

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
CURSO DE ESPECIALIZAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL

MONOGRAFIA DE FINAL DE CURSO

**Desenvolvimento preliminar de um método analítico para
identificação de HPA's em material particulado, depositado
sobre em folhas de *Terminalia catappa* L. – Combretaceae**

Rodrigo Milan Procópio

Belo Horizonte

2010

Rodrigo Milan Procópio

**Desenvolvimento preliminar de método analítico para
identificação de HPA's em material particulado, depositado
sobre em folhas de *Terminalia catappa* L. – Combretaceae**

Monografia apresentada ao curso de
Especialização do Departamento de
Engenharia Sanitária e Ambiental da
Universidade Federal de Minas Gerais, como
requisito parcial à obtenção de título de
Especialista em Tecnologia Ambiental

Área de concentração: Poluição atmosférica

Orientador: Wilfrid Keller Shwabbe

Belo Horizonte-MG
Escola de Engenharia-UFMG
2010

AGRADECIMENTOS

A sabedoria divina, que ilumina os pensamentos.

Agradeço à minha família pela educação e formação da minha pessoa.

Ao orientador deste trabalho, professor Wilfrid Keller Shwabbe, pela paciência e motivação obtida nas aulas.

Ao laboratório de Instrumentação do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental pelo apoio nas análises.

Pela contribuição importante da Química *Msc* Lucilaine Valéria de Souza, quanto às análises e orientações.

A professora Liséte Lange e o professor Hosmany Lemos pelas orientações finais.

Em especial à Valesca Guizoli, minha namorada, pelo apoio constante.

A todos o(s)(as) colegas da especialização.

“O problema da ignorância é que ela
pode ser propagada”

RESUMO

O poluente atmosférico na forma de Material Particulado (MP) tem sido objeto de estudo por alterar de forma negativa a qualidade do ar, especialmente em ambientes urbano-industriais e densamente povoados, com conseqüências negativas a toda a biota. Vários compostos estão associados ao MP, dentre eles estão os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's), e que de acordo com os estudos, alguns possuem características cancerígenas e mutagênicas. Diante do exposto, propõem-se: (a) desenvolver uma forma de amostragem (coleta) para *Terminalia Cattapa* (sete copas); (b) desenvolver método de extração de HPA's em folhas de *Terminalia Cattapa* (sete copas); e (c) avaliar comprimentos de onda para análise de HPA's no extrato alcoólico por espectrofotometria de UV. Foi usado o etanol como solvente, com obtenção do extrato alcoólico. Os resultados indicam que a metodologia tem potencial para adoção, aliada a praticidade e baixo custo. Entretanto, recomendam-se aprimoramentos quanto à repetibilidade na amostragem e extração, utilização de padrão de HPA's específicos (padrão comparativo entre as absorbâncias) e análises de maior sensibilidade, para detecção daqueles HPA's típicos de emissão veicular, de modo que promova a validação da metodologia.

SUMÁRIO

Lista de Figuras	7
Lista de Tabelas	8
Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos	9
1. Introdução	11
2. Objetivos	12
2.1 <i>Objetivo geral</i>	12
2.2 <i>Objetivo específico</i>	12
3. Revisão de literatura	13
3.1 <i>Material particulado na atmosfera</i>	13
3.2 <i>Os Hidrocarbonetos Polinucleados Aromáticos (HPA's)</i>	14
3.2.1 <i>Propriedades físico-químicas</i>	16
3.2.2 <i>Fontes de emissão</i>	18
3.3 <i>Métodos de amostragem do material particulado e HPA's no ar ambiente</i>	21
3.4 <i>Métodos de extração de HPA's no material particulado</i>	23
3.5 <i>Etapa de purificação (clean-up) e concentração das amostras</i>	24
3.6 <i>Métodos de identificação e análise de HPA's</i>	25
3.6.1 <i>Espectrofotometria no ultravioleta e no visível</i>	25
3.7 <i>Considerações finais</i>	26
4. Justificativa	31
4.1 <i>Desenvolvimento e avaliação para metodologia analítica</i>	31
5. Materiais e métodos	33
5.1 <i>Desenvolvimento de amostragem em ar ambiente para folhas de Terminalia cattapa</i>	33
5.1.1 <i>Caracterização do local de amostragem</i>	33
5.1.2 <i>Amostragem em ar ambiente</i>	33
5.2 <i>Desenvolvimento do método de extração de HPA's na folha de Terminalia cattapa</i>	35
5.2.1 <i>Remoção do MP e extração do HPA</i>	35
5.3 <i>Determinação do comprimento de onda para análise de HPA's por espectrofotometria de UV</i>	36
5.3.1 <i>Análise do extrato</i>	36
6. Resultados e discussão	38
6.1 <i>Quanto ao desenvolvimento da amostragem</i>	38
6.2 <i>Quanto ao desenvolvimento do método de remoção de MP e extração de HPA's</i>	38
6.3 <i>Quanto ao comprimento de onda para análise de HPA's por espectrofotometria de UV</i>	39
7. Conclusão	41
8. Sugestões	42
9. Referências bibliográficas	43

Lista de Figuras

Figura 3.1 – Tipos de aerossóis encontrados na atmosfera.....	14
Figura 3.2 – Estrutura dos 16 HPA prioritários pela EPA	15
Figura 3.3 – Esquema dos principais tipos de reações dos HPA's	18
Figura 3.4 - Distribuição de alguns HPAs entre as fases gás/partícula.....	20
Figura 3.5 – Amostrador de grande volume tipo Hi-vol com filtro de fibra de quartzo.	22
Figura 3.6 – Aparato Soxhlet e esquema de funcionamento.....	24
Figura 3.7 – Mecanismo de ativação/eliminação metabólica do benzo[a]pireno.	29
Figura 5.1 – Mapa localização de Contagem, em Minas Gerais.....	33
Figura 5.2 – Local de amostragem.....	34
Figura 5.3 – Imagem do ponto de amostragem.....	34
Figura 5.4 – Sequência da amostragem do MP em folhas de <i>Terminalia cattapa</i>	35
Figura 5.5 – Sequência da extração do MP e HPA.....	36
Figura 6.1 – Absorbância x comprimento de onda do extrato alcoólico.....	39

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Propriedades físico-químicas dos 16 HPA’s incluídos na lista de poluentes prioritários da EPA	17
Tabela 3.2 – Fontes de emissão de HPA’s para atmosfera (EUA).....	19
Tabela 3.3 – Fontes emissoras de HPA’s e valores das razões matemáticas	21
Tabela 3.4 - Níveis de HPA’s encontrados em amostras ambientais e biológicas	23
Tabela 3.5 – Classificação da IARC para os 16 HPA prioritários pela EPA	27

Lista de Abreviaturas, Siglas e Símbolos

µm – micrômetro (milionésima parte do metro)

ACE – acenaftileno

ACF – acenafteno

ANT – antraceno

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry

BaA – benzo[a]antraceno

BaP – benzo[a]pireno

BgP – Benzo[g]pireno

BHTRANS – Empresa de Transportes e Trânsito de Belo Horizonte

BkF – benzo[k]fluoranteno

BpF – benzo[p]fluoranteno

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CERCLA – Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act

CRI – Criseno

DENATRAN – Departamento Nacional de Trânsito

DBA – dibenzo[a,h]antraceno

EPA – Environmental Protection Agency (USA)

FEN – fenantreno

FLT – fluoranteno

FLU – fluoreno

GL – graduação alcoólica Gay Lussac:

HPA's – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

IND – indeno[1,2,3-cd]pireno

IARC – International Agency for Research on Cancer

INPM – fração em massa (% do álcool em peso): quantidade em gramas de álcool absoluto em mistura hidro-alcoólica.

MP – material particulado

MPS – material particulado em suspensão

NAF – naftaleno

nm – nanômetro: unidade de medida (milésima parte do micrômetro)

PIR – pireno

PTS – partículas totais em suspensão

PM_{2,5} – tamanho aerodinâmico da partícula entre 0 a 2,5 µm

PM₁₀ – tamanho aerodinâmico da partícula entre 0 a 10 µm

UV – ultravioleta

1. Introdução

A emissão de poluentes atmosféricos por atividades industriais e veículos automotores ano após ano, tem sido um problema, alterando de forma significativa a qualidade do ar que respiramos. Diante desta situação, busca-se o entendimento e soluções para melhoria da qualidade do ar, de forma a reduzir os impactos causados pela poluição. Para o diagnóstico deste problema, surgiram abordagens e procedimentos para gerenciamento da qualidade do ar (ARAÚJO, 2004).

O poluente atmosférico na forma de Material Particulado (MP) tem sido objeto de estudo por alterar de forma negativa a qualidade do ar, especialmente em ambientes urbano-industriais e densamente povoados. Alguns estudos concentram-se na caracterização do MP e sua modelagem atmosférica, buscando entender o seu comportamento e os efeitos deste poluente sobre a biota e as atividades humanas (ARAÚJO, 2004).

O efeito do Material Particulado (MP) à saúde está diretamente relacionado ao tamanho das partículas e a sua composição química. O tamanho do MP também está associado ao seu transporte, deposição e migração, e conseqüentemente, aos seus efeitos no ambiente. O tamanho das partículas é usualmente representado em termos de diâmetro aerodinâmico, o qual varia de nanômetros (nm) a dezenas de micrômetros (μm) (ALVES, 2005).

Neste contexto, os Hidrocarbonetos Polinucleados Aromáticos (HPA's) é um dos compostos dentre vários que estão associados ao MP. Vários estudos já foram realizados quanto à distribuição dos HPA's em relação ao diâmetro da partícula, principalmente aquelas de diâmetro aerodinâmico menor que $2 \mu\text{m}$. (PATACA, 1998).

Daí a importância em obter informações sobre os HPA's, uma vez que estão distribuídos nas diversas matrizes ambientais e biológicas (PEREIRA NETTO, 2000), de certa forma como um “perigo silencioso”, não sendo divulgada a população, talvez por desconhecimento ou desinteresse.

Portanto, a proposta neste estudo é desenvolver de forma preliminar, uma metodologia para extração e análise de HPA's, baseado na amostragem em ar ambiente, onde o MP possivelmente encontra-se sedimentado sobre folhas de uma espécie arbórea, num local especificado na região de Contagem-MG.

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

Desenvolver uma metodologia de amostragem e análise de HPA's como indicadores ambientais (VASCONCELOS et al., 2007) coletados em material particulado depositados sobre folhas de *Terminalia catappa* L. - Combretaceae, em local de intenso tráfego veicular, na região industrial de Contagem-MG.

2.2 Objetivo específico

Basicamente, os objetivos específicos são:

- Desenvolver uma forma de amostragem (coleta) para *Terminalia Cattapa* L. - Combretaceae;
- Desenvolver método de extração de HPA's em folhas de *Terminalia Cattapa* L. - Combretaceae;
- Avaliar comprimentos de onda para análise de HPA's por espectrofotometria de UV.

3. Revisão de literatura

Nos próximos itens serão apresentados alguns fundamentos teóricos, de forma breve, para entendimento do presente estudo. Primeiramente, descrevendo sobre os aerossóis atmosféricos ou material particulado, sua origem e fontes emissoras. Adiante, tratar-se-á sobre os HPA's, com relação sua origem, estrutura, classificação toxicológica, amostragem e técnicas analíticas de extração e análise.

3.1 Material particulado na atmosfera

Segundo a literatura, Material Particulado em Suspensão (MPS) é um termo genérico para uma grande classe de substâncias químicas residentes na atmosfera, na forma de partículas.

O termo “Aerossol Atmosférico” vem sendo empregado em estudos recentes. Araújo (2004) descreve como um sistema constituído por partículas sólidas ou líquidas em suspensão na atmosfera. O mesmo autor complementa que as partículas na atmosfera podem ser caracterizadas pelo seu tamanho, composição, forma, cor e número.

As fontes de MP ou aerossol podem ser naturais ou antrópicas. Processos naturais envolvidos na geração do aerossol é a partir vulcões, ação do vento gerando poeira, no mar (spray marinho). Atividades industriais e queima de combustível fóssil são exemplos de fontes antrópicas.

Lima (2006) classifica as partículas em primárias ou secundárias, dependendo de sua origem. Se forem emitidas pelas fontes emissoras, são consideradas primárias. As secundárias são aquelas formadas na atmosfera. Processos mecânicos originam aerossol primário. Processos industriais são responsáveis tanto por aerossóis primários como secundários. Moagem de minérios e carvão são geradores de partículas. A queima de combustíveis nos processos industriais está associada às emissões de gases que se converterão em partículas nas reações da atmosfera através de transformações físico químicas, formando os aerossóis secundários (ARAÚJO, 2004).

No sentido do controle ambiental, com base no diâmetro de corte nos dispositivos de coleta, as partículas podem ser classificadas em três grupos: $PM_{2,5}$, PM_{10} e PTS. Os dois primeiros grupos possuem tamanho aerodinâmico que vão de 0 a 2,5 μm e de zero a 10 μm . As partículas totais em suspensão (PTS) possuem um tamanho aerodinâmico menor que 25 μm ou menor que 50 μm dependendo da direção do vento (NBR 9547/1997; ARAÚJO, 2004).

Por apresentar vários tamanhos, o MP foi objeto de estudos no início da década de 70, onde cientistas pesquisaram o ingresso, por aspectos fluido-dinâmicos, no aparelho respiratório do homem em respiração normal, de uma fração do MP total. Esta fração denominada de partículas inaláveis, está associada a partículas menores PM_{10} . Entretanto, desta referida fração, aquelas com diâmetro menor que $2,5 \mu m$ conseguem chegar aos alvéolos e bronquíolos terminais, regiões onde ocorrem a troca gasosa com o sangue (BARONCELLI, 1999).

A figura 2.1 mostra uma classificação quanto ao tipo de aerossol e o seu tamanho.

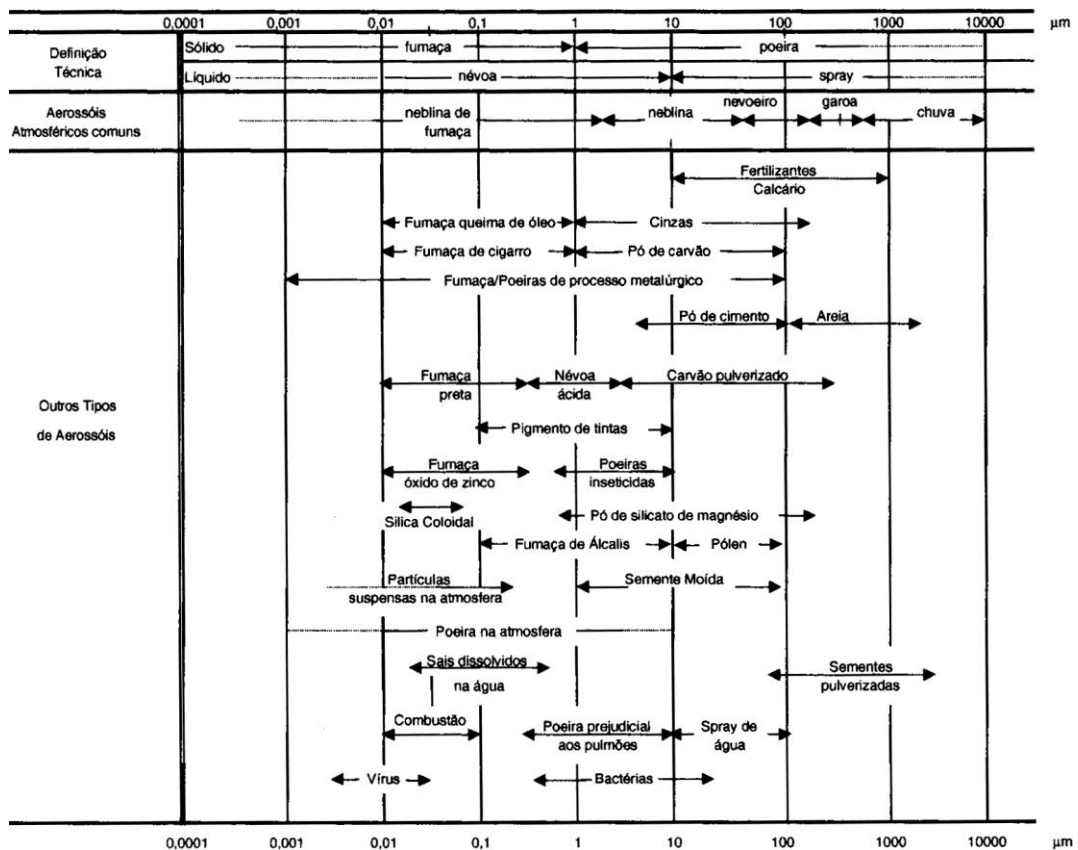


Figura 3.1 – Tipos de aerossóis encontrados na atmosfera

Fonte: adaptado de Malm (2000) *apud* Lima (2006)

3.2 Os Hidrocarbonetos Polinucleados Aromáticos (HPA's)

Os HPA's são classificados como partículas finas $0,1-2 \mu m$, geradas a partir de reações químicas atmosféricas por processos de combustão e coagulação entre outras partículas extremamente pequenas, de procedência nas atividades antrópicas (LOCATELLI, 2006).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) constituem uma classe de compostos orgânicos caracterizada por substâncias que apresentam dois ou mais anéis aromáticos conjugados. Os HPA's podem ser classificados em três diferentes grupos quanto sua origem: (1) petrogênica, caracterizada pelos HPA's presentes no petróleo e, por conseguinte, em seus derivados; (2) pirogênica, que são os aqueles formados durante os processos de combustão e; (3) biológica, são os HPA's sintetizados por organismos vivos (LOCATELLI, 2006).

Conforme figura 3.2, dentre o grande número de HPA's existentes, os considerados pela Environmental Protection Agency (EPA/USA) como carcinogênicos ou mutagênicos são: acenafteno - ACF, acenaftileno (ACE), antraceno (ANT), benzo[a]antraceno (BaA), benzo[a]pireno (BaP), benzo[b]fluoranteno (BpF), benzo[g,h,i]perileno (BgP), benzo[k]fluoranteno (BkF), criseno (CRI), dibenzo[a,h]antraceno (DBA), fluoranteno (FLT), fluoreno (FLU), indeno[1,2,3-cd]pireno (IND), naftaleno (NAF), fenantreno (FEN) e pireno (PIR).

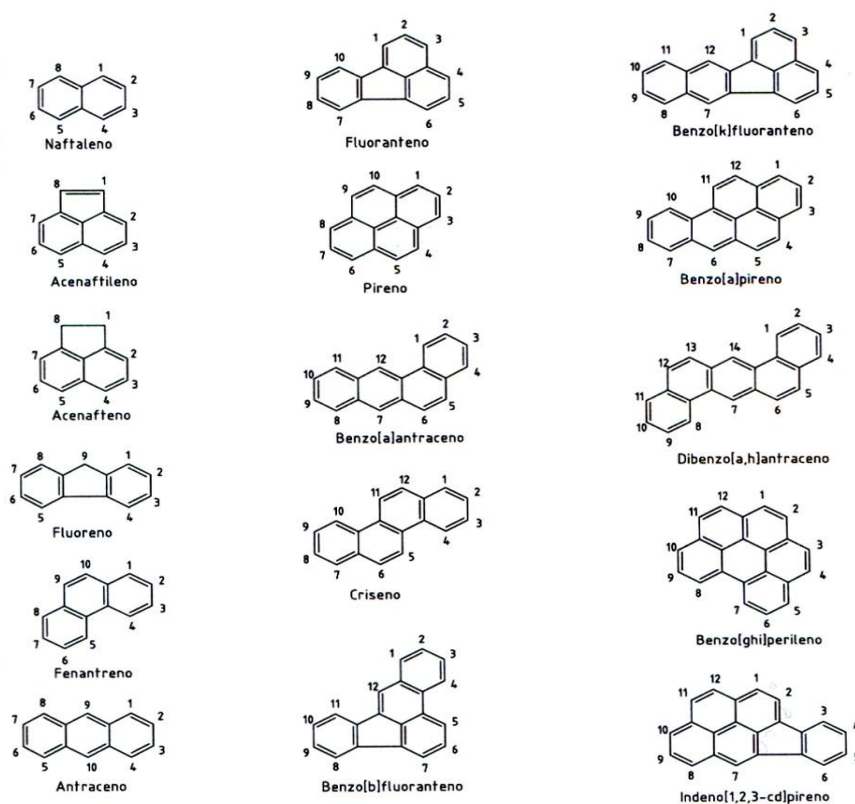


Figura 3.2 – Estrutura dos 16 HPA prioritários pela EPA

Fonte: Lima (2006)

3.2.1 Propriedades físico-químicas

Os HPA's podem ser classificados estruturalmente em dois grandes grupos: os de baixa e alta massa molar. Os compostos de baixa massa molar contêm dois ou mais anéis aromáticos fundidos (naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno). Os HPA's de maior massa molar contêm quatro ou mais anéis fundidos (fluoranteno, benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, criseno, pireno, benzo[g,h,i]perileno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, indeno[1,2,3-cd]pireno). Nesta faixa de massa molar, há um grande número de HPA's que difere no número quanto na posição dos anéis aromáticos. As propriedades físico-químicas dos HPA's variam de acordo com sua massa molar e são também determinadas por seus sistemas de elétrons conjugados, diretamente relacionados com o número e arranjo dos anéis (MOORE e RAMMAMOORTHY, 1984 *apud* LIMA 2008).

Os HPA's são sólidos a temperatura ambiente, de coloração amarela, possui elevado ponto de ebulição e fusão. São pouco solúveis em água (os de maiores massa molares), apresentam alto coeficiente de partição octanol/água ($K_{ow} > 10^4$), exceto para o naftaleno, o que demonstra grande afinidade por fases orgânicas lipofílicas, que aumenta com o número de anéis aromáticos da molécula (PEREIRA NETTO, 2000 *apud* LIMA, 2008).

A pressão de vapor destas substâncias diminui com o aumento da massa molar. Implica dizer que HPA's com menores massas molares são mais voláteis e apresentam maior pressão de vapor. A pressão de vapor é a principal propriedade físico-química responsável pela distribuição dos HPA's no ambiente devido a sua ampla faixa de variação (da ordem de 10^7), pois indica que alguns HPA's são sólidos de baixa volatilidade (benzo[g,h,i]perileno, dibenzo[a,h]antraceno) enquanto outros têm maior volatilidade (antraceno, naftaleno). Em virtude das propriedades físico-químicas dos HPA's sua distribuição no meio ambiente é facilitada pelo transporte destes poluentes ao longo de milhares de quilômetros, sendo encontrado em regiões remotas do planeta (BAIRD, 2002).

Na tabela 3.1, segue algumas das propriedades físico químicas dos HPA's.

Tabela 3.1 – Propriedades físico-químicas dos 16 HPA's incluídos na lista de poluentes prioritários da EPA

HPA	Pressão de Vapor (mmHg) (20°C)	Solubilidade em água (mg/L)	Coefficiente de partição octanol/água (log K _{ow})	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)
Naftaleno	0,0492	32	2,3 x 10 ³	81	217,9
Acenaftileno	10 ⁻³ a 10 ⁻²	3,93	1,2 x 10 ⁴	92	265
Acenafteno	10 ⁻³ a 10 ⁻²	3,4 (25°C)	2,1 x 10 ⁴	95	278
Fluoreno	10 ⁻³ a 10 ⁻²	1,9	1,5 x 10 ⁴	115	295
Antraceno	2,00 x 10 ⁻⁴	0,05-0,07 (25°C)	2,8 x 10 ⁴	216,4	342
Fenantreno	2,00 x 10 ⁻⁴	1,0-1,3 (25°C)	2,9 x 10 ⁴	100,5	340
Fluoranteno	10 ⁻⁶ a 10 ⁻⁴	0,26 (25°C)	3,4 x 10 ⁵	108,8	375
Pireno	6,9 x 10 ⁻⁹	0,14 (25°C)	2 x 10 ⁵	150,4	393
Benzo[a]Antraceno	5,0 x 10 ⁻⁹	0,01 (25°C)	4 x 10 ⁵	157	435
Criseno	10 ⁻¹¹ a 10 ⁻⁶	0,002 (25°C)	4 x 10 ⁵	253,8	441
Benzo[b]Fluoranteno	10 ⁻¹¹ a 10 ⁻⁶	-	4 x 10 ⁶	167	481
Benzo[k]Fluoranteno	9,60 x 10 ⁻⁷	-	7 x 10 ⁶	215,7	480
Benzo[a]Pireno	5,00 x 10 ⁻⁹	0,0028 (25°C)	10 ⁶	178,1	496
Benzo[g,h,i]Perileno	~10 ⁻¹⁰	0,0026 (25°C)	10 ⁷	278,3	545
Dibenzo[a,h]Antraceno	~10 ⁻¹⁰	0,0005 (25°C)	10 ⁶	266,6	524
Indeno[1,2,3-cd]Pireno	~10 ⁻¹⁰	-	5 x 10 ⁷	163,6	536

Fonte: Lima (2008); Ferraz (2005); Pataca (1998)

São substâncias relativamente inertes, que apresentam grande estabilidade química devido à estrutura de ressonância (Pataca, 1998), podendo sofrer reações que dependem das espécies com as quais interagem. De uma forma geral, as reações mais comuns (vide figura 3.3) são as de substituição nucleofílica (um átomo de hidrogênio é substituído por um átomo de outro elemento ou grupo) e de adição nucleofílica (uma ligação dupla é desfeita). Como as reações de adição destroem a aromaticidade do sistema conjugado, diminuindo a estabilidade da molécula, elas são muitas vezes, seguidas por reações de eliminação, que regeneram o sistema aromático e dão origem a um produto final de substituição (PEREIRA NETTO, 2000; LOPES *et al.*, 1996). Os produtos destas reações podem sofrer transformações subsequentes, inclusive abertura de anéis e originar substâncias mais complexas. As reações ambientais mais comumente encontradas, segundo Lima (2008), são a nitração e oxidação dos anéis aromáticos.

As reações sofridas pelos HPA's na atmosfera irão depender do ambiente em que estejam. Por exemplo, HPA's presentes em partículas provenientes da queima de madeira decaem mais rapidamente que os HPA's presentes em partículas provenientes da exaustão de veículos

automotores (JANG *et al.*, 1995 *apud* PATACA, 1998). Outros fatores determinantes das reações dos HPA's é o seu estado físico, sólido ou gasoso, e sua estrutura química.

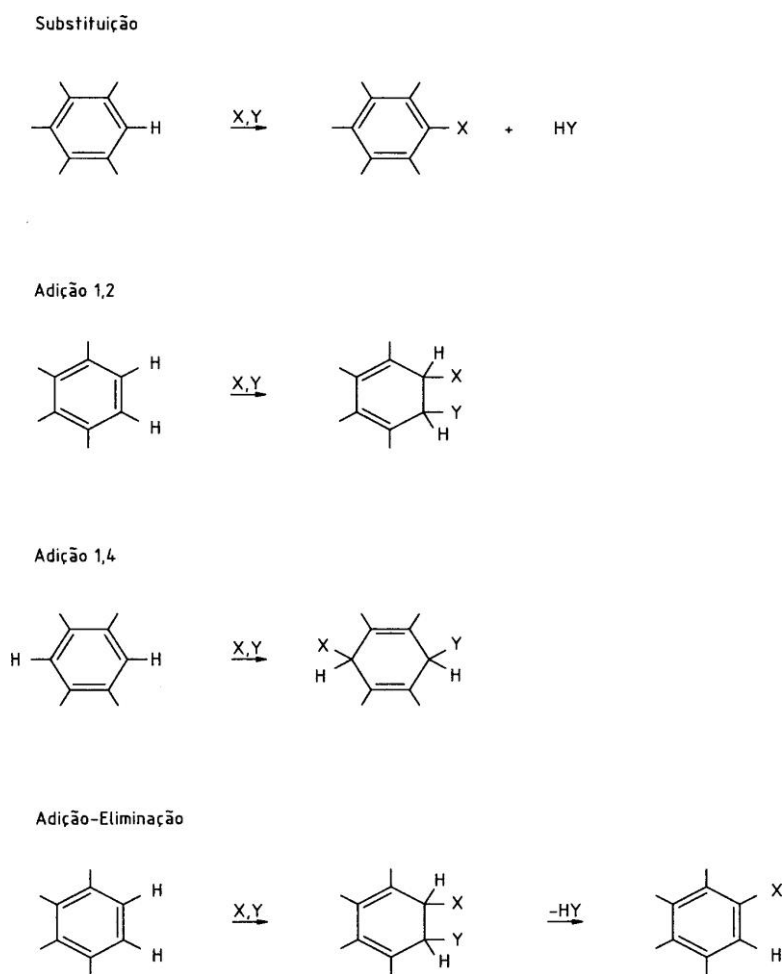


Figura 3.3 – Esquema dos principais tipos de reações dos HPA's

Fonte: Pataca (1998)

3.2.2 Fontes de emissão

Os HPA's encontrados no MP são oriundos de processos primários ou secundários. Em regiões urbanas, os veículos são os principais responsáveis pela emissão direta desses compostos. Nos anos 90, alguns países estimaram a porcentagem de emissão dos HPA's considerando as possíveis fontes (vide tabela 3.2). Os processos industriais, seguido de fontes móveis e geração de energia são as principais fontes desses compostos, o que é um reflexo do elevado uso do petróleo e seus derivados, assim como carvão, madeira, entre outros (BAEK *et al.*, 1991).

Tabela 3.2 – Fontes de emissão de HPA's para atmosfera (EUA)

Fonte	% de HPA's emitido
Motores de veículos	35
Produção de alumínio	17
Queima de florestas	16
Aquecimento residencial	12
Processamento industrial de coque	11
Geração de energia elétrica	6
Incineração	3

Fonte: Lopes *et al.* (1996)

Após serem emitidos diretamente na forma de partículas, ou mesmo na fase gasosa, seguem-se processos de conversão gás-partícula ou adsorção sobre um substrato de carbono (LOCATELLI, 2006). Conforme figura 3.4, segue um exemplo de alguns dos HPA's com os respectivos estados físicos.

É por isso que se encontram grandes quantidades de HPA's associados a fuligens, cinzas, poeiras e outros (BOUROTTE *et al.*, 2008). O mecanismo de formação de HPA's durante a combustão incompleta de material orgânico é conhecido há muito tempo. Sabe-se que estão envolvidos dois processos distintos: a pirólise e a pirossíntese. Em altas temperaturas, compostos orgânicos são convertidos em moléculas pequenas não estáveis (pirólise). Estas e outros radicais se recombina para produzir moléculas maiores e mais estáveis de HPA's (pirossíntese). Em geral, todos os compostos orgânicos contendo carbono e hidrogênio, podem servir como precursores de HPA's (BETTIN & FRANCO, 2005 *apud* CARMINITTI, 2008).

A quantidade e distribuição de HPA's atmosféricos dependem não apenas da magnitude das emissões, mas também de seu tempo de vida na atmosfera, ou seja, da remoção física por deposição seca ou úmida, do transporte atmosférico, da dispersão pelas massas de ar, da turbulência e convecção, da degradação atmosférica e da conversão por reações químicas entre gás-partícula (LANE & KATZ, 1977, NIKOLAOU *et al.*, 1984, BAEK *et al.*, 1991, DICKHUT & GUSTAFSON, 1995, LODOVICI *et al.*, 2003 *apud* LOCATELLI, 2006 e CARMINITTI, 2008).

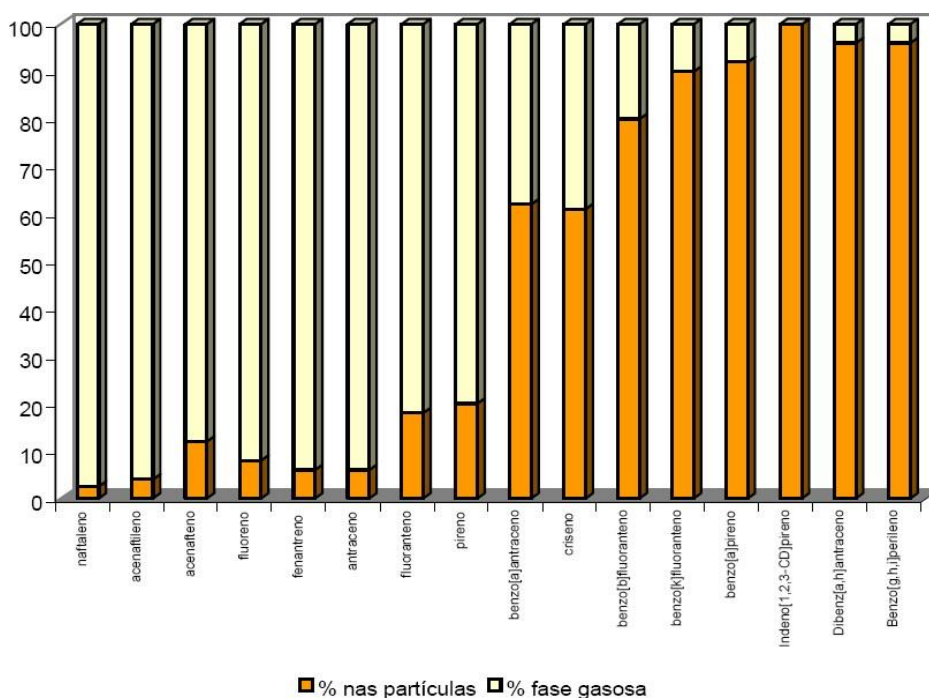


Figura 3.4 - Distribuição de alguns HPA's entre as fases gás/partícula

Fonte: Brimblecombe (1996) *apud* Tavares Junior (2003)

Encontra-se na literatura resultados coincidentes de fontes de emissão de determinados HPA's. Criseno, por exemplo, foi considerado como traçador de emissões de incineradores e da queima de combustível fóssil, tais como: óleo industrial ardente e exaustão veicular. Pequenas concentrações de criseno no ar foram observadas em estações quentes (média de 18 ng.m^{-3}). Maiores concentrações de criseno foram propostas relativamente as mais baixas temperaturas atmosféricas durante as estações de inverno (média de 75 ng.m^{-3}). Tal fenômeno foi atribuído, ao aumento de consumo de combustíveis fósseis e à pequena frequência de chuvas (FANG *et al.*, 2004 *apud* FERRAZ, 2005)

Em geral, com a exceção à espécie instável benzo[a]pireno, os HPA's mais estáveis como pireno, fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno foram considerados na literatura como traçadores de atividades de tráfego veicular (MIGUEL & PEREIRA, 1989; GRIMALT *et al.*, 1992). O fluoreno, antraceno, fenantreno e pireno foram considerados como traçadores de fontes de motores a diesel, já os compostos fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-CD)pireno foram considerados como traçadores de emissões de motores à gasolina (FANG *et al.*, 2004). Todos os autores citados por Ferraz (2005).

Martinis *et al* (2002), Fang *et al* (2004) e Tavares *et al* (2004) forneceram alguns valores de razões entre concentrações de HPA's (tabela 3.3) que auxiliam na identificação de prováveis fontes emissoras de HPA's.

Tabela 3.3 – Fontes emissoras de HPA's e valores das razões matemáticas

Razão matemática	Valores	Fonte diagnosticada
BgP/IND	3,50	Motores de emissão a gasolina ^a
BgP/IND	1,10	Motores de emissão a diesel ^a
BaA/BaP	0,50	Motores de emissão a gasolina ^a
BaA/BaP	1,00	Motores de emissão a diesel ^a
BaP/BgP	1,25	Motores de emissão a gasolina ^a
PIR/BaP	1,50	Motores de emissão a gasolina ^a
PIR/BaP	11	Motores de emissão a diesel ^a
IND/(IND+BgP)	0,35-0,70	Motores de emissão a diesel ^b
FLU/(FLU+PIR)	0,41	Motores de emissão a gasolina ^b
BaP/(BaP+CRI)	0,49-0,73	Motores de emissão a diesel e gasolina ^b
FEN/FLU	2,50	Motores de emissão a diesel ^c
IND/(IND+BgP)	0,35-0,70	Motores de emissão a diesel ^b

Fonte: ^a Martinis *et al.* (2002); ^b Fang *et al.* (2004); ^c Tavares *et al.* (2004) *apud* Ferraz (2005)

3.3 Métodos de amostragem do material particulado e HPA's no ar ambiente

Os métodos de amostragem de HPA's no ar podem ser classificados em métodos ativos, onde a amostra é bombeada através de um amostrador, e métodos passivos onde a amostra difunde através de uma superfície (PELTONEN *et al.*, 1995 *apud* PATACA, 1998)

Outra classificação de amostragem é baseada no volume amostrado, uma delas com fluxo alto de amostragem (*high volume*), com utilização de vazão entre 300 a 1.500 L/min. Há também métodos com fluxo baixo de amostragem (*low volume*), utilizados principalmente em ambientes de trabalho, onde a vazão apresenta valores entre 1 a 3 L/min.

Os métodos passivos são geralmente utilizados em ambientes de trabalho devido à baixa concentração de HPA's em ambientes normais. Porém este método necessitaria de um período maior de amostragem. Pataca (1998) cita vantagens deste método como sensibilidade, baixo peso do equipamento, baixo custo, e que permite a determinação da concentração verdadeira da fase vapor dos HPA's.

Os métodos ativos utilizam para coleta de HPA's no material particulado, filtros de diversas constituições, como a fibra de vidro, teflon, fibra de quartzo entre outros. Os mais utilizados são o de fibra de vidro e filtro de membrana. Os filtros de membrana são utilizados em ambientes de trabalho. A utilização dos filtros de fibra de vidro se deve principalmente à facilidade na pré-extração dos contaminantes com solventes ou aquecimento a 400-500 °C (PATACA, 1998).

Os atuais métodos de amostragem (impactador em cascata, amostradores de pequeno e grande volume usando filtros e/ou sorventes para captura dos HPA's mais voláteis) são insuficientes para a determinação precisa das concentrações dos HPA's no ar, ou limitado para determinar as concentrações de HPA's em partículas de fuligem. Os processos de amostragem usando as técnicas disponíveis podem produzir redistribuição dos HPA's entre ambas as fases vapor e particulada e entre diferentes tamanhos de partículas. Porém, métodos que superem estas deficiências ainda não estão disponíveis (PELTONEN *et al.*, 1995 *apud* FERRAZ, 2005).



a)



b)

**Figura 3.5 – Amostrador de grande volume tipo Hi-vol com filtro de fibra de quartzo:
(a) antes e (b) depois da coleta do material particulado PM₁₀.**

Fonte: Souza (2006)

As duas maiores fontes de erro na amostragem são a volatilização dos compostos amostrados, principalmente aqueles de baixo peso molecular e as reações destes com outros compostos na atmosfera como o dióxido de nitrogênio e ozônio (PATACA, 1998).

O autor supracitado ainda menciona que, para redução das perdas por volatilização e reação, são utilizadas amostragens em curtos períodos de tempo. As concentrações de HPA's determinadas utilizando seis horas de amostragem são 6,5 vezes maiores que aquelas obtidas sobre período de 24 horas.

A presença dos HPA's está presente em diversas matrizes, conforme tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Níveis de HPA's encontrados em amostras ambientais e biológicas

Tipo de amostra	Concentração
Ar	1,3 a 500 ng/m ³
Solo	0,8 ng/kg – 100 mg/kg
Água	2,5 a 500 ng/L
Plantas	< 150 µg/kg
Alimentos	0,1 A 20 µg/kg

Fonte: Pereira Netto (2000)

3.4 Métodos de extração de HPA's no material particulado

O processo de separação da amostra geralmente é a etapa mais lenta e utilizando métodos cromatográficos para traços orgânicos é o que acarreta maior erro nas análises. A preparação das amostras para uma análise cromatográfica requer extração dos compostos de interesse com um solvente apropriado.

Um método de extração ideal deve ser o mais rápido possível, utilizar a menor quantidade de solventes e reagentes, ter o menor número de etapas e possuir um índice satisfatório de recuperação quantitativo, além de separar possíveis interferentes do processo analítico.

Logo após a coleta do material particulado em filtros como de teflon, papel, quartzo, fibra de vidro ou de membrana, a extração dos HPA's, em geral, é feita por Soxhlet (extração sólido-líquido), sonicação (extração ultrasônica), microondas, fluido supercrítico ou fluido pressurizado. Enquanto a extração por Soxhlet consome tempo e requer grandes quantidades de solventes tóxicos e caros, microondas e extração por fluido supercrítico requerem equipamentos relativamente caros. Já a extração ultrasônica pode ser feita com mínima quantidade de solvente extrator e em pequeno intervalo de tempo (PEREIRA *et al.*, 2001 *apud* FERRAZ, 2005).

Os métodos mais empregados para extração de HPA's de amostras ambientais sólidas são a extração por Soxhlet e a extração por agitação ultrassônica. Os solventes utilizados são os mais variados, desde solventes apolares como ciclohexano, até solventes como metanol e etanol, podendo ser citado ainda acetona, diclorometano, e misturas de solventes (BARTLE *et al.*, 1981; FURTON *et al.*, 1993 *apud* PATACA, 1998).

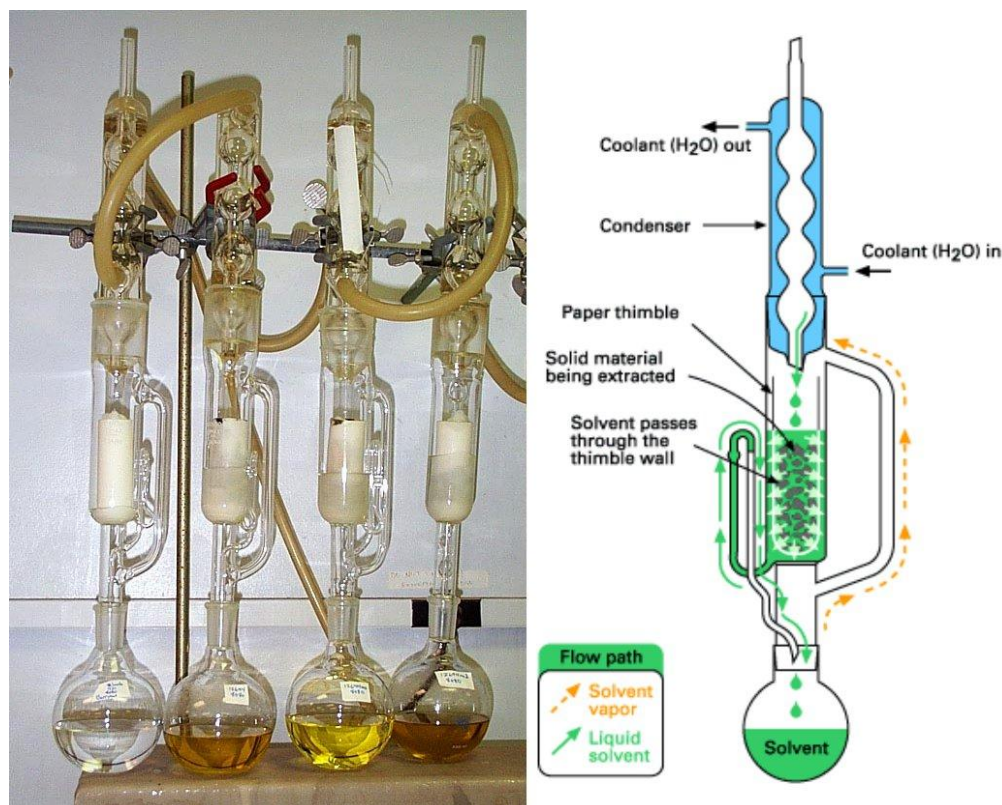


Figura 3.6 – Aparato Soxhlet e esquema de funcionamento

Fonte: www.aquaculture.ugent.be/.../crudprot.htm

3.5 Etapa de purificação (clean-up) e concentração das amostras

Consiste na preparação das amostras para determinação dos HPA's. O processo é realizado quando a amostra for “suja”, isto é, aquelas com grande concentração de outros compostos que possam interferir nas análises. Vários métodos têm sido utilizados para o processo de purificação, como por exemplo, a cromatografia líquida de alta eficiência, extração em fase sólida, partição líquido-líquido.

As amostras coletadas no ar ambiente, normalmente não necessitam de purificação antes da análise. Quando é feita a purificação, principalmente quando se utiliza cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama, geralmente o método utilizado é a cromatografia líquida de fase normal (WISE *et al.*, 1993 *apud* PATACA, 1998).

3.6 Métodos de identificação e análise de HPA's

Os métodos para identificação dos HPA's mais utilizados são a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção por fluorescência ou absorção no ultravioleta e cromatografia gasosa com detecção por ionização em chama e detecção por espectrometria de massas (PATACA, 1998; FERRAZ, 2005). Conforme literatura, o método CLAE combinado, valida metodologias para análise em diversos tipos de compostos, em diferentes áreas de estudo.

3.6.1 Espectrofotometria no ultravioleta e no visível

A espectroscopia é um método analítico amplamente utilizado. É aplicada para determinações de compostos orgânicos e inorgânicos, como por exemplo, na identificação do princípio ativo de fármacos.

A espectroscopia de absorção molecular é valiosa para a identificação dos grupos funcionais na molécula. Mais importante, entretanto, são as aplicações da espectroscopia de absorção visível/ultravioleta para a determinação quantitativa de compostos contendo grupos absorventes.

A região ultravioleta do espectro é geralmente considerada na faixa de 200 a 400 nm, e a região do visível entre 400 a 800 nm. As energias correspondentes a essas regiões são ao redor de 150 a 72 k.cal.mol⁻¹ na região ultravioleta, e 72 a 36 k.cal.mol⁻¹ para a região visível. Energias dessa magnitude correspondem, muitas vezes, à diferença entre estados eletrônicos de muitas moléculas.

A absorção da região visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Como consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada (SILVERSTEIN, 1991)

De um ponto de vista prático, o aspecto mais importante do cálculo quântico é a determinação de quanta luz é absorvida pela amostra. Isto é descrito pela *lei de Beer-Lambert*, que dá a relação entre a intensidade da luz incidindo na solução (I_0), e a intensidade da luz saindo da solução (I).

$$\text{Log} (I_0/I) = A = \epsilon cl \quad (3.1)$$

A = absorbância

ϵ = absorvidade molecular ou coeficiente de extinção (L mol⁻¹ cm⁻¹)

c = concentração do material absorvedor (L mol⁻¹)

l = espessura da amostra da amostra através da qual a luz passa (cm)

3.7 Considerações finais

Os HPA's são estudados sob muitos aspectos, procurando-se, por exemplo, determinar seu potencial cancerígeno e mutagênico, caracterizar suas propriedades físico-químicas, desenvolver métodos analíticos para determinação de suas concentrações na atmosfera e caracterizar os processos de remoção da atmosfera (PEREIRA NETTO *et al.*, 1999 *apud* CARMINITTI, 2008).

Vários grupos funcionais orgânicos já foram detectados no material particulado atmosférico e dentre eles destacam-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's), cujos derivados são altamente carcinogênicos e mutagênicos, tornando o MP um vetor de alta periculosidade à saúde humana (NIELSEN *et al.*, 1996 *apud* CARMINITTI, 2008).

O primeiro indício de carcinogenicidade química de produtos de combustão orgânica foi publicado em 1775 na Inglaterra, quando foi observada uma maior incidência de cânceres em limpadores de chaminés. Muitos anos depois desta publicação, esta atividade carcinogênica foi atribuída à exposição ao benzo[a]pireno. (PEREIRA NETTO, 2000).

Sabendo que a grande maioria dos cânceres resulta de interações genéticas e ambientais, sendo as causas externas (ambientais), em conjunção com fatores de suscetibilidade adquirida, as mais importantes, expõem claramente os benefícios potenciais que o entendimento, a avaliação e o controle da exposição humana às substâncias que possuam atividade carcinogênica/mutagênica podem trazer (PEREIRA NETTO, 2000).

Especificamente os HPA's e seus derivados, isto é feito geralmente através do monitoramento dos níveis ambientais destas substâncias, do conhecimento das suas vias de penetração no organismo, de seu metabolismo, bem como da avaliação precoce de seus efeitos biológicos. Vários componentes deste grupo são capazes de reagir diretamente, ou após sofrerem transformações metabólicas com o DNA, tornam-se potenciais carcinógenos e eficientes mutágenos (PEREIRA NETTO, 2000).

A IARC (International Agency for Research on Cancer) é uma agência internacional que classifica os diversos compostos químicos em relação ao potencial cancerígeno ao homem. As substâncias são classificadas em cinco grupos diferentes, de acordo com sua toxicidade:

- Grupo 1 – a substância é cancerígena ao homem;
- Grupo 2A – a substância é provavelmente cancerígena ao homem;
- Grupo 2B – a substância é possivelmente cancerígena ao homem;
- Grupo 3 – a substância não é cancerígena ao homem;
- Grupo 4 – a substância provavelmente não é cancerígena ao homem.

Em 1997, a ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry) juntamente com a USEPA formulara uma lista conhecida com CERCLA (Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act) Priority List, de substâncias potencialmente tóxicas para os seres humanos. A elaboração dessa lista foi baseada em três fatores: frequência de ocorrência, toxicidade e potencial de exposição humana. Uma pontuação foi estipulada pra cada fator, somando-as ao final. Tal lista é atualizada a cada dois anos, onde é revista as pontuações e inclusão de novas substâncias (ATSDR, 2008 *apud* LIMA, 2008).

Abaixo, na tabela 4.1 segue um comparativo entre os 16 HPA's prioritários da EPA e sua classificação junto a IARC

Tabela 3.5 – Classificação da IARC para os 16 HPA prioritários pela EPA

Composto	Classificação IARC	Classificação EPA
Naftaleno	2B	P
Acenaftileno	Não classificado	P
Acenafteno	Não classificado	P
Fluoreno	3	P
Fenantreno	3	P
Antraceno	3	P
Fluoranteno	3	P
Pireno	3	P
Benzo[a]Antraceno	2A	P
Criseno	3	P
Benzo[k]Fluoranteno	2B	P
Benzo[b]Fluoranteno	2B	P
Benzo[a]Pireno	2A	P
Indeno[1,2,3-cd]Pireno	2B	P
Dibenzo[a,h]Antraceno	2A	P
Benzo[g,h,i]Perileno	3	P

Fonte: Locatelli (2006); Lima (2008)

As vias de contaminação por HPA's nos seres humanos são a respiratória, através da inalação de vapores ou material particulado com vapores adsorvidos, através da ingestão de alimentos contaminados por deposições atmosféricas e por via dérmica, uma vez que estes compostos são lipofílicos e podem ser absorvidos através da pele. Quando absorvidos diretamente da fase gasosa, os HPA's são rapidamente metabolizados e eliminados pelo organismo (o benzo[a]pireno, por exemplo, é eliminado em cerca de 1 hora).

Entretanto, quando estão associados a partículas respiráveis, esta eliminação é bem mais demorada podendo levar semanas. Por ser rapidamente metabolizada nos tecidos corpóreos, a bioacumulação não é observada, mesmo nos tecidos ricos em gorduras. As maiores rotas de eliminação destas substâncias após metabolismo hepático são as fezes e a urina (PEREIRA NETTO, 2000).

A toxicidade dos HPA's está relacionada às suas estruturas. Baird (2002) descreve que a toxicidade dos HPA's está diretamente relacionada com a "região de baía" da estrutura, conforme figura 4.4, ocorrendo uma sequência de reações finalizada pela ligação do hidroxil-HPA formado, após metabolização com uma base nitrogenada do ácido desoxirribonucléico (DNA).

As posições em que ocorrem as reações químicas são determinadas pela estabilidade das espécies intermediárias, isto é, as espécies energeticamente mais favoráveis. As posições reativas são as duplas adjacentes às posições onde os anéis são fundidos (LOPES, 1996)

A biotransformação dos HPA's envolve uma série de enzimas que catalisam reações de oxidação, redução e hidrólise e de enzimas que catalisam reações de conjugação sulfotransferase, epóxido hidrolase, glutathion-S-transferase e UDP-glicotransferase). Estas enzimas estão distribuídas em todos os tecidos orgânicos.

A principal rota no metabolismo de hidrocarbonetos aromáticos é a formação de óxidos de arenos (epóxidos) que podem espontaneamente formar fenóis ou por ação das epóxido hidrolases produzirem di-hidrodióis vicinais.

Destes fenóis, alguns são oxidados a quinonas e outros podem sofrer nova epoxidação levando à formação de epóxidos secundários dos quais o carbono benzílico é capaz de reagir com as bases nucleofílicas do DNA, notadamente a guanina e, eventualmente, iniciar um processo mutagênico. Reações semelhantes são observadas com outras macromoléculas tais

como a albumina e a hemoglobina (PEREIRA NETTO, 2000 *apud* TAVARES JUNIOR, 2003).

Exemplificando o benzo[a]pireno, a primeira transformação química que ocorre após sua entrada no organismo é a formação de um anel epóxido sobre a ligação dupla (C9=C10). A reação com uma molécula de água produz dois grupos hidroxila sobre os carbonos adjacentes formando compostos di-hidroxiados. A outra ligação dupla existente no anel que contém os grupos hidroxila (-OH) sofre nova epoxidação, produzindo assim a verdadeira espécie carcinogênica. Esta molécula pode formar um cátion estável por adição de H⁺, capaz de unir-se ao DNA, reagindo com a guanina do DNA, formando um aduto, induzindo a célula a erros de reparação que podem levar às mutações e câncer (LIMA, 2008)

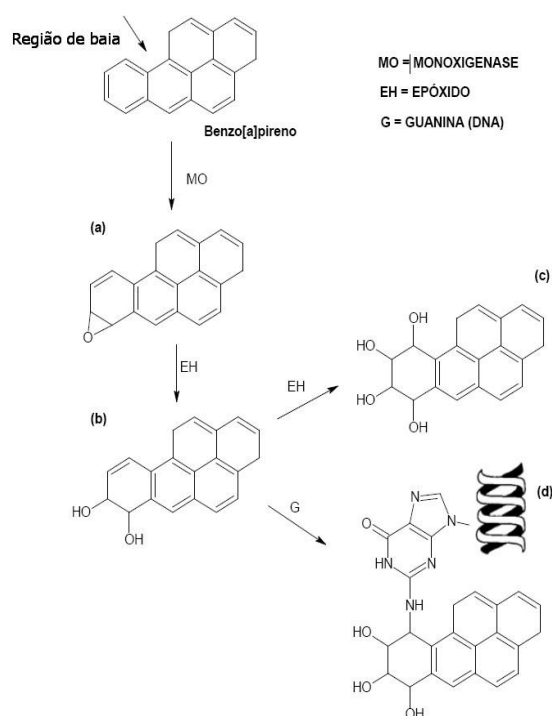


Figura 3.7 – Mecanismo de ativação/eliminação metabólica do benzo[a]pireno.

Fonte: Yilmazer *et al.* (2006); Katto (2004) *apud* Lima (2008)

Portanto, a toxicidade dos HPA's é pouco divulgada para sociedade, além do aspecto legal brasileiro desatualizado, que não aborda os HPA's de maneira correta (RESOLUÇÃO CONAMA 003/1990), que estabelece parâmetros para material particulado e fumaça, não especificando níveis de HPA's relacionados a estes itens.

Tavares Junior (2003) comenta que devido ao intenso uso de combustíveis fósseis, faz-se necessário o estabelecimento de parâmetros legais não só do ponto de vista ambiental, mas também do ponto de vista ocupacional, visto que várias atividades produtivas são grandes emissoras de HPA, expondo não só o ambiente, mas os trabalhadores diretamente envolvidos nos respectivos processos produtivos.

A Comissão da Comunidade Europeia, através do regulamento CE nº208/2005 estabeleceu níveis máximos em alimentos para o benzo[a]pireno, sejam eles: peixes, óleos e gorduras ($2,0 \mu\text{g kg}^{-1}$); crusáceos, carnes e peixes defumados ($5,0 \mu\text{g kg}^{-1}$); moluscos bivalves ($10,0 \mu\text{g kg}^{-1}$); e alimentos infantis ($1,0 \mu\text{g kg}^{-1}$). No Brasil, a legislação determina limites de benzo[a]pireno em alimentos através de aromatizantes/aromas de fumaça não ultrapassem a $0,03 \mu\text{g kg}^{-1}$ e estabelece limite máximo de $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$ de benzo[a]pireno para águas potáveis (CARUSO & ALABURDA, 2008),

4. Justificativa

4.1 Desenvolvimento e avaliação para metodologia analítica

O acúmulo de HPA's na vegetação, como resultado da deposição de partículas, ocorre por retenção destes na cera epicuticular das folhas das plantas (RIEDERER, 1990 *apud* LOCATELLI, 2006). Tal acúmulo pode ser influenciado pelas características intrínsecas das plantas, propriedades químicas dos HPA's e condições meteorológicas (BÖHME *et al.*, 1999 *apud* CARMINITTI, 2008).

Carminitti (2008) explica que o monitoramento da contaminação atmosférica por HPA's com alto poder de toxidez aos organismos vivos, em uma dada região, não é uma tarefa simples. A determinação dessas espécies é normalmente realizada por métodos físico-químicos que envolvem a coleta do MP por meio de sistema de filtragem de grande volume de ar (High-vol). Há duas desvantagens nesse tipo de amostragem: a) degradação da amostra, devido à exposição dos compostos presentes nas partículas a espécies reativas da atmosfera. Tal degradação pode ser evitada, realizando-se a coleta por no máximo 24 horas (BAEK *et al.*, 1991 *apud* CARMINITTI, 2008); b) a impossibilidade de coleta do MP em locais onde o equipamento não pode ser instalado, como por exemplo, em áreas suburbanas e florestais.

Sendo assim, há necessidade de se buscar métodos alternativos tanto na amostragem, quanto na extração e análise.

Devido à mencionada potencialidade das plantas em acumular em suas superfícies foliares compostos orgânicos lipofílicos, como os HPA's, estas têm sido sugeridas como amostradoras passivas de poluentes orgânicos persistentes e de compostos orgânicos voláteis presentes na troposfera. Esse método, inserido no contexto do biomonitoramento, permite identificar fontes pontuais de poluição, em nível tanto regional como global, e tem sido aplicado com frequência (LEHNDORFF & SCHWARK 2004; LEAD *et al.*, 1996; *apud* CARMINITTI, 2008).

A espécie sete copas (*Terminalia cattapa* L. – Combretaceae) foi escolhida para este estudo por ser amplamente distribuída na arborização urbana e por possuir uma característica morfológica desejável quanto a área do limbo foliar, ou seja, uma ampla superfície de deposição de MP.

Segundo Kaupp & Sklorz (1996) *apud* Carminitti, (2008), um dos principais problemas encontrados em ambos os métodos de monitoramento é a detecção desses compostos nas diferentes matrizes. Em plantas, a análise dos HPA's é especialmente dificultada pela complexidade das amostras, que contêm muitos interferentes em potencial, tais como os compostos alifáticos presentes na cera epicuticular, exigindo esforço na padronização dos métodos analíticos. Mas, uma vez alcançada tal padronização, o método biológico torna-se tão preciso quanto à amostragem ativa, para monitoramento dos HPA's em locais inacessíveis aos métodos físico-químicos tradicionais.

Portanto, esta avaliação preliminar de uma metodologia analítica passa pela rapidez dos resultados de acordo com o tipo de amostragem, extração e análise envolvidas, e baixo custo dos materiais utilizados, comparando-se com métodos analíticos tradicionais citados na revisão de literatura.

5. Materiais e métodos

5.1 Desenvolvimento de amostragem em ar ambiente para folhas de *Terminalia cattapa*

5.1.1 Caracterização do local de amostragem

O município de Contagem está localizado na Região Metropolitana de Belo Horizonte, numa área de 195 km², com uma população estimada em 625.393 habitantes. A temperatura média é 22 °C, clima tropical de altitude (Cwa), cotas de 858 metros acima do nível do mar. A economia local é gerada principalmente pelo parque industrial e prestação de serviços (IBGE, 2007).



Figura 5.1 – Mapa localização de Contagem, em Minas Gerais

A frota de Contagem, segundo dados do DENATRAN (2010), é de aproximadamente 221.062, destes 137.779 são de veículos automotores. Somando aos valores da capital mineira, este número ultrapassa a 1 milhão.

5.1.2 Amostragem em ar ambiente

Aos 14 dias do mês julho do ano de 2010, foram coletadas 10 folhas de *Terminalia catappa* L. – Combretaceae. As folhas eram perenes, com idade entre 1 a 2 anos, medindo 20 cm de

comprimento e 10 cm de largura. Todas as folhas são originadas de uma mesma ramificação (galho). Na figura

O ponto de coleta está localizado no canteiro central, no endereço Avenida General David Sarnof, próximo ao número 80, coordenadas $19^{\circ}56'53,18''$ S $44^{\circ}01'35,54''$ W, bairro Eldorado, Contagem-MG. Região caracterizada por intenso tráfego veicular e por indústrias de diversos segmentos.

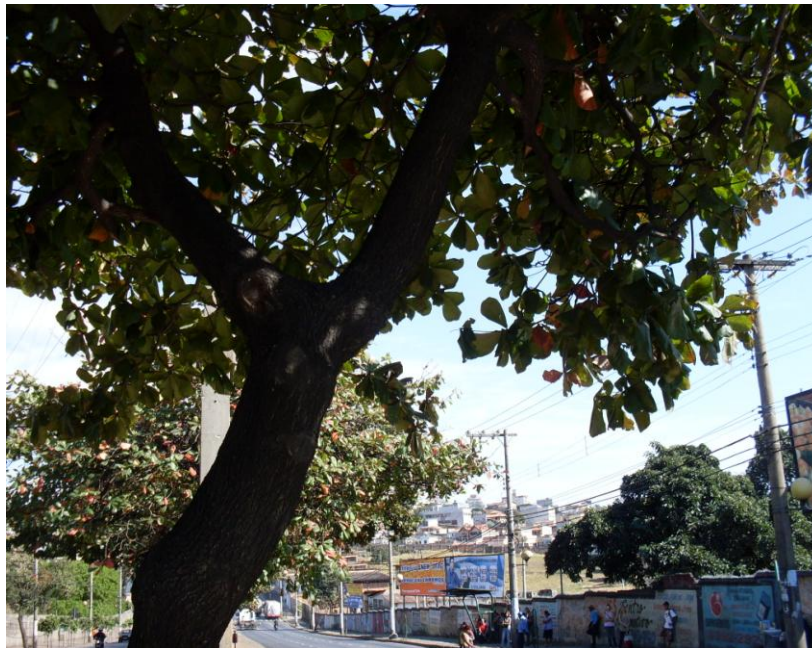


Figura 5.2 – Local de amostragem



Figura 5.3 – Imagem do ponto de amostragem

Fonte: Extraído de Google Earth (2010)

O material utilizado na coleta foi uma tesoura de poda, uma caixa de plástico com tampa tipo “tupperware”, retangular de dimensões 35,2 x 15 x 12 cm. As folhas foram cortadas no pecíolo da folha e em seguida acondicionadas horizontalmente, uma sobreposta a outra, dentro da caixa de plástico e posteriormente tampada.



Figura 5.4 – Sequência da amostragem do MP em folhas de *Terminalia cattapa*. 1 – Seta indicando o pecíolo; 2 – Local do corte; e 3 – Medição da folha.

5.2 Desenvolvimento do método de extração de HPA's na folha de *Terminalia cattapa*

5.2.1 Remoção do MP e extração do HPA

Logo após a coleta, removeu-se a tampa da caixa e foi adicionado como solvente 400 mL de álcool etílico hidratado (etanol), graduação 92,8° INPM ou 95° GL, sobre as folhas. Em seguida a caixa foi tampada e a mesma foi submetida a agitação, para melhor remoção do MP das folhas, resultando num extrato alcoólico de cor verde escura.

Em seguida, o extrato alcoólico foi filtrado, utilizando filtro de papel tipo “coador de café” num um frasco de vidro de 500 mL. O filtrado apresentou cor verde clorofila.

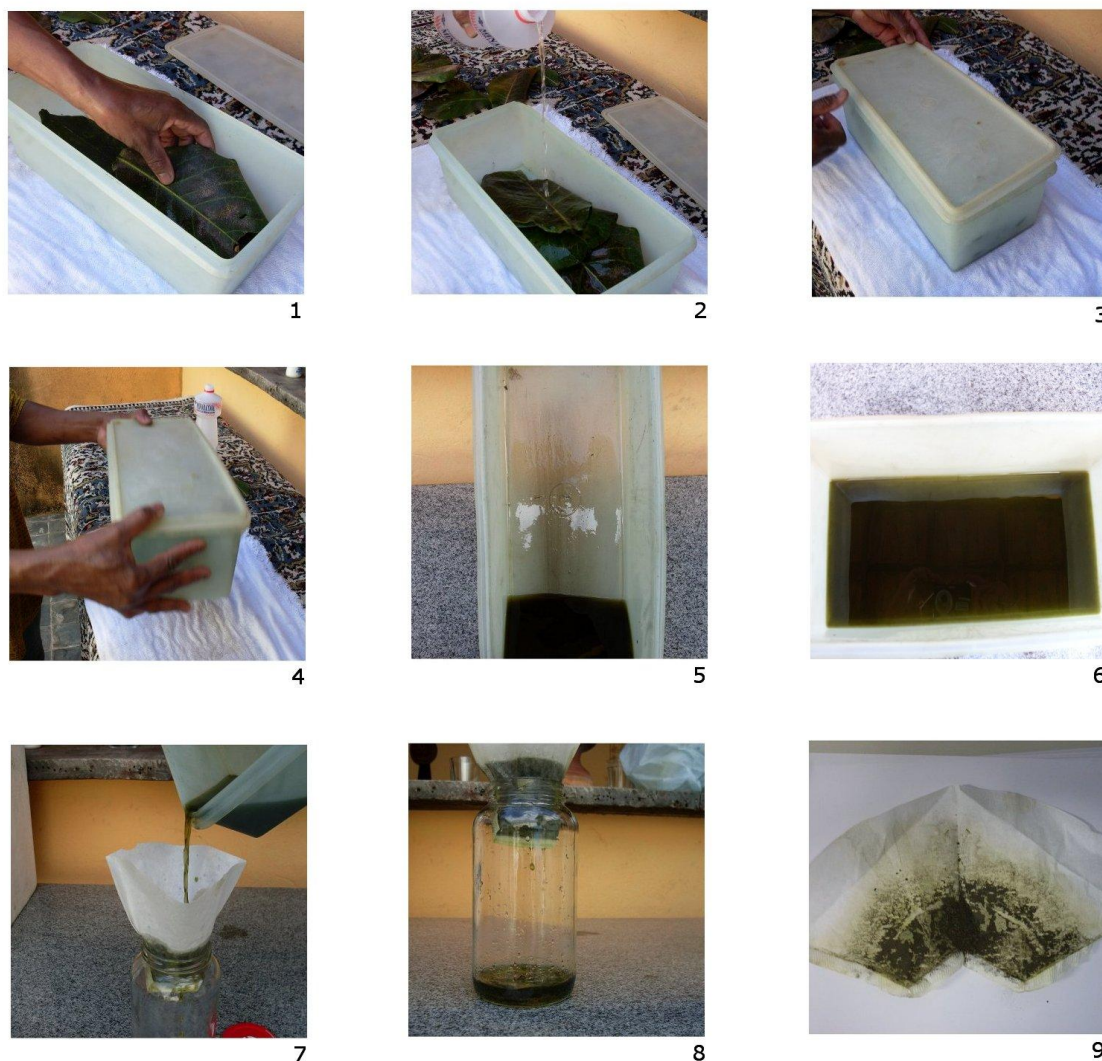


Figura 5.5 – Sequência da extração do MP e HPA. 1 – Acondicionamento das folhas; 2 – Adição do solvente; 3 e 4 – Fechamento da caixa e agitação; 5 e 6 – Extrato após 24 horas; 7 – Filtração; 8 – Extrato filtrado. 9 – MP retido no filtro de papel.

5.3 Determinação do comprimento de onda para análise de HPA's por espectrofotometria de UV

5.3.1 Análise do extrato

O extrato alcoólico foi analisado no espectrômetro UV MARCA PERKINHELMER MODELO LAMBDA XLS. O tipo de detector UV mencionado funciona com um ou dois comprimentos de onda fixos. Apresenta boa sensibilidade e mais que suficiente para se conseguir bons resultados com todos os compostos que absorvem luz no comprimento de onda em que ele funciona. Este tipo de detector é normalmente insensível a variações de vazão e temperatura. Em ótimas condições, pode-se atingir sensibilidades de até 0,001

unidades de absorvância e, se o composto absorve intensamente na faixa de UV, é possível detectar quantidades de amostras da ordem de nanogramas.

Segundo Silverstein (1991), os compostos heteroaromáticos apresentam absorção no ultravioleta (200 a 400 nm), dependendo do tipo de solvente. O mesmo autor descreve que tem se comparado as absorções destes compostos à do ciclo-pentadieno, que é um dieno *cis* análogo e apresenta absorção com forte característica de dieno em 200 nm e uma absorção moderadamente intensa próxima de 238 nm. Ferraz (2005) demonstrou, em condições cromatográficas determinadas, que houve absorção em 250 nm e menciona que outros autores utilizaram 254 nm em seus experimentos.

Primeiramente, o espectrofotômetro foi zerado em etanol. Em seguida, a amostra foi diluída em 20 vezes, para obtenção dos valores de absorvância na faixa especificada do aparelho. Portanto, selecionou-se 9 comprimentos de onda na faixa do ultravioleta (200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270 e 280). Somente para o comprimento de 230 nm, amostra foi diluída em 50 vezes, pois o valor ficou acima da faixa de leitura do aparelho. O extrato alcoólico analisado permaneceu à temperatura de armazenamento entorno de 6°C, por um período de 28 dias.

Este procedimento foi conduzido por Lucilaine Valéria de Souza, mestra e chefe do laboratório instrumental do DESA, em 12 de agosto de 2010.

A amostra (extrato) não foi submetida à etapa de purificação e concentração.

6. Resultados e discussão

6.1 Quanto ao desenvolvimento da amostragem

As folhas de *Terminalia cattapa* demonstraram potencial para amostragem em ar ambiente, sendo visível a deposição do MP, devido a sua ampla superfície foliar, o que facilita o processo de remoção de MP e conseqüentemente extração de HPA's resultando num método de baixo custo (tipo de material utilizado como tesoura de poda) e rapidez do processo (chegada e saída do ponto de amostragem).

No entanto, como a amostragem foi executada numa única vez, faz-se necessários aprimoramentos quanto a repetibilidade da amostragem (por exemplo, coleta na mesma semana ou mês). Um tipo de repetibilidade muito utilizada em trabalhos científicos é o método de triplicata, ou seja, três amostragens num determinado período.

6.2 Quanto ao desenvolvimento do método de remoção de MP e extração de HPA's

O método utilizado demonstrou potencial de adoção referente a remoção de MP pelos seguintes aspectos:

- O etanol utilizado como solvente mostrou eficiência na remoção do MP (vide figura 5.5), portanto tem potencial para ser utilizado nesta metodologia, além de ser um solvente de baixo custo, facilmente manuseado, pouco tóxico;
- O material utilizado (caixa plástica, vidro 500 mL, filtro de papel) apresenta baixo custo, praticidade e segurança;
- A rapidez da filtração é um fator a se considerar na obtenção do extrato alcoólico, de forma que a análise não sofra perdas por volatilização e reação com outros compostos. Outro aspecto relacionado é a retenção de MP.

Quanto à extração de HPA's, somente uma análise de identificação qualitativa poder-se-ia inferir sobre seu potencial de adoção, apesar dos resultados apresentados no item 6.3 serem dentro da faixa de absorvância.

6.3 Quanto ao comprimento de onda para análise de HPA's por espectrofotometria de UV

Após análise da amostra no espectrofotômetro UV usando os comprimentos de onda especificados, gerou as seguintes absorvâncias, conforme figura 6.1.

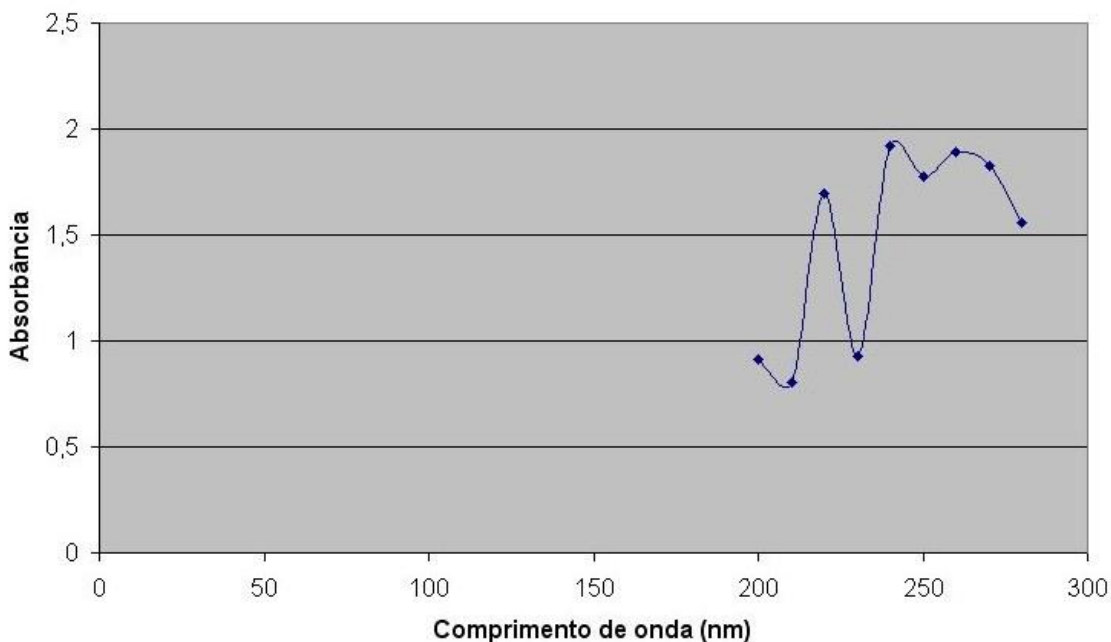


Figura 6.1 – Absorvância x comprimento de onda do extrato alcoólico

De acordo com os valores de absorvância apresentados, utilizando a espectrofotometria UV como análise, há indícios da presença de HPA's de emissão veicular no extrato alcoólico. No entanto, alguns fatores impediram uma conclusão efetiva.

O primeiro diz respeito à falta de um padrão de HPA's. O padrão não possui interferência de outras substâncias, logo o comprimento de onda ali absorvido tem como finalidade comparar as absorvâncias obtidas do extrato alcoólico, permitindo uma maior confiabilidade dos resultados.

O segundo fator importante, comentado pessoalmente pela química Lucilaine Valéria de Souza *Msc* em meio ambiente, é a possibilidade de interferência na leitura do espectrofotômetro UV de outras substâncias contidas no extrato, que podem absorver os mesmos comprimentos de onda dos HPA's.

Um terceiro fator diz respeito ao período que o extrato alcoólico permaneceu armazenado (28 dias). O extrato foi obtido no dia 14 de Julho de 2010 e a análise foi submetida no dia 12 de Agosto do mesmo ano. Pataca (1998) recomenda que a análise, após remoção do MP e filtragem para obtenção do extrato alcoólico, seja feita em menos de 24 horas, de forma a reduzir perdas por volatilização e reação.

O quarto e último fator seria a comparação dos resultados obtidos aqui com as técnicas mais usuais. Geralmente artigos e teses descrevem técnicas analíticas combinadas como as mais utilizadas em experimentos, como por exemplo, UV e CLAE, espectrometria de massas e cromatografia gasosa, detector de fluorescência e CLAE, entre outros.

7. Conclusão

O tipo de amostragem em ar ambiente, através da coleta de folhas de *Terminalia cattapa* L – Combretaceae (sete copas), cujo material particulado encontrava-se sedimentado na face superior da folha, disponível para extração de HPA's, demonstrou potencial de adoção em monitoramentos de qualidade do ar de acordo com os resultados apresentados.

A vantagem em levar adiante esta metodologia passa pela praticidade na coleta das folhas, nos materiais utilizados na remoção do material particulado, pelo tipo de solvente (pouco tóxico) usado na extração dos HPA's e análise por espectrofotometria de UV, de baixo custo comparado aos métodos convencionais, que apresentam alto custo relativo aos equipamentos (amostradores e aparelhos analíticos da alta tecnologia), precisos, porém de lenta resposta quanto aos resultados.

A análise espectrofotométrica de UV detectou a possível presença dos HPA's, mas não a identificação e concentração daqueles 16 prioritários da EPA.

Portanto, esta metodologia necessita de aprimoramentos, no que se refere à repetibilidade na amostragem e utilização de padrões específicos dos HPA's característicos de emissão veicular para comparação dos picos de absorvância junto ao extrato alcoólico. Para validação desta metodologia recomenda-se o uso de técnicas de maior sensibilidade, como por exemplo, a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

8. Sugestões

Sugerem-se temas para futuros trabalhos:

- Avaliar a amostragem em ar ambiente, em folhas de *Terminalia cattapa* L. – Combretaceae comparando outras espécies florestais em meio urbano, justamente pela diferença na camada de cera epicuticular presente nas folhas;
- Avaliar comparativamente, para o mesmo tipo de extração de HPA's e amostragem em ar ambiente da seguinte forma: utilizando folha de espécies florestais maceradas e não maceradas (inteiras);
- Comparar tipos de solventes na remoção de MP em folhas de espécies florestais;
- Comparar tipos de filtro citados no item 2.4 na retenção do MP, utilizando a mesma amostragem em ar ambiente;
- Avaliar o extrato utilizando dois ou mais mistura de solventes, submetidos às análises laboratoriais citados no item 3.6, para a mesma amostragem em ar ambiente;

9. Referências bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR-9547: material particulado em suspensão no ar ambiente. Determinação da concentração total pelo método do amostrador de Grande Volume. Setembro-1997.

ALVES, C. 2005. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Química Nova*, 28, p. 859-870. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000500025> Acesso em 25 Mar 2010.

ARAÚJO, W. P. de. Avaliação da origem de material particulado atmosférico utilizando modelos receptores. 2004. Dissertação (mestrado em qualidade do ar e poluição atmosférica). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte-MG. 2004. 196. p.

BAEK, S.O.; FIELD, M.E., GOLDSTONE, P.W., KIRK, P.W. & LESTER, J.N. 1991. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, Air and Soil Pollution*, v.60, p. 279-300. Disponível em <<http://www.springerlink.com/content/v82t72q861q73535/>> Acesso em 06 Jun 2010.

BAIRD, Colin. **Química Ambiental**. Tradutores Maria Angeles Lobo Recio, Luiz Carlos Marques Carrera. 2ª ed. Porto Alegre-RS, editora Bookman, 2003. 622 p.

BARONCELLI, F. Avaliação da potencialidade carcinogênica das partículas inaláveis presentes na atmosfera da região central de Belo Horizonte. 1999. Dissertação (mestrado em engenharia química). Curso de Pós Graduação da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte-MG. 1999. p. 100

BOUROTTE, C.; FORTI, M. C.; LUCAS, Y.; MELFI, A. J. Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH's) concentrations in urban and natural forest soils in the Atlantic Forest (São Paulo State). 2009. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. Vol. 81, n. 1. p. 127-136. Disponível em <<http://www.scielo.br/pdf/aabc/v81n1/a13v81n1.pdf>> Acesso em 16 Jun 2010.

CARMINITTI, L. Estabelecimento de plantas no monitoramento de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) na atmosfera urbana de São Paulo, SP. 2008. Dissertação (mestrado em Biodiversidade Vegetal e Meio Ambiente). Instituto de Botânica da Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo. São Paulo-SP, 2008. 80 p. Disponível em: <http://www.biodiversidade.pgibt.ibot.sp.gov.br/teses_dissert/200208LilianCarminitti.htm>. Acesso em: 22 Mar. 2010.

CARUSO, M. S. F.; ALABURDA, J. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – benzo(a)pireno: uma revisão. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*. Vol.67, n. 1. São Paulo-SP. 2008. Disponível em <http://periodicos.ses.sp.bvs.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0073-98552008000100001&lng=pt&nrm=iso> Acesso em 01 de Set 2010.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE TRÂNSITO <<http://www.denatran.gov.br/frota.htm>> Acesso em 16 jul. 2010.

EMPRESA DE TRANSPORTES E TRÂNSITO DE BELO HORIZONTE (BHTRANS) <http://www.ntcelogistica.org.br/noticias/materia_completa.asp?codnoti=29977> Acesso em 15 de Março 2010.

FERRAZ, W. H. da S. Determinação cromatográfica de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) no material particulado atmosférico coletado com impactador em cascata. 2005. Dissertação (mestrado em Química dos recursos naturais). Departamento de Química da

- Universidade Estadual de Londrina. Londrina-PR. 2005. 111 p. Disponível em <http://www.uel.br/pos/quimica/arquivos/wania_ferraz.pdf> Acesso em 18 Jul 2010.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE) <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/topwindow.htm?1>> Acesso em 18 Jul 2010.
- LIMA, A. C. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em águas superficiais nos Rios Piracicaba e Doce, Ipatinga-MG, utilizando a técnica EFS-CLAE-DAD. 2008. Dissertação (mestrado em engenharia ambiental). Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto-MG. 2008. 82 p. Disponível em <http://www.tede.ufop.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=339> Acesso em 04 Ago 2010.
- LIMA, M. M. C. de. Estimativa de concentração de material particulado em suspensão na atmosfera por meio de modelagem de redes neurais artificiais. 2006. Dissertação (mestrado em meio ambiente). Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte-MG. 2006. 91 p.
- LOCATELLI, M. A. F. Investigação sobre a emissão e caracterização dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos HPA, na bacia do rio Atibaia. 2006. Dissertação (mestrado em química analítica). Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. 2006. Campinas-SP. Disponível em <<http://biq.iqm.unicamp.br/arquivos/teses/vtIs000386727.pdf>>. Acesso em: 23 Mar 2010.
- LOPES, W.; ANDRADE, J. B. de. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). *Química Nova*, vol. 19, n. 5. p.497-516. 1996. Acesso em 06 jul 2010. Disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1996/vol19n5/v19_n5_09.pdf> Acesso em 30 Mar 2010.
- PATACA, L. C. M. Desenvolvimento e avaliação de métodos de extração de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos em material particulado em suspensão no ar ambiente. 1998. Dissertação (mestrado em química analítica). Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte-MG. 1998. 131 p.
- PEREIRA NETTO, A. D. Avaliação de contaminação humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPA's): uma revisão metodológica. 2000. *Química Nova*, vol. 23 n.6, São Paulo-SP. p. 765-773, 2000. Disponível em <<http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2000/vol23n6/09.pdf>> Acesso em 18 de Abr 2010.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 003/1990. Disponível em <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=41> > Acesso em 08 Ago 2010.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Tradutor Ricardo Bicca de Alencastro 5ª ed. Rio de Janeiro-RJ, editora Guanabara Koogen S.A, 1994. 387 p.
- SOUZA, D. Z. de. A variação sazonal na concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e material particulado MP₁₀ na atmosfera de São Paulo. 2006. Dissertação (mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, autarquia associada a Universidade de São Paulo. São Paulo-SP. 2006. 88 p. Disponível em <www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/.../DavidZacariasSouza.pdf > Acesso em 20 Jul 2010.
- TAVARES JUNIOR, M. Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em ar ambiente de terminal de ônibus. 2003. Dissertação (mestrado em Química dos Recursos

Naturais). Universidade Estadual de Londrina. Londrina-PR, 2003. p.71. Disponível em: <http://www.uel.br/pos/quimica/arquivos/moacir_junior.pdf>. Acesso em: 30 Mar. 2010.

VASCONCELOS, P. de C.; BRUNS, R. E.; MAGALHÃES, D. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores da queima da cana-de-açúcar: uma abordagem estatística. 2007 *Química nova*, vol. 30, n. 3, São Paulo-SP. p. 577-581, 2007. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422007000300014&script=sci_arttext> Acesso em 26 Mai 2010.