câncer de pulmão por cada 10.000 pessoas nessa condição de exposição. Esse valor é considerado aceitável ou de baixa consequência.

Para as coletas em Brumadinho, realizada no período avaliado, os valores de LCR se situam entre $1,8 \times 10^{-4}$ e $7,61 \times 10^{-5}$. Conclui-se que a região do ponto ID1 de coleta, de maior BaP_{eq} calculado, pode acometer com câncer de pulmão 180 indivíduos para cada 10.000 habitantes daquela região, se expostos cronicamente por 70 anos aos níveis de benzo[a]pireno equivalente registrados. Valores de LCR para outros pontos de coleta estão no gráfico a seguir.

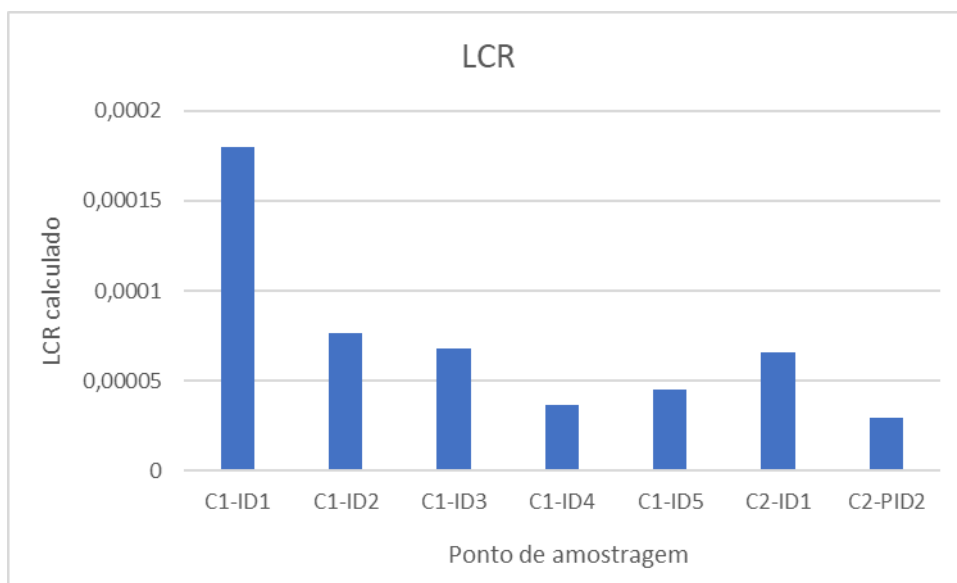


Figura 26. Valores de LCR calculados a partir do benzo[a]pireno equivalente nos pontos de coleta ID1 (n = 7), ID2 (n = 7), ID3 (n = 7), ID4 (n = 7) e ID5 (n = 7) durante a Campanha 1 e ID1 (n = 15) e ID2 (n = 15) da segunda campanha.

Já na coleta na UFMG os valores de BaP_{eq} e LCR foram similares, o que pode ser explicado pelo fato de a região geográfica dos pontos de coleta ser a mesma, havendo separação entre os pontos de coleta igual a 1,63 km. Ainda assim, é possível verificar que o LCR no ponto PAC é maior que no ponto ECO, como esperado, em função das maiores concentrações dos analitos que mais contribuem (maior TEF) para o cálculo do BaP_{eq} .

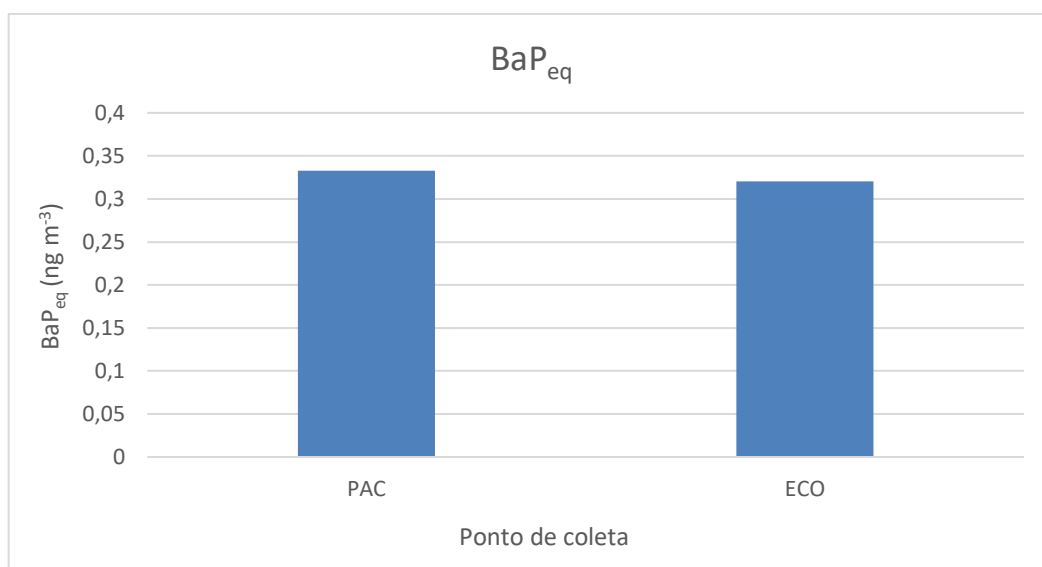


Figura 27. Benzo[a]pireno equivalente ($ng\ m^{-3}$) nos pontos de coleta PAC (n = 17) e ECO (n = 17) durante a campanha de coleta (março e abril/2022).

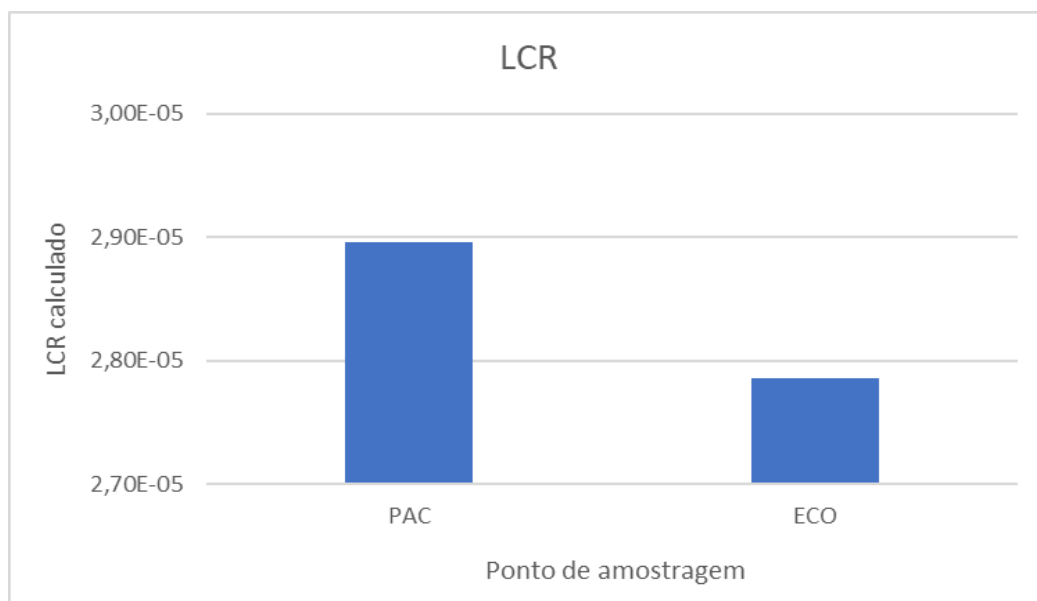


Figura 28. Benzo[a]pireno equivalente (ng m⁻³) nos pontos de coleta PAC (n = 17) e ECO (n = 17) durante a campanha de coleta (março e abril/2022).

Os valores de LCR na região geográfica da UFMG, então, são inferiores àqueles preconizados pela OMS. O valor de LCR para o ponto PAC ($2,9 \times 10^{-5}$) se interpreta como a possibilidade de 29 a cada 10.000 indivíduos que forem expostos cronicamente por 70 anos às concentrações de HPAs do local desenvolverem câncer de pulmão.

Em estudo publicado por dos Santos *et al.* com resultados de BaP_{eq} e LCR com analitos do mesmo ponto de coleta (DOS SANTOS *et al.*, 2020), apontou um LCR igual a $4,3 \times 10^{-5}$. Nesse caso, a redução do valor calculado pode ser em função da técnica de extração utilizada nesse estudo, CF-DI-GC/MS, que aumenta a recuperação dos compostos das amostras em função do resfriamento da fibra de SPME.

A tabela 12 reúne valores de LCR presentes em trabalhos recentes (BORTEY-SAM *et al.*, 2015; CUI *et al.*, 2021; SUN *et al.*, 2022) na literatura a título de comparação.

Tabela 13. Estudos publicados com LCR em diferentes faixas.

Trabalho	Valor LCR encontrado
Sun <i>et al.</i> (2022)	$9,59 \times 10^{-7}$
Cui <i>et al.</i> (2021)	$> 1,0 \times 10^{-4}$
Bortey-Sam <i>et al.</i> (2015)	$1,2 \times 10^{-6}$

4.5 Estimativa das principais fontes de emissão dos HPAs

4.5.1 Principais fontes em Brumadinho

As razões diagnósticas (RD) ou isoméricas são utilizadas para estimar as fontes de HPAs em diversas matrizes inclusive ar atmosférico (TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2012). Com os compostos determinados para a fase gasosa e para as frações do material particulado, as RD calculadas envolvem a soma das concentrações médias dos compostos fluoreno, fluoranteno e pireno nas duas matrizes.

A primeira RD calcula a razão entre a concentração do fluoreno e a soma das concentrações de fluoreno e pireno e seus valores para os pontos ID1 a ID5 são, respectivamente, 0,50; 0,41; 0,47; 0,16; e 0,77. De acordo com Ravidra *et al.* valores maiores que 0,5 para essa razão diagnóstica, indica queima de diesel, enquanto valores menores que 0,5 aduzem queima de gasolina (RAVINDRA *et al.*, 2006).

A observação dos valores obtidos na Figura 27 permite, então, racionalizar que à exceção do ponto ID5, majoritariamente ocorre combustão de combustíveis mais leves nos pontos ID1 a ID4. O fato de o ponto ID5 estar localizado no centro da cidade revela sentido nas razões diagnósticas haja visto a maior circulação de veículos como caminhões e ônibus (a rodoviária da cidade fica próximo a ponto ID5), justificando a queima de diesel como majoritária nesse ponto.

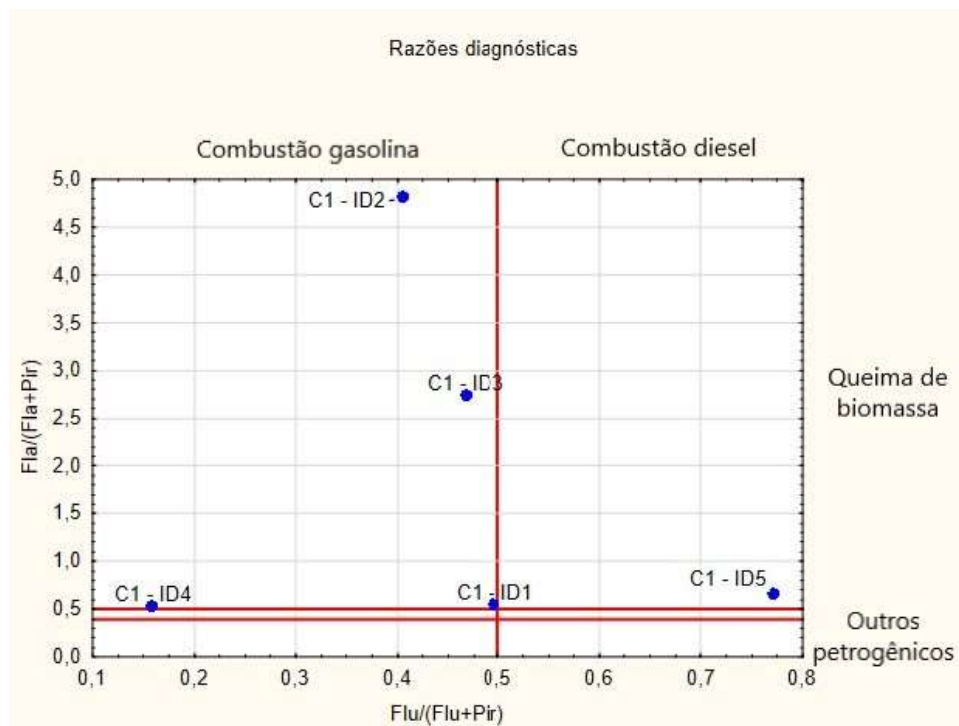


Figura 29. Gráfico das razões diagnósticas obtidas para as médias ($n = 7$) das concentrações (ng m^{-3}) de Fla/(Fla+Pir) e Flu/(Flu+Pir) para os pontos de coleta ID1, ID2, ID3, ID4 e ID5 durante a primeira campanha em Brumadinho-MG.

A razão entre a concentração média do fluoranteno e a soma das concentrações de fluoranteno e pireno é outra RD cujos valores menores que 0,4 indicam fonte petrogênica, valores entre 0,4 e 0,5 queima de combustível fóssil e valores maiores que 0,5 apontam como fontes a queima de carvão ou biomassa (DE LA TORRE-ROCHE *et al.*, 2009; YAN *et al.*, 2012). Os valores calculados para essa razão variaram de 0,54 a 4,80, como mostrado na figura 27, portanto, todos indicativos de fonte de emissão atreladas à queima de biomassa, como folhas, grama dentre outros, ou carvão.

Os valores obtidos por essa RD podem ser entendidos a partir dos dados de que, durante os meses secos de final de ano, as queimadas na região de Brumadinho, em todos os pontos de coleta, foram eventos corriqueiros. Além disso, aliado aos resultados da primeira RD, deve-se entender que dentre os combustíveis mais leves e constituinte da biomassa, situa-se o álcool.

As razões diagnósticas anteriormente mencionadas foram calculadas com os dados da segunda campanha, permitindo estimar as fontes de emissão dos HPAs.

No ponto ID1, a primeira delas que leva em consideração as concentrações de fluoreno e pireno, tem resultado tendendo a zero, dado a baixíssima concentração de fluoreno, que é majoritariamente presente na fase particulada (RAVINDRA *et al.*, 2008). Com isso, conclui-se

que durante a campanha 2, em meses mais úmidos, não houve alteração no perfil geral da fonte de HPAs, mantendo-se como combustão de gasolina.

A RD que leva em consideração a concentração de fluoranteno, no entanto, resulta em valor igual a 0,59, denotando que a possível fonte de emissão dos hidrocarbonetos nesse ponto reside na queima de biomassa ou carvão, portanto, também sem alteração no perfil geral. Inclusive, essa RD pouco se modificou em relação à primeira campanha.

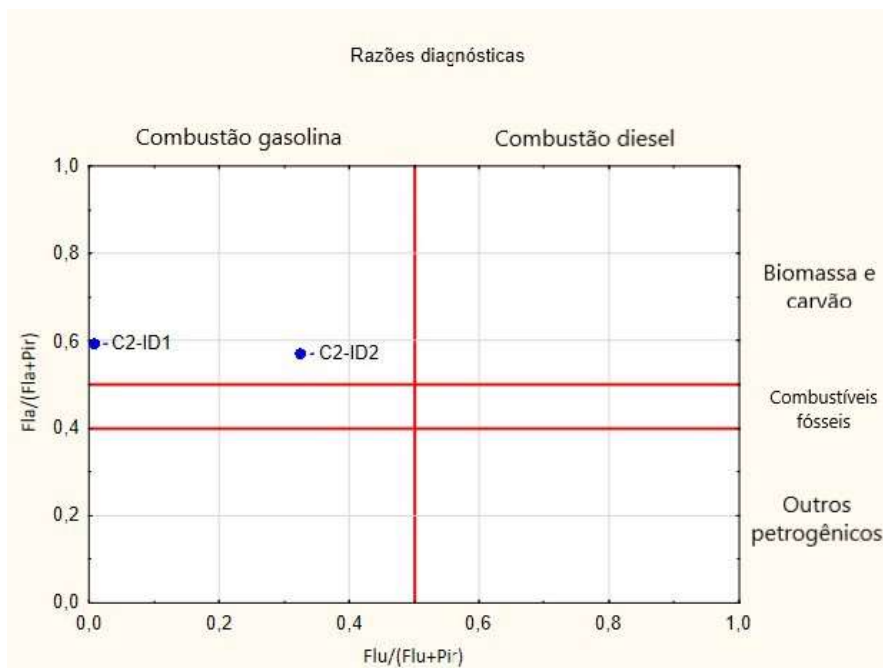


Figura 30. Gráfico das razões diagnósticas obtidas para as médias das concentrações ($ng\ m^{-3}$) de Fla/(Fla+Pir) e Flu/(Flu+Pir) para os pontos de coleta ID1 ($n = 15$) e ID2 ($n = 15$) durante a segunda campanha.

Já no ponto ID2 as duas razões diagnósticas resultam em valores 0,33 e 0,57 revelando o mesmo perfil do ponto ID1 dessa campanha: origem dos HPAs a partir da combustão de gasolina e biomassa.

A adoção das RD para determinação das fontes de emissão de HPAs são embasados no fato de que em processos que ocorrem em baixas temperaturas, como queima de biomassa e carvão, prioriza-se a formação de HPAs de baixa massa molar. O contrário é verdade: processos que ocorrem em altas temperaturas, como combustão de motores internos, por exemplo, levam à formação de HPAs de alta massa molar (MOSTERT *et al.*, 2010).

Outra RD para previsão das fontes de emissão, além daquelas já mencionadas, levam em consideração as concentrações médias dos compostos antraceno e fenantreno, determinando a origem petrogênica ou antropogênica dos HPAs (PIES *et al.*, 2008). No entanto, como nesse trabalho a quantificação dos HPAs antraceno e fenantreno ocorreu de forma conjunta para a

fase gasosa, e a abordagem do cálculo de RD apenas no material particulado é inadequada por considerar que os HPAs não particionam entre o material particulado e fase gasosa, ela não foi reportada.

Outro recurso utilizável para monitoramento e previsão das fontes de HPAs é a PCA. A Análise de Componentes Principais (PCA - *Principal Component Analysis*) foi empregada para avaliar possíveis associações entre os HPAs determinados no material particulado e aqueles presentes no solo e rejeito na área de interesse. Esta técnica multivariada é utilizada para condensar a informação contida em várias variáveis em um conjunto menor de variáveis, as componentes principais. (BARRADO *et al.*, 2013).

Foi construída uma matriz de dados contendo os 16 analitos nas colunas, e nas linhas 132 amostras do material particulado. Os dados foram centrados na média, e foi utilizado *software* Estatística versão 12 da StatSoft® Inc. (Hamburgo, Alemanha).

As figuras a seguir mostram o diagrama de escores e os pesos dos analitos que influenciam as componentes principais.

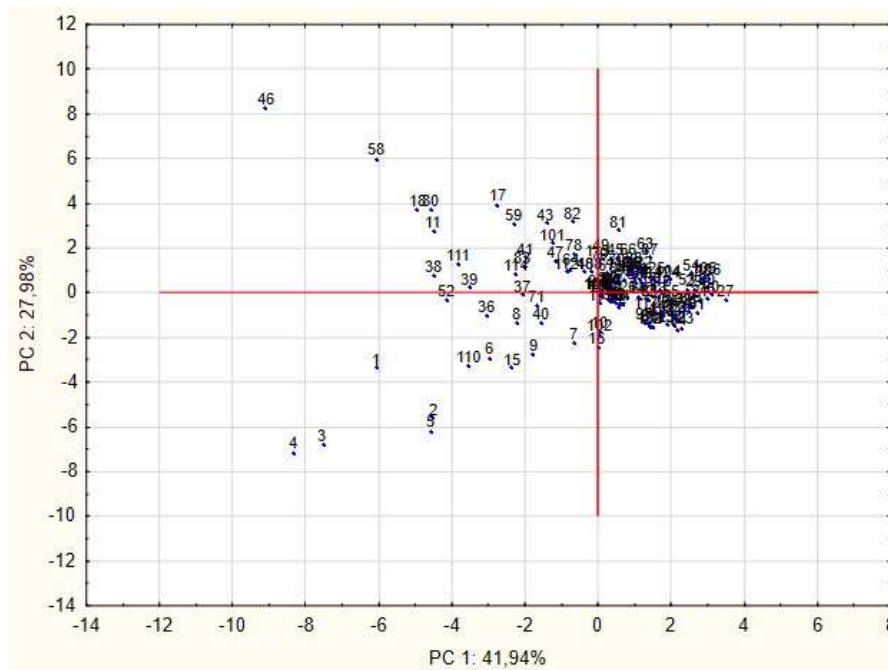


Figura 31. Escores de PC 1 e PC 2 para as amostras de ar atmosférico considerando a fase particulada em ambas as frações coletadas nas campanhas 1 e 2.

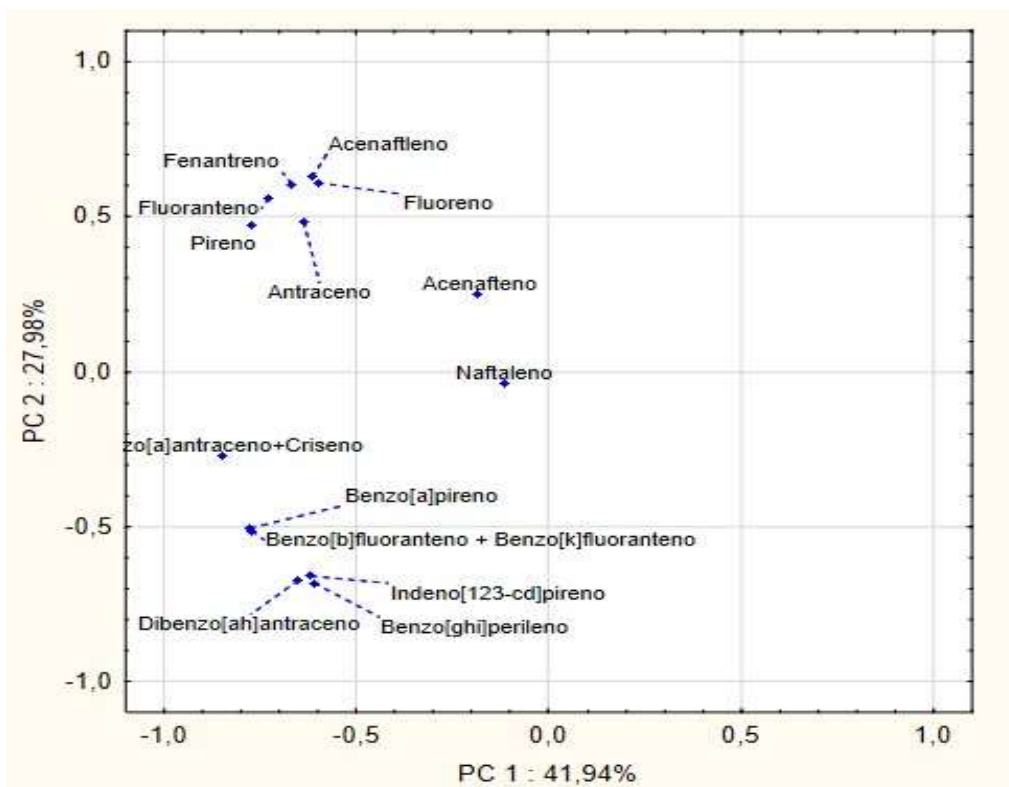


Figura 32. Pesos (*loadings*) das variáveis (analitos) em PC 1 e PC 2.

O modelo construído conseguiu explicar 69% da variância total dos dados com a seleção de duas componentes principais (PC1 e PC2). Acenafteno, fluoreno e benzo[ghi]perileno contribuíram para a separação de algumas poucas amostras em PC2, e estes HPAs estão relacionados à emissão de diesel (RAVINDRA *et al.*, 2008). Entretanto não foi possível identificar agrupamentos que pudessem ser relacionados às principais fontes de emissão.

Vale ressaltar que o modelo PCA não é, em si, um modelo receptor, mas uma ferramenta de regressão multivariada que permite agrupamentos de variáveis que possam dar alguma indicação qualitativa de possíveis fontes, mas que não são capazes de gerar informações quantitativas das contribuições de tais agrupamentos. Portanto não foi possível estabelecer qualquer grau de impacto das fontes locais sem um estudo específico com modelos receptores, que necessitam de informações a respeito da especiação química de todas as fontes predominantes na região estudada.

4.5.2 Amostras coletadas no campus Pampulha da UFMG

As RD calculadas com base nas concentrações de pireno e fluoreno (RAVINDRA *et al.*, 2006) para os pontos de coleta PAC e ECO permitem concluir que os HPAs têm como principal fonte, no que tange à queima de combustível, a combustão da gasolina, o que guarda explicação pelo fato de que a maioria dos veículos que trafegam pela avenida serem carros de pequeno porte movidos a esse combustível.

Predominantemente, também, de acordo com a RD calculada a partir das concentrações de fluoranteno e pireno (DE LA TORRE-ROCHE *et al.*, 2009), a origem dos HPAs no ponto PAC é da queima de combustíveis fósseis.

Em relação ao ponto ECO, as RD permitem concluir que qualquer que seja a contribuição de combustíveis fósseis para a fonte de HPAs, essa deriva da queima de gasolina. No entanto, como demonstram Yunker *et al.* e De La Torre-Roche *et al.* outros produtos petrogênicos, como queima de óleo cru e querosene, podem influenciar as fontes de HPAs já que a RD Fla/Fla+Pir foi calculada como inferior a 0,4 (DE LA TORRE-ROCHE *et al.*, 2009; YUNKER *et al.*, 2002).

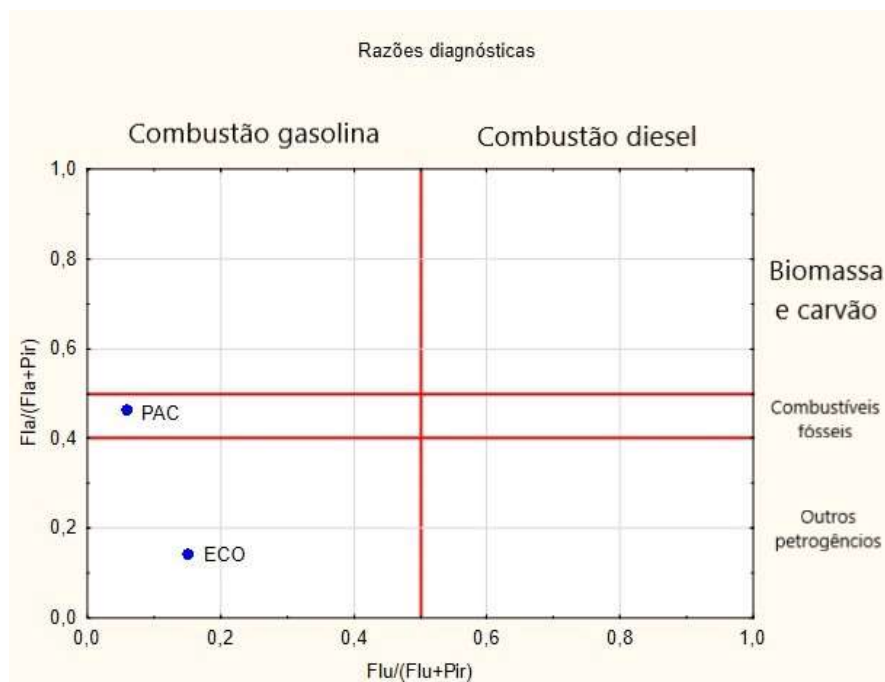


Figura 33. Gráfico das razões diagnósticas obtidas para as médias das concentrações ($ng\ m^{-3}$) de Fla/(Fla+Pir) e Flu/(Flu+Pir) para os pontos de coleta PAC (n = 17) e ECO (n = 17) no campus Pampulha da UFMG.

Para a PCA foi construída uma matriz com os analitos nas colunas ($n = 24$) e as amostras nas linhas ($n = 34$), com pré-processamento centrado na média. Os resultados da PCA conseguiram explicar 69,36% da variância, permitindo a formação de dois agrupamentos (A e B) conforme mostrado no gráfico de escores da figura 32.

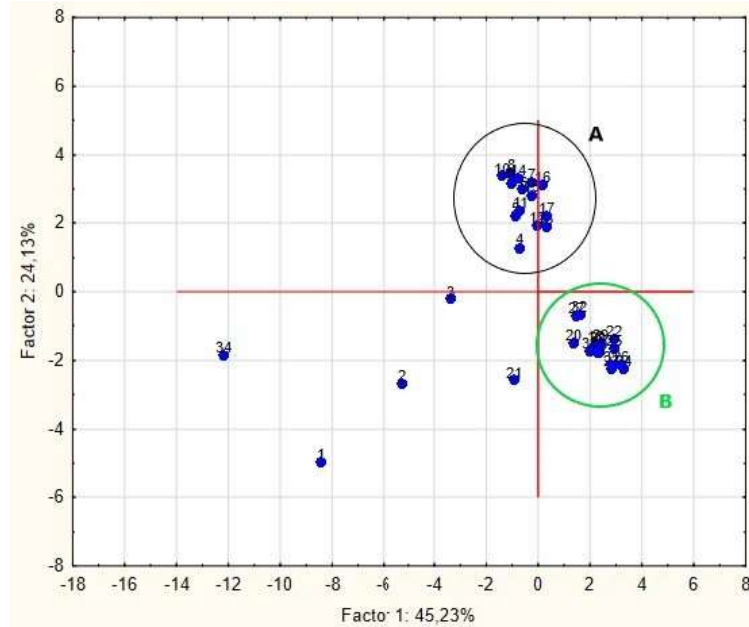


Figura 34. Escores de PC 1 e PC 2 para as amostras de ar atmosférico considerando a fase particulada nos dois pontos de coleta no campus Pampulha da UFMG.

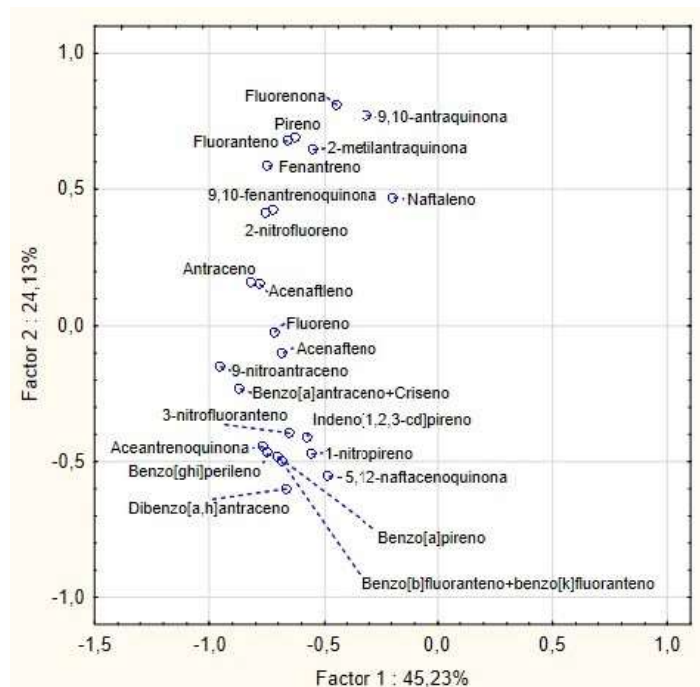


Figura 35. Figura 28. Pesos (loadings) das variáveis (analitos) em PC 1 e PC 2.

Percebe-se que os compostos orgânicos pireno, fluoranteno, antraceno e fenantreno, que são relacionados a queima de combustível, estão influenciando em PC2, o que explica o agrupamento de amostras do ponto de coleta PAC, agrupamento A, próximo ao tráfego intenso de veículos. De fato, foi mostrado na literatura que HPAs de massa molar maior que 202 u, que corresponde ao pireno e seus isômeros, não são encontrados ou são encontrados em concentrações muito baixas em diesel (DE SOUZA; CORRÊA, 2016).

O agrupamento B, influenciado pelos HPAs e derivados mais pesados, se referem às amostras do ponto ECO (parque ecológico) e essa separação encontra lastro na maior distribuição dos HPAs de maior massa molar na fase particulada (RAVINDRA *et al.*, 2008). Dessa forma, o material particulado se torna rico em analitos mais pesados, promovendo a separação em PC2.

5 CONCLUSÕES

O método DI-SPME-GC/MS/MS foi adequado para determinação dos 16 HPAs prioritários e os seus derivados nitrados (nitro-HPAs) e oxigenados (oxi-HPAs). A extração utilizando SPME no modo imersão direta, seguida da análise por GC/MS/MS no modo MRM (*Multiple Reaction Monitoring*) apresentou boa seletividade, sensibilidade elevada com baixos limites de detecção e quantificação para todos os analitos. A repetibilidade e a precisão intermediária apresentaram valores de %CV em consonância com análises ambientais e justificados pela baixíssima faixa de trabalho do método. Após validação, o método foi aplicado na determinação de 26 analitos na fase particulada (PTS e MP_{2,5}) e 13 analitos na fase gasosa, nas campanhas de coleta em Brumadinho/MG e na UFMG.

A técnica de extração e análise empregada permitiu a execução de uma determinação em menores limites de detecção e quantificação apresentando vantagem em comparação com os métodos cromatográficos comumente empregados bem como com o método oficial da EPA, compensando o ônus da obtenção e manutenção do instrumento empregado. Com isso, o estabelecimento de limites máximos de concentração muito pequenos ou a revisão daqueles que já foram determinados na legislação tornam-se possíveis.

Foi possível verificar a dependência de fatores externos e ambientais na concentração do material particulado e dos HPAs e seus derivados oxigenados e nitrados, como queimadas e precipitação de chuvas.

Foi feito o cálculo da concentração de benzo[a]pireno equivalente a partir das concentrações dos HPAs e seus TEFs para estimativa do risco de câncer ao longo da vida para desenvolvimento de câncer de pulmão. Os valores de LCR calculados indicam a necessidade de monitoramento contínuo e planejado dos HPAs e derivados, em especial na microrregião do município que apresentou índice LCR maior que o recomendado pela OMS, bem como implementar políticas públicas e sociais tangente aos movimentos de queimadas provocadas, que aumentam a concentração de material particulado e de compostos aromáticos no ar.

Razões diagnósticas e PCA foram utilizados para estimar as fontes de emissão dos hidrocarbonetos permitindo conclusões consonantes com a literatura e os locais de coleta. Investigações futuras, para obter informações a respeito da especiação química de todas as fontes predominantes na região estudada, serão necessárias para a elaboração de modelos receptores capazes de melhorar a identificação das fontes de emissão.

REFERÊNCIAS

- ABRIL, G. A.; AMARILLO, A. C.; MATEOS, A. C.; DIEZ, S. C.; WANNAZ, E. D.; PIGNATA, M. L.; CARRERAS, H. A. Exposure to atmospheric particle-bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the vicinity of two cement plants in Córdoba, Argentina. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 177, p. 107271, 2022.
- AL-ALAM, J.; FAJLOUN, Z.; CHBANI, A.; MILLET, M. A multiresidue method for the analysis of 90 pesticides, 16 PAHs, and 22 PCBs in honey using QuEChERS-SPME. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 409, p. 5157–5169, 2017.
- ANDERSON, K. A.; SZELEWSKI, M. J.; WILSON, G.; QUIMBY, B. D.; HOFFMAN, P. D. Modified ion source triple quadrupole mass spectrometer gas chromatograph for polycyclic aromatic hydrocarbon analyses. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1419, p. 89–98, 2015.
- ANDERSSON, J. T.; ACHTEN, C. Time to Say Goodbye to the 16 EPA PAHs? Toward an Up-to-Date Use of PACs for Environmental Purposes. **Polycyclic Aromatic Compounds**, [s. l.], v. 35, n. 2–4, p. 330–354, 2015.
- ANDRIANOVA, A. A.; QUIMBY, B. D. **Optimized GC/MS/MS Analysis for PAHs in Challenging Matrices**. [S. l.: s. n.], 2019.
- ANENBERG, S. C.; ACHAKULWISUT, P.; BRAUER, M.; MORAN, D.; APTE, J. S.; HENZE, D. K. particulate matter-attributable mortality and relationships with carbon dioxide in 250 urban areas worldwide. **Scientific Reports**2, [s. l.], v. 9, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-48057-9>.
- ATKINSON, R.; AREY, J. Atmospheric Chemistry of Gas-phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Formation of Atmospheric Mutagens. **Environmental Health Perspectives**, [s. l.], v. 102, n. 4, p. 117–126, 1994.
- ATKINSON, R. W.; FULLER, G. W.; ANDERSON, H. R.; HARRISON, R. M.; ARMSTRONG, B. Urban ambient particle metrics and health: A time-series analysis. **Epidemiology**, [s. l.], v. 21, n. 4, p. 501–511, 2010.
- B. CODY, R.; TAMURA, J.; D. MUSSELMAN, B. Electrospray ionization/magnetic sector mass spectrometry: calibration, resolution, and accurate mass measurements. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 64, n. 14, p. 1561–1570, 2002.
- BAMFORD, H. A.; BEZABEH, D. Z.; SCHANTZ, M. M.; WISE, S. A.; BAKER, J. E. Determination and comparison of nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons measured in air and diesel particulate reference materials. **Chemosphere**, [s. l.], v. 50, n. 5, p. 575–587, 2003.
- BANDOWE, B. A. M.; MEUSEL, H. Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment – A review. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 581–582, p. 237–257, 2017.
- BANSAL, V.; KIM, K. H. Review of PAH contamination in food products and their health

hazards. **Environment International**, [s. l.], v. 84, p. 26–38, 2015.

BARRADO, A. I.; GARCÍA, S.; SEVILLANO, M. L.; RODRÍGUEZ, J. A.; BARRADO, E. Vapor-phase concentrations of PAHs and their derivatives determined in a large city: Correlations with their atmospheric aerosol concentrations. **Chemosphere**, [s. l.], v. 93, n. 9, p. 1678–1684, 2013.

BEGOÑA, M.; OLEAGOITIA, Z.; MANTEROLA, A. L.; MAUROLAGOITIA, J. I.; DOLORES, M.; LÓPEZ DE DICASTILLO, M.; ÁLVAREZ, J.; AYERDI BARANDIARAN, M.; LOIBIDE, A. I. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air associated with particles PM 2.5 in the Basque Country (Spain). **Air Quality, Atmosphere & Health**, [s. l.], v. 12, p. 107–114, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11869-018-0635-8>.

BEYER, J.; JONSSON, G.; PORTE, C.; KRAHN, M. M.; ARIESE, F. Analytical methods for determining metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollutants in fish bile: A review. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, [s. l.], v. 30, n. 3, p. 224–244, 2010.

BORTEY-SAM, N.; IKENAKA, Y.; AKOTO, O.; M NAKAYAMA, S. M.; BEYENE YOHANNES, Y.; BAIDOO, E.; MIZUKAWA, H.; ISHIZUKA, M. Levels, potential sources and human health risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter (PM 10) in Kumasi, Ghana. **Environmental Science and Pollution Research International**, [s. l.], v. 22, p. 9658–9667, 2015.

BOSTRÖM, C. E.; GERDE, P.; HANBERG, A.; JERNSTRÖM, B.; JOHANSSON, C.; KYRKLUND, T.; RANNUG, A.; TÖRNQVIST, M.; VICTORIN, K.; WESTERHOLM, R. **Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air**. [S. l.: s. n.], 2002.

BRUINS, A. P. Mass spectrometry with ion sources operating at atmospheric pressure. **Mass Spectrometry Reviews**, [s. l.], v. 10, n. 1, p. 53–77, 1991.

CADELIS, G.; TOURRES, R.; MOLINIE, J. Short-Term Effects of the Particulate Pollutants Contained in Saharan Dust on the Visits of Children to the Emergency Department due to Asthmatic Conditions in Guadeloupe (French Archipelago of the Caribbean). **Plos One**, [s. l.], v. 9, n. 3, 2014. Disponível em: www.plosone.org.

CLEMENT, C. F. **Mass Transfer to Aerosols**. [S. l.]: Blackwell Publishing Ltd., 2008. 2008.

CLERGÉ, A.; LE GOFF, J.; LOPEZ, C.; LEDAUPHIN, J.; DELÉPÉE, R. Oxy-PAHs: occurrence in the environment and potential genotoxic/mutagenic risk assessment for human health. **Critical Reviews in Toxicology**, [s. l.], v. 49, n. 4, p. 302–328, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408444.2019.1605333>.

COCHRAN, R. E.; SMOLIAKOVA, I. P.; KUBÁTOVÁ, A. Detection of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons using atmospheric pressure chemical ionization high resolution mass spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry**, [s. l.], v. 397–398, p. 6–17, 2016.

CRISTALDI, A.; FIORE, M.; OLIVERI CONTI, G.; PULVIRENTI, E.; FAVARA, C.; GRASSO, A.; COPAT, C.; FERRANTE, M. Possible association between PM2.5 and

neurodegenerative diseases: A systematic review. **Environmental Research**, [s. l.], v. 208, p. 112581, 2022.

CUI, M.; CHEN, Y.; LI, C.; YIN, J.; LI, J.; ZHENG, J. Parent and methyl polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes emitted by construction machinery in China. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 775, p. 144759, 2021.

DE LA TORRE-ROCHE, R. J.; LEE, W. Y.; CAMPOS-DÍAZ, S. I. Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: Analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 163, n. 2–3, p. 946–958, 2009.

DE OLIVEIRA GALVÃO, M. F.; DE OLIVEIRA ALVES, N.; FERREIRA, P. A.; CAUMO, S.; DE CASTRO VASCONCELLOS, P.; ARTAXO, P.; DE SOUZA HACON, S.; ROUBICEK, D. A.; BATISTUZZO DE MEDEIROS, S. R. Biomass burning particles in the Brazilian Amazon region: Mutagenic effects of nitro and oxy-PAHs and assessment of health risks. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 233, p. 960–970, 2018.

DE SOUZA, C. V.; CORRÊA, S. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel emission, diesel fuel and lubricant oil. **Fuel**, [s. l.], v. 185, p. 925–931, 2016.

DIMASHKI, M.; HARRAD, S.; HARRISON, R. M. Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 34, n. 15, p. 2459–2469, 2000.

DOMINGOS VICENTE, E.; VICENTE, A. M.; MUSA BANDOWE, B. A.; ALVES, C. A. Particulate phase emission of parent polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives (alkyl-PAHs, oxygenated-PAHs, azaarenes and nitrated PAHs) from manually and automatically fired combustion appliances. **Air Quality Atmospheric Health**, [s. l.], v. 9, p. 653–668, 2016.

DOS SANTOS, R. R.; CARDEAL, Z. de L.; MENEZES, H. C. Phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated and nitrated derivatives in the ambient air of a Brazilian urban area☆. **Chemosphere**, [s. l.], v. 250, p. 126223, 2020.

DRVENTIĆ, I.; ŠALA, M.; VIDOVIĆ, K.; KROFLIČ, A. Direct quantification of PAHs and nitro-PAHs in atmospheric PM by thermal desorption gas chromatography with electron ionization mass spectroscopic detection. **Talanta**, [s. l.], v. 251, p. 123761, 2023.

ESWORTHY, R. Air quality: EPA'S 2013 changes to the particulate matter (PM) standard. **Air Quality Observation in the U.S.: Systems, Needs, and Standards**, [s. l.], p. 157–208, 2014.

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

GALMICHE, M.; RODRIGUES, A.; MOTSCH, E.; DELHOMME, O.; FRANÇOIS, Y.-N.; MILLET, M. The use of pseudo-MRM for a sensitive and selective detection and quantification of polycyclic aromatic compounds by tandem mass spectrometry. **Rapid Communications in**

Mass Spectrometry, [s. l.], v. 36, n. 13, p. e9307, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/rcm.9307>.

GBEDDY, G.; EGODAWATTA, P.; GOONETILLEKE, A.; AYOKO, G.; CHEN, L. Application of quantitative structure-activity relationship (QSAR) model in comprehensive human health risk assessment of PAHs, and alkyl-, nitro-, carbonyl-, and hydroxyl-PAHs laden in urban road dust. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 383, p. 121154, 2020.

GIERÉ, R.; QUEROL, X. Solid particulate matter in the atmosphere. **Elements**, [s. l.], v. 6, n. 4, p. 215–222, 2010.

GUO, S.; HU, M.; ZAMORA, M. L.; PENG, J.; SHANG, D.; ZHENG, J.; DU, Z.; WU, Z.; SHAO, M.; ZENG, L.; MOLINA, M. J.; ZHANG, R. Elucidating severe urban haze formation in China. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, [s. l.], v. 111, n. 49, p. 17373–17378, 2014.

HAN, M.; KONG, J.; YUAN, J.; HE, H.; HU, J.; YANG, S.; LI, S.; ZHANG, L.; SUN, C. Method development for simultaneous analyses of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitro-, oxy-, hydroxy- derivatives in sediments. **Talanta**, [s. l.], v. 205, p. 120128, 2019.

HAN, Y.; YIN, F.; JOHN, G. F.; CLEMENT, T. P. Understanding the relative performance of SCAN, SIM, PMRM and MRM methods for quantifying polycyclic aromatic hydrocarbons in crude oil samples. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, [s. l.], v. 34, n. 11, p. e8765, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/rcm.8765>.

HAYNES, W. M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 95th. ed. Boca Raton: CRC Press, 2014. 2014.

HOU, X.; ZHU, B.; KUMAR, K. R.; LU, W. Inter-annual variability in fine particulate matter pollution over China during 2013–2018: Role of meteorology. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 214, p. 116842, 2019.

HU, R.; LIU, G.; ZHANG, H.; XUE, H.; WANG, · Xin. Levels and Sources of PAHs in Airborne PM 2.5 of Hefei City, China. **Bull Environ Contam Toxicol**, [s. l.], v. 98, p. 270–276, 2019.

HU, G.; WANG, H.; YU, K.; SHEN, W.; HOU, Y.; MEIQUN, J.; ZHU, Y.; TIAN, W.; LI, X. Determination of four trihalomethanes in ship ballast water by gas chromatography-negative chemical ionization - mass spectrometry. **Chinese Journal of Chromatography**, [s. l.], v. 40, n. 6, p. 584–589, 2022.

IARC. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans: Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures. **Iarc Monographs On The Evaluation Of Carcinogenic Risks To Humans**, [s. l.], 2010.

JABALI, Y.; MILLET, M.; EL-HOZ, M. Optimization of a DI-SPME-GC–MS/MS method for multi-residue analysis of pesticides in waters. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 147, p. 83–92, 2019.

JALILI, V.; BARKHORDARI, A.; GHIASVAND, A. A comprehensive look at solid-phase

microextraction technique: A review of reviews. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 152, p. 104319, 2020.

JU, S.; LIM, L.; JIAO, H.-Y.; CHOI, S.; JUN, J. Y.; KI, Y.-J.; CHOI, D.-H.; YI LEE, J.; SONG, H. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from ambient particulate matter induce electrophysiological instability in cardiomyocytes. **Particle and Fibre Toxicology**, [s. l.], v. 17, n. 25, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s12989-020-00351-5>.

KEITH, L. H. The Source of U.S. EPA's Sixteen PAH Priority Pollutants. **Polycyclic Aromatic Compounds**, [s. l.], v. 35, n. 2–4, p. 147–160, 2015.

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

KEYTE, I. J.; HARRISONZ, R. M.; LAMMEL, G. Open Access Article. **Chem. Soc. Rev**, [s. l.], v. 42, p. 9333, 2013. Disponível em: www.rsc.org/csr.

KIM, K. E.; CHO, D.; PARK, H. J. Air pollution and skin diseases: Adverse effects of airborne particulate matter on various skin diseases. **Life Sciences**, [s. l.], v. 152, p. 126–134, 2016.

KITANOVSKI, Z.; SHAHPOURY, P.; SAMARA, C.; VOLIOTIS, A.; LAMMEL, G. Composition and mass size distribution of nitrated and oxygenated aromatic compounds in ambient particulate matter from southern and central Europe – implications for the origin. **Atmospheric Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 20, n. 4, p. 2471–2487, 2020. Disponível em: <https://acp.copernicus.org/articles/20/2471/2020/>. Acesso em: 9 out. 2022.

KOŃCZAK, B.; CEMPA, M.; PIERZCHAŁA; DESKA, M. Assessment of the ability of roadside vegetation to remove particulate matter from the urban air. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 268, p. 115465, 2021.

KYUNG, S. Y.; JEONG, S. H. Particulate-matter related respiratory diseases. **Tuberculosis and Respiratory Diseases**, [s. l.], v. 83, n. 2, p. 116–121, 2020.

L. ARTHUR, C.; 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.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia Líquida Moderna**. 2ªed. Campinas: Editora Átomo, 2016. 2016.

LANÇAS, F. M. **Espectrometria de massas: fundamentos, instrumentação e aplicações**. 1 eded. Campinas: Editora Átomo, 2019. 2019.

LI, J.; LIU, Y.; SU, H.; WONG, Y.-L. E.; CHEN, & X.; CHAN, T.-W. D.; CHEN, Q. In situ hydrothermal growth of a zirconium-based porphyrinic metal-organic framework on stainless steel fibers for solid-phase microextraction of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons. **Microchimica Acta**, [s. l.], v. 184, p. 3809–3815, 2017. Disponível em: www.accustandard.com.

MACEDO, D. F. D.; MENEZES, H. C.; BARRETO, A. A.; ANDRÉ, L. C.; CARDEAL, Z. de L. Improved Method to Assess Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Gas

Particles in Belo Horizonte, Brazil. **Polycyclic Aromatic Compounds**, [s. l.], v. 37, n. 2–3, p. 219–233, 2017.

MACHADO, M. C. S.; LOYOLA, J.; QUITERIO, S. L.; DA ROCHA, G. O.; DE ANDRADED, J. B.; ARBILLA, G. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons and their dry deposition fluxes from a Bus-Station in the Rio de Janeiro Metropolitan area, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 20, n. 9, p. 1565–1573, 2009.

MAGNUSSON, B.; ÖRNEMARK, U. (eds). **Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics**. 2nd ed. [S. l.: s. n.], 2014. 2014.

MALLAH, Manthar Ali; CHANGXING, L.; MALLAH, Mukhtiar Ali; NOREEN, S.; LIU, Y.; SAEED, M.; XI, H.; AHMED, B.; FENG, F.; MIRJAT, A. A.; WANG, W.; JABAR, A.; NAVEED, M.; LI, J.-H.; ZHANG, Q. Polycyclic aromatic hydrocarbon and its effects on human health: An updated review. **Chemosphere**, [s. l.], p. 133948, 2022. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653522004416>. Acesso em: 12 fev. 2022.

MARK, T. D. Fundamental aspects of electron impact ionization. **International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics**, [s. l.], v. 45, n. C, p. 125–145, 1982.

MARQUÈS, M.; SIERRA, J.; DROTIKOVA, T.; MARI, M.; NADAL, M.; DOMINGO, J. L. Concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in Arctic soils: A case-study in Svalbard. **Environmental Research**, [s. l.], v. 159, p. 202–211, 2017.

MARRIS, C. R.; KOMPELLA, S. N.; MILLER, M. R.; INCARDONA, J. P.; BRETTE, F.; HANCOX, J. C.; SØRHUS, E.; SHIELS, H. A.; FORSYTHE, I.; HOOL, L. The Journal of Physiology Polyaromatic hydrocarbons in pollution: a heart-breaking matter. **The Authors. The Journal of Physiology**, [s. l.], v. 598, n. 2, p. 227–247, 2020. Disponível em: <https://physoc.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1113/JP278885>.

MARTIN, A. J. P.; SYNGE, R. L. M. A new form of chromatogram employing two liquid phases. **Trends in Biochemical Sciences**, [s. l.], v. 12, n. 35, p. 1358–1368, 1941.

MARTINELLI, N.; OLIVIERI, O.; GIRELLI, D. Air particulate matter and cardiovascular disease: A narrative review. **European Journal of Internal Medicine**, [s. l.], v. 24, n. 4, p. 295–302, 2013.

MENEZES, H. C.; DE LOURDES CARDEAL, Z. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from ambient air particulate matter using a cold fiber solid phase microextraction gas chromatography–mass spectrometry method. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1218, n. 21, p. 3300–3305, 2011.

MIEKISCH, W.; FUCHS, P.; KAMYSEK, S.; NEUMANN, C.; SCHUBERT, J. K. Assessment of propofol concentrations in human breath and blood by means of HS-SPME–GC–MS. **Clinica Chimica Acta**, [s. l.], v. 395, n. 1–2, p. 32–37, 2008.

MISAKI, K.; TAKAMURA-ENYA, T.; OGAWA, H.; TAKAMORI, K.; YANAGIDA, M. Tumour-promoting activity of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated or nitrated derivatives. **Mutagenesis**, [s. l.], v. 31, p. 205–213, 2016. Disponível em:

<https://academic.oup.com/mutage/article/31/2/205/2622790>.

MOSTERT, M. M. R.; AYOKO, G. A.; KOKOT, S. Application of chemometrics to analysis of soil pollutants. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 29, n. 5, p. 430–445, 2010.

MOWRY, C. D.; JAREK, R. L.; ROMÁN-KUSTAS, J.; TELLES, A. C.; PIMENTEL, A. S. Gas Analysis by Mass Spectrometry. **Materials Characterization**, [s. l.], v. 10, p. 143–152, 2020.

NASCIMENTO, M. M.; DA ROCHA, G. O.; DE ANDRADE, J. B. Pesticides in fine airborne particles: from a green analysis method to atmospheric characterization and risk assessment. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 7, 2017. Disponível em: www.nature.com/scientificreports.

NISBET, I. C. T.; LAGOY, P. K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, [s. l.], v. 16, n. 3, p. 290–300, 1992.

NOCUN, M. S.; SCHANTZ, M. M. Determination of selected oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (oxy-PAHs) in diesel and air particulate matter standard reference materials (SRMs). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 405, p. 5583–5593, 2013.

NOWAKOWSKI, M.; RYKOWSKA, · I; WOLSKI, · R; ANDRZEJEWSKI, · P. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and their Derivatives (O-PAHs, N-PAHs, OH-PAHs): Determination in Suspended Particulate Matter (SPM) – a Review. [s. l.], v. 9, n. 2, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40710-021-00555-7>.

OJEDA-CASTILLO, V.; LÓPEZ-LÓPEZ, A.; HERNÁNDEZ-MENA, L.; ALFONSO MURILLO-TOVAR, M.; DE JESÚS DÍAZ-TORRES, J.; HERNÁNDEZ-PANIAGUA, I. Y.; DEL REAL-OLVERA, J.; LEÓN-BECERRIL, E. Atmospheric Distribution of PAHs and Quinones in the Gas and PM 1 Phases in the Guadalajara Metropolitan Area, Mexico: Sources and Health Risk. **Atmosphere**, [s. l.], v. 9, n. 4, p. 137–158, 2018. Disponível em: <http://siga.jalisco.gob.mx>.

PAN, S. Y.; UGNAT, A. M.; MAO, Y.; PAULSE, B.; DEWAR, R.; DRYER, D.; KRIEGER, N.; KLIEWER, E.; ROBSON, D.; FINCHAM, S.; LE, N. Occupational risk factors for brain cancer in Canada. **Journal of Occupational and Environmental Medicine**, [s. l.], v. 47, n. 7, p. 704–717, 2005.

PATEL, K.; WANG, D.; CHHABRA, P.; BEAN, J.; VENKATESH DHULIPALA, S.; HILDEBRANDT RUIZ, L. Effects of Sources and Meteorology on Ambient Particulate Matter in Austin, Texas. **ACS Earth and Space Chemistry**, [s. l.], v. 4, n. 4, p. 602–613, 2020.

PIES, C.; HOFFMANN, B.; PETROWSKY, J.; YANG, Y.; TERNES, T. A.; HOFMANN, T. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. **Chemosphere**, [s. l.], v. 72, n. 10, p. 1594–1601, 2008.

PIETROGRANDE, M. C.; BACCO, · Dimitri; DEMARIA, G.; RUSSO, M.; SCOTTO, F.; TRENTINI, A. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in urban aerosol: levels, chemical profiles, and contribution to PM 2.5 oxidative potential. **Environmental Science and Pollution Research (2022)**, [s. l.], v. 29, p. 54391–54406, 2022.

Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16858-z>.

PRATT, G. C.; HERBRANDSON, C.; KRAUSE, M. J.; SCHMITT, C.; LIPPERT, C. J.; MCMAHON, C. R.; ELLICKSON, K. M. Measurements of gas and particle polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air at urban, rural and near-roadway sites. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 179, p. 268–278, 2018.

RAMOS-CONTRERAS, C.; CONCHA-GRAÑA, E.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; MOLINA-PÉREZ, F.; MUNIATEGUI-LORENZO, S. Determination of atmospheric particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons using subcritical water extraction coupled with membrane microextraction. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1606, p. 460381, 2019.

RAVINDRA, K.; BENCS, L.; WAUTERS, E.; DE HOOG, J.; DEUTSCH, F.; ROEKENS, E.; BLEUX, N.; BERGHMANS, P.; VAN GRIEKEN, R. Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 40, n. 4, p. 771–785, 2006.

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; VAN GRIEKEN, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 42, n. 13, p. 2895–2921, 2008.

RAVINDRA, K.; WAUTERS, E.; VAN GRIEKEN, R. Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 396, n. 2–3, p. 100–110, 2008.

RÉ, N.; MAYUMI, V.; KATAOKA, F.; CLAUDIA, •; LIMA CARDOSO, A.; GLAUCIA, •; ALCANTARA, B.; JOÃO, •; GOMES DE SOUZA, B. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentrations in Gas and Particle Phases and Source Determination in Atmospheric Samples from a Semiurban Area of Dourados, Brazil. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, [s. l.], v. 69, p. 69–80, 2015.

RIANAWATI, E.; BALASUBRAMANIAN, R. Optimization and validation of solid phase micro-extraction (SPME) method for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in rainwater and stormwater. **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, [s. l.], v. 34, n. 13–16, p. 857–865, 2009.

RISTICEVIC, S.; LORD, H.; GÓRECKI, T.; ARTHUR, C. L.; PAWLISZYN, J. Protocol for solid-phase microextraction method development. **Nature Protocols**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 122–139, 2010.

ROTA, M.; BOSETTI, C.; BOCCIA, S.; BOFFETTA, P.; CARLO, •; VECCHIA, L. Occupational exposures to polycyclic aromatic hydrocarbons and respiratory and urinary tract cancers: an updated systematic review and a meta-analysis to 2014. **Arch Toxicol**, [s. l.], v. 3, p. 1479–1490, 2014.

S. B. MUNSON, M.; H. FIELD, F. Chemical Ionization Mass Spectrometry. I. General Introduction. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 88, n. 12, p. 2621–2630, 2002.

SAJID, M.; KHALED NAZAL, M.; RUTKOWSKA, M.; SZCZEPAŃSKA, N.; NAMIEŚNIK,

J.; PŁOTKA-WASYLKA, J. Solid Phase Microextraction: Apparatus, Sorbent Materials, and Application. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 49, n. 3, p. 271–288, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10408347.2018.1517035>.

SAMAE, H.; TEKASAKUL, S.; TEKASAKUL, P.; FURUUCHI, M. Emission factors of ultrafine particulate matter (PM<0.1 µm) and particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass combustion for source apportionment. **Chemosphere**, [s. l.], v. 262, p. 127846, 2021.

SAMBUROVA, V.; ZIELINSKA, B.; KHLYSTOV, A.; HARRISON, R. M. toxics Do 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Represent PAH Air Toxicity?. **Toxics**, [s. l.], v. 5, n. 17, 2017. Disponível em: www.mdpi.com/journal/toxics.

SHARMA, B. M.; MELYMUK, L.; BHARAT, G. K.; PŘIBYLOVÁ, P.; SÁŇKA, O.; KLÁNOVÁ, J.; NIZZETTO, L. Spatial gradients of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air, atmospheric deposition, and surface water of the Ganges River basin. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 627, p. 1495–1504, 2018.

SIEGMUND, B.; WEISS, R.; PFANNHAUSER, W. Sensitive method for the determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in the human diet. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 375, p. 175–181, 2003.

SINGH, L.; VARSHNEY, J. G.; AGARWAL, T. Polycyclic aromatic hydrocarbons' formation and occurrence in processed food. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 199, p. 768–781, 2016.

SOUSA, E. T.; LOPES, W. A.; DE ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e determinação de quinonas na atmosfera. **Química Nova**, [s. l.], v. 39, n. 4, p. 486–495, 2016.

SROGI, K. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 5, p. 169–195, 2007.

SUN, J.; SHEN, Z.; ZHANG, T.; KONG, S.; ZHANG, H.; ZHANG, Q.; NIU, X.; HUANG, S.; XU, H.; HO, K. F.; CAO, J. A comprehensive evaluation of PM2.5-bound PAHs and their derivative in winter from six megacities in China: Insight the source-dependent health risk and secondary reactions. **Environment International**, [s. l.], v. 165, p. 107344, 2022.

TASDEMIR, Y.; ESEN, F. Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHs at an urban site in Turkey. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 41, n. 6, p. 1288–1301, 2007.

TOBISZEWSKI, M.; NAMIEŚNIK, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 162, p. 110–119, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749111006051>.

US EPA. **Ambient Air Monitoring Network Assessment Guidance: Analytical Techniques for Technical Assessments of Ambient Air Monitoring Networks**. [S. l.: s. n.], 2007.

USEPA. Provisional Guidance for Quantitative Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. **Office of Research and Development**, [s. l.], v. 600, n. EPA/600/R-93/089, 1993.

VAS, G.; VÉKEY, K. Solid-phase microextraction: A powerful sample preparation tool prior

to mass spectrometric analysis. **Journal of Mass Spectrometry**, [s. l.], v. 39, n. 3, p. 233–254, 2004.

VIONE, D.; POZZOLI, L.; GILARDONI, S.; PERRONE, M. G.; DE GENNARO, G.; DE RIENZO, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: monitoring, sources, sinks and fate. I: Monitoring and sources. **Annali di chimica**, [s. l.], v. 94, n. 1–2, p. 17–32, 2004. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15242091><http://doi.wiley.com/10.1002/adic.200490002><http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15141462>.

VU-DUC, N.; ANH, L.; THI, P.; LE-MINH, T.; NGUYEN, L.-A.; NGUYEN-THI, H.; PHAM-THI, L.-H.; DOAN-THI, V.-A.; LE-QUANG, H.; NGUYEN-XUAN, H.; NGUYEN, T. T.; NGUYEN, P. T.; CHU, D. B. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Airborne Particulate Matter Samples by Gas Chromatography in Combination with Tandem Mass Spectrometry (GC-MS/MS). **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, [s. l.], v. 2021, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2021/6641326>.

WALGRAEVE, C.; DEMEESTERE, K.; DEWULF, J.; ZIMMERMANN, R.; VAN LANGENHOVE, H. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 44, n. 15, p. 1831–1846, 2010.

WANG, L.; ATKINSON, R.; AREY, J. Formation of 9,10-phenanthrenequinone by atmospheric gas-phase reactions of phenanthrene. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 41, n. 10, p. 2025–2035, 2007.

WHO. WHO global air quality guidelines. **Coastal And Estuarine Processes**, [s. l.], p. 1–360, 2021.

WHO. **WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants**. [S. l.: s. n.], 2010.

WNOROWSKI, A.; CHARLAND, J. P. Profiling quinones in ambient air samples collected from the Athabasca region (Canada). **Chemosphere**, [s. l.], v. 189, p. 55–66, 2017.

XU, S.; LIU, W.; TAO, S. Emission of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in China. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 40, n. 3, p. 702–708, 2005.

XUE, J.; XUE, W.; SOWLAT, M. H.; SIOUTAS, C.; LOLINCO, A.; HASSON, A.; KLEEMAN, M. J. Seasonal and Annual Source Apportionment of Carbonaceous Ultrafine Particulate Matter (PM 0.1) in Polluted California Cities. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 53, n. 1, p. 39–49, 2019.

YAN, Y.; FAN, J.; SHEN, K.; CAO, Y.; KANG, X.; ZHU, H. Sampling and concentration of particulate matter bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) basing on polystyrene nanofibers followed a determination by gas chromatography-mass spectrometry. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 178, p. 107295, 2022.

YAN, L.; LI, X.; CHEN, J.; WANG, X.; DU, J.; MA, L. Source and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Shanghai, China. **Journal of Environmental Sciences**, [s. l.], v. 24, n. 1, p. 116–123, 2012.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R. H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, [s. l.], v. 33, n. 4, p. 489–515, 2002.

ZACCARIA, K. J.; MCCLURE, P. R. Using Immunotoxicity Information to Improve Cancer Risk Assessment for Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Mixtures. **International Journal of Toxicology**, [s. l.], v. 32, n. 4, p. 236–250, 2013.

ZAPATA, J.; MATEO-VIVARACHO, L.; CACHO, J.; FERREIRA, V. Comparison of extraction techniques and mass spectrometric ionization modes in the analysis of wine volatile carbonyls. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 660, n. 1–2, p. 197–205, 2010.

ZHANG, Y.; TAO, S. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 43, n. 4, p. 812–819, 2009.

ANEXO A – ANEXOS E APÊNDICES 1

1 – Planilha de cálculo concentração de MP

PTS (Hivol)				Número:		
Planilha de Cálculo				Data:		
				Analista:		
LOCAL E PERÍODO DE AMOSTRAGEM						
Local: <input style="width: 100%;" type="text"/>						
Período nominal de amostragem:		<input style="width: 50%;" type="text"/>		horas		
Período de amostragem:		Data-início:	<input style="width: 50%;" type="text"/>	Data-final:	<input style="width: 50%;" type="text"/>	
		Hora-início:	<input style="width: 50%;" type="text"/>	Hora-final:	<input style="width: 50%;" type="text"/>	
DADOS AMBIENTAIS						
Pressão atmosférica (hPa) <input style="width: 100%;" type="text"/>						
Pressão barom. Média (P3 ou Ps):		<input style="width: 50%;" type="text"/>		mmHg	Temp.média (T3 ou Ts) °C	
Pressão barom. CONAMA (Pp):		<input style="width: 50%; text-align: center; background-color: #cccccc;"/> 760		mmHg	Temperatura CONAMA (Tp): °C	
					<input style="width: 50%; text-align: center; background-color: #cccccc;"/> 25	
DADOS DO ÚLTIMO ENSAIO DO AMOSTRADOR						
Dados da reta de ensaio: a2:		<input style="width: 50%;" type="text"/>	b2:	<input style="width: 50%;" type="text"/>	r2	
Data do último ensaio ou verificação:		<input style="width: 100%;" type="text"/>				
DADOS (LEITURAS) DO CAMPO						
Pressão diferencial no filtro (cm H2O):	Inicial (dHf i):			Final (dHf f):		
	p/cima	p/baixo	total	p/cima	p/baixo	total
	<input style="width: 50%;" type="text"/>	<input style="width: 50%;" type="text"/>	<input style="width: 50%; text-align: center; background-color: #ffff00;"/> 0,0	<input style="width: 50%;" type="text"/>	<input style="width: 50%;" type="text"/>	<input style="width: 50%; text-align: center; background-color: #ffff00;"/> 0,0
Período de amostragem em horas		<input style="width: 50%;" type="text"/>	min		<input style="width: 50%; background-color: #c8e6c9;" type="text"/>	
DADOS DO FILTRO						
Nº do filtro:	<input style="width: 50%;" type="text"/>	Massa inicial (g):	<input style="width: 50%;" type="text"/>	Massa final (g):	<input style="width: 50%;" type="text"/>	
CALCULOS						
Pressão diferencial média (dHf), em cm H2O [(dHf i + dHf f)/2]				=	<input style="width: 50%;" type="text"/>	
Pressão direncial média (dHfHg), em mmHg [(dHfHg)= (dHf)/1,13]				=	<input style="width: 50%;" type="text"/>	
Pressão de estagnação (P0), em mmHg [P0 = P3 - dHfHg]				=	<input style="width: 50%;" type="text"/>	
Taxa de pressão média [P0/P3]				=	<input style="width: 50%;" type="text"/>	
Vazão média nas condições reais (Qr), em m³/min - obtida da equação da reta				=	<input style="width: 50%;" type="text"/>	
Vazão média nas condições padrão (Qp), em m³/min [Qr (P3/Pp)(Tp/T3)]				=	<input style="width: 50%;" type="text"/>	
Período de amostragem (t), em minutos				=	<input style="width: 50%;" type="text"/>	
Volume nas condições padrão (Vp), em m³, [Vp=(Qp)(t)]				=	<input style="width: 50%;" type="text"/>	
Peso líquido do material particulado (MP), em g, [MI = Mf - Mi]				=	<input style="width: 50%;" type="text"/>	
Concentração de PTS em µg/m³ [PTS = (MI)(10⁶)/Vp]				=	<input style="width: 50%;" type="text"/>	
CONTROLE DE QUALIDADE						
Qr entre 1,05 e 1,21 m3/min?	SIM	<input style="width: 50%;" type="text"/>	NÃO	<input style="width: 50%;" type="text"/>		
Amostrador calibrado foi verificado conforme programação?	SIM	<input style="width: 50%;" type="text"/>	NÃO	<input style="width: 50%;" type="text"/>		
Registrador de eventos acusou alguma anormalidade?	SIM	<input style="width: 50%;" type="text"/>	NÃO	<input style="width: 50%;" type="text"/>		
Algum evento incomum durante a amostragem?	SIM	<input style="width: 50%;" type="text"/>	NÃO	<input style="width: 50%;" type="text"/>		
Observações:						
<div style="border-top: 1px solid black; padding-top: 10px;"> <p style="text-align: center;">Assinatura do analista</p> </div>						