

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

DAMIANA FREIRE DIAS MACEDO

**AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO À POLUIÇÃO AMBIENTAL POR
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM MATERIAL
PARTICULADO ATMOSFÉRICO EM DIFERENTES ÁREAS URBANAS**

Belo Horizonte

2015

UFMG/ ICEx/ DQ. 1105^a

D. 605^a

DAMIANA FREIRE DIAS MACEDO

**AVALIAÇÃO DA EXPOSIÇÃO À POLUIÇÃO AMBIENTAL POR
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM MATERIAL
PARTICULADO ATMOSFÉRICO EM DIFERENTES ÁREAS URBANAS**

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

Belo Horizonte

2015

M141a Macedo, Damiana Freire Dias
2015 Avaliação da exposição à poluição ambiental por
D hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em material
particulado atmosférico em diferentes áreas urbanas
[manuscrito] / Damiana Freire Dias Macedo. 2015.
[xii], 123 f. : il.

Orientador: Zenilda de Lourdes Cardeal.
Coorientadora: Leiliane Coelho André.

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

1. Química analítica - Teses 2. Hidrocarbonetos
policíclicos aromáticos - Teses 3. Cromatografia de
gás - Teses 4. Ar - Poluição - Teses I. Cardeal,
Zenilda de Lourdes, Orientadora II. André, Leiliane
Coelho, Coorientadora III. Título.

CDU 043



**"Avaliação da Exposição à Poluição Ambiental por Hidrocarbonetos Policíclicos
Aromáticos em Material Particulado Atmosférico em Diferentes Áreas
Urbanas"**

Damiana Freire Dias Macedo

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Profa. Zenilda de Lourdes Cardeal - Orientadora
UFMG

Profa. Leiliane Coelho André - Coorientadora
UFMG/Farmácia

Profa. Adriana Ferreira Faria
UFMG

Profa. Ana Paula de Carvalho Teixeira
UFMG

Belo Horizonte, 06 de agosto de 2015.

“Não te mandei eu? Sê forte e corajoso; não temas, nem te espantes, porque o Senhor, teu Deus, é contigo por onde quer que andares.”

Josué 1:9

AGRADECIMENTOS

A Deus por me conceder essa oportunidade, por estar comigo em todos os momentos da minha vida me guiando e iluminando meus caminhos.

Ao meu amado esposo Eduardo por me fazer acreditar que tudo poderia dar certo. Agradeço ao seu amor incondicional e por me dar meu maior presente, nosso filho Lucas. Vocês foram minha inspiração nesses últimos meses.

A minha mãe pelo exemplo de determinação e a minha querida irmã pela força e palavras de carinho.

A professora Zenilda pela orientação, pela compreensão, pela amizade e constante carinho comigo.

A professora Leiliane pelo incentivo e apoio, pelos conselhos e amizade.

Ao professor Helvécio pela inestimável colaboração, por sempre se colocar tão disponível a nós alunos.

Ao professor Alberto pela parceria e amizade durante a execução desse projeto. Agradeço os ensinamentos e paciência nas longas horas de coletas e reuniões; pela maneira com que sempre me recebeu como se fosse sua aluna.

A minha amiga Rogéria obrigada pelas palavras de incentivo e por conselhos tão preciosos para minha vida.

A professora Pérola e a professora Maria Cristina pela colaboração com o envio das amostras.

Aos companheiros de laboratório Miriany, Cláudia, Lívia, Jéssica, Eliane, Daiana, Stella, Valéria, Vitor, Frederico pela convivência diária e pela ajuda nos momentos que precisei.

As amigas da Fafar, obrigada pelo apoio (Michely, Thaís, Luciana, professora Josianne).

As amigas que construí no CDTN, obrigada pelo acolhimento (Ananda, Igor, Rosália, Gilmara, Elenísio, Vanusa).

A Capes pelo apoio financeiro.

RESUMO

A concentração atmosférica dos 16 prioritários hidrocarbonetos policíclicos aromáticos segundo a Agência de Proteção Ambiental Americana, foi determinada em material particulado do ar ambiente de 3 diferentes regiões metropolitanas brasileiras: Belo Horizonte/MG, São Paulo/SP e Londrina/PR. As amostras foram coletadas próximas às vias de grande tráfego de veículos e região industrial, em Amostrador de Grande Volume PM₁₀ na Região Metropolitana de Belo Horizonte e São Paulo e em Amostrador de Pequeno Volume PM₁₀ em Londrina.

A concentração média total de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na Região Metropolitana de Belo Horizonte, São Paulo e Londrina foi de 14,26 ng m⁻³, 20,38 ng m⁻³ e 15,79 ng m⁻³, respectivamente.

Foi utilizado um modelo com base na razão entre isômeros e análise de componentes principais para identificar as possíveis fontes antropogênicas dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos individuais no ar. Os resultados sugerem, que nas três regiões metropolitanas, as principais fontes desses poluentes foram os motores à combustão.

Um método para coleta e análise de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presente na fase gasosa foi desenvolvido utilizando espuma de poliuretano. Os oito hidrocarbonetos policíclicos aromáticos mais voláteis foram identificados e quantificados por cromatógrafo a gás acoplado à espectrometria de massas e extraídos por microextração em fase sólida no modo de imersão direta com fibra resfriada, na Região Metropolitana de Belo Horizonte.

A concentração de benzo(a)pireno equivalente possibilitou estimar o excesso de risco para câncer para todos os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, tendo como referência o risco unitário de câncer de pulmão estimado pela Organização Mundial da Saúde que é de 8,7 10⁻⁵ ng m⁻³. Os valores estimados de risco encontrados para esse estudo foram de 2,5/10.000 para Região Metropolitana de Belo Horizonte, 2,9/10.000 para São Paulo e 3,0/10.000 para Londrina para um tempo de vida médio de 70 anos.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, Material Particulado, Microextração em Fase Sólida, Cromatografia Gasosa, PM₁₀.

ABSTRACT

Evaluation of Environmental Pollution Exposition to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particulate Matter of Different Urban Areas

The atmospheric concentrations of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons by the United States Environmental Protection Agency, was determinate in particulate matter of sampling sites located in the urban area of three different Brazilian cities, Belo Horizonte/MG, São Paulo/SP and Londrina/PR. The samples were collected next to high traffic routes and industrial region using High-Volume Air Sampler PM₁₀ in the Belo Horizonte metropolitan region and São Paulo, and Low-Volume Sampler PM₁₀ in Londrina.

The total average concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons found in the Belo Horizonte metropolitan region, São Paulo and Londrina was 14.26 ng m⁻³, 20.38 ng m⁻³ and 15.79 ng m⁻³, respectively.

A model based on the diagnostic ratio and principal component analysis was used to identify possible anthropogenic sources of individual polycyclic aromatic hydrocarbons in air. The results suggest that, in the three metropolitan regions, the main sources of these pollutants were combustion engine.

A method to collect and analyze gas phase polycyclic aromatic hydrocarbons using polyurethane foam was developed. The eight most volatile polycyclic aromatic hydrocarbons were identified and quantified by a gas chromatograph coupled to mass spectrometry and extracted by solid phase microextraction in direct immersion mode with cold fiber, in the Belo Horizonte metropolitan region.

Benzo(a)pyrene equivalent concentration allowed to estimate the Incremental Lifetime Cancer Risk for all polycyclic aromatic hydrocarbons considering that the unit lung cancer risk estimated by the World Health Organization is 8.7 10⁻⁵ ng m⁻³. The estimated risk values of this study were 2.5/10.000 for Belo Horizonte metropolitan region, 2.9/10.000 for São Paulo and 3.0/10.000 to Londrina, for an average lifetime of 70 years.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Particulate Matter, Solid Phase Microextraction, Gas Chromatography, PM₁₀.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Mecanismos de formação dos HPA: a) formação do benzo(a)pireno por pirólise, adaptado de (Lopes and de Andrade 1996) b) formação de HPA por pirossíntese, adaptado de (Manahan 2010).....	6
Figura 3.2 - Estrutura química dos 16 prioritários HPAs segundo a US-EPA.....	7
Figura 3.3 - Comparação entre o diâmetro de um fio de cabelo e tamanho das partículas, adaptado de (Kim, Kabir et al. 2015)	14
Figura 3.4 - Mecanismos de formação de aduto com o DNA, adaptado de (Lopes and de Andrade 1996)	20
Figura 3.5 - Esquema representativo do impactador em cascata, adaptado de (Liaud, Millet et al. 2015)	24
Figura 3.6 - Amostrador de Grande Volume para coleta de material particulado inalável PM ₁₀ , adaptado de (ENERGÉTICA 2012).....	27
Figura 3.7 - Dispositivo para SPME	33
Figura 3.8 - Extração SPME a) modo de imersão direta b) <i>headspace</i>	35
Figura 4.1 - Kit de calibração com válvula de resistência variável conectado ao AGV.....	42
Figura 4.2 - a) Amostrador de Pequeno Volume utilizado nas coletas em Londrina b) Vista geral do local amostragem de Londrina	43
Figura 4.3 - a) AGV adaptado para coleta de HPAs em espuma e filtro b) adaptador para coleta de HPAs em ambos os meios filtrantes	44
Figura 4.4 - Localização dos pontos de amostragem da RMBH.....	46
Figura 4.5 - Sistema para processo de resfriamento da fibra de SPME	51
Figura 4.6 - Sistema cromatográfico GC/MS Agilent utilizado	52
Figura 5.1 - Cromatograma de massas dos compostos estudados por GC/MS no modo SIM	58
Figura 5.2 - Áreas obtidas dos HPAs para extração no método DI-CF-SPME usando duas agitações distintas.....	59
Figura 5.3 - Distribuição dos HPAs, em porcentagem, por número de anéis em todos os pontos de amostragem	65
Figura 5.4 - Variação da concentração de material particulado e do total de HPAs nas amostras coletadas na RMBH em 2014 e 2015.....	71
Figura 5.5 - Variação da concentração de material particulado e de HPAs nas amostras coletadas em São Paulo entre abril e dezembro de 2014.....	73
Figura 5.6 - Variação da concentração de material particulado e de HPAs nas amostras coletadas em Londrina entre maio/2014 e abril/2015	74
Figura 5.7 - Rosa dos ventos para Belo Horizonte/MG	76
Figura 5.8 - Concentração total de HPAs na fase gasosa e particulada para todas as amostras coletadas na RMBH	82
Figura 5.9 - Concentração de BaP nos sítios amostrados e valor alvo da União Europeia	83
Figura 5.10 - Distribuição das razões das concentrações entre Ft/(Ft + Py) e BaA/(BaA + CHRY) para RMBH (▲), São Paulo (■) e Londrina (●)	89
Figura 5.11 - Dendograma obtido para as amostras da RMBH.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Propriedades físico-químicas dos HPAs	10
Tabela 3.2 - Meia-vida dos HPAs na presença de luz.....	13
Tabela 3.3 - Índice de qualidade do ar para o material particulado	17
Tabela 3.4 - Classificação dos HPAs quanto a carcinogenicidade	21
Tabela 3.5 - Características apresentadas pelo XAD-2 e PUF na absorção dos HPAs na fase gasosa	25
Tabela 4.1 - Informações sobre os pontos de amostragem.....	48
Tabela 4.2 - Dados cromatográficos dos compostos analisados.....	53
Tabela 4.3 - Fator de Equivalência Tóxica para os 16 HPAs	55
Tabela 5.1 - Parâmetros de mérito obtidos para HPAs no material particulado pelo método DI-CF-SPME-GC/MS	60
Tabela 5.2 - Coeficiente de variação (%) para o material de referência certificado	61
Tabela 5.3 - Parâmetros de mérito para análise de HPAs por DI-CF-SPME-GC/MS em amostras de fase gasosa.....	62
Tabela 5.4 - Concentração total média de HPAs em material particulado para as amostras coletadas na RMBH, São Paulo e Londrina.....	63
Tabela 5.5 - Concentração total média de HPAs em diferentes cidades do Brasil	66
Tabela 5.6 - Amostras coletadas na RMBH e concentração de material particulado e HPAs total, temperatura, umidade e precipitação	68
Tabela 5.7 - Amostras coletadas em São Paulo e concentração de material particulado e HPAs total, temperatura, umidade e precipitação	72
Tabela 5.8 - Amostras coletadas em Londrina e concentração de material particulado e HPAs total, temperatura, umidade e precipitação	73
Tabela 5.9 - Concentração média e desvio padrão dos HPAs em material particulado para os pontos da RMBH.....	78
Tabela 5.10 - Frota veicular, por tipo de combustível, nas áreas urbanas estudadas.....	80
Tabela 5.11 - Concentrações encontradas na RMBH para os HPAs nas amostras de filtro e espuma	81
Tabela 5.12 - Cálculo do BaP equivalente (BaP _{eq}) para os três sítios de amostragem	85
Tabela 5.13 - Razões de isômeros de HPAs em diferentes pontos de amostragem e fontes de emissão.....	88
Tabela 5.14 - Matriz de correlação para HPAs monitorados na RMBH	90
Tabela 5.15 - Matriz de correlação para HPAs monitorados em São Paulo	90
Tabela 5.16 - Matriz de correlação para HPAs monitorados em Londrina.....	91
Tabela 5.17 - Análise fatorial para as amostras da RMBH	93
Tabela 5.18 - Análise fatorial para as amostras de São Paulo	94
Tabela 5.19 - Análise fatorial para as amostras de Londrina.....	94
Tabela 5.20 - Matriz de correlação entre fatores meteorológicos e os HPAs para RMBH.....	98
Tabela 5.21 - Matriz de correlação para fatores meteorológicos, Concentração de MP e $\Sigma 16\text{HPA}$ para São Paulo	99
Tabela 5.22 - Matriz de correlação para fatores meteorológicos, Concentração de MP e $\Sigma 16\text{HPA}$ para Londrina.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS

AcPy	Acenaftileno
AcP	Acenafteno
ANT	Antraceno
BaA	Benzo(a)antraceno
BPe	Benzo(g,h,i)perileno
BaP	Benzo(a)pireno
BbF	Benzo(b)fluoranteno
BkF	Benzo(k)fluoranteno
BPe	Benzo(g,h,i)perileno
CDTN	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CHRY	Criseno
COV	Compostos orgânicos voláteis
dBA _n	Dibenzo(a,h)antraceno
DI-CF-SPME	Microextração em fase sólida no Modo Imersão Direta com Fibra Resfriada (<i>Direct Imersion - Cold Fiber - Solid Phase Microextraction</i>)
DNA	Ácido Desoxirribonucleico (<i>Desoxiribonucleic Acid</i>)
EI	Impacto de elétrons
EPA	Agência de Proteção Ambiental (<i>Environmental Protection Agency</i>)
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente
FL	Fluoreno
Ft	Fluoranteno
GC	Cromatografia Gasosa
GC/MS	Cromatografia a Gás Acoplada à Espectrometria de Massas (<i>Gas Chromatography-Mass Spectrometry</i>)
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

IARC	Agência Internacional para Pesquisa em Câncer (<i>International Agency for Research on Cancer</i>)
IcdP	Indeno(1,2,3-cd)pireno
INCA	Instituto Nacional do Câncer
K _{ow}	Coeficiente de Partição Octanol-água
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
NA	Naftaleno
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (<i>National Institute of Standards and Technology</i>)
OMS	Organização Mundial da Saúde
1-OHP	1-hidroxipireno
PDMS	Polidimetilsiloxana
PE	Ponto de Ebulição
PF	Ponto de Fusão
PHE	Fenantreno
PM _{2,5}	Material Particulado com diâmetro inferior a 2,5 µm (<i>Particulate Matter</i>)
PM ₁₀	Material Particulado com diâmetro inferior a 10 µm (<i>Particulate Matter</i>)
PUF	Espuma de Poliuretano (<i>Polyurethane Foam</i>)
PY	Pireno
RMBH	Região Metropolitana de Belo Horizonte
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SIM	Monitoramento de íons selecionados (<i>Selected Ion Monitoring</i>)
SPME	Microextração em Fase Sólida (<i>Solid Phase Microextraction</i>)
TEF	Fator de Equivalência Tóxica (<i>Toxic Equivalent Factor</i>)
XAD-2	Copolímero de estireno-divinilbenzeno

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVO.....	4
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1	Aspectos Gerais	5
3.2	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	8
3.2.1	Propriedades Físico-Químicas.....	8
3.2.2	Fontes de Exposição	11
3.2.3	Remoção dos HPAs Atmosféricos	12
3.2.4	Material Particulado e os HPAs	13
3.2.5	Limites para Exposição Ambiental aos HPAs e Material Particulado	16
3.2.6	Exposição Humana e Toxicidade dos HPAs	17
3.3	Técnicas de Amostragem para HPAs	23
3.3.1	Amostrador de Grande Volume	26
3.4	Técnicas de Extração e Análise de HPAs	29
3.4.1	Microextração em Fase Sólida	33
4	MATERIAL E MÉTODOS	37
4.1	Padrões	37
4.2	Reagentes	37
4.3	Equipamentos.....	37
4.4	Vidrarias	38
4.5	Materiais.....	38
4.6	Procedimento de Amostragem.....	39
4.6.1	Coleta do Material Particulado.....	39
4.6.2	Coleta da Fase Gasosa.....	44
4.7	Descrição das Áreas Urbanas	45
4.7.1	Região Metropolitana de Belo Horizonte.....	45
4.7.2	São Paulo.....	49
4.7.3	Londrina	49
4.8	Validação da Metodologia Analítica dos HPAs por GC/MS.....	49
4.8.1	Figuras de Mérito.....	49
4.8.2	Preparo das Soluções e Amostras de Material Particulado.....	50
4.8.3	Preparo das Soluções e Amostras de Fase Gasosa.....	54
4.9	Cálculo do Benzo(a)pireno Equivalente	55

4.10	Risco Estimado de Câncer	56
4.11	Identificação das Fontes de Emissão.....	56
4.12	Correlação com os Parâmetros Meteorológicos	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1	Validação do Método para Análise dos HPAs no Material Particulado.....	59
5.2	Validação do Método para Análise dos HPAs na Fase Gasosa	61
5.3	Resultado das Análises de HPAs nas Áreas Urbanas	62
5.3.1	HPAs no Material Particulado	62
5.3.2	HPAs na Fase Gasosa	81
5.4	Cálculo do Benzo(a)pireno Equivalente	83
5.5	Risco Estimado de Câncer	86
5.6	Identificação das Fontes de Emissão.....	86
5.7	Correlação com os Parâmetros Meteorológicos	95
6	CONCLUSÃO	100
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102

1 INTRODUÇÃO

A poluição do ar pode ser definida como a liberação de qualquer substância na atmosfera em concentração que torne o ar nocivo à saúde, prejudicial à segurança e bem-estar da população, bem como causar danos a fauna e a flora (CONAMA 1990, CETESB 2015).

A poluição do ar é um problema complexo, tendo em vista que vários fatores como temperatura, umidade, transformações químicas, radiação UV (ultravioleta), estabilidade e dispersão atmosférica tem grande impacto na qualidade do ar, contribuindo para que poluentes atinjam áreas distantes de onde foram produzidos. Dessa forma, a emissão de poluentes no ar não deve ser estudada isoladamente. O transporte dos poluentes no ar ambiente está sujeito aos padrões de circulação das correntes de ar e a deposição atmosférica está relacionada a mudanças nos padrões de precipitação o que altera a deposição úmida (Madronich, Shao et al. 2015).

Nas últimas décadas, a quantidade e concentração de poluentes lançados na atmosfera se intensificou em virtude do aumento populacional, do crescimento industrial, da agricultura tecnificada, além de novos processos de produção. Os principais responsáveis pelo aumento das emissões atmosféricas são atribuídos às emissões veiculares e industriais (Teixeira, Feltes et al. 2008).

O aumento da quantidade de veículos automotores de combustão interna (diesel, gasolina e álcool) fez com que a liberação de gases e partículas para a atmosfera aumentasse a contaminação do ar, impactando em sua qualidade. Em grandes centros urbanos, os congestionamentos com redução da velocidade e maior consumo de combustível contribui ainda mais para a degradação ambiental (Teixeira, Feltes et al. 2008, Yang, Lee et al. 1998).

A exposição humana aos contaminantes atmosféricos tem levado ao aumento dos problemas respiratórios, cardíacos e incidência de câncer, principalmente após o desenvolvimento da era industrial. No Brasil, o Ministério da Saúde, juntamente com o Instituto Nacional do Câncer (INCA), estimou para o ano de 2014 que a incidência do câncer de pulmão seja de 16.400 novos casos para homens e de 10.930 novos casos entre as mulheres. O câncer de pulmão é o segundo mais frequente na região Sul e o terceiro na região sudeste entre os homens (INCA 2013).

Ao longo dos anos, a poluição atmosférica é conhecida por aumentar os riscos à saúde para várias doenças, tais como as doenças respiratórias e do coração. Estudos indicam essa associação principalmente nos países em rápida industrialização com grandes populações (Kan, London et al. 2008).

A agência especializada em câncer da Organização Mundial de Saúde (OMS), a Agência Internacional para Pesquisa em Câncer (*International Agency for Research on Cancer* - IARC), anunciou no seu relatório nº 221/2013 a classificação da poluição do ar exterior como agente carcinogênico para os seres humanos (Grupo 1) (IARC 2013). O material particulado, um dos principais componentes da poluição do ar, foi avaliado e também classificado como carcinogênico para humanos (Grupo 1) (IARC 2013).

Em 2014, a OMS divulgou que 7 milhões de pessoas morreram no ano de 2012 como resultado da exposição à poluição atmosférica, o que sugere que uma em cada oito mortes no mundo esteja relacionada a essa forma de poluição (WHO 2014a).

No Brasil, a preocupação com a poluição do ar gerada por veículos, levou a criação do PROCONVE - Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – nos anos 80, devido ao rápido crescimento da frota veicular nas grandes cidades (Resolução nº18/86) (CONAMA 1986).

Posteriormente, a legislação brasileira por meio da Resolução nº 3/90 do CONAMA estabeleceu limites das concentrações de alguns poluentes no ar, tendo como padrões de qualidade do ar os indicadores: (I) partículas totais em suspensão, (II) fumaça, (III) partículas inaláveis, (IV) dióxido de enxofre, (V) monóxido de carbono, (VI) ozônio e (VII) dióxido de nitrogênio (CONAMA 1990).

O material particulado atmosférico, também chamado de aerossol ou partículas inaláveis, é formado por pequenas partículas sólidas ou líquidas, encontradas na atmosfera de diversos tamanhos, composição química e origem. Ele é emitido diretamente para a atmosfera por fontes naturais e antropogênicas as quais incluem desmatamento, exaustão de motor, cozimento de alimentos, poeira de pneus e fumaça de cigarro (Kelly and Fussell 2012).

Para os aerossóis, é regulamentado que apenas a concentração total (em $\mu\text{g m}^{-3}$) de material particulado seja monitorada (CONAMA 1990). Entretanto, a complexa composição química do material particulado torna importante a caracterização de espécies químicas a eles associados (Kelly and Fussell 2012).

Entre os compostos orgânicos adsorvidos ao material particulado, extensivamente estudados em todo o mundo, estão os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).

Os HPAs são uma classe de mais de 1500 compostos formados por diversas configurações de anéis aromáticos condensados, podendo apresentar substituições metiladas, oxigenadas ou nitradas (NTP 2012). Os HPAs atingem o meio ambiente principalmente por processos antrópicos de combustão incompleta de compostos orgânicos. Eles distribuem-se por todos os compartimentos ambientais: ar, água, e solo (Tobiszewski and Namieśnik 2012).

O principal risco à saúde humana referente à presença dos HPAs no ar ambiente é devido a sua ação carcinogênica. Existe HPA que é classificado como Grupo 1, ou seja, comprovadamente carcinogênico para humanos, enquanto outros, por ainda não existir evidências epidemiológicas suficientes são classificados no Grupo 2A e 2B, como provavelmente e possivelmente carcinogênicos, respectivamente (IARC 1983, IARC 2010).

Os HPAs apresentam elevada capacidade de se adsorver ao material particulado, principalmente os mais finos (fração respirável), podendo atingir os alvéolos sendo absorvidos e atingindo vários órgãos do organismo humano. Os HPAs, por meio de sua bioacumulação no epitélio traqueobrônquico, são absorvidos pelo sistema circulatório aumentando sua concentração no organismo a cada exposição (Bostrom, Gerde et al. 2002).

Nesse contexto, estudos da caracterização dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos associados ao material particulado bem como estudos da quantidade de HPAs, presentes na fase gasosa, tornam-se relevantes e oportunos em grandes centros urbanos.

Esses estudos podem ajudar tanto na prevenção de doenças e avaliação da poluição, quanto no auxílio de tomadas de decisão para elaboração de legislações específicas. Portanto, há a necessidade do monitoramento constante dessa classe de poluentes atmosféricos, principalmente nas grandes cidades onde concentram-se muitas das fontes poluidoras e uma grande parte da população brasileira.

2 OBJETIVO

Identificar e quantificar os 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritários segundo a Agência de Proteção Ambiental Americana, em amostras de material particulado atmosférico de tamanho aerodinâmico menor ou igual a 10 µm, coletadas na região metropolitana de Belo Horizonte/MG, São Paulo/SP e Londrina/PR.

Os objetivos específicos são:

- Aperfeiçoar e validar o método DI-CF-SPME por GC/MS desenvolvido anteriormente no grupo (Menezes and Cardeal 2011) para análise de HPAs em material particulado;
- Aperfeiçoar o método de coleta com Amostrador de Grande Volume e selecionar pontos de amostragem em Belo Horizonte;
- Desenvolver metodologia para coleta dos HPAs presentes na fase gasosa utilizando Amostrador de Grande Volume PM₁₀ em espuma de Poliuretano (PUF);
- Validar metodologia analítica para análise dos HPAs em espuma de Poliuretano (PUF) usando DI-CF-SPME e GC/MS;
- Coletar material particulado na região metropolitana de Belo Horizonte, São Paulo e Londrina em áreas de maior exposição ao tráfego veicular e em regiões industriais;
- Avaliar o risco à saúde decorrente da exposição aos HPAs usando como composto indicador o benzo(a)pireno;
- Fazer um estudo estatístico de inter-relação entre os compostos detectados para se estimar qual a principal fonte de exposição;
- Avaliar a influência de fatores meteorológicos na concentração dos HPAs.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

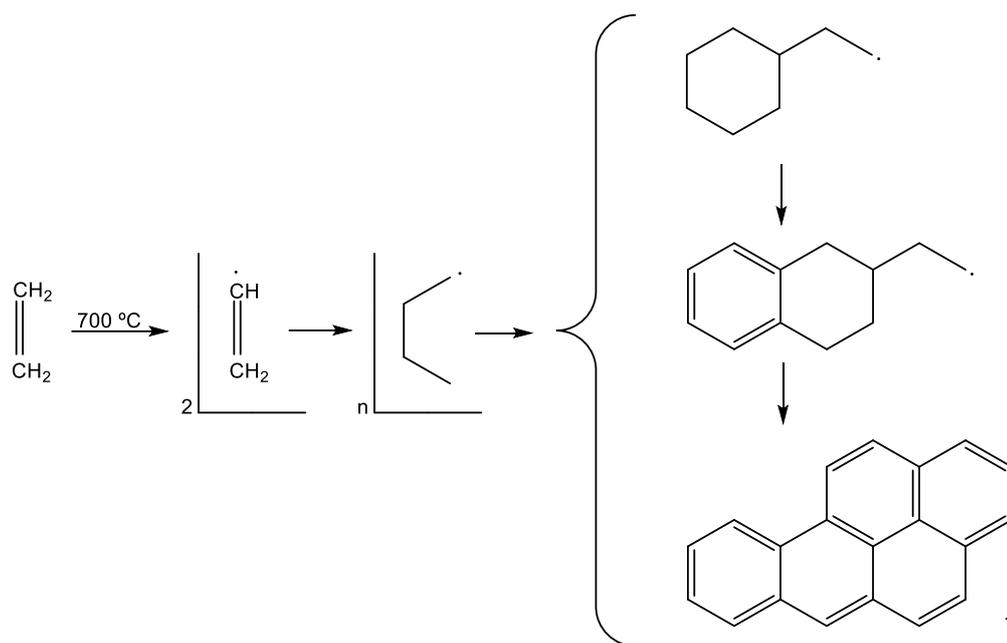
3.1 Aspectos Gerais

A preocupação com a exposição ao grande número de compostos químicos, que estão presentes no ambiente devido ao estilo de vida adotado a partir do século XXI, fez com que se intensificasse a investigação da presença de poluentes no ar, água, solo, alimentos e seu impacto na saúde humana. Dentre os compostos orgânicos mais estudados podemos citar os HPAs (Srogi 2007).

Os HPAs constituem uma classe de compostos orgânicos com anéis aromáticos condensados que podem ser sintetizados a partir de hidrocarbonetos saturados a altas temperaturas (acima de 500 °C) e em condições deficientes de oxigênio. Nessas condições, as ligações C-H e C-C são quebradas formando moléculas pequenas e radicais livres que se combinam para formar estruturas maiores e mais resistentes à degradação térmica (Manahan 2010).

Durante a combustão de materiais orgânicos ocorre o craqueamento, ou seja, divisão das moléculas maiores do combustível em pequenas moléculas na chama. Os principais mecanismos que explicam a formação dos HPAs são a pirólise e a pirossíntese. Na pirólise, fragmentos contendo dois átomos de carbono podem se combinar para formar uma cadeia de radical livre, a qual pode ser adicionado outro C₂ e assim formar um anel de seis membros (Baird and CANN 2011). Na pirossíntese, hidrocarbonetos com massas moleculares muito baixas, como metano e etano, atuam como precursores para os HPAs (Manahan 2010). A Figura 3.1(a) e 3.1(b) ilustra a formação dos anéis por pirólise e pirossíntese, respectivamente.

a)



b)

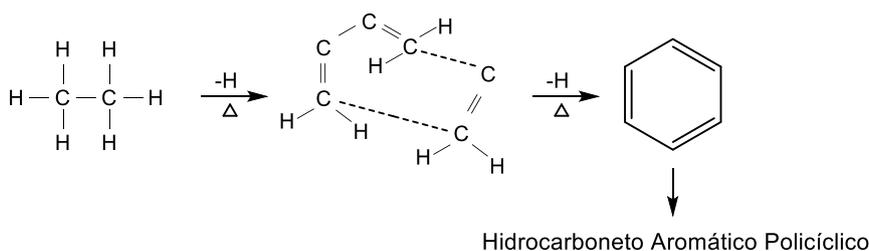


Figura 3.1 - Mecanismos de formação dos HPA: a) formação do benzo(a)pireno por pirólise, adaptado de (Lopes and de Andrade 1996) b) formação de HPA por pirossíntese, adaptado de (Manahan 2010)

Na combustão, o mecanismo de formação dos HPAs é muito complexo resultando em misturas contendo uma grande variedade de HPAs em diversos níveis de concentrações e diversas fontes (Galarneau 2008, Ravindra, Sokhi et al. 2008).

Apesar do grande número de compostos existentes, apenas 16 HPAs são considerados pela Agência de Proteção Ambiental Americana (*United States Environmental Protection Agency - US-EPA*) como poluentes prioritários, devido a sua ação carcinogênica e mutagênica. Em geral, acredita-se que esses 16 HPAs são considerados prioritários por serem mais perigosos e por sua elevada exposição, já que são encontrados em maiores concentrações no meio ambiente

(Ravindra, Sokhi et al. 2008). A Figura 3.2 representa a estrutura química dos 16 principais HPAs.

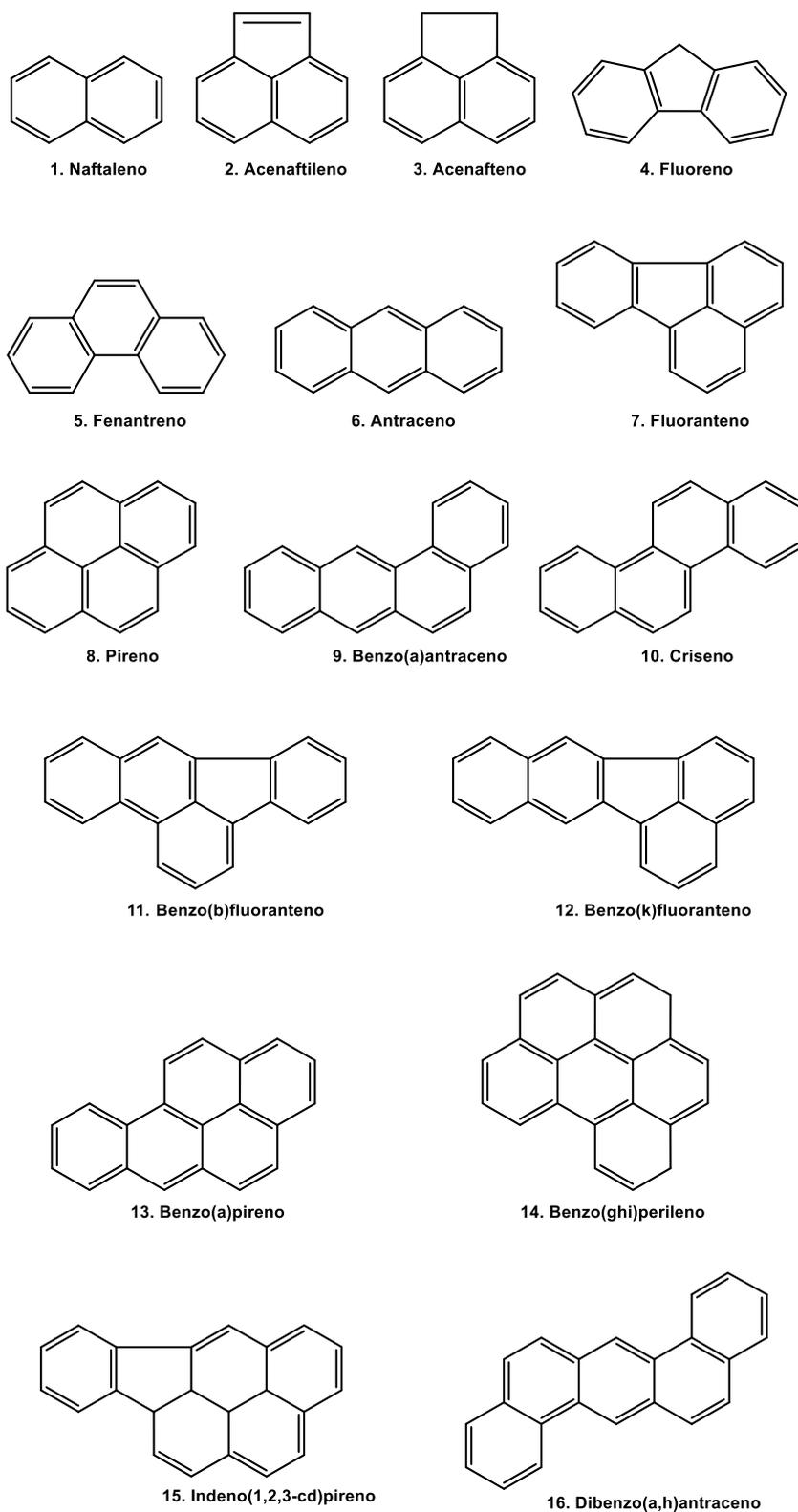


Figura 3.2 - Estrutura química dos 16 prioritários HPAs segundo a US-EPA

3.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

3.2.1 Propriedades Físico-Químicas

As propriedades físico-químicas dos HPAs tais como ponto de fusão e ebulição, coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}), pressão de vapor, solubilidade em água e constante de Henry são extremamente relevantes para a compreensão do seu comportamento ambiental. Elas irão determinar a distribuição, transporte, disponibilidade, solubilidade e estabilidade nos diferentes compartimentos ambientais: ar, água, sedimento e solo; além de influenciar na toxicidade destes compostos (IPCS 1998).

A solubilidade dos HPAs em água é baixa e diminui com o aumento de sua massa molecular; a volatilidade apresenta o mesmo comportamento, diminui com o aumento do número de anéis da molécula. Assim, os HPAs encontram-se distribuídos entre a fase gasosa e o material particulado, sendo a concentração de cada HPA na atmosfera variável com o tamanho da partícula e a pressão de vapor do gás (Kong, Ding et al. 2010, Abdallah and Atia 2014).

Outra propriedade importante é o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}). Quanto maior o valor do $\log(K_{ow})$ mais hidrofóbica é a substância. Esse valor simula a partição dos compostos entre a fase aquosa e a fase orgânica. Os HPAs apresentam altos valores de coeficiente de partição, demonstrando elevada lipossolubilidade que aumenta com o número de anéis da molécula. Dessa forma, possuem afinidades por matrizes ambientais como sedimento (Ghosh and Hawthorne 2010), solo (Yuan, Liu et al. 2015) e a superfície dos aerossóis (Callén, de la Cruz et al. 2011).

A presença de HPAs no solo pode ser resultado da deposição seca ou úmida de partículas da atmosfera (Mostert, Ayoko et al. 2010). Da mesma forma, os HPAs transportados pela água adsorvem na superfície dos sedimentos por terem maior afinidade do que com a água (Ghosh and Hawthorne 2010). Na atmosfera, devido à baixa pressão de vapor, os HPAs condensam-se adsorvendo-se na superfície das partículas de aerossóis (Baird and CANN 2011). Outra característica importante dos HPAs é sua mobilidade aérea. HPAs que contenham pressão de vapor maior que 10^{-2} Pa a 25 °C (menor massa molecular, 2 ou 3 anéis aromáticos) apresentam alta mobilidade na atmosfera e

isso explica o transporte a longas distâncias desse tipo de poluente (Baird and CANN 2011).

A Tabela 3.1 apresenta algumas propriedades físico-químicas para compreensão do comportamento dos HPAs no ambiente.

Tabela 3.1 - Propriedades físico-químicas dos HPAs

HPAs	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Coefficiente de partição (log Kow)	Pressão de vapor a 25 °C (Pa)	Solubilidade em água a 25 °C (µg L ⁻¹)	Constante de Henry a 25 °C (KPa)
Naftaleno	128,17	81	217,9	3,40	10,4	3,17 × 10 ⁴	4,89 × 10 ⁻²
Acenaftileno	152,19	92-93	-	4,07	8,9 × 10 ⁻¹	-	1,14 × 10 ⁻³
Acenafteno	154,21	95	279	3,92	2,9 × 10 ⁻¹	3,93 × 10 ³	1,48 × 10 ⁻²
Fluoreno	166,22	115-116	295	4,18	9,0 × 10 ⁻²	1,98 × 10 ³	1,01 × 10 ⁻²
Fenantreno	178,23	100,5	340	4,60	1,6 × 10 ⁻²	1,29 × 10 ³	3,98 × 10 ⁻³
Antraceno	178,23	216,4	342	4,50	8,0 × 10 ⁻⁴	73	7,3 × 10 ⁻²
Fluoranteno	202,25	108,8	375	5,22	1,2 × 10 ⁻³	260	6,5 × 10 ⁻⁴
Pireno	202,25	150,4	393	5,18	6,0 × 10 ⁻⁴	135	1,1 × 10 ⁻³
Benzo(a)antraceno	228,29	160,7	400	5,61	2,8 × 10 ⁻⁵	14	-
Criseno	228,29	253,8	448	5,91	8,4 × 10 ⁻⁵	2,0	-
Benzo(b)fluoranteno	252,31	168,3	481	6,12	6,7 × 10 ⁻⁵ (20°C)	1,2 (20°C)	5,1 × 10 ⁻⁵
Benzo(k)fluoranteno	252,31	215,7	480	6,84	1,3 × 10 ⁻⁸ (20°C)	0,76	4,4 × 10 ⁻⁵ (20°C)
Benzo(a)pireno	252,31	178,1	496	6,50	7,3 × 10 ⁻⁷	3,8	3,4 × 10 ⁻⁵ (20 °C)
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276,33	163,6	536	6,58	1,3 × 10 ⁻⁸ (20 °C)	62	2,9 × 10 ⁻⁵ (20 °C)
Dibenzo(a,h)antraceno	278,35	266,6	524	6,50	1,3 × 10 ⁻⁸ (20 °C)	0,5 (27 °C)	7,0 × 10 ⁻⁶
Benzo(g,h,i)perileno	276,33	278,3	545	7,10	1,4 × 10 ⁻⁸	0,26	2,7 × 10 ⁻⁵ (20 °C)

Fonte: (IPCS 1998)

3.2.2 Fontes de Exposição

A composição da mistura de HPAs emitida para a atmosfera é complexa e depende da origem das fontes que pode ser natural ou antropogênica. Entre as fontes antropogênicas, podemos citar a queima de combustíveis fósseis (diesel e gasolina) e de biomassa (del Rosario Sienra, Rosazza et al. 2005). Além disso, temos os processos industriais, emissão por produtos de origem petrolífera (Aydin, Kara et al. 2014) e a queima do tabaco no ar interior (Hoh, Hunt et al. 2012). Entre as fontes naturais temos os incêndios florestais e as emissões vulcânicas (IPCS 1998).

O último inventário global para emissão dos 16 HPAs estimou que em 2007 foram lançados na atmosfera cerca de 5×10^{11} g do poluente, com as maiores contribuições para a Ásia, na Índia e China onde os processos industriais estão intensificados. No Brasil, 60% das emissões foram atribuídas aos incêndios florestais e desmatamentos (Shen, Huang et al. 2013).

Na atmosfera, a concentração dos HPAs varia de acordo com as fontes de emissão e as condições meteorológicas como temperatura, direção do vento e intensidade luminosa (He, Fan et al. 2014). Nos grandes centros urbanos, as maiores contribuições para a presença dos HPAs no ar ambiental têm sido reportadas como as fontes móveis (Delhomme and Millet 2012). As fontes estacionárias como as indústrias petroquímicas, de produção de metal e produção de carvão (Park, Kim et al. 2011, Kozielska and Konieczynski 2015), também têm uma contribuição significativa para as emissões atmosféricas. A queima de óleo, gás natural e carvão também são consideradas fontes antropogênicas emissoras de HPAs (Callen, Iturmendi et al. 2014).

Estudos têm demonstrado que no ar de ambientes internos, o uso do tabaco influencia no aumento da concentração dos HPAs quando comparado a sua concentração no ar externo (Zhu, Lu et al. 2009). Além disso, a combustão doméstica pela utilização do aquecimento residencial da madeira em lareiras, ou de fogões a lenha, tem significativa contribuição na exposição aos HPAs (Qi, Li et al. 2014).

Quase 3 bilhões de pessoas mais pobres do mundo ainda dependem de combustíveis sólidos (madeira, esterco animal, carvão vegetal, resíduos de colheitas e carvão) queimados em fogões de forma ineficiente e altamente

poluentes para cozinhar e aquecer, gerando uma importante fonte de exposição aos HPAs em populações já vulneráveis a doenças e agravos à saúde (WHO 2014b).

3.2.3 Remoção dos HPAs Atmosféricos

Os mecanismos de remoção dos HPAs da atmosfera incluem os processos de deposição atmosférica (deposição seca e úmida) e transformação ou degradação química. A deposição seca trata-se da transferência de gases e partículas para uma superfície como solo, água, ou vegetação, sendo a principal forma de contaminação desses compostos nessas superfícies. A deposição seca dos HPAs pode ser determinada pela concentração destes poluentes nas partículas e por sua velocidade de deposição (Tasdemir and Esen 2007).

Já a deposição úmida ocorre quando os HPAs, sob a forma de gás ou partícula, são transferidos para a água e superfície terrestre pela chuva. Sabe-se que esse tipo de deposição apresenta elevada eficiência e capacidade de remoção de poluentes da atmosfera (Guo, Bao et al. 2014).

Os processos de degradação química para a remoção dos HPAs incluem a fotólise e reações com oxidantes como NO₂, ozônio, ·OH (Dvorska, Komprdova et al. 2012). Esses oxidantes ao reagirem com os HPAs geram os nitro-HPAs, oxi-HPAs e hidroxí-HPAs que são considerados mais tóxicos que os seus precursores (Umbuzeiro, Franco et al. 2008). A fotólise é a degradação química na presença de luz. A Tabela 3.2 apresenta a meia-vida de alguns HPAs na presença da luz.

Tabela 3.2 - Meia-vida dos HPAs na presença de luz

HPAs	Meia-vida (h) Presença de luz
Fenantreno	4,51
Fluoranteno	3,61
Pireno	2,94
Benzo(a)antraceno	0,83
Criseno	1,56
Benzo(b)fluoranteno	1,29
Benzo(k)fluoranteno	0,97
Benzo(a)pireno	0,49
Indeno(1,2,3- <i>cd</i>)pireno	0,90
Dibenzo(a,h)antraceno	0,36
Benzo(ghi)perileno	0,76

Fonte: (Lu, Dang et al. 2007)

Os nitro-HPAs podem ser emitidos diretamente pela combustão de fontes como motores à diesel ou formados pela reação de HPA na presença de óxidos de nitrogênio e radical hidroxila (Carrara, Wolf et al. 2010, Jariyasopit, McIntosh et al. 2014). Da mesma forma, os hidroxí-HPAs e oxi-HPAs (cetonas e quinonas) podem ser emitidos diretamente ou formados por reações de oxidação com radicais hidroxilas e/ou ozônio (Walgraeve, Demeestere et al. 2010). Essas reações ocorrem preferencialmente durante o dia e reações com óxidos de nitrogênio durante a noite (Ringuet, Albinet et al. 2012).

3.2.4 Material Particulado e os HPAs

Os aerossóis atmosféricos são formados a partir de uma ampla variedade de fontes naturais e antropogênicas. As partículas primárias são emitidas diretamente a partir de fontes como queima de biomassa, queima de combustíveis fósseis, erupções vulcânicas, ressuspensão de terra, pó mineral, sal marinho e materiais biológicos. As partículas secundárias, no entanto, são formadas na atmosfera por processos de conversão de gás-partícula, tais como nucleação e condensação (Hallquist, Wenger et al. 2009).

A toxicidade do material particulado está associada ao seu tamanho e ao nível de penetração dessas partículas no sistema respiratório. A US-EPA classifica as partículas em duas categorias: partículas finas com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 2,5 μm ou partículas grossas, mas ainda inaláveis, com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10 μm (EPA 2013).

Dependendo do diâmetro aerodinâmico das partículas, elas atingem diferentes estágios do trato respiratório por diferentes mecanismos de deposição, como impactação, sedimentação e adsorção. Quanto menor for a partícula mais profundamente ela penetra no trato respiratório, podendo depositar nos alvéolos ou ser absorvida e alcançar a corrente sanguínea (Carvalho, Peters et al. 2011).

O PM_{10} atinge fossas nasais, traqueia (parte superior da garganta) e brônquios; nosso corpo reage com tosse e espirros para tentar eliminar o material particulado. O $\text{PM}_{2,5}$ é capaz de penetrar o interior do trato respiratório até os alvéolos, podendo atingir a corrente sanguínea (Kim, Kabir et al. 2015). A Figura 3.3 ilustra a comparação entre o tamanho das partículas com o diâmetro de um fio de cabelo.

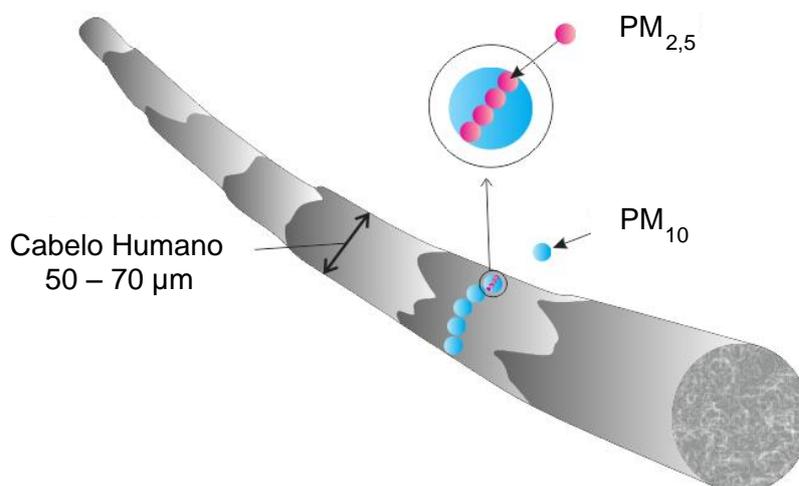


Figura 3.3 - Comparação entre o diâmetro de um fio de cabelo e tamanho das partículas, adaptado de (Kim, Kabir et al. 2015)

Os HPAs podem estar presentes na atmosfera na fase gasosa ou particulada. Os HPAs de 2-3 anéis aromáticos (menor massa molecular) são encontrados preferencialmente na fase gasosa, enquanto que os de maior

massa molecular (4-6 anéis) encontram-se adsorvidos no material particulado (Ravindra, Sokhi et al. 2008).

Estudos têm buscado investigar a distribuição gás/partícula dos HPAs. O particionamento dos HPAs no ar atmosférico depende de fatores como temperatura, umidade, origem, interação com o aerossol, massa molecular e pressão de vapor do composto (Akyuz and Cabuk 2010, Abdallah and Atia 2014).

A distribuição dos HPAs entre as fases de partícula e de gás ocorre por processos de adsorção física sobre a superfície do aerossol e/ou absorção na matéria orgânica do aerossol. A prevalência de um ou outro mecanismo de separação depende da composição química do aerossol em termos de fração de carbono orgânico e elementar (Spezzano, Picini et al. 2009).

Estudo realizado por Viidanoja et. al., em uma região urbana influenciada pelo tráfego veicular, constatou que mais de 90% de carbono elementar foi encontrado em partículas menores que 2,5 μm e que a concentração de carbono orgânico variou até 67% em partículas maiores que 2,5 μm , revelando uma grande influência do tamanho da partícula na sua constituição (Viidanoja, Sillanpää et al. 2002).

Nas emissões veiculares, os HPAs são encontrados principalmente na fase gasosa no interior câmara de combustão dos veículos sob condições de alta temperatura. Durante o arrefecimento dos gases de escape, os HPAs são incorporados a partículas, por meio de processos de condensação, devido ao caráter hidrofóbico que confere afinidade pelo aerossol (Spezzano, Picini et al. 2009).

Durante a exposição aos aerossóis contendo benzo(a)pireno, uma fração de 80% do HPA inalado foi depositado no epitélio alveolar sendo rapidamente absorvido atingindo a circulação sistêmica. Uma fração menor, em torno de 20%, foi depositado no epitélio traqueobrônquico intensificando, dessa forma, o metabolismo neste local e a probabilidade de ocorrência de tumores (Gerde, Muggenburg et al. 2001).

Martins et. al. investigaram a distribuição do material particulado em estação de ônibus de Londrina/PR. Os resultados indicaram que partículas finas ($\leq 2,5 \mu\text{m}$) contribuem com mais de 50% do total de HPAs presente, indicando maior associação dos HPAs com partículas menores, de maior risco para a saúde humana (Martins, da Silva Júnior et al. 2012).

3.2.5 Limites para Exposição Ambiental aos HPAs e Material Particulado

Embora, a OMS estabeleça valores guias para a qualidade do ar interno e externo, os padrões de qualidade do ar para os HPAs não são considerados seguros (WHO 2005, WHO 2010).

Muitos países têm se preocupado com a exposição aos HPAs, incluindo estes compostos na lista de poluentes perigosos que devem ser monitorados, estabelecendo seus próprios limites de exposição ambiental. O monitoramento dos HPAs no Reino Unido, por exemplo, ocorre desde 1991 em 31 pontos de amostragem na Inglaterra, Escócia, País de Gales e Irlanda do Norte, fornecendo dados sobre as concentrações no ambiente de 39 espécies de HPAs. A *UK Air Qualit* recomenda que a concentração de benzo(a)pireno anual não ultrapasse $0,25 \text{ ng m}^{-3}$ (UK-AIR 2014).

A União Europeia preconiza a concentração de 1 ng m^{-3} como limite de exposição anual ao benzo(a)pireno e recomenda ainda o monitoramento de pelo menos mais 6 HPAs: benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, indeno(1,2,3-cd)pireno, e dibenzo(a,h)antraceno (EUD 2004).

Na China, um dos países que mais contribui para a emissão mundial dos HPAs, há um limite alto de exposição ao benzo(a)pireno de 10 ng m^{-3} de acordo com a legislação local (Kong, Ding et al. 2010). Mesmo tendo uma legislação com valor mais elevado, estudos chineses mostraram que a concentração de benzo(a)pireno tem atingido marcas recordes em torno de 48 ng m^{-3} (Kong, Ding et al. 2010), o que excede cerca de 48 vezes o valor permitido na Europa. Na Índia, o benzo(a)pireno passou a fazer parte recentemente da lista dos padrões de qualidade do ar com um limite anual de 1 ng m^{-3} (CAI-Asia 2010).

Em relação ao material particulado, a Legislação Brasileira através da Resolução CONAMA RE nº3/1990 estabeleceu limites para os padrões de qualidade do ar que vigoram no Brasil. O material particulado está entre os poluentes que é monitorado, entretanto, apenas o PM_{10} é exigido na legislação.

O Estado de São Paulo, preocupado com a qualidade do ar, estabeleceu o decreto nº 59.113/2013 a fim de reduzir a exposição ao material particulado PM_{10} e dar início ao monitoramento do $\text{PM}_{2,5}$, que não é exigido pelo órgão federal CONAMA. Foram propostas metas gradativas para atingir valores

menores, entretanto, mesmo após seu cumprimento total, este valor supera o limite estabelecido pela OMS como seguro para o indivíduo ser exposto (SÃO PAULO 2013). A Tabela 3.3 ilustra esse cenário.

A US-EPA publicou em 2013 a revisão dos padrões de qualidade do ar reduzindo os valores anuais permitidos $PM_{2,5}$ de $15 \mu\text{g m}^{-3}$ para $12 \mu\text{g m}^{-3}$ e o valor permitido em 24 horas de $65 \mu\text{g m}^{-3}$ para $35 \mu\text{g m}^{-3}$, aproximando-se do valor da OMS (EPA 2013).

Tabela 3.3 - Índice de qualidade do ar para o material particulado

Órgão	$PM_{10} \mu\text{g m}^{-3}$ 24h	$PM_{10} \mu\text{g m}^{-3}$ anual	$PM_{2,5} \mu\text{g m}^{-3}$ 24h	$PM_{2,5} \mu\text{g m}^{-3}$ anual
CONAMA 1990	150	50	-	-
CETESB 2013 (Meta 1)	120	40	60	20
CETESB (Meta 2)	100	35	50	17
CETESB (Meta 3)	75	30	37	15
Valor guia OMS	50	20	25	10

Fonte: (CONAMA 1990, WHO 2005, SÃO PAULO 2013)

3.2.6 Exposição Humana e Toxicidade dos HPAs

Os HPAs fazem parte do grupo de compostos orgânicos semi-voláteis encontrados em uma variedade de compartimentos ambientais. A exposição humana a estes compostos, para não-fumantes, ocorre principalmente pela via pulmonar ou ingestão de alimentos, uma vez que os HPAs podem ser encontrados em alimentos como carnes defumadas (Moazzen, Ahmadkhaniha et al. 2013), peixes (Storelli, Barone et al. 2013), óleos (Tfouni, Padovani et al. 2014), café e chá (Duedahl-Olesen, Navaratnam et al. 2015).

Os alimentos podem ser contaminados por deposição atmosférica, solo contaminado ou e até mesmo durante seu preparo e armazenamento. A *European Food Safety Authority* (EFSA), baseada em estudos toxicológicos, estabeleceu níveis máximos para a concentração de benzo(a)pireno em alimentos por categorias de produtos, por exemplo em carne a concentração permitida é de $5 \mu\text{g kg}^{-1}$ (EFSA 2008).

A exposição aos HPAs por inalação é a via mais importante, pois está associada ao nível de poluição na qual o indivíduo está exposto. O risco da

exposição humana por inalação é maior nas grandes cidades, onde há alta densidade populacional, aumento do grau de urbanização, industrialização, aumento do tráfego de veículos e baixa dispersão dos poluentes (Gungormus, Tuncel et al. 2014).

Regiões industrializadas e urbanizadas em todo o mundo têm sido monitoradas, como Alemanha (Fromme, Lahrz et al. 2004), Índia (Kaur, Senthilkumar et al. 2013), Portugal (Slezakova, Castro et al. 2013), Arábia Saudita (El-Mubarak, Rushdi et al. 2014), Malásia (Jamhari, Sahani et al. 2014), França (Delhomme and Millet 2012).

As concentrações de HPAs encontradas apresentaram valores variados entre: 15,87 ng m⁻³ na Alemanha; 274 ng m⁻³ na Índia; 3,21 ng m⁻³ em Portugal; 13,47 ng m⁻³ na Arábia Saudita; 4,84 ng m⁻³ na Malásia e 12,60 ng m⁻³ na França.

Exposições a longo prazo à poluição atmosférica são responsáveis por um número significativo de doenças crônicas do sistema respiratório e do sistema cardiovascular (Brito, Belotti et al. 2010). Em estudo realizado por Langrish et al., verificou-se benefícios em pacientes com doença cardíaca coronariana ao se reduzir a exposição à poluição do ar urbano (Langrish, Li et al. 2012).

Estudos toxicológicos que associam a poluição do ar com efeitos na saúde humana têm aumentado nos últimos anos. A avaliação da exposição por meio de biomarcadores é capaz de fornecer informações sobre o risco à saúde tanto em população exposta ambientalmente aos HPAs (Li, Sandau et al. 2008) quanto aquelas expostas ocupacionalmente (Zare, Shahtaheri et al. 2013).

Entre os biomarcadores estudados para avaliar a exposição aos HPAs, o 1-hidroxipireno (1-OHP) urinário, proveniente da metabolização do pireno é o mais estudado. O 1-OHP urinário é selecionado como indicador biológico adequado para a classe de HPAs devido à boa correlação encontrada entre 1-OHP e concentrações de HPAs ambiental. O pireno também é frequentemente encontrado em amostras ambientais e seu metabólito apresenta elevada sensibilidade e facilidade de detecção (Hansen, Mathiesen et al. 2008).

Estudo realizado por Yuan et al. encontrou correlação positiva entre a exposição aos HPAs e a presença de 1-OHP na urina de moradores próximos a um complexo petroquímico (Yuan, Shie et al. 2015). Alguns autores vêm propondo outros metabólitos hidroxilados (hidroxinaftaleno, hidroxifluoreno,

hidroxifenantreno, hidroxicriseno) para avaliar a exposição ambiental aos HPAs (Yamano, Hara et al. 2014, You, Zhu et al. 2014).

Metabólitos de HPAs em urina de trabalhadores ligados a atividades como metalurgia (Liu, Lin et al. 2010), manutenção de estradas (McClellan, Rinehart et al. 2004, McClellan, Osborn et al. 2012) e motoristas de ônibus (Petchpoung, Kaojarern et al. 2011) têm sido investigados por fazerem parte de grupos de risco de desenvolverem câncer, em especial o de pulmão, bexiga e pele. Um estudo realizado por Talaska et al. mostrou que o metabólito 1-OHP foi encontrado na urina de trabalhadores expostos aos HPAs em uma concentração média de $7,4 \mu\text{g L}^{-1}$, apresentando diferença significativa quando comparado aos trabalhadores não diretamente expostos (Talaska, Thoroman et al. 2014).

Vários estudos estabeleceram correlações entre a exposição aos HPAs, mutações no DNA e indução de tumores (Chakravarti, Venugopal et al. 2008, Ghosh and Hawthorne 2010, Tang, Kryvenko et al. 2013). Ghos et al. investigaram a presença de bronquite em crianças de até 2 anos expostas ao tabaco e à poluição urbana. Foram encontradas modificações em nucleotídeos ligados ao metabolismo dos HPAs (Ghosh, Topinka et al. 2013).

No estudo realizado por Slama et al., mulheres grávidas expostas ao xenobiótico material particulado $\text{PM}_{2,5}$, se submeteram à análise genotípica, na qual foram evidenciados mutações em genes e relação com o baixo peso de crianças ao nascer, que é uma das principais causas de mortalidade infantil (Slama, Gräbsch et al. 2010).

A ação tóxica exercida pelos HPAs no organismo é ativada durante o processo metabólico, que tem por finalidade promover a excreção urinária. A metabolização dos HPAs ocorrem em duas fases. Na fase I, ocorre uma reação de ativação mediada pelo citocromo P450, envolvendo a formação de um epóxido e posteriormente de compostos poliidroxilados (mais solúveis em água), que são mais facilmente eliminados pela via urinária (fenóis, quinonas). Um dos intermediários pode reagir por ligação covalente com a guanina do DNA, formando um aduto que aumenta a probabilidade de mutações genéticas e geração de tumor (Lopes and de Andrade 1996, Abbas, Garcon et al. 2013). Na fase II, os produtos oxigenados podem se ligar a substâncias endógenas mais polares, como a enzima Glutathione S-transferase, possibilitando a excreção do composto e perda de sua atividade tóxica a fim de permitir a desintoxicação do

organismo. Entretanto, essa segunda fase pode aumentar metabólitos tóxicos que também causam danos no DNA (Marinkovic, Pasalic et al. 2013). A Figura 3.4 ilustra o mecanismo de ativação metabólica do benzo(a)pireno pela formação do aduto com a base guanina do DNA.

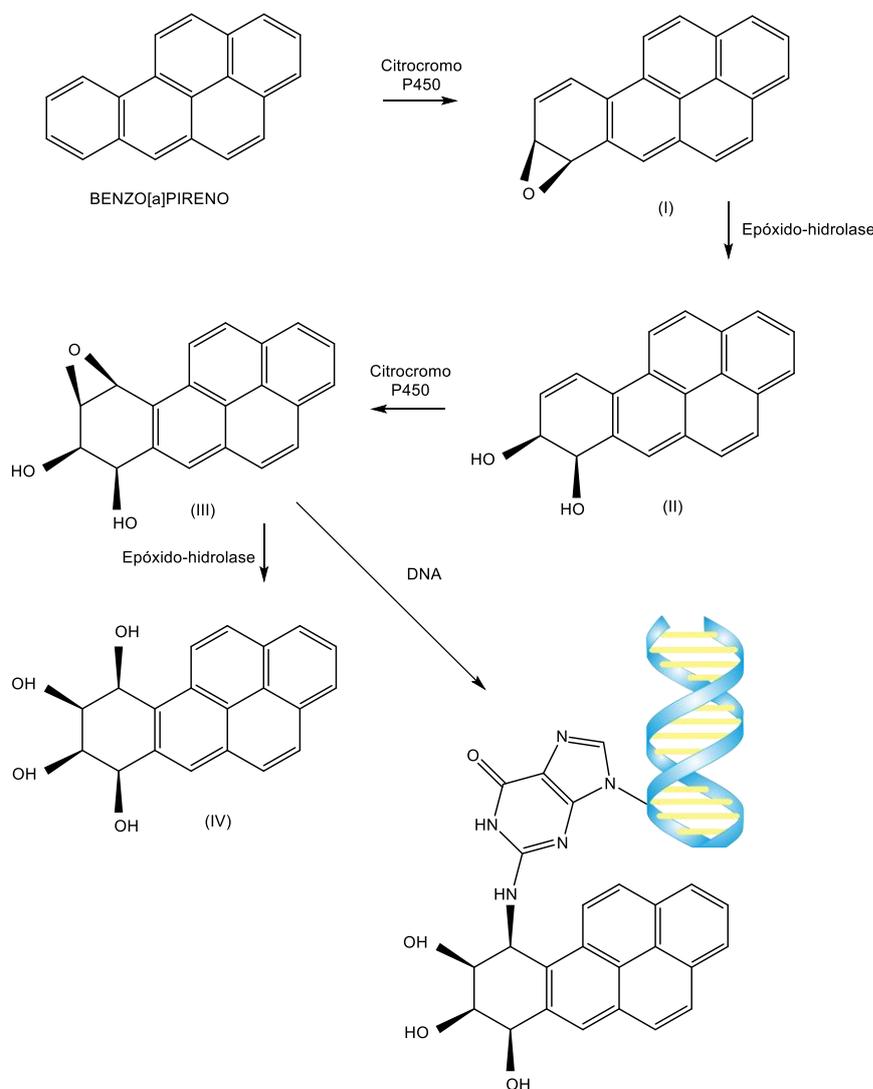


Figura 3.4 - Mecanismos de formação de aduto com o DNA, adaptado de (Lopes and de Andrade 1996)

O principal risco à saúde decorrente da exposição aos HPAs está relacionado a sua ação carcinogênica. A exposição ocupacional aos HPAs tem forte associação com a incidência de câncer de pulmão em trabalhadores. Estudos experimentais demonstraram a sua ação genotóxica e carcinogênica. Efeitos precoces da exposição ambiental aos HPAs têm sido estudados

principalmente em crianças e mulheres, como importante grupo de risco relacionados à exposição em ambientes internos (WHO 2010).

A Tabela 3.4 mostra a classificação adotada pela US-EPA e pela IARC quanto a carcinogenicidade dos 16 HPAs.

Tabela 3.4 - Classificação dos HPAs quanto a carcinogenicidade

HPAs	Abreviatura	US-EPA ¹	IARC ²
Naftaleno	NA	C	2B
Acenaftileno	AcPy	D	-
Acenafteno	Ace	D	3
Fluoreno	FL	D	3
Fenantreno	PHE	D	3
Antraceno	Ant	D	3
Fluoranteno	Ft	D	3
Pireno	Py	D	3
Benzo(a)antraceno	BaA	B2	2B
Criseno	CHRY	B2	2B
Benzo(b)fluoranteno	BbF	B2	2B
Benzo(k)fluoranteno	BkF	B2	2B
Benzo(a)pireno	BaP	B2	1
Indeno(1,2,3-cd)pireno	lcdP	B2	2B
Dibenzo(a,h)antraceno	dBAn	B2	2A
Benzo(g,h,i)perileno	BPe	D	3

Fonte: ¹(EPA 2014): Grupo A – carcinogênico para os humanos; Grupo B – provavelmente carcinogênico para os humanos (B1 – evidências carcinogênicas em animais e limitada em humanos; B2 – poucas ou nenhuma evidência carcinogênica em humanos); Grupo C – possivelmente carcinogênico para os humanos; Grupo D – não classificável como carcinogênico para os humanos.

²(IARC 2010): Grupo 1 – carcinogênico para os humanos; Grupo 2A – provavelmente carcinogênico para os humanos; Grupo 2B – possivelmente carcinogênico para os humanos; Grupo 3 – não classificável como carcinogênico para humanos.

Devido à dificuldade de avaliar o risco à saúde, associada com a exposição da mistura de HPAs, o benzo(a)pireno é considerado o composto que melhor representa a exposição devido ao seu elevado potencial tóxico. A concentração de benzo(a)pireno é utilizada como indicadora de exposição aos

HPAs empregando o Fator de Equivalência Tóxica (TEF) (Nisbet and LaGoy 1992). Para o cálculo do benzo(a)pireno equivalente (BaP_{eq}), cada HPA é multiplicado pelo seu TEF e somado.

Outra maneira de avaliar a exposição aos HPAs é através do *Incremental Lifetime Cancer Risk* (ILCR) que é o excesso de risco para câncer para toda a vida por exposição à mistura de HPAs. O cálculo utilizado para estabelecer o risco de desenvolver câncer por diferentes rotas de exposição (inalação, dérmica e ingestão) é em geral complexo e necessita de informações como peso do indivíduo, idade, duração e frequência de exposição, taxa de inalação, entre outras (Yang, Chen et al. 2015).

No entanto, existe uma enorme dificuldade para obter dados em humanos nos estudos de carcinogenicidade das substâncias químicas. Para a maioria das substâncias químicas são disponíveis dados experimentais em animais, sendo então necessário a extrapolação desses dados para a espécie humana. E para isso deve-se considerar as diferenças entre espécies, os níveis de doses (altas) utilizadas nesses experimentos e o curto período de exposição ao qual os animais são submetidos. Nas situações reais de exposição humana, a mesma ocorre em baixas doses e por longo período de tempo, às vezes por toda a vida. Para superar as limitações de dados em humanos, algumas instituições internacionais desenvolveram modelos de extrapolação de dados em animais para estimar o risco da exposição humana às substâncias carcinogênicas (IPCS 1999).

Para estimar o excesso de risco para toda a vida é possível medir a probabilidade do efeito carcinogênico, multiplicando a dose estimada da exposição por um “fator potencial de carcinogenicidade”, calculado pela inclinação da reta obtida da extrapolação dos dados de altas doses para baixas doses da relação dose resposta de estudos em animais experimentais (IPCS 1999).

O risco unitário de câncer ou unidade de risco (UR) é um indicador que informa o risco estimado de câncer para cada unidade de concentração da substância no ar ou na água. Baseado em estudos epidemiológicos de exposição ocupacional em trabalhadores de coque, o risco unitário de câncer de pulmão, estimado pela OMS, para os HPAs é de $8,7 \times 10^{-5}$. Isso representa a estimativa de risco caso haja a exposição a uma concentração de benzo(a)pireno de

1 ng m⁻³ durante toda a vida, considerando um período médio de vida de 70 anos. Ou seja, a OMS estabelece como guia para os HPAs no ar o risco de 8,7 casos para cada 100.000 pessoas expostas a 1 ng m⁻³ de HPA para um período de 70 anos (WHO 2010).

A partir desses indicadores é possível avaliar a exposição e estimar o risco à saúde devido à presença de HPAs no ar, cujos dados auxiliam na tomada de decisão.

3.3 Técnicas de Amostragem para HPAs

A amostragem dos HPAs é uma etapa complexa do procedimento de análise, uma vez que eles são encontrados tanto na fase gasosa quanto adsorvidos ao material particulado. Outros fatores importantes durante a coleta dos HPAs a serem considerados são o tipo de amostragem, o material adsorvente e cuidados com preparo, manuseio e transporte da amostra. Uma das maiores limitações durante esse processo são as perdas por volatilização influenciada por condições meteorológicas como temperatura (Panther, Hooper et al. 1999).

Os principais tipos de amostragem dos HPAs no ar ambiente são os métodos ativo ou passivo. A amostragem passiva tem sido aplicada principalmente para análise dos HPAs na fase de vapor (He and Balasubramanian 2010). Os compostos migram do ar para a superfície coletora por difusão molecular já que o sistema não requer o uso de bombas aspiradoras (Tuduri, Millet et al. 2012). Essa amostragem é um processo longo de vários dias consecutivos e possui a vantagem de apresentar baixo custo. Os materiais mais empregados são membranas semipermeáveis (Zhu, Zhou et al. 2013), resina XAD-2 (copolímero de estireno-divinilbenzeno) (Schummer, Appenzeller et al. 2014) e espuma de poliuretano (PUF) (He and Balasubramanian 2010).

Na amostragem ativa utiliza-se coletores por onde o ar é forçado a passar impulsionado por meio de bombas. Essas bombas operam com elevado, ou baixo fluxo de ar, variando de acordo com a aplicação. Para a coleta dos HPAs, grande parte dos estudos utilizam amostradores de grande volume (AGV) (*High-volume*) operando em um fluxo de 1,1-1,2 m³ min⁻¹. Essa forma de coleta possui

baixo custo, reduz o tempo de amostragem além de ser de fácil operação (Zhu, Zhou et al. 2013, El-Mubarak, Rushdi et al. 2014, Jamhari, Sahani et al. 2014).

Outra alternativa utilizada são os impactadores em cascata (He, Fan et al. 2014). Impactadores em cascata fracionam o material particulado com base no diâmetro aerodinâmico decrescente. A separação das partículas ocorre por um fluxo de ar que direciona as partículas leves para o próximo estágio e deposita as partículas maiores em meios filtrantes conforme representado na Figura 3.5 (Liaud, Millet et al. 2015).

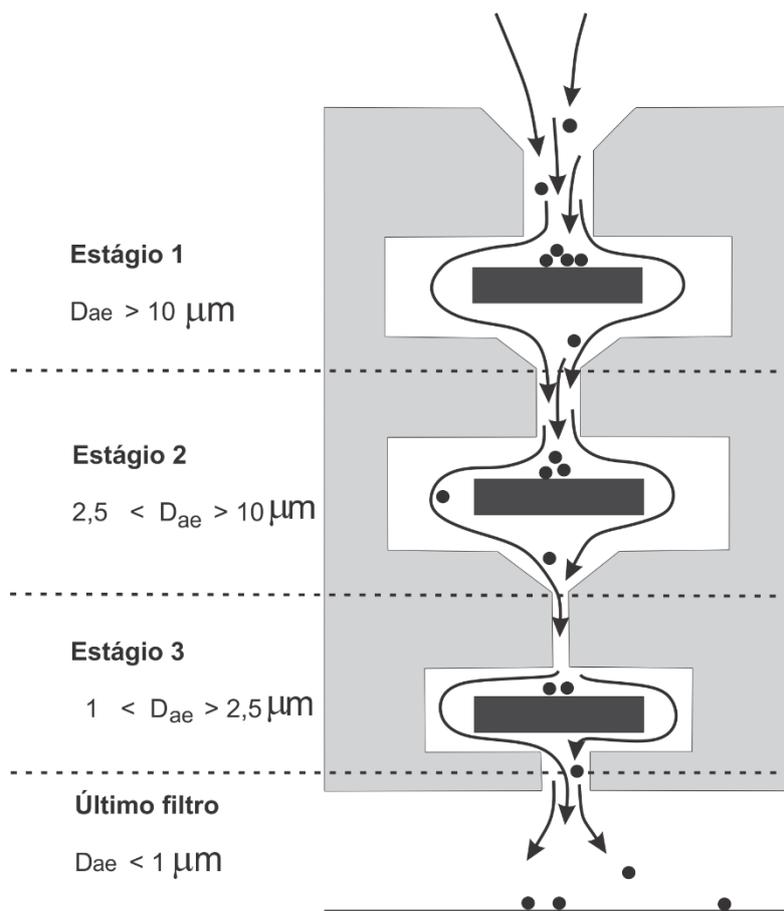


Figura 3.5 - Esquema representativo do impactador em cascata, adaptado de (Liaud, Millet et al. 2015)

Amostradores de Pequeno Volume (APV) (*Low-voI*) também podem ser utilizados e são empregados em análises de ambientes ocupacionais ou ambiente externo. Eles utilizam bombas que operam nas vazões de 1 a 15 L min⁻¹ com filtros na forma de discos de 47 mm (Abdallah and Atia 2014). O amostrador dicotômico (*dichotomous sampler*) é utilizado quando se deseja fracionar as partículas em PM_{2,5} e PM_{2,5-10} a baixas vazões (Kong, Ding et al.

2010). Alguns estudos utilizam fluxo de ar baixo a fim de minimizar as perdas dos HPAs por volatilização na fase particulada (Akyuz and Cabuk 2010).

Há estudos que também utilizam o método ativo para a coleta da fase gasosa (Akyuz and Cabuk 2010, Abdallah and Atia 2014). Nesses casos, modificações são feitas no amostrador convencional para permitir a coleta no filtro e material absorvente (Singh, Gadi et al. 2012). Essa modificação insere o material absorvente entre o filtro e o motor conforme recomendado pela US-EPA (EPA-TO-13A) (EPA 1999a).

Durante a amostragem, é importante a escolha correta do material absorvente e do filtro os quais devem apresentar elevada capacidade de absorção. O XAD-2 e o PUF são os absorventes frequentemente utilizados para a coleta na fase gasosa. O fato dos HPAs se encontrarem tanto na fase particulada quanto na fase de vapor faz com que muitos estudos se preocupem em coletar e analisar as duas fases, pois ambas as frações causam danos à saúde humana. A Tabela 3.5 mostra as características apresentadas pelos dois tipos de materiais.

Tabela 3.5 - Características apresentadas pelo XAD-2 e PUF na absorção dos HPAs na fase gasosa

Características	XAD-2	PUF
Eficiência de coleta para benzo(a)pireno	alta	alta
Capacidade de armazenamento para benzo(a)pireno	alta	baixa
Eficiência na coleta de HPA voláteis	alta	alta
Volatilidade e reatividade na eficiência de retenção dos HPA	alta	alta
Manipulação em campo	boa	melhor
Características de fluxo	boa	melhor
Eficiência na recuperação de naftaleno	alta	baixa

Fonte: Adaptado de (EA 1999)

Para os filtros, os materiais mais utilizados são os de fibra de vidro (Kaur, Senthilkumar et al. 2013, Jamhari, Sahani et al. 2014), quartzo (Delhomme and Millet 2012, He, Fan et al. 2014), politetrafluoretileno (PTFE) (Slezakova, Castro et al. 2013) e teflon (Zhu, Lu et al. 2009). Para os filtros de quartzo os preparos são em geral mais longos (cerca de 8 horas) e requerem temperaturas mais

elevadas (≥ 500 °C) (El-Mubarak, Rushdi et al. 2014). Eles permitem também a análise de carbono orgânico e elementar. Filtros de PTFE são quimicamente estáveis e inertes para os tratamentos com solventes orgânicos agressivos (Borrás and Tortajada-Genaro 2007). Os filtros de fibra de vidro possuem a vantagem de terem baixo custo.

Estudo realizado por Borrás et. al., comparando quatro tipos de filtros para análise de HPAs, mostrou que os resultados de recuperação obtidos para os filtros de quartzo e fibra de vidro foram similares. Um maior número de HPAs foram identificados empregando filtro de quartzo e de fibra de vidro (Borrás and Tortajada-Genaro 2007).

Estudo de homogeneidade dos filtros foi realizado em filtro de fibra de vidro por Lima et. al., avaliando a concentração de 12 HPAs em três partes distintas do filtro. Baixos coeficientes de variação (0,9 – 13,8%) foram obtidos, indicando a uniformidade do filtro após as coletas, permitindo a análise de apenas pequena parte do filtro com representatividade (Lima and Netto 2009).

3.3.1 Amostrador de Grande Volume

O Amostrador de Grande Volume (AGV) PM_{10} é constituído basicamente de duas partes: a cabeça de separação e a base do amostrador. A cabeça é formada por um domo ou chapéu de alumínio que permite a entrada de ar por uma abertura periférica, uma placa com 9 tobeiras de aceleração, uma placa de impactação, uma placa com 16 tubos de saída e uma tela de retenção de insetos (ENERGÉTICA 2012).

A base é composta de uma casinhola de proteção, o porta-filtro, o porta motor, o controlador volumétrico de vazão (CVV), o registrador de eventos e manômetro de água. O porta-filtro e porta motor são intercalados ao CVV; o porta filtro tem a forma afunilada e apresenta na parte superior telas em inox para sustentar o filtro; possui ainda uma moldura para aperto e ajuste do filtro durante a coleta (ENERGÉTICA 2012).

A vazão de amostragem é controlada pelo CVV, do tipo tubo venturi. O vácuo é gerado pelo motoaspirador que acelera o fluxo de ar através do venturi devido ao seu estrangulamento. O registrador de eventos permite monitorar eventos anormais durante o período de amostragem e o manômetro de água de

800 mm permite monitorar a pressão de estagnação abaixo do filtro, indicando a perda de carga durante o processo (ENERGÉTICA 2012).

O equipamento funciona aspirando o ar para dentro da cabeça de separação direcionando para a câmara de impactação coberta com graxa de silicone; as partículas com diâmetro maiores de 10 μm ficam retidas na placa de impactação. Assim, apenas o ar contendo a fração inalável é direcionado para o meio filtrante (ENERGÉTICA 2012). Esse conjunto de componentes encontra-se ilustrado na Figura 3.6.

De acordo a US-EPA 1999 e com a NBR 13412/95, o AGV é o equipamento mais apropriado para o monitoramento do material particulado inalável no ar ambiente (ABNT 1995, EPA 1999a).

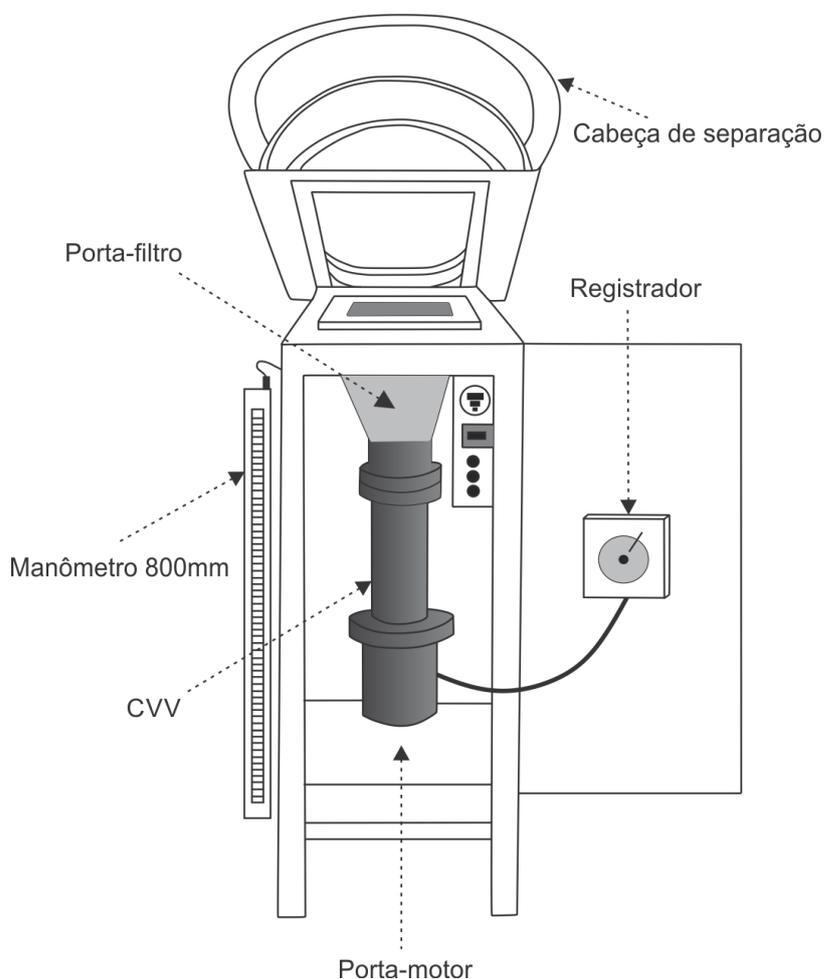


Figura 3.6 - Amostrador de Grande Volume para coleta de material particulado inalável PM₁₀, adaptado de (ENERGÉTICA 2012)

Para a operação do amostrador é necessário calibrar, colocar o filtro no porta-filtro, e a carta gráfica no registrador contínuo de eventos. O AGV necessita ser instalado em local com ponto de energia elétrica para alimentar o motoaspirador.

A calibração do AGV é realizada com o Calibrador Padrão de Vazão (CPV). O CPV é um padrão de transferência de vazão calibrado contra um medidor de volume rastreável. O certificado de calibração do CPV fornece a equação da reta obtida por regressão linear (ENERGÉTICA 2012).

A equação da reta tem a forma:

$$Q_r(\text{CPV}) = \frac{1}{a_1} \cdot \left(\sqrt{dH_c \cdot \frac{T_2}{P_2}} - b_1 \right) \quad (3.1)$$

Onde: $Q_r(\text{CPV})$ = vazão volumétrica real conforme indicada pelo CPV, $\text{m}^3 \text{min}^{-1}$;

dH_c = perda de carga através do orifício em $\text{cm H}_2\text{O}$;

T_2 = temperatura ambiente durante uso, K ($\text{K} = ^\circ\text{C} + 273$);

P_2 = pressão ambiente em mmHg ;

a_1 = inclinação da relação de calibração do CPV;

b_1 = intercepto da relação de calibração do CPV;

A vazão do amostrador $Q_r(\text{CPV})$ pode então ser calculada pela equação 3.2.

$$\frac{P_0}{P_2} = a_2 \cdot \left[\frac{Q_r(\text{CPV})}{\sqrt{T_2}} \right] + b_2 \quad (3.2)$$

Onde: P_0 = pressão de estagnação em mmHg ;

P_2 = pressão barométrica durante a calibração do amostrador em mmHg ;

$Q_r(\text{CPV})$ = vazão volumétrica em condições padrão indicada pelo CPV, em $\text{m}^3 \text{min}^{-1}$;

T_2 = temperatura ambiente durante a calibração do amostrador, K ($\text{K} = ^\circ\text{C} + 273$);

a_2 = inclinação da relação de calibração do amostrador, a ser obtida por regressão linear;

b_2 = intercepto da relação de calibração do amostrador, a ser obtida por regressão linear;

O CPV pode ser de dois modelos: um conjunto de placas de resistência fixa ou com válvula de resistência variável.

O conjunto de placas é composto por cinco placas circulares de resistência, respectivamente com 8, 9, 10, 13 e 18 furos adaptadas ao copo com orifício. Cada uma das placas representa um ponto da curva de calibração, simulando a perda de carga sofrida pelo filtro à medida que a quantidade de material particulado é depositada. Ao se trocar as placas aumenta-se a resistência que é lida em cm de H₂O nos manômetros do CPV e do amostrador.

O calibrador com válvula, consiste em um cilindro com orifício contendo uma válvula de resistência variável que se conecta ao porta-filtro do AGV por um adaptador e um manômetro de 400 mm de água. O manômetro possui uma mangueira flexível para ligação ao cilindro permitindo a determinação da perda de carga pelo orifício. Ao girar a válvula varia-se a resistência e a perda de carga através do orifício em cm de H₂O. A válvula é girada de forma a construir uma curva de calibração com 5 pontos de vazão.

3.4 Técnicas de Extração e Análise de HPAs

O preparo da amostra é uma etapa importante e crítica no desenvolvimento de metodologias analíticas. O método de extração ideal deve ser rápido, de baixo custo, apresentar automação, com baixo consumo de energia e solvente, além de fornecer recuperações aceitáveis para os analitos estudados (Dean and Xiong 2000).

Entre as principais técnicas de extração descritas na literatura para análise dos HPAs, podemos citar: extração soxhlet (Abdallah and Atia 2014), extração ultrassônica (Jamhari, Sahani et al. 2014), extração por micro-ondas (Bruno, Caselli et al. 2007), extração por fluido supercrítico (SFE) (Portet-Koltalo, Oukebdane et al. 2009) e extração por SPME (Menezes and Cardeal 2011).

A extração por soxhlet é um processo amplamente empregado na extração dos HPAs adsorvidos ao material particulado, sendo o método padrão adotado pela US-EPA (EPA Method TO-13). Esse método utiliza normalmente uma mistura de solventes (hexano, diclorometano e acetona), exige uma etapa de *clean-up* e possui elevada eficiência de extração. Esse processo, requer tempo de extração que varia entre 6 e 48 h e grandes volumes de solventes, em

média de 300 mL, gerando dessa forma, uma grande quantidade de resíduos tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente (Fang, Wu et al. 2004, Dallarosa, Mônego et al. 2005).

A extração ultrassônica é também considerada uma técnica tradicional nas análises de HPAs. É um processo mais rápido, em torno de 15 min, entretanto, continua sendo necessária a utilização de grandes volumes de solventes. Nesse processo, uma etapa de filtração é requerida, apresentando intensa manipulação da amostra (Omar, Bin Abas et al. 2002).

Recentemente, novas técnicas de extração foram propostas, as quais têm gerado grande interesse, principalmente por reduzir o tempo de análise e minimizar o consumo de solventes (Eskilsson and Bjorklund 2000).

A técnica por micro-ondas tem permitido analisar os HPAs com alta repetibilidade, sensibilidade e precisão. A extração utiliza baixo volume de solvente e tem alcançado elevadas recuperações, além da possibilidade de extrair, ao mesmo tempo várias amostras, reduzindo o tempo e custo da análise, tornando o método apropriado para a monitorização de rotina (Bruno, Caselli et al. 2007).

A extração com micro-ondas ocorre pela incidência de ondas eletromagnéticas (com frequência compreendida entre 300 MHz e 300 GHz) diretamente no material que absorve parte dessa energia e a transforma em calor. Nesse processo, ocorre o aquecimento do solvente extrator em contato com a matriz, fazendo com que ocorra partição dos analitos de interesse. O processo de absorção depende da natureza do solvente. Quanto maior a constante dielétrica do meio, mais rápido ocorre o aquecimento e extração dos compostos. Solventes polares possuem elevada constante dielétrica e favorecem a migração dos compostos para o meio (Letellier and Budzinski 1999).

A extração pela técnica de fluido supercrítico apresenta como principal vantagem a substituição de solventes tóxicos por fluidos supercríticos sendo o dióxido de carbono o mais utilizado. O dióxido de carbono é usado em muitas aplicações por possuir pontos críticos baixos (temperatura crítica 304,3 K, pressão crítica 7386 kPa), ser atóxico, não inflamável, de baixo custo e disponível com alta pureza. Entretanto, a utilização desse composto exige a adição de pequenas quantidade de solventes para aumentar a solubilidade dos

HPAs fortemente aderidos ao material particulado (Liu, Liu et al. 2007, Portet-Koltalo, Oukebdane et al. 2009).

A SPME tem sido amplamente empregada em diversas áreas da pesquisa como alimentos (Poinot, Qin et al. 2014), ar (Lin, Tsai et al. 2015), água (Gionfriddo, Naccarato et al. 2014), farmacêutica (Jafari, Saraji et al. 2015) e aplicações forenses (Racamonde, Rodil et al. 2013). E também está entre as técnicas mais recomendadas para análises de compostos químicos, por se apresentar como segura, livre de solvente, de baixo custo e reduzir o preparo da amostra em uma única etapa. Em geral, após a extração com solventes é necessário concentrar a amostra para garantir maior detectibilidade. Nesse contexto, a SPME tem se tornado uma alternativa eficiente por extrair e concentrar em um único processo (Arthur and Pawliszyn 1990).

Para os HPAs existem aplicações da SPME em amostras de água (Doong, Chang et al. 2000, Rianawati and Balasubramanian 2009), alimentos, solo e poucas em amostras de material particulado (Vaz 2003, Ballesteros, Hernández et al. 2009, Menezes and Cardeal 2011). Em estudo realizado por Ballesteros et al., a SPME apresentou boa precisão da técnica ao ser analisado material de referência certificado, com o máximo valor para o erro padrão relativo de 8,43% (Ballesteros, Hernández et al. 2009).

Foi realizado um estudo para comparação das principais técnicas de extração para a determinação de HPAs e nitro-HPAs no material particulado. Uma nova proposta de mistura de solventes não clássica (piridina e ácido) foi utilizada na extração e proposto um método de extração soxhlet à quente que não reduziu o consumo de solvente. A extração por fluido supercrítico apresentou melhores limites de detecção e quantificação, entretanto o soxhlet à quente apresentou maior eficiência de extração (Oukebdane, Portet-Koltalo et al. 2010).

Amostras ambientais são matrizes complexas que requerem eficientes métodos na determinação dos analitos em estudo. Para identificação e quantificação dos HPAs, técnicas analíticas sensíveis e precisas são necessárias, sendo as mais empregadas a cromatografia gasosa (*Gas Chromatography* - GC) e a cromatografia líquida de alta eficiência (*High Performance Liquid Chromatography* - HPLC). Os principais detectores utilizados são ionização por chama (*Flame Ionization Detector* - FID) ou

espectrometria de massas (*Mass Spectrometry* – MS) para o GC e fluorescência (FLD) ou UV/Vís para o HPLC.

A cromatografia gasosa com detector FID pode ser utilizada para quantificação de HPAs com baixos limites de detecção (Corrêa and Arbilla 2006). Entretanto, a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas é amplamente utilizada por permitir a identificação e quantificação dos compostos em uma só análise. A técnica pode operar no modo *scan* fazendo uma varredura do espectro ou no modo de monitorização de íons (SIM), funcionando como um detector seletivo a determinados íons, sendo mais sensível do que no modo *scan* (Holler, Skoog et al. 2009).

Em alguns equipamentos é possível a análise no modo GC/MS-MS. Este método, também conhecido como espectrometria de massas sequencial, é capaz de realizar a dupla fragmentação das moléculas, na qual um fragmento ou íon molecular, após passar pelo analisador de massas 1 é direcionado ao analisador 2, gerando íons produto que serão identificados pelo detector (Holler, Skoog et al. 2009). A técnica apresenta maior sensibilidade, seletividade e resolução quando comparada a técnica de GC/MS. Além de ser capaz de detectar concentrações na ordem de picogramas. Em estudo realizado por Zhao et. al., os limites de detecção e quantificação apresentaram valores dez vezes menores utilizando um GC/MS-MS quando comparado ao GC/MS (Zhao, Zhang et al. 2015).

Quando os analitos são polares ou possuem baixa volatilidade, a técnica analítica mais recomendada é a cromatografia líquida de alta eficiência. Para os HPAs, a vantagem na utilização do HPLC é permitir a análise dos compostos de elevada massa molecular que apresentam menor volatilidade (Liaud, Millet et al. 2015).

Estudo realizado por Kong et. al., empregou para análise de 14 HPAs, o HPLC acoplado com os detectores de fluorescência e UV simultaneamente com grande sucesso. A recuperação obtida para o método variou de 86 a 95%, utilizando como fase móvel o gradiente de acetonitrila e água (Kong, Ding et al. 2010).

3.4.1 Microextração em Fase Sólida

A técnica de microextração em fase sólida (*Solid Phase Microextraction – SPME*) surgiu na década de 90 desenvolvida pelo pesquisador Pawliszyn com o objetivo de facilitar o preparo da amostra. Na técnica, uma fase em um suporte sólido é exposta na amostra por um período de tempo definido, ocorrendo um equilíbrio entre a amostra e a fase extratora (Lord and Pawliszyn 2000).

Atualmente, a SPME comercial consiste em uma haste de sílica fundida com 10 mm de comprimento recoberta por uma fase polimérica de espessura variável de acordo com a aplicação (polidimetilsiloxana – PDMS -, poliacrilato – PA -, carbowax – CW -, entre outras). Como mostra a Figura 3.7 no dispositivo para SPME, a fibra de sílica fundida está conectada a uma seringa de aço inoxidável (*holder*) presa a um êmbolo. O *holder* é utilizado para aumentar a força mecânica da fibra em sucessivas extrações.

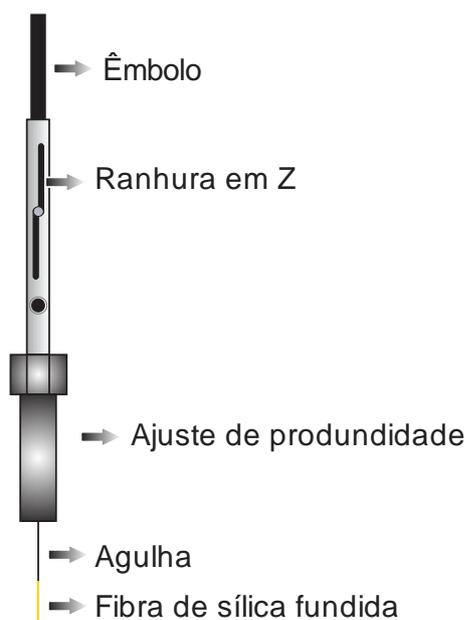


Figura 3.7 - Dispositivo para SPME

Dois tipos de processos podem acontecer no decorrer da amostragem dependendo do tipo de fibra que é utilizada: absorção ou adsorção. As fibras absorventes extraem os analitos pelo processo de partição dentro de uma fase líquida. O processo de partição é baseado na distribuição do analito entre duas

fases imiscíveis que é determinado pela fugacidade do composto em cada fase podendo ser descrito pelo coeficiente de partição K (Parreira and Cardeal 2005):

$$K = \frac{C_0^\infty}{C_S^\infty} \quad (3.3)$$

Onde: C_0^∞ = concentração de equilíbrio do composto na fase orgânica (ex. solventes, fibras e outros);

C_S^∞ = concentração de equilíbrio na amostra;

A capacidade da fibra absorvente em reter os analitos depende principalmente da espessura do filme líquido na fibra e do tamanho do analito. A polaridade da fibra pode aumentar a atração de determinado analito, mas é a espessura do filme líquido na fibra que retém o analito. A massa extraída é proporcional a concentração do analito na amostra de acordo com a equação 3.4.

$$m = \frac{K_{fs} \cdot V_f \cdot C_0 \cdot V_S}{K_{fs} \cdot V_f + V_S} \quad (3.4)$$

Onde: m = massa do analito absorvida pela cobertura;

V_f e V_S = volumes da fase líquida e da amostra de ar, respectivamente;

K_{fs} = coeficiente de partição do analito entre a fase e a amostra;

C_0 = concentração inicial do analito na amostra;

Quando o volume da amostra é muito grande a equação 3.4 pode ser simplificada para:

$$m = K_{fs} \cdot V_f \cdot C_0 \quad (3.5)$$

As fibras adsorventes extraem os analitos por interações físicas. Os analitos ficam retidos nos poros internos da fibra. Há um número limitado de sítios de adsorção, portanto, ocorre uma competição entre os analitos, sendo descrito por isoterma de adsorção, dessa forma moléculas com baixa afinidade pela fibra podem ser substituídas por aquelas de alta afinidade (Parreira and Cardeal 2005).

A substância adsorvida/absorvida pelo revestimento da fibra é função de fatores como tempo de exposição da fibra, temperatura e concentração da mistura (Menezes and Cardeal 2011).

A SPME pode ser realizada por imersão direta da fibra ou por *headspace*. Durante sua utilização por imersão direta, a agulha do *holder* perfura o septo do frasco e a fibra é então exposta em contato direto com a amostra. Finalizada a extração, a fibra é retraída, a agulha é retirada do septo e a fibra é diretamente transferida para o injetor de cromatógrafo em fase gasosa para dessorção. Os analitos são termicamente dessorvidos a partir do revestimento da fibra e quantitativamente analisados por GC (Zhang, Yang et al. 1994).

A análise por *headspace* é comumente utilizada para compostos orgânicos voláteis de fácil vaporização. Os analitos após serem liberados da matriz ficam concentrados no espaço livre entre a amostra e o septo do frasco. Dessa forma, a fibra quando exposta nesse meio é capaz de adsorver/absorver os analitos de interesse (Zhang, Yang et al. 1994). A Figura 3.8 ilustra os modos de utilização da fibra.

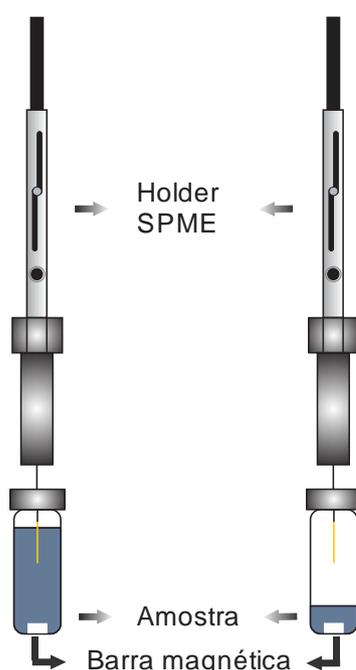


Figura 3.8 - Extração SPME a) modo de imersão direta b) *headspace*

Para compostos polares de difícil extração, a derivatização pode ser utilizada junto com a SPME para melhorar a eficiência do processo. A derivatização pode ser realizada adicionando o agente derivatizante diretamente

no frasco com a amostra. Após, a fibra é exposta no meio para extração do composto derivatizado. Outra alternativa, é a derivatização do analito na própria fibra. Nesse caso, a derivatização da SPME é realizada previamente e posteriormente a fibra é exposta em frasco contendo a amostra (Pan and Pawliszyn 1997).

O processo de adsorção/absorção dos analitos pela fibra é frequentemente exotérmico e o seu resfriamento pode acelerar a transferência do analito para a fibra (Zhang and Pawliszyn 1995). Alguns autores propõe o resfriamento da fibra utilizando dióxido de carbono (Ghiasvand, Hosseinzadeh et al. 2006, Koziel, Haddadi et al. 2009). Um novo processo de resfriamento foi desenvolvido por Menezes, no qual nitrogênio líquido foi utilizado para o resfriamento da fibra com sucesso (Menezes and Cardeal 2011).

A técnica tem sido empregada para amostragem de Compostos Orgânicos Voláteis (COV) no ar como aminas (Parshintsev, Rönkkö et al. 2015), álcoois (Cecchi 2014), aldeídos (Bourdin, Mocho et al. 2014), ftalatos, BTEX (Benzeno, Tolueno, Etil-benzeno e Xilenos), pesticidas (Raepfel, Fabritius et al. 2014), entre outros.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Padrões

- Poeira urbana - Material Particulado de Referência Padrão - SRM *Standard Reference Material* (NIST, 1649b, USA);
- Mistura dos 16 HPAs em diclorometano:benzeno (1:1) TLC HPA 2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (*Supelco*, USA);

4.2 Reagentes

- Água ultrapura tipo I (Direct-q; Merck Millipore; Alemanha)
- Cloreto de metileno (Tedia, grau HPLC; USA);
- Acetona (J. T. Baker, grau HPLC; USA);
- Metanol (J. T. Baker, grau HPLC; USA);
- Hélio 5.0 com 99,999% de pureza (*Air Liquide*, Brasil);
- Detergente neutro (Cromaline, Brasil);
- Nitrogênio líquido (Brasil);

4.3 Equipamentos

- Balança analítica com precisão de 0,1 mg (Ohaus, modelo E02140, USA);
- Balança analítica com precisão de 0,1 mg (Sartorius, modelo TE214S, Alemanha);
- Micropipetas de volume variado (Brand, Finnpipette, Alemanha);
- Banho ultrassônico (Unique, modelo USC 1400, Brasil);
- Chapa aquecedora com controle de temperatura e agitação magnética (Fisatom, modelo 752A, Brasil);
- Amostrador de Grande Volume para material particulado < 10 μm (*Graseby-Anderson*, USA);
- Amostrador de Grande Volume para material particulado < 10 μm (Energética, Brasil);

- Amostrador de Pequeno Volume para material particulado < 10 µm (ZUF - *Frankfurt University*);
- Cromatógrafo em fase gasosa (*Agilent Technologies*, modelo 7890A, USA) acoplado ao espectrômetro de massas do tipo quadrupolo e fonte por impacto de elétrons (*Agilent Technologies*, modelo 5975C, USA); *software* para tratamento de dados (*ChemStation*);
- Mufla (Quimis, modelo Q318M24, Brasil);
- Freezer (Continental, modelo RC43, Brasil);
- Estufa (Fanem, modelo Orion 515, Brasil);
- Compressor de ar (modelo Vigo air 60, Brasil);

4.4 Vidrarias

- Balão volumétrico de 25,00 mL (Pyrex);
- Balão volumétrico de 50,00 mL (Laborglass);
- Pipeta graduada de 20,00 mL (Normax);
- Frasco de 20 mL (Supelco);

4.5 Materiais

- Filtro de fibra de vidro 20,3 × 25,4 cm (*GE Whatman*, Inglaterra);
- Filtro de quartzo 20,3 × 25,4 cm (*GE Whatman*, Inglaterra);
- Filtro de fibra de vidro, 47 mm de diâmetro (*Sartorius Stedi Biotech*, França);
- Fibra de Polidimetilsiloxana (PDMS) de 100 µm de espessura de filme (*Supelco*, USA);
- Suporte manual para SPME (*Supelco*, USA);
- Termômetro de mercúrio (escala -10 a 200 °C, +/- 0,5 °C);
- Dessecador;
- Barras magnéticas para agitação (9 x 39 mm);
- Bloco de alumínio (altura 8 cm e diâmetro 13 cm);
- Kit de calibração para AGV (*Graseby-Anderson*, USA);

- Garrafa para armazenamento de nitrogênio com capacidade de 4 L (modelo MVElab4, USA);
- Tubo de cobre de 100 cm de comprimento, diâmetro externo 6,4 cm e diâmetro interno 4,7 cm;
- Espuma de Poliuretano (PUF) 20 x 25 x 1 cm densidade 26 kg m⁻³ (Multiflex Espumas, Brasil);

4.6 Procedimento de Amostragem

4.6.1 Coleta do Material Particulado

A coleta das amostras em campo, na Região Metropolitana de Belo Horizonte (RMBH) e em São Paulo, foi realizada utilizando o AGV para partículas em suspensão com diâmetro aerodinâmico menores que 10 µm (PM₁₀). O AGV PM₁₀ possui grande capacidade de deslocamento de ar durante a amostragem chegando a aproximadamente 1700 m³ de ar por período contínuo de 24 horas. Ele permite a determinação da concentração do material particulado do ambiente em µg m⁻³.

Na RMBH, as coletas foram realizadas em pontos diversos em parceria com o CDNT (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear) utilizando filtros de fibra de vidro a uma vazão média de 1,16 m³ min⁻¹. Durante todo o período de amostragem foi adotado o procedimento a seguir: inicialmente os filtros foram previamente aquecidos a 400 °C durante 4 horas para remover possíveis impurezas orgânicas e umidade. Após aquecimento, foram embalados em papel alumínio e estocados em dessecador contendo sílica-gel por no mínimo 24 horas antes da amostragem. Os filtros foram pesados em balança analítica, com precisão de 0,1 mg, antes e após cada coleta. A concentração de material particulado depositada (C) foi calculada por análise gravimétrica utilizando a equação 4.1:

$$C = 10^6 \cdot \left(\frac{m_f - m_0}{V_p} \right) \quad (4.1)$$

Onde: m_0 = massa inicial do filtro em g (filtro branco);

m_f = massa final do filtro em g (após coleta);

V_p = volume de ar amostrado corrigido para as condições padrão (298 K, 760 mmHg) em m^3 ;

No local de amostragem, os filtros foram inseridos no porta-filtro e a cabeça do amostrador fechada. Em cada coleta foram medidas temperatura e pressão no período de 24 horas para correção da vazão padrão conforme Resolução nº 3/90 CONAMA.

Após serem retirados do AGV os filtros foram identificados e imediatamente envolvidos em papel alumínio para proteger da luz e evitar a degradação fotoquímica dos HPAs. Os filtros foram conduzidos ao laboratório sob refrigeração e permaneceram estocados em freezer a $-18\text{ }^\circ\text{C}$ até sua análise.

Para as coletas fora do campus da universidade, o amostrador foi transportado de maneira segura e calibrado no ponto de amostragem seguindo o procedimento de calibração.

O cálculo da concentração do material particulado depositado nos filtros foi realizado utilizando o Formulário de Cálculos da Concentração do AGV MP₁₀ (Anexo A). Dessa forma, durante as coletas foram realizadas a leitura de alguns parâmetros em campo: pressão de estagnação diferencial no filtro inicial e final, pressão atmosférica no início e fim da amostragem, temperatura média, leitura do horâmetro, bem como local da coleta, data e hora.

Com os dados foram realizados os seguintes cálculos:

1. Cálculo da média da pressão diferencial em $\text{cm H}_2\text{O}$ (dH_f) das leituras inicial e final pela equação 4.2:

$$dH_f = \frac{dH_{fi} + dH_{ff}}{2} \quad (4.2)$$

Onde: dH_{fi} = pressão diferencial inicial no filtro;

dH_{ff} = pressão diferencial final no filtro;

2. Conversão de dH_f em cm de H_2O para mmHg :

$$dH_{\text{ffHg}} = \frac{dH_f}{1,36} \quad (4.3)$$

3. Cálculo da pressão de estagnação (P_0) no CVV:

$$P_0 = P_a - dH_{\text{fHg}} \quad (4.4)$$

Onde: P_a = Pressão atmosférica média para o período de amostragem;

4. Cálculo da vazão média nas condições reais:

$$Q_r = \frac{1}{a_2} \cdot \left(\frac{P_0}{P_a} - b_2 \right) \cdot \sqrt{T_a} \quad (4.5)$$

Onde: a_2 = inclinação da reta obtida da calibração;

b_2 = intersecção da reta obtida da calibração;

P_0 = Pressão de estagnação;

P_a = Pressão atmosférica média para o período de amostragem;

T_a = Temperatura média para o período de amostragem;

5. Cálculo da vazão média (Q_p) para as condições padrão:

$$Q_p = Q_r \cdot \left(\frac{P_a}{P_p} \right) \cdot \left(\frac{T_p}{T_a} \right) \quad (4.6)$$

Onde: P_a = Pressão atmosférica média para o período de amostragem;

P_p = Pressão padrão, 760 mmHg;

T_p = Temperatura padrão, 298 K;

T_a = Temperatura média para o período de amostragem;

6. Cálculo do volume de ar (V_p) nas condições padrão:

$$V_p = Q_p \cdot t \quad (4.7)$$

Onde: t = diferença entre as leituras final e inicial do horâmetro convertida para minutos;

7. Cálculo da massa líquida do filtro:

$$MP = m_f - m_i \quad (4.8)$$

E por fim, o cálculo da concentração de material particulado elucidado na equação 4.1.

Para a calibração do amostrador foi necessário certificar-se que o equipamento estivesse nivelado e sem vazamento entre o calibrador e o amostrador.

A Figura 4.1 ilustra o kit de calibração com válvula de resistência variável utilizado durante as coletas na RMBH conectado ao amostrador.



Figura 4.1 - Kit de calibração com válvula de resistência variável conectado ao AGV

O procedimento de calibração empregado durante as coletas consistiu em girar a válvula do copo cuidadosamente de forma a se obter 5 pontos para a curva de calibração. Cada ponto refere-se às leituras dos manômetros em cm de água à medida que se aumenta a perda de carga no sistema fechando a quantidade de furos do copo.

Em São Paulo, o equipamento utilizado foi o PM₁₀ (Energética) em parceria com o Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP), pela equipe da professora Pérola de Castro Vasconcellos. Os filtros de quartzo foram preparados em mufla por 8 horas a 800 °C antes da coleta para eliminação de qualquer impureza. As coletas foram realizadas por um período de 24 horas com uma vazão média de 1,16 m³ min⁻¹. Após cada coleta, os filtros foram

embalados em papel alumínio e estocados refrigerados até envio para análise. Aproximadamente $\frac{1}{4}$ do filtro foi enviado mensalmente para análise.

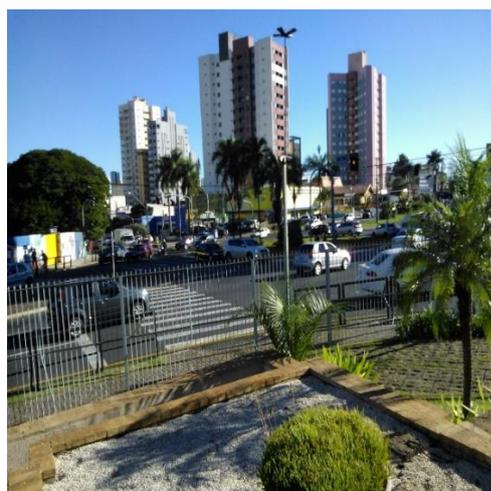
A coleta das amostras em Londrina foi realizada em parceria com a Universidade Estadual de Londrina (UEL) pela equipe da professora Maria Cristina Solci utilizando Amostrador de Pequeno Volume (APV) PM₁₀ mostrado na Figura 4.2 que foi construído na Universidade de Frankfurt. As amostras foram coletadas na Av. Higienópolis, 985 (23°19'07"S; 51°09'56"W), utilizando filtro de fibra de vidro (47 mm). O amostrador é conectado a uma bomba de vácuo que permite sugar o ar para deposição do material particulado. O APV funciona como o AGV, com uma cabeça de separação e deposição no filtro das partículas com diâmetro aerodinâmico menores ou iguais a 10 μm .

A existência de dois amostradores permitiu a coleta simultânea de duas amostras. Os amostradores foram mantidos a uma altura de 1,70 m do solo e a distância de 13 m da rua. O volume de ar coletado foi de aproximadamente 12,96 m³. Os filtros foram secados em estufa durante 24 horas a 100 °C e mantidos 24 horas em dessecador antes da coleta. Após a coleta os filtros foram pesados, embalados em papel alumínio e estocados refrigerados até envio para análise.

Em todas as coletas, o cálculo da concentração do material particulado no ar foi realizado por análise gravimétrica empregando balança analítica de precisão ($\pm 0,1$ mg).



a)



b)

Figura 4.2 - a) Amostrador de Pequeno Volume utilizado nas coletas em Londrina b) Vista geral do local amostragem de Londrina

4.6.2 Coleta da Fase Gasosa

A amostragem de HPAs da fase gasosa na RMBH foi realizada com PUF (20 x 25 x 1 cm) em AGV PM₁₀. Inicialmente, as espumas foram pré-condicionadas em água ultrapura com 0,5% (v/v) de sabão neutro em banho de ultrassom por 30 min. Em seguida elas foram enxaguadas, aquecidas em estufa a 100 °C por 2:30 h e armazenadas em dessecador até a amostragem.

Na utilização da espuma, foi utilizado filtro simultaneamente e uma adaptação no conjunto de fixação do filtro foi necessária. Foram inseridos entre a espuma e o filtro uma tela em alumínio e uma borracha. A espuma é colocada primeiramente no porta-filtro, em seguida coloca-se a borracha de vedação e posteriormente a tela de alumínio com o filtro. Essa adaptação fez-se necessária pois a perda de carga gerada pela espuma e filtro juntos ultrapassava a suportada pelo motor. Construída a adaptação, o filtro não seria colocado em contato direto com a espuma gerando uma baixa perda de carga no sistema. Trabalhos já realizados em outros países também indicaram a necessidade de adaptações para se efetuar coletas concomitantes (EA 1999). A Figura 4.3 ilustra a adaptação do amostrador para a coleta.

Outro procedimento importante foi a verificação do peso da espuma antes e após a coleta. A variação do peso da espuma foi atribuída à dificuldade do fabricante em manter o padrão de corte necessário para que a espuma tivesse a mesma espessura. Após a coleta, as espumas foram devidamente embaladas em folha de alumínio e saco plástico, identificadas e armazenadas em congelador a -18 °C até a sua análise.

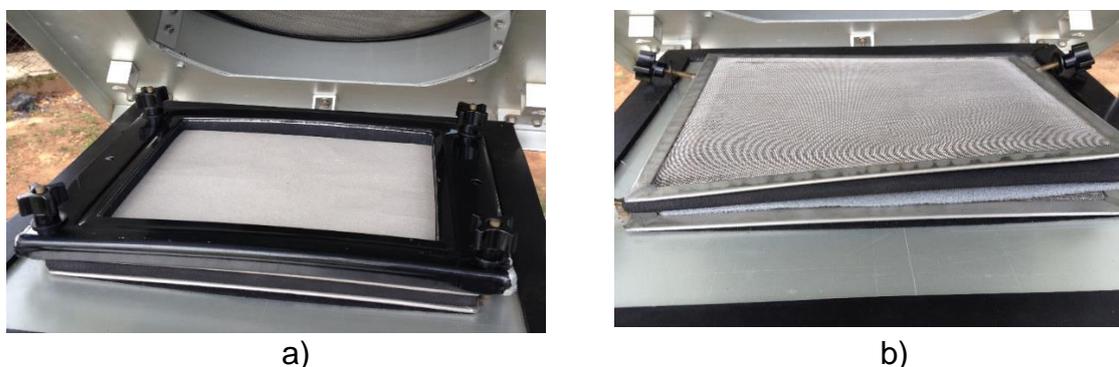


Figura 4.3 - a) AGV adaptado para coleta de HPAs em espuma e filtro b) adaptador para coleta de HPAs em ambos os meios filtrantes

4.7 Descrição das Áreas Urbanas

4.7.1 Região Metropolitana de Belo Horizonte

Belo Horizonte localiza-se na Região Sudeste e encontra-se situada na porção centro-sul do estado de Minas Gerais com uma área de 331,401 Km². A estimativa da população é de 2.491.109 habitantes em 2014, possui uma frota total de veículos de 1.596.081, sendo que 1.101.919 são automóveis de passeio e 8.903 são ônibus (IBGE 2014a). Na RMBH o monitoramento dos padrões de qualidade do ar é realizado por 6 estações automáticas gerenciadas pela Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM). Porém, não são efetuadas análises de HPAs nas amostras coletadas pela FEAM e, portanto, este estudo realizou outras coletas.

Os lugares selecionados para as coletas foram baseados na proximidade com as prováveis fontes de emissão de HPAs e por se tratarem de regiões urbanas com presença de população exposta aos prováveis poluentes atmosféricos.

As amostras foram coletadas em parceria com o CDTN com o grupo do professor Alberto Avellar Barreto entre abril de 2014 e maio de 2015 em pontos distintos da região metropolitana. Após a coleta o filtro foi dividido em duas partes: uma parte para análise dos HPAs e a outra mantida com o CDTN para caracterização de metais.

A Figura 4.4 mostra a localização dos locais amostrados: (P1) Portaria 2 CDTN, (P2) Portaria principal UFMG, (P3) Escola Municipal Professor Edgar da Matta Machado, bairro Dom Silvério, (P4) CEFET – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, (P5) Escola Meninada Alternativa, Matozinhos, (P6) Escola Estadual Deputado Cláudio Pinheiro, Contagem, (P7) Garagem, no bairro Buritis, (P8) Condomínio Retiro do Chalé, (P9) Escola Municipal Maria de Lourdes Oliveira, Betim.

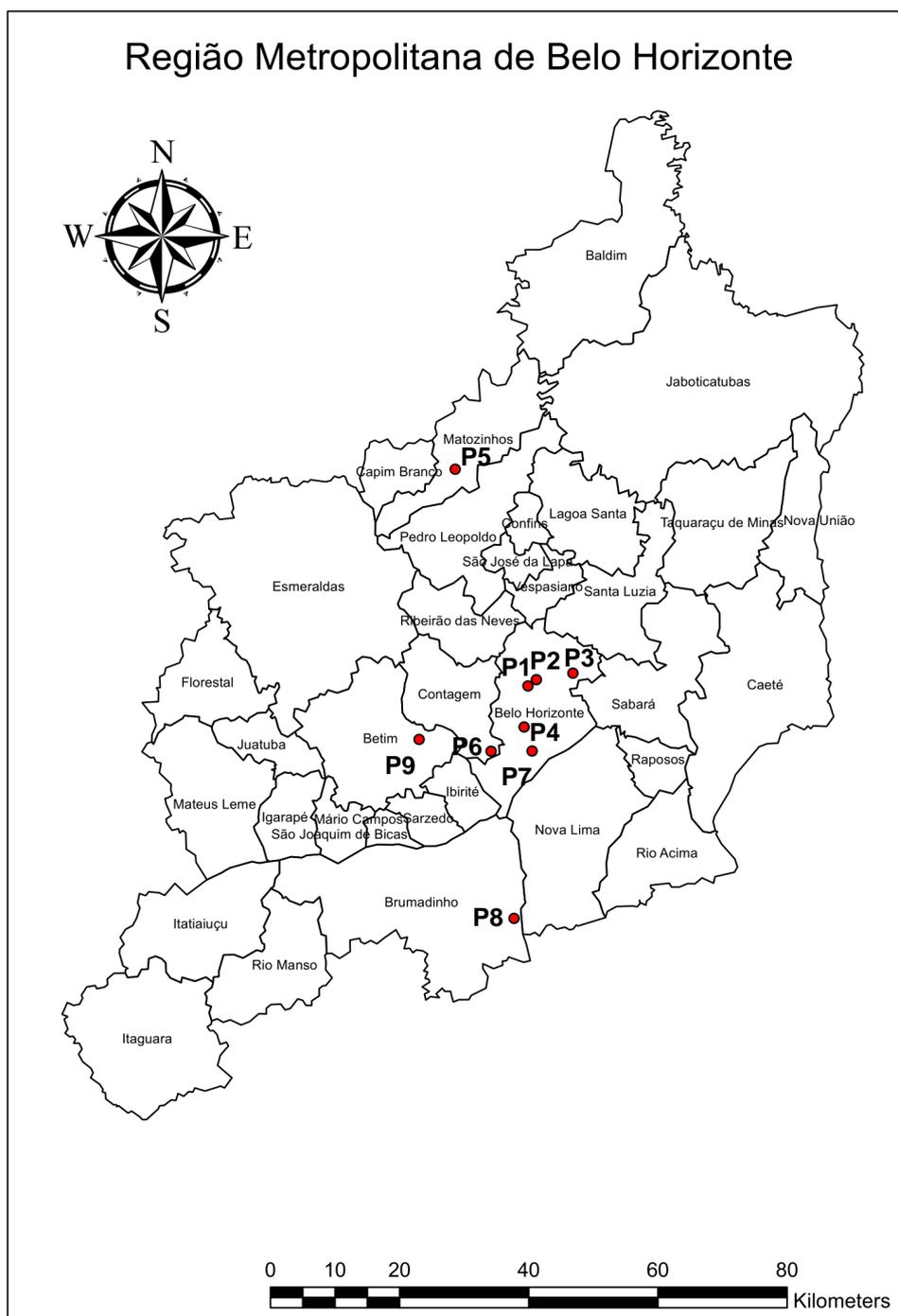


Figura 4.4 - Localização dos pontos de amostragem da RMBH

O campus da UFMG fica localizado em uma área urbana, cercado por centros comerciais, residências e avenidas com intenso tráfego de veículos diariamente. Ao longo de um ano foram realizadas coletas mensais de amostras no campus da UFMG em dois pontos: um na portaria 2 do CDTN, que fica em

uma via interna da UFMG ligada a avenida Presidente Carlos Luz. A portaria 2 do CDTN apesar de estar localizada em uma área fortemente arborizada possui tráfego constante principalmente de veículos leves durante todo o dia, de 6 as 23h.

O segundo ponto de amostragem foi na portaria principal da UFMG, avenida Presidente Antônio Carlos, monitorando de três a quatro dias sequenciais entre os meses de junho de 2014 e maio de 2015. A escolha por esse ponto de amostragem justifica-se pela facilidade do acesso por se tratar de um ponto dentro do campus, seguro, e pelo fluxo de veículos intensificado pelos semáforos e implantação do sistema de transporte MOVE na capital.

Amostragens estratégicas foram realizadas em pontos distintos da região metropolitana para avaliar as diferentes condições de poluição bem como o processo de dispersão atmosférica. A amostragem P3, na Escola Municipal Professor Edgar da Matta Machado localizada na Rua Penalva, 201, bairro Dom Silvério, região Nordeste de Belo Horizonte foi selecionada por estar situada a 550 m de uma rodovia federal, a BR-262, que apresenta diariamente intenso fluxo de veículos com a presença de muitos veículos pesados. Essa região não possui monitoramento ambiental realizado pelo órgão de controle em Minas Gerais, FEAM.

A amostragem P4 foi feita no Centro Federal de Educação Tecnológica (CEFET) localizado na Av. Amazonas, 7675, bairro Nova Gameleira. A avenida Amazonas é uma importante via de acesso a Belo Horizonte, ela estende-se até a região central da cidade sendo considerada ponto de monitoramento constante de material particulado pela FEAM.

O ponto P5, no município de Matozinhos, foi escolhido para investigação por não apresentar histórico de monitoramentos anteriores e pela presença de minerações próximas e indústrias de cal e cimento.

A amostragem P6 foi feita na Escola Estadual Deputado Cláudio Pinheiro, localizada no bairro Cidade Industrial em Contagem a 1 km da BR-262. A escola está cercada por indústrias (Magnesita, Fiat, Magotteaux) e por avenidas com fluxo intenso de veículos no conhecido Hexágono de Contagem. É uma região urbana, com a presença de um grande centro comercial.

O ponto P7 está no bairro Buritis, localizado na região oeste de Belo Horizonte, e é envolto por montanhas e serras; apresenta um grande centro

comercial com universidades, shoppings e restaurantes. É um bairro altamente residencial e privilegiado por possuir áreas verdes preservadas. A amostragem foi feita em uma garagem de propriedade particular utilizada como estacionamento para veículos grandes; localizada em um ponto alto do bairro próximo a importante avenida Mário Werneck.

A amostragem P8 foi feita no condomínio Retiro do Chalé em Brumadinho, que é uma região essencialmente residencial, porém seus residentes estão preocupados com a qualidade do ar principalmente devido à atividade mineradora na região.

A amostragem P9 foi feita na Escola Municipal Maria de Lourdes Oliveira, localizada na rua Rio Negro em Betim. A escola é cercada por grandes indústrias como a FIAT e Refinaria Gabriel Passos (REGAP). Há também pequenas fábricas ao lado da escola como de pneus (Racri Borrachas). Apresenta também influência direta da BR-381 (Rodovia de ligação entre Minas Gerais e São Paulo) e de uma linha de trem que circula com cargas pesadas. A Tabela 4.1 apresenta as informações sobre os pontos de amostragem.

Tabela 4.1 - Informações sobre os pontos de amostragem

Local de amostragem	Município	Localização ¹		Principais fontes de poluição
		X	Y	
P1 - CDTN	Belo Horizonte	607743	7802345	Tráfego veicular
P2 - UFMG	Belo Horizonte	609055	7803326	Tráfego veicular
P3 - Escola Municipal Professor Edgar da Matta Machado	Belo Horizonte	614706	7804359	Tráfego veicular, industrial
P4 - CEFET - MG	Belo Horizonte	607158	7795930	Tráfego veicular
P5 - Meninada Alternativa	Matozinhos	596487	7836179	Tráfego veicular, industrial
P6 - Escola Estadual Deputado Cláudio Pinheiro	Contagem	602056	7792146	Tráfego veicular, industrial
P7 - Garagem Buritis	Belo Horizonte	608406	7792176	Tráfego veicular
P8 - Retiro do Chalé	Brumadinho	605601	7766040	Industrial
P9 – Escola Municipal Maria de Lourdes Oliveira	Betim	590903	7793990	Tráfego veicular, industrial

¹Sistema de coordenadas padrão mundial WGS 1984

4.7.2 São Paulo

Localizada também na Região Sudeste, a cidade de São Paulo possui aproximadamente 12 milhões de habitantes e uma frota de 7.010.508 veículos, o que corresponde a 1 veículo para cada 2 habitantes. Em 2010, a densidade demográfica era de 7.398,26 km² (IBGE 2014b). Além de estar inserida em uma região urbanizada e industrial.

Na cidade de São Paulo, a coleta das amostras ocorreu em parceria com a Universidade de São Paulo (USP) no período de abril a dezembro de 2014, totalizando 13 amostras. O local de coleta selecionado trata-se de um ponto fixo dentro do campus da USP no qual o amostrador é mantido durante todo o ano. O amostrador foi mantido a uma distância de 1170 m de uma via com intenso tráfego de veículos (Marginal Pinheiros 23°33'06"S; 46°43'37"W).

4.7.3 Londrina

Londrina é a quarta maior cidade da Região Sul do Brasil com uma população estimada em 543.003 pessoas em 2014. Localiza-se no norte do estado do Paraná (23°19'07" S; 51°09'56" W) e possui uma frota total de 352.697 veículos (IBGE 2014c). A coleta em Londrina, totalizou 12 amostras, no período de maio de 2014 a abril de 2015, coletadas em parceria com a UEL em um ponto fixo de amostragem.

4.8 Validação da Metodologia Analítica dos HPAs por GC/MS

4.8.1 Figuras de Mérito

O desempenho de um método é avaliado por parâmetros ou figuras de mérito. Os mais empregados são seletividade e especificidade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão, precisão e robustez. Neste trabalho foi determinada a linearidade, a precisão e os limites de detecção e de quantificação para a fase particulada e gasosa.

Linearidade é a habilidade de um método analítico em produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras,

em uma dada faixa de concentração. O cálculo, a partir da equação da regressão linear, determina pelo método dos mínimos quadrados o coeficiente de correlação (r) ou de determinação (R^2) que é frequentemente utilizado para indicar o quanto o modelo matemático é adequado (INMETRO 2003).

O Limite de Detecção (LD) foi determinado de acordo com a recomendação da EURACHEM (EURACHEM 2014) através da análise de 10 brancos distintos, e aplicação da equação 4.9 para encontrar o valor de área a ser inserida na curva de calibração, onde se determina o respectivo valor de concentração:

$$LD = \bar{X} + 3 \cdot S \quad (4.9)$$

Onde: \bar{X} = média das áreas das 10 amostras do branco;

S = desvio padrão das áreas das 10 amostras do branco;

O Limite de Quantificação (LQ) foi determinado do mesmo modo usando a expressão 4.10 (EURACHEM 2014):

$$LQ = \bar{X} + 10 \cdot S \quad (4.10)$$

Onde: \bar{X} = média das áreas das 10 amostras do branco;

S = desvio padrão das áreas das 10 amostras do branco;

A precisão avalia a dispersão dos resultados entre ensaios independentes, e é geralmente expressa como Desvio Padrão Relativo (RSD) sendo a repetitividade e reprodutibilidade as mais usuais (INMETRO 2003).

4.8.2 Preparo das Soluções e Amostras de Material Particulado

O procedimento de extração foi descrito em estudo prévio publicado por Menezes (Menezes and Cardeal 2011). Ele consistiu em cortar discos do filtro com material particulado de 0,5 cm de diâmetro, adicionar em um frasco de vidro de 20,0 mL contendo 19,0 mL de água ultrapura juntamente com 150,0 μ L de solução 50% (v/v) de diclorometano e acetona. O frasco foi agitado por 5 min em banho de ultrassom e, em seguida, foi feita a extração por SPME durante 60 min a 70 °C através da imersão direta da fibra polidimetilsiloxana (PDMS 100 μ m) resfriada por nitrogênio líquido. Os frascos foram mantidos a temperatura controlada em bloco de alumínio e agitação constante de 1100 rpm. A fibra foi

previamente condicionada a fim de remover possíveis contaminantes e preparada para o uso nas seguintes condições: imersão direta em uma mistura contendo 20 mL de água ultrapura e 3 gotas de etanol sob agitação constante e aquecimento a 70 °C por 1h, seguida de dessorção a 250 °C por 30 min no injetor do cromatógrafo.

A fibra passou por um processo de resfriamento utilizando nitrogênio líquido, armazenado em garrafa apropriada, com capacidade de 4,0 L. Um compressor de ar foi utilizado para que o nitrogênio líquido evaporasse a uma taxa constante, percorrendo o fio de cobre até atingir o espiral de resfriamento da fibra (Figura 4.5). O método utilizado pode ser resumidamente chamado de SPME no Modo Imersão Direta com Fibra Resfriada (*Direct Immersion - Cold Fiber - Solid Phase Microextraction - DI-CF-SPME*). Após a extração, a fibra foi levada ao GC/MS para a dessorção térmica dos analitos.

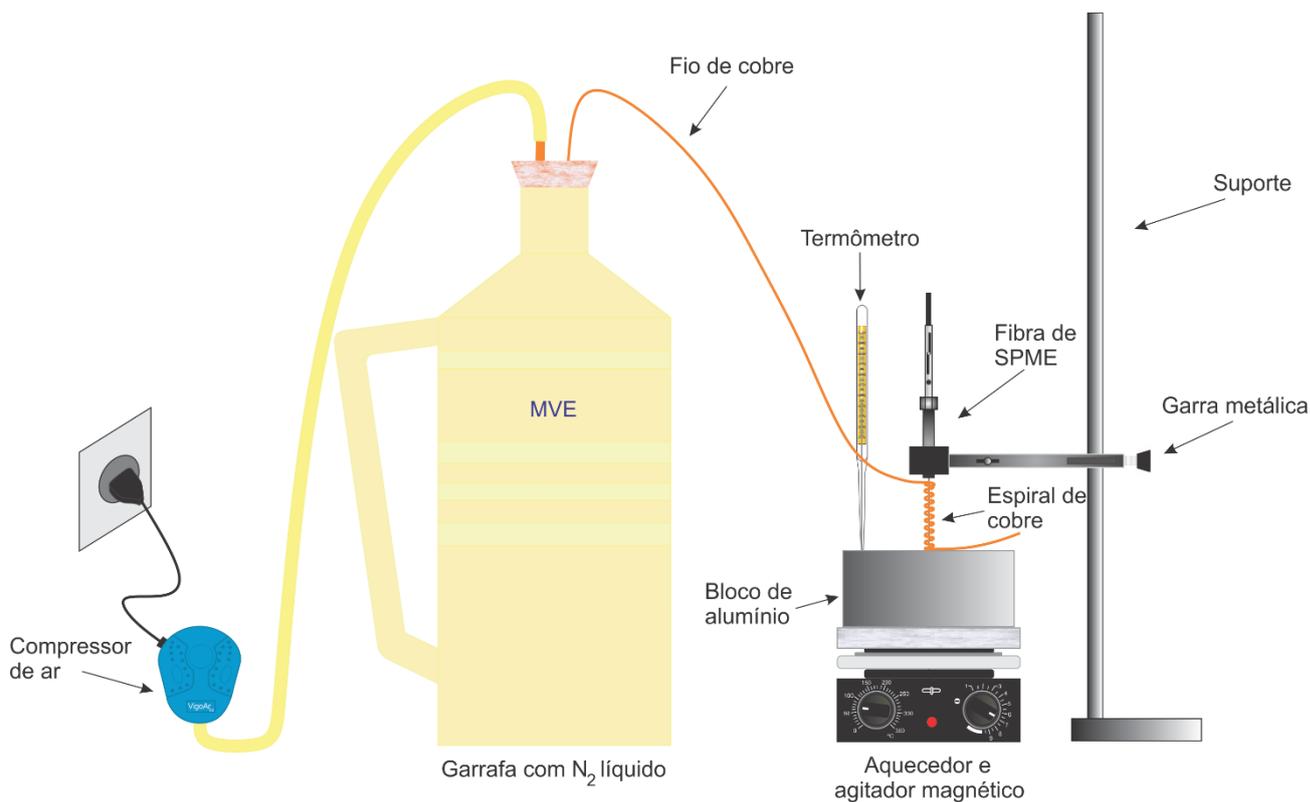


Figura 4.5 - Sistema para processo de resfriamento da fibra de SPME

Para a identificação e quantificação dos HPAs foi utilizado um sistema de cromatografia a gás, modelo 7890A, acoplado a um espectrômetro de massas, modelo 5975C (GC/MS) da Agilent; coluna capilar contendo 5% de difenil e 95% de dimetilpolisiloxana DB-5/MS da *Agilent Technologies* (Santa Clara, CA, USA)

com 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme. O programa otimizado de temperatura do forno iniciou a 70 $^{\circ}\text{C}$ e foi mantido por 2 min, em seguida foi aquecido até 240 $^{\circ}\text{C}$ com taxa de 25 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, depois até 300 $^{\circ}\text{C}$ com taxa de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, quando permaneceu em uma isoterma por 15 min, sendo o tempo total de corrida de 35,8 min. Hélio foi utilizado como gás de arraste a um fluxo constante de 2,5 mL min^{-1} . O injetor foi aquecido a 270 $^{\circ}\text{C}$ no modo *splitless* por 2 min, seguido por *split* na razão de 1:20. A Figura 4.6 mostra o sistema cromatográfico utilizado.



Figura 4.6 - Sistema cromatográfico GC/MS Agilent utilizado

O espectrômetro de massas foi operado por Impacto de Elétrons (EI) com energia de 70 eV. A temperatura da fonte e do quadrupolo foi de 230 $^{\circ}\text{C}$ e 200 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. A temperatura da interface foi mantida a 310 $^{\circ}\text{C}$. A análise foi realizada no modo SIM (*Selected Ion Monitoring*). Os fragmentos quantificadores, de identificação e o tempo de retenção são mostrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Dados cromatográficos dos compostos analisados

HPAs ¹	Íon quantificador (m z ⁻¹)	Íons de identificação (m z ⁻¹)	Tempo de retenção (min)
Naftaleno	128	127 ; 129	7,6
Acenaftileno	152	151 ; 153	9,1
Acenafteno	153	152 ; 154	9,3
Fluoreno	166	165 ; 167	9,9
Fenantreno	178	176 ; 179	11,1
Antraceno	178	176 ; 179	11,2
Fluoranteno	202	200 ; 203	13,3
Pireno	202	200 ; 203	13,8
Benzo(a)antraceno	228	226 ; 229	17,1
Criseno	228	226 ; 229	17,2
Benzo(b)fluoranteno	252	250 ; 253	20,8
Benzo(k)fluoranteno	252	250 ; 253	20,9
Benzo(a)pireno	252	250 ; 253	22
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276	274 ; 277	27,2
Dibenzo(ah)antraceno	278	276 ; 279	27,4
Benzo(ghi)perileno	276	277 ; 138	28,6

¹Compostos listados na ordem de eluição

Na construção da curva de calibração e avaliação da precisão do método, discos de filtro branco foram extraídos após adição de mistura do padrão contendo os 16 HPAs por DI-CF-SPME conforme descrito anteriormente. Para avaliação do LD e LQ foram extraídos apenas filtro branco pelo mesmo procedimento.

O material de referência certificado (padrão NIST) foi extraído em triplicata para obtenção de um fator de correção para o método, a fim de minimizar a ocorrência de erros sistemáticos visto que a extração por SPME não é exaustiva e sim baseada em equilíbrio de partição. Foram adicionados ao frasco, filtro branco juntamente com 5,0 mg do padrão NIST e extraído no procedimento descrito anteriormente.

A concentração de HPA no ar é apresentada em ng m⁻³ e calculada pela massa do analito no filtro em ng e o volume de ar que passou através dele em m³, usando a equação 4.11:

$$C_{\text{HPA/Ar}} = \frac{m_{\text{HPA filtro}}}{V_{\text{Ar}}} \quad (4.11)$$

A partir da curva de calibração obtida na validação do método foi possível calcular a concentração de cada HPA nas amostras, medidos em $\mu\text{g L}^{-1}$. Conhecendo-se a massa total do filtro, determinada por análise gravimétrica antes e após a coleta, e o fator de correção (FC) obtido pela análise do material de referência certificado foi possível determinar a massa de material particulado adicionada no processo de extração para posteriormente prosseguir com o cálculo final da concentração de HPA em ng m^{-3} no material particulado usando a equação 4.12.

$$C_{\text{HPA}/\text{Ar}} \left[\frac{\text{ng}}{\text{m}^3} \right] = \frac{(A - b) \cdot V_{\text{Sol}} \cdot m_{\text{filtro}} \cdot 1000 \cdot \text{FC}}{a \cdot 6 \cdot m_{\text{disco}} \cdot V_{\text{Ar}}} \quad (4.12)$$

Onde: A = área integrada obtida pelo cromatograma; b = coeficiente linear da reta obtido pela curva de calibração; V_{Sol} = volume da solução (L); m_{filtro} = massa do filtro (g); a = coeficiente angular da reta obtido pela curva de calibração; m_{disco} = massa do disco (g); V_{Ar} = volume de ar amostrado (m^3); FC = fator de correção obtido do material referência certificado.

4.8.3 Preparo das Soluções e Amostras de Fase Gasosa

Para a extração dos analitos da espuma de poliuretano, o método de extração anterior foi adaptado. O PUF foi cortado em um pequeno cubo de 2,5 cm e adicionado ao frasco de 20,0 mL juntamente com a barra magnética, posteriormente adicionaram-se 16,0 mL de água ultrapura e 150,0 μL da solução 50% (v/v) de diclorometano e acetona. O frasco foi então levado ao ultrassom por 5 min e em seguida extraído por DI-CF-SPME durante 60 min a 70 °C com agitação de 1400 rpm por imersão direta da fibra sob resfriamento com nitrogênio líquido (Fig. 4.5). O método cromatográfico utilizado foi o mesmo já apresentado anteriormente.

Para a construção da curva de calibração e avaliação da precisão do método, espuma branca foi extraída após adição de mistura de padrão contendo 16 HPAs por DI-CF-SPME conforme descrito anteriormente. Para avaliação do LD e LQ foi extraída apenas a espuma branca pelo mesmo procedimento.

4.9 Cálculo do Benzo(a)pireno Equivalente

Tendo em vista a dificuldade de avaliar a exposição à mistura dos HPAs, devido a sua presença como mistura de vários compostos, o benzo(a)pireno foi escolhido como representante, sendo utilizado frequentemente como marcador nos estudos para avaliar a exposição aos HPAs.

Para o cálculo do benzo(a)pireno equivalente (BaP_{eq}), cada HPA é multiplicado pelo seu Fator de Equivalência Tóxica (TEF) (Tabela 4.3) relatado por (Nisbet and LaGoy 1992) de acordo com a equação 4.13. Os valores BaP_{eq} individuais são somados para expressar a equivalência tóxica total da mistura em termos de uma exposição equivalente ao benzo(a)pireno.

$$BaP_{eq} = \sum_{i=1}^n HPA_i \cdot TEF_i \quad (4.13)$$

Onde: HPA = Concentração de cada HPA em $ng\ m^{-3}$;

TEF = Fator de Equivalência Tóxica;

Tabela 4.3 - Fator de Equivalência Tóxica para os 16 HPAs

HPAs	TEF
Naftaleno	0,001
Acenaftileno	0,001
Acenafteno	0,001
Fluoreno	0,001
Fenantreno	0,001
Antraceno	0,01
Fluoranteno	0,001
Pireno	0,001
Benzo(a)antraceno	0,1
Criseno	0,01
Benzo(b)fluoranteno	0,1
Benzo(k)fluoranteno	0,1
Benzo(a)pireno	1
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,1
Dibenzo(a,h)antraceno	5
Benzo(g,h,i)perileno	0,01

Fonte:(Nisbet and LaGoy 1992)

4.10 Risco Estimado de Câncer

Para calcular o excesso de risco, para toda vida, atribuído pela exposição dos HPAs por inalação foi multiplicado o nível total de benzo(a)pireno equivalente (BaP_{eq}) pela unidade de risco (OEHHA 2003) conforme a equação 4.14:

$$ILCR = UR_{BaP} \cdot BaP_{eq} \quad (4.14)$$

Onde: $ILCR = Incremental Lifetime Cancer Risk$

$UR_{BaP} =$ Unidade de risco atribuído pela OMS;

$BaP_{eq} =$ Benzo(a)pireno equivalente;

4.11 Identificação das Fontes de Emissão

As razões entre as concentrações de alguns isômeros de HPAs têm sido usadas para identificar, de forma preliminar, as possíveis fontes antropogênicas de contaminação como combustão de carvão, emissão veicular por diesel ou gasolina e emissão industrial. Daisey et. al *apud* (Galarneau 2008) apresentaram o primeiro trabalho sobre estas correlações e, desde então, diversos trabalhos foram publicados discutindo as origens das fontes de contaminação (Akyüz and Çabuk 2008, Tobiszewski and Namieśnik 2012, Kaur, Senthilkumar et al. 2013).

Entretanto, essas relações devem ser utilizadas com cuidado pois as concentrações de HPAs na atmosfera podem variar devido a reações de fotólise e/ou oxidação com radicais como $\cdot OH$, ozônio e óxidos de nitrogênio e transformações atmosféricas, levando a conclusões equivocadas (Esteve, Budzinski et al. 2004, Esteve, Budzinski et al. 2006).

Além do uso das razões entre os isômeros, análise estatística multivariada é frequentemente utilizada para identificar as principais fontes emissoras de HPAs. Uma das técnicas que podem ser aplicadas é a análise de componentes principais (PCA). O princípio da PCA é transformar o conjunto original dos dados em um número menor de variáveis mantendo a informação original, agrupando-os em variáveis com características similares (Park, Kim et al. 2011). A matriz de correlação obtida pode estabelecer correlação numérica entre os diferentes HPAs estudados sendo uma forma de representar a PCA. Além da matriz de

correlação, análise de *cluster* e análise fatorial também foram utilizadas nesse estudo.

A análise *cluster* ou análise de agrupamento foi aplicada aos dados referentes aos níveis de HPAs no ar, durante a campanha de amostragem na RMBH, por ter o maior número de amostras para o período. Essa técnica tem sido aplicada em estudos de amostras ambientais com o objetivo de verificar similaridades entre grupos (Barrado, Garcia et al. 2013). A análise de *cluster* permite agrupar os HPAs por semelhanças de estrutura, fontes emissoras, distribuição no ambiente ou toxicidade (da Rocha, Lopes et al. 2009).

A carga fatorial ou *factor loadings* correlaciona as variáveis e representa as informações dos dados na forma de fatores. Com a análise fatorial foi possível reduzir os dados a fim de facilitar a interpretação dos resultados (Hair, Anderson et al. 2005).

4.12 Correlação com os Parâmetros Meteorológicos

Parâmetros meteorológicos podem afetar as concentrações dos HPAs na atmosfera (He, Fan et al. 2014). De acordo com Ravindra et. al, condições de baixa temperatura favorecem a condensação/adsorção dos HPAs nas partículas (Ravindra, Bencs et al. 2006). O aumento da intensidade solar na atmosfera urbana aumenta a fotólise dos HPAs na atmosfera provocando a degradação do HPA associado à partícula (Park, Kim et al. 2002). Essas correlações são geralmente verificadas por meio de matriz de correlação.

Estudos têm se preocupado em correlacionar fatores como temperatura, umidade relativa, velocidade e direção do vento com as concentrações de HPAs pela construção de uma matriz de correlação que fornece um valor numérico para cada relação (Ravindra, Bencs et al. 2006, Teixeira, Mattiuzi et al. 2013).

A matriz de correlação é obtida por *softwares* estatísticos. Os valores significativos a um determinado nível de confiança são grafados permitindo analisar a associação entre variáveis. Valores positivos apresentam correlação direta com o fator e valores negativos correlação inversa (Hair, Anderson et al. 2005).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram realizados testes para a otimização das condições analíticas. A programação de temperatura da coluna cromatográfica é muito importante em cromatografia gasosa, uma vez que possibilita uma melhor separação e diminuição do tempo de análise. O uso de temperatura programada foi testada em diferentes condições até que uma separação cromatográfica dos 16 HPAs fosse alcançada. Além disso, a condição otimizada permitiu a completa separação e quantificação dos compostos em apenas 35,8 min conforme ilustrado na Figura 5.1.

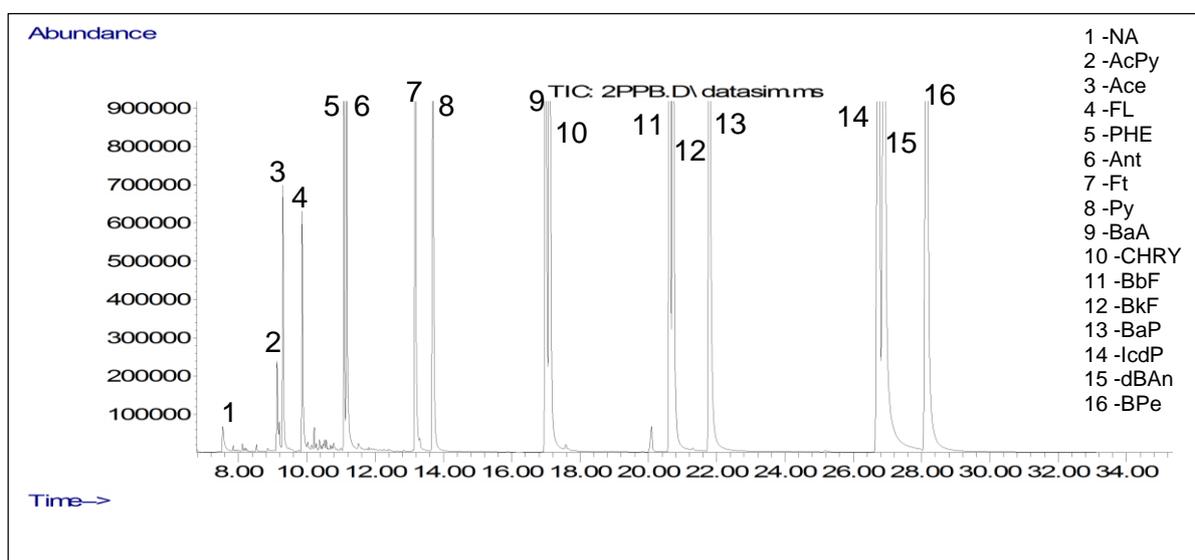


Figura 5.1 - Cromatograma de massas dos compostos estudados por GC/MS no modo SIM

Observação: Abreviações apresentadas na Tabela 3.4, página 21.

O processo de extração por SPME é influenciado por diversos fatores como tempo, temperatura, pH, velocidade de agitação entre outros (Valente and Augusto 2000).

Tendo em vista que, em trabalho anterior do nosso grupo de pesquisa (Menezes and Cardeal 2011), as condições para a extração foram determinadas através de um planejamento experimental, alcançando parâmetros adequados de eficiência, buscou-se aperfeiçoar os resultados obtidos propondo a

otimização somente da condição de agitação magnética, a fim de contribuir para melhorar ainda mais a eficiência do processo.

Foram feitas triplicatas de extração de uma solução padrão com 16 HPAs de concentração $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ pelo método DI-CF-SPME usando agitações em duas rotações distintas: 500 rpm e 1100 rpm. O resultado obtido mostrou que uma agitação mais vigorosa favorece a extração, ou seja, a migração dos HPAs do filtro para a fibra, principalmente os de maior massa molecular. A Figura 5.2 apresenta os valores de áreas obtidos em ambas as condições.

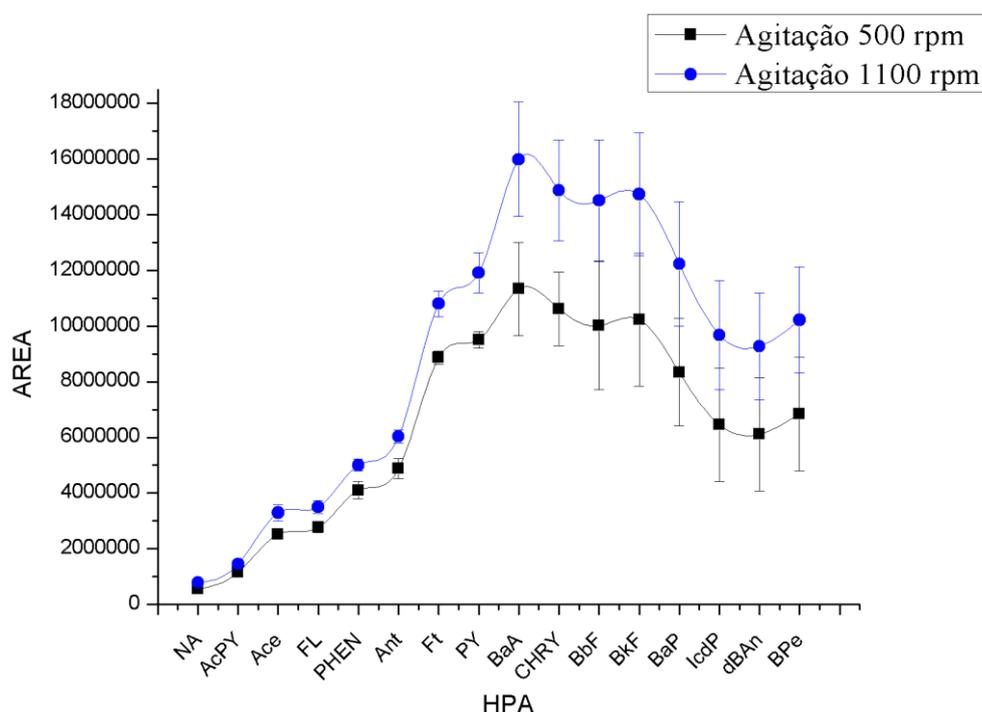


Figura 5.2 - Áreas obtidas dos HPAs para extração no método DI-CF-SPME usando duas agitações distintas

5.1 Validação do Método para Análise dos HPAs no Material Particulado

O desempenho analítico do método DI-CF-SPME foi avaliado de acordo com os parâmetros da EURACHEM. Os valores de LD e de LQ foram calculados pela média e desvio padrão da análise de 10 brancos. A linearidade foi avaliada pela construção da curva de calibração nos seguintes intervalos de concentrações: $1,2 - 9,62 \text{ ng m}^{-3}$ para o naftaleno e acenafileno e de $0,24 - 9,62 \text{ ng m}^{-3}$ para os demais HPAs. Cada ponto da curva foi analisado em triplicata. Para avaliar a precisão intra e inter ensaio, foram analisadas duas

concentrações distintas da curva de calibração em 10 replicatas no mesmo dia e em três dias consecutivos. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Parâmetros de mérito obtidos para HPAs no material particulado pelo método DI-CF-SPME-GC/MS

HPAs	Linearidade (R ²)	LD (ng m ⁻³)	LQ (ng m ⁻³)	Precisão intra-ensaio		Precisão inter-ensaio	
				RSD%	RSD%	RSD%	RSD%
				(1,2 ng m ⁻³)	(7,2 ng m ⁻³)	(1,2 ng m ⁻³)	(7,2 ng m ⁻³)
NA	0,99358	0,680	1,027	12,71	9,45	17,49	12,78
AcPy	0,99974	1,066	1,143	17,95	14,57	12,60	12,57
Ace	0,98693	0,189	0,239	14,25	10,21	14,97	6,76
FL	0,98868	0,188	0,238	11,22	10,98	17,97	7,60
PHE	0,99544	0,150	0,218	13,75	13,82	15,34	7,25
Ant	0,99884	0,162	0,206	14,50	12,72	15,32	8,31
Ft	0,99680	0,035	0,108	15,46	16,55	18,10	12,08
Py	0,99995	0,018	0,046	11,40	16,40	15,39	10,91
BaA	0,99218	0,146	0,150	18,91	13,46	18,64	18,19
CHRY	0,99915	0,045	0,053	16,36	16,56	17,61	13,25
BbF	0,99519	0,148	0,156	16,39	14,01	16,67	17,49
BkF	0,99416	0,027	0,034	18,13	18,25	15,66	13,95
BaP	0,98846	0,151	0,158	19,87	14,56	20,38	17,23
IcdP	0,99555	0,219	0,224	19,97	19,04	19,89	19,87
dBAn	0,99912	0,175	0,182	19,80	14,58	19,38	18,92
BPe	0,98221	0,145	0,147	19,92	11,42	20,74	18,25

Os resultados apresentados são considerados satisfatórios. O coeficiente de determinação (R²) mostrou que o ajuste linear foi adequado. Como a variância das respostas encontradas aumentou com a concentração, o modelo foi considerado heteroscedástico e o cálculo da linearidade foi feito utilizando o método dos mínimos quadrados ponderados com variâncias das respostas instrumentais (Mulholland and Hibbert 1997).

Os valores para o RSD da precisão intra e inter dias foram menores que 20% apesar da variação ter se apresentado maior para os compostos de menor volatilidade.

Para a avaliação da eficiência de extração, uma solução (contendo 5,0 mg) do padrão NIST certificado foi extraída por DI-CF-SPME e analisada por GC/MS, usando método já validado. Os coeficientes de variação para análise em triplicata, bem como o fator de correção (FC) calculado são mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Coeficiente de variação (%) para o material de referência certificado

HPAs	CV (%)	FC
Fenatreno	11,06	1,98
Antraceno	11,31	1,60
Fluoranteno	20,88	3,41
Pireno	20,81	3,31
Benzo(a)antraceno	22,89	9,91
Criseno	12,33	19,07
Benzo(b)fluoranteno	18,62	17,87
Benzo(k)fluoranteno	21,15	17,94
Benzo(a)pireno	26,33	13,95
Indeno(1,2,3-cd)pireno	16,42	12,05
Dibenzo(ah)antraceno	19,95	1,40
Benzo(ghi)perileno	22,79	18,10

5.2 Validação do Método para Análise dos HPAs na Fase Gasosa

O método de extração desenvolvido para a amostragem de HPAs em fase gasosa possibilitou a identificação dos 8 compostos mais voláteis, que contém até 4 anéis condensados e que são preferencialmente encontrados na fase de vapor.

Para o desenvolvimento dessa metodologia foram determinados os parâmetros de mérito dos 8 HPAs presentes na fase gasosa; a linearidade foi avaliada no intervalo de concentrações de 0,13 ng m⁻³ a 1,3 ng m⁻³ pela triplicata de cada ponto. Os valores de LD e de LQ foram calculados pela média e desvio padrão da análise de 10 brancos. A precisão intra e inter ensaio foi determinada

em duas concentrações distintas de 0,26 ng m⁻³ e 1,04 ng m⁻³ no mesmo dia e em três dias consecutivos. Os resultados são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Parâmetros de mérito para análise de HPAs por DI-CF-SPME-GC/MS em amostras de fase gasosa

HPAs	Linearidade (R ²)	LD (ng m ⁻³)	LQ (ng m ⁻³)	Precisão intra-ensaio		Precisão inter-ensaio	
				RSD%	RSD%	RSD%	RSD%
				(0,26 ng m ⁻³)	(1,04 ng m ⁻³)	(0,26 ng m ⁻³)	(1,04 ng m ⁻³)
NA	0,9708	0,026	0,056	10,33	11,09	20,39	4,29
AcPy	0,9868	0,016	0,020	13,51	16,63	6,38	5,57
Ace	0,9975	0,013	0,064	14,88	14,83	15,44	7,12
FL	0,9821	0,019	0,025	14,89	13,61	13,22	12,35
PHE	0,9823	0,069	0,085	10,72	19,64	7,64	11,86
Ant	0,9838	0,095	0,101	14,98	19,70	1,82	15,75
Ft	0,9771	0,029	0,053	9,50	11,75	13,24	1,01
Py	0,9889	0,008	0,024	7,47	11,56	14,45	2,23

Os resultados mostraram que o método desenvolvido e validado apresentou precisão e linearidade satisfatórias. As variâncias dos resíduos mostraram-se crescentes, apresentando heteroscedasticidade, sendo utilizada a variância das respostas instrumentais. Os LD e LQ mostraram uma sensibilidade analítica adequada, possibilitando sua aplicação para avaliação da exposição aos HPAs mesmo em baixas concentrações. Os limites de detecção foram menores que os encontrados no estudo realizado por Geldenhuys et. al. em amostras coletadas na África do Sul, que foram da ordem de 0,2 ng m⁻³ (Geldenhuys, Rohwer et al. 2015).

5.3 Resultado das Análises de HPAs nas Áreas Urbanas

5.3.1 HPAs no Material Particulado

No presente estudo todos os 16 HPAs foram determinados nas amostras coletadas. A Tabela 5.4 apresenta o comparativo da concentração total média de HPAs e o desvio padrão determinado em material particulado coletados na RMBH, São Paulo e Londrina.

A concentração total de HPAs foi de 14,26 ng m⁻³ na RMBH, 20,38 ng m⁻³ em São Paulo e 15,79 ng m⁻³ em Londrina, apresentando pouca variação no total entre as concentrações determinadas nas três localidades.

As maiores médias foram encontradas para o benzo(b)fluoranteno (3,28 ng m⁻³) e para o benzo(ghi)perileno (2,09 ng m⁻³) na RMBH e para o criseno (3,17 ng m⁻³) e para o benzo(b)fluoranteno (4,26 ng m⁻³) em São Paulo. Em Londrina, as maiores concentrações foram de benzo(a)antraceno (2,95 ng m⁻³) e benzo(b)fluoranteno (3,82 ng m⁻³).

Por outro lado, os HPAs: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, e fluoreno foram os que apareceram em menor frequência e abundância nas amostras de material particulado coletadas no presente estudo, o que pode ser atribuído a alta volatilidade destes compostos que são preferencialmente encontrados na fase de vapor (Abdallah and Atia 2014, Jamhari, Sahani et al. 2014).

Tabela 5.4 - Concentração total média de HPAs em material particulado para as amostras coletadas na RMBH, São Paulo e Londrina

HPAs (ng m ⁻³)	RMBH	São Paulo	Londrina
	Média ± S (n=68)	Média ± S (n=13)	Média ± S (n=12)
Naftaleno	0,239 ± 0,385	-	0,100 ± 0,348
Acenaftileno	0,059 ± 0,237	0,076 ± 0,274	-
Acenafteno	0,002 ± 0,019	-	-
Fluoreno	0,003 ± 0,028	-	-
Fenantreno	0,363 ± 0,160	0,248 ± 0,246	0,092 ± 0,319
Antraceno	0,106 ± 0,155	0,296 ± 0,346	0,506 ± 0,877
Fluoranteno	0,431 ± 0,337	1,021 ± 0,646	0,816 ± 0,592
Pireno	0,514 ± 0,408	1,070 ± 0,490	1,179 ± 0,823
Benzo(a)antraceno	1,935 ± 1,094	2,229 ± 0,399	2,949 ± 2,616
Criseno	1,767 ± 1,547	3,175 ± 1,294	1,898 ± 2,064
Benzo(b)fluoranteno	3,285 ± 4,982	4,258 ± 1,080	3,825 ± 4,761
Benzo(k)fluoranteno	0,743 ± 1,513	0,960 ± 0,349	0,496 ± 0,928
Benzo(a)pireno	2,079 ± 1,498	2,293 ± 0,333	2,328 ± 3,452
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,631 ± 1,536	1,955 ± 1,132	-
Dibenzo(ah)antraceno	0,027 ± 0,114	-	0,067 ± 0,232
Benzo(ghi)perileno	2,090 ± 2,835	2,803 ± 0,339	1,539 ± 3,599
Σ16HPA	14,261 ± 14,785	20,384 ± 4,978	15,795 ± 15,312

A média da concentração de benzo(a)pireno em todas as regiões estudadas ficou acima do limite anual permitido de 1 ng m^{-3} , estabelecido pela legislação europeia (EUD 2004). Na RMBH, a concentração de benzo(a)pireno foi de $2,08 \pm 1,50 \text{ ng m}^{-3}$, em São Paulo foi de $2,29 \pm 0,33 \text{ ng m}^{-3}$, e em Londrina foi de $2,33 \pm 3,45 \text{ ng m}^{-3}$. Os valores encontrados apontam para uma baixa qualidade do ar nos pontos de amostragem apesar do período estudado ser inferior a um ano em algumas localidades.

Cabe ressaltar que o composto benzo(a)pireno é mais rapidamente degradado fotoquimicamente na atmosfera do que seus isômeros (Tobiszewski and Namieśnik 2012). Portanto, sua análise deve ser cuidadosa por não sugerir a composição real da atmosfera.

Pode ser observado ainda que a média de benzo(a)pireno encontrada na cidade de Londrina ficou próxima a encontrada nas outras duas áreas urbanas. Embora exista uma maior quantidade de veículos e fontes industriais fixas nas capitais, a semelhança dos resultados pode ser explicada pelo método de amostragem adotado em cada localidade.

Para a coleta em Londrina foi utilizado um APV, enquanto que nas outras áreas urbanas utilizou-se um AGV. Amostradores que operam com alto volume aumentam a volatilização dos HPAs fazendo com que haja redução de HPAs do material particulado (Ward and Smith 2004, Akyuz and Cabuk 2010). Entretanto, métodos de referência recomendam amostragem de 24h com Amostrador de Grande Volume (EPA 1999b).

Em geral, as concentrações dos HPAs com quatro anéis ou mais foram as mais abundantes nas amostras coletadas para este estudo. Outros estudos feitos na Turquia e na Malásia (Akyuz and Cabuk 2010, Jamhari, Sahani et al. 2014) também mostraram uma maior abundância nas concentrações de HPAs contendo mais de 4 anéis aromáticos.

A distribuição dos HPAs com diferentes anéis aromáticos nos nove pontos de amostragem da RMBH, São Paulo e Londrina é mostrada na Figura 5.3:

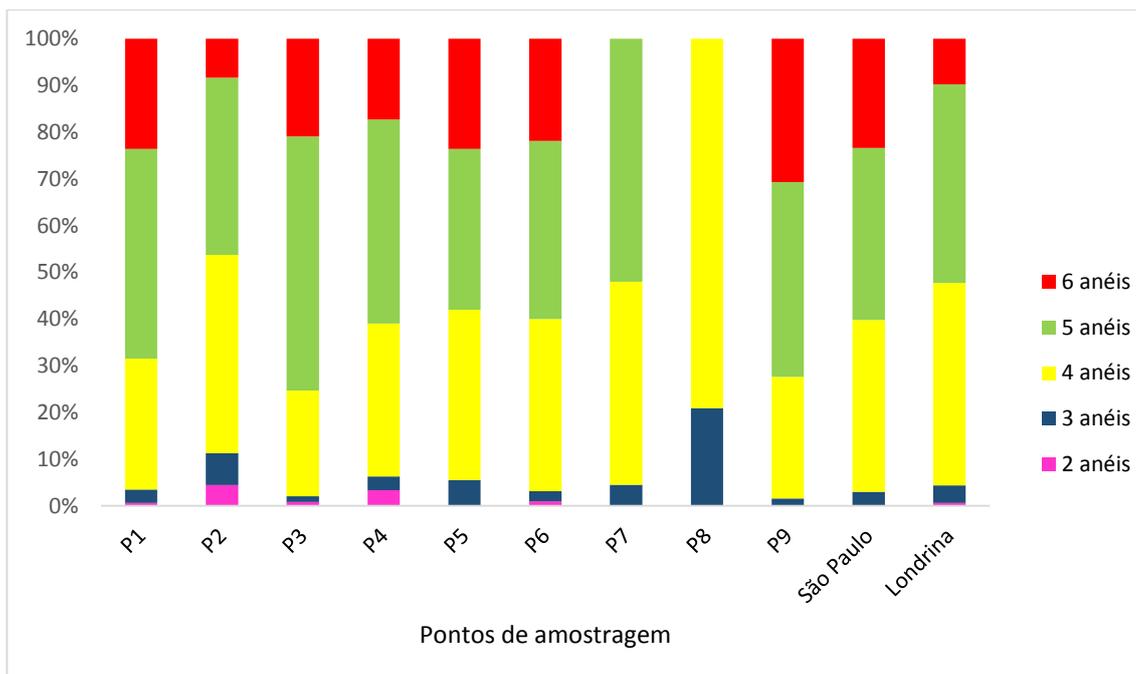


Figura 5.3 - Distribuição dos HPAs, em porcentagem, por número de anéis em todos os pontos de amostragem

A diversidade apresentada pelos diferentes pontos de coleta no perfil dos HPAs indica uma mistura das fontes de emissão. O padrão de distribuição apresentado mostra que os HPAs contendo 4 e 5 anéis foram os mais abundantes, contribuindo com aproximadamente 75% das emissões nos pontos de amostragem, diferentemente das emissões apresentadas na Índia onde os HPAs mais abundantes foram os de 3 e 4 anéis (Kaur, Senthilkumar et al. 2013).

Os níveis totais de HPAs encontrados no ar ambiente de algumas cidades brasileiras são muito variados. A Tabela 5.5 estão listados os diferentes estudos de determinação de HPAs em várias localidades no Brasil:

Tabela 5.5 - Concentração total média de HPAs em diferentes cidades do Brasil

(continua)

Local / Ano de coleta	Σ HPAs ng m ⁻³ Média (min-máx)	Equipamento de amostragem/ nº de compostos	Referência
Campo Grande / 1998	21,05 (8,94 - 62,5)	Amostrador de Grande Volume / 15 HPA	(Ré-Poppi and Santiago-Silva 2005)
Rio Grande do Sul (Região de Candiota) / 2001	5,85 (0,184 – 52,5)	Amostrador de Grande Volume PM ₁₀ / 13 HPA	(Dallarosa, Teixeira et al. 2005)
São Paulo / 2002	PM _{2,5} : 10,8 (5,63 – 17,3) PM _{2,5-10} : 13,3 (5,41 – 0,8)	Dicotômico / 16 HPA	(Bourotte, Forti et al. 2005)
Araraquara / 2002, 2003 e 2004	Colheita: 11,58 Entre safra: 2,53	Amostrador de Grande Volume PM ₁₀ / 16 HPA	(de Andrade, Cristale et al. 2010)
Região Metropolitana de Porto Alegre (8° Distrito, CEASA, Charqueadas) / 2002 e 2005	11,47 (0,153 - 99,504) 6,05 (0,083 – 35,153) 6,037 (0,081 – 29,309)	Amostrador de Grande Volume PM ₁₀ / 13 HPA	(Dallarosa, Teixeira et al. 2008)
São Paulo / 2003 e 2004	Outono (2003): 7,8 Inverno (2003): 5,1 Primavera (2003): 3,6 Verão (2003): 1,8 Outono (2004): 1,6	Amostrador de Grande Volume PM ₁₀ / 13 HPA	(Vasconcellos, Souza et al. 2011)
Complexo industrial de Cubatão/SP / 2004	16,7 (4,8 – 28,4)	Amostrador de Grande Volume PM ₁₀ / 16 HPA	(Allen, da Rocha et al. 2008)
Salvador / 2004			
Aratu 1	7,74 (1,809 – 18,104)	Amostrador de Grande	(da Rocha, Lopes
Aratu 2	3,275 (1,371 – 6,006)	Volume PM ₁₀ / 16 HPA	et al. 2009)
Estação da Lapa	12,23 (2,484 – 40,596)		
Rio de Janeiro / 2005	2,35	Amostrador de Grande Volume PM ₁₀ / 16 HPA	(Quiterio, Arbilla et al. 2007)
Rio de Janeiro / 2006 e 2007	8,99	Amostrador de Grande Volume PM ₁₀ / 16 HPA	(Marques, Arbilla et al. 2009)

(conclusão)

Local / Ano de coleta	ΣHPAs ng m⁻³ Média (min-máx)	Equipamento de amostragem/ nº de compostos	Referência
Região Metropolitana de Porto Alegre / 2006 e 2008	PM _{2,5} : 10,8 PM _{2,5-10} : 13,3	Stacked filter units sampler (SFU) – separador / 16 HPA	(Teixeira, Agudelo- Castaneda et al. 2012)
São Paulo / 2007 e 2008 Piracicaba Mata Atlântica	10,6 (2007) / 25,9 (2008) 15,2 (2007) / 3,4 (2008) 9,3	Amostrador de Grande Volume PM ₁₀ / 16 HPA	(Vasconcellos, Souza et al. 2010)
Divinópolis / 2011	Inverno: 49,78 Verão: 54,97	Amostrador de Grande Volume PM ₁₀ / 16 HPA	(Menezes and Cardeal 2012)
Niterói / 2011 e 2012	4,79 (0,036 – 15,3)	Amostrador de Grande Volume PM ₁₀ / 16 HPA	(Franco, Ochs et al. 2015)

As concentrações de HPAs encontradas nesse estudo são semelhantes as concentrações encontradas no Rio Grande do Sul (Dallarosa, Mônico et al. 2005) e Campo Grande (Ré-Poppi and Santiago-Silva 2005). Elas foram maiores que as encontradas em Niterói/RJ (Franco, Ochs et al. 2015), Araraquara (de Andrade, Cristale et al. 2010), Salvador (da Rocha, Lopes et al. 2009) e Porto Alegre (Teixeira, Agudelo-Castaneda et al. 2012); e menores do que as concentrações encontradas em Divinópolis (Menezes and Cardeal 2012).

Na RMBH totalizaram-se 68 amostras distribuídas nos pontos já citados anteriormente (Fig. 4.4), as informações referentes à amostragem (data, local, temperatura, umidade e precipitação) e os respectivos valores encontrados de HPAs e Material Particulado são apresentados Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Amostras coletadas na RMBH e concentração de material particulado e HPAs total, temperatura, umidade e precipitação

(continua)

Amostra	Data	Local	Concentração PM ₁₀ (µg m ⁻³)	Concentração total HPAs (ng m ⁻³)	Temperatura média (°C)	Umidade média (%)	Precipitação (mm)
1	10/04 a 11/04/2014	P1	44,3	11,81	25,48	68,63	5,85
2	15/05 a 16/05/2014	P1	9,39	12,92	21,43	56,13	0
3	29/05 a 30/05/2014	P1	34,98	23,96	18,48	72,63	0
4	11/06 a 12/06/2014	P2	40,13	5,59	19,33	70,63	0
5	12/06 a 13/06/2014	P2	43,33	9,67	19,58	68,50	0,1
6	25/06 a 26/06/2014	P1	37,62	23,83	19,40	60,63	0
7	01/07 a 02/07/2014	P1	84,43	38,04	22,80	47,00	0
8	09/07 a 10/07/2014	P1	38,58	102,54	19,85	65,88	0
9	16/07 a 17/07/2014	P1	31,85	34,12	19,50	59,00	0
10	04/08 a 05/08/2014	P1	83,57	22,41	22,18	45,25	0
11	18/08 a 19/08/2014	P2	46,09	8,57	20,50	61,63	1,4
12	19/08 a 20/08/2014	P2	47,83	9,47	20,73	55,63	0,2
13	20/08 a 21/08/2014	P2	55,13	10,16	20,60	53,38	0
14	21/08 a 22/08/2014	P2	61,37	14,03	21,03	44,00	0
15	22/08 a 23/08/2014	P2	56,36	9,01	21,98	34,63	0
16	23/08 a 24/08/2014	P2	37,31	20,46	22,35	33,88	0
17	24/08 a 25/08/2014	P2	52,28	13,04	22,15	35,88	0
18	03/09 a 04/09/2014	P3	55,98	15,51	22,68	65,13	0,9
19	04/09 a 05/09/2014	P3	38,61	64,98	20,08	58,75	0
20	11/09 a 12/09/2014	P1	42,63	11,83	22,43	41,38	0
21	22/09 a 23/09/2014	P4	52,28	11,43	22,05	39,88	0
22	23/09 a 24/09/2014	P4	40,81	9,72	21,55	40,25	0
23	24/09 a 25/09/2014	P4	58,03	11,80	22,80	39,00	0
24	25/09 a 26/09/2014	P4	64,93	13,90	24,00	44,00	0
25	30/09 a 01/10/2014	P5	92,30	10,47	27,75	49,00	0
26	01/10 a 02/10/2014	P5	74,90	16,41	26,58	48,00	0
27	07/10 a 08/10/2014	P2	56,84	10,03	19,20	41,88	0
28	08/10 a 09/10/2014	P2	57,88	9,85	20,45	43,38	0
29	09/10 a 10/10/2014	P2	61,89	19,30	21,95	41,50	0
30	15/10 a 16/10/2014	P1	123,90	13,09	27,13	44,00	0
31	16/10 a 17/10/2014	P1	57,07	12,44	25,78	49,63	0
32	05/11 06/11/2014	P1	42,44	8,90	25,18	55,13	0
33	06/11 07/11/2014	P1	36,44	6,40	24,73	57,50	0,4
34	11/11 a 12/11/2014	P6	47,42	13,95	23,68	66,25	3,5

(conclusão)

Amostra	Data	Local	Concentração PM ₁₀ (µg m ⁻³)	Concentração total HPAs (ng m ⁻³)	Temperatura média (°C)	Umidade média (%)	Precipitação (mm)
35	12/11 a 13/11/2014	P6	63,33	29,44	22,78	79,00	2,9
36	13/11 a 14/11/2014	P6	50,68	18,19	23,23	77,88	9,75
37	20/11 a 21/11/2014	P1	56,94	6,56	23,75	48,13	0
38	25/11 a 26/11/2014	P2	35,43	8,30	22,63	77,50	11,55
39	26/11 a 27/11/2014	P2	68,33	6,44	22,58	82,63	9,5
40	27/11 a 28/11/2014	P2	54,08	8,17	22,48	84,88	16,05
41	15/12 a 16/12/2014	P7	27,71	5,64	22,95	65,88	7,2
42	16/12 a 17/12/2014	P7	31,28	5,70	23,10	62,13	0,1
43	17/12 a 18/12/2014	P7	59,87	8,31	23,90	55,13	0,1
44	23/12 a 24/12/2014	P1	28,85	15,28	24,98	63,38	0
45	21/01 a 22/01/2015	P1	32,53	33,77	27,88	43,63	3,4
46	02/02 a 03/02/2015	P1	35,93	11,13	26,18	57,00	0
47	03/02 a 04/02/2015	P2	41,01	11,73	24,85	67,63	6,7
48	04/02 a 05/02/2015	P2	31,69	3,37	23,53	78,75	14,85
49	05/02 a 06/02/2015	P2	28,95	3,38	21,70	88,13	27,9
50	09/02 a 10/02/2015	P8	8,27	0,26	23,50	77,75	25,35
51	10/02 a 11/02/2015	P8	15,71	0,26	25,05	64,13	5,95
52	11/02 a 12/02/2015	P8	14,82	3,05	25,60	52,88	0
53	03/03 a 04/03/2015	P1	13,14	11,76	24,70	68,00	0
54	10/03 a 11/03/2015	P2	37,96	13,66	23,23	75,50	33,8
55	11/03 a 12/03/2015	P2	37,25	2,85	23,78	74,38	31,45
56	12/03 a 13/03/2015	P2	40,97	3,29	24,25	71,50	23,55
57	25/03 a 26/03/2015	P1	21,23	11,13	24,45	61,38	1,8
58	26/03 a 27/03/2015	P1	33,67	11,17	25,10	58,00	0
59	27/03 a 28/03/2015	P1	30,64	11,16	26,00	56,75	0
60	30/03 a 31/03/2015	P2	43,17	3,55	25,48	72,75	18,3
61	31/03 a 01/04/2015	P2	58,14	8,20	24,90	72,50	18,3
62	01/04 a 02/04/2015	P2	46,34	7,68	24,48	72,75	6,6
63	07/04 a 08/04/2015	P9	60,07	21,78	21,55	71,88	1,55
64	08/04 a 09/04/2015	P9	32,39	18,94	20,20	76,00	0,2
65	09/04 a 10/04/2015	P9	48,15	19,79	21,13	67,38	0,2
66	05/05 a 06/05/2015	P2	31,23	6,67	21,45	79,50	5,75
67	06/05 a 07/05/2015	P2	28,78	6,19	21,95	80,50	21,4
68	07/05 a 08/05/2015	P2	14,44	3,36	21,28	73,00	20,85

Fonte dados meteorológicos: (INMET 2015)

A concentração média de material particulado determinada nas amostras da RMBH foi de $45,17 \mu\text{g m}^{-3}$, com um mínimo de $8,27 \mu\text{g m}^{-3}$ no Retiro do Chalé (P8) e um máximo de $123,9 \mu\text{g m}^{-3}$ no CDTN (P1). Em 37% das amostras coletadas a concentração de material particulado superou o limite diário da OMS ($50 \mu\text{g m}^{-3}$) e se considerarmos a média anual, a concentração encontrada foi duas vezes superior ao guia da OMS ($20 \mu\text{g m}^{-3}$). Em estudo realizado por Andrade et. al., a concentração encontrada para $\text{PM}_{2,5}$ em Belo Horizonte foi de $17 \mu\text{g m}^{-3}$ para amostras coletadas em 2007/2008 (Andrade, de Miranda et al. 2012). A Figura 5.4 apresenta a relação do total de HPAs e material particulado determinadas nas amostras coletadas na RMBH em 2014 e 2015.

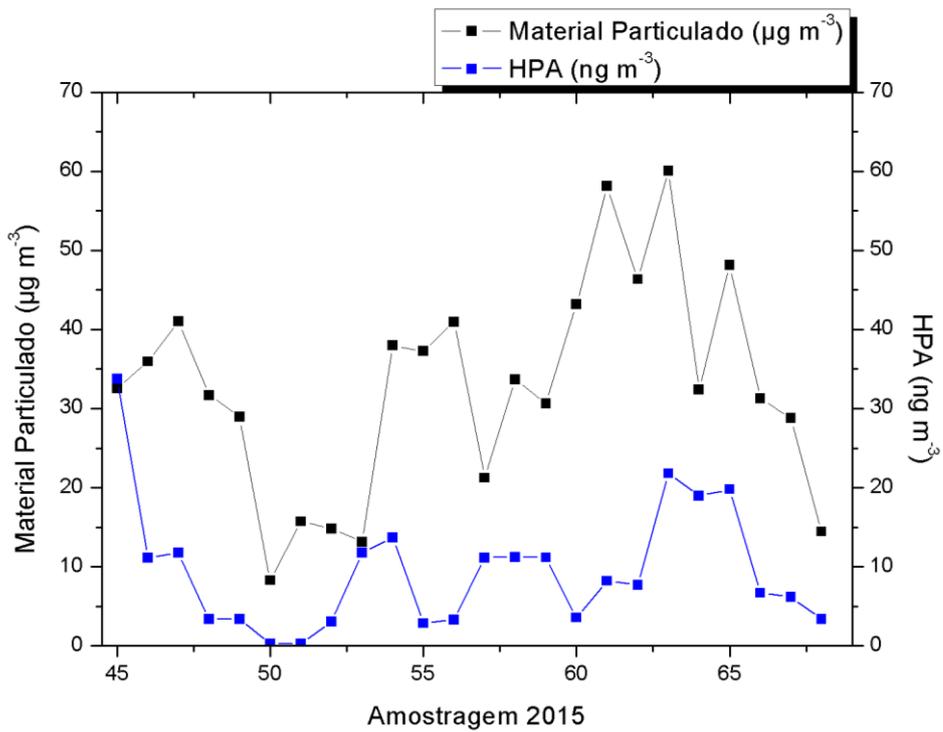
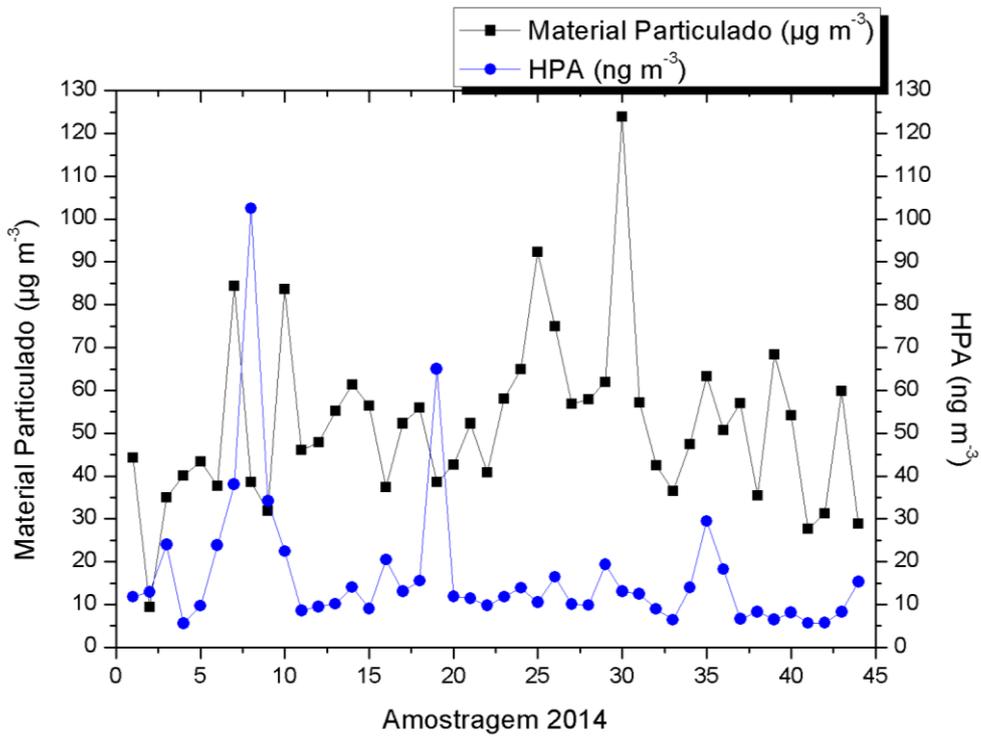


Figura 5.4 - Variação da concentração de material particulado e do total de HPAs nas amostras coletadas na RMBH em 2014 e 2015

Em São Paulo, foram analisadas 13 amostras e as informações referentes à amostragem (data, local, temperatura, umidade e precipitação) e os resultados encontrados são apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 - Amostras coletadas em São Paulo e concentração de material particulado e HPAs total, temperatura, umidade e precipitação

Amostra	Data	Concentração PM ₁₀ (µg m ⁻³)	Concentração total HPAs (ng m ⁻³)	Temperatura média (°C)	Umidade média (%)	Precipitação (mm)
1	08/04 a 09/04/2014	66,07	21,48	24,45	64,50	0
2	06/05 a 07/05/2014	83,23	26,35	22,60	64,50	0
3	13/05 a 14/05/2014	58,60	23,19	19,78	65,63	0
4	04/06 a 05/06/2014	85,43	26,98	17,75	61,00	0
5	16/06 a 17/06/2014	44,12	14,15	21,23	72,50	0
6	12/08 a 13/08/2014	75,30	12,72	19,58	67,38	0
7	02/09 a 03/09/2014	33,46	13,95	21,75	66,13	8,8
8	09/09 a 10/09/2014	44,40	20,6	23,05	34,63	0
9	23/09 a 24/09/2014	72,92	23,12	22,10	66,50	0
10	30/10 a 31/10/2014	39,75	19,17	27,50	49,38	0
11	06/11 a 07/11/2014	33,68	15,35	23,48	73,88	1,9
12	03/12 a 04/12/2014	25,93	26,22	23,35	67,13	0
13	16/12 a 17/12/2014	30,67	21,70	22,23	65,13	0

Fonte dados meteorológicos:(INMET 2015)

Para o período em estudo, a concentração de material particulado PM₁₀ variou de 25,93 a 85,43 µg m⁻³ (média 53,40 µg m⁻³), apresentando episódios com valores diários superiores ao recomendado pela OMS (50 µg m⁻³). Pela legislação brasileira as concentrações de material particulado determinadas estão abaixo do limite máximo permitido para 24h (150 µg m⁻³ CONAMA/90 ou 120 µg m⁻³ CETESB/13). Se analisarmos a média anual, o valor encontrado é superior ao permitido nacionalmente (50 µg m⁻³ CONAMA/90 ou 40 µg m⁻³ CETESB/13). A concentração total de HPAs apresentou a menor variação no período. A Figura 5.5 apresenta a relação do total de HPA e material particulado determinadas nas amostras coletadas em São Paulo.

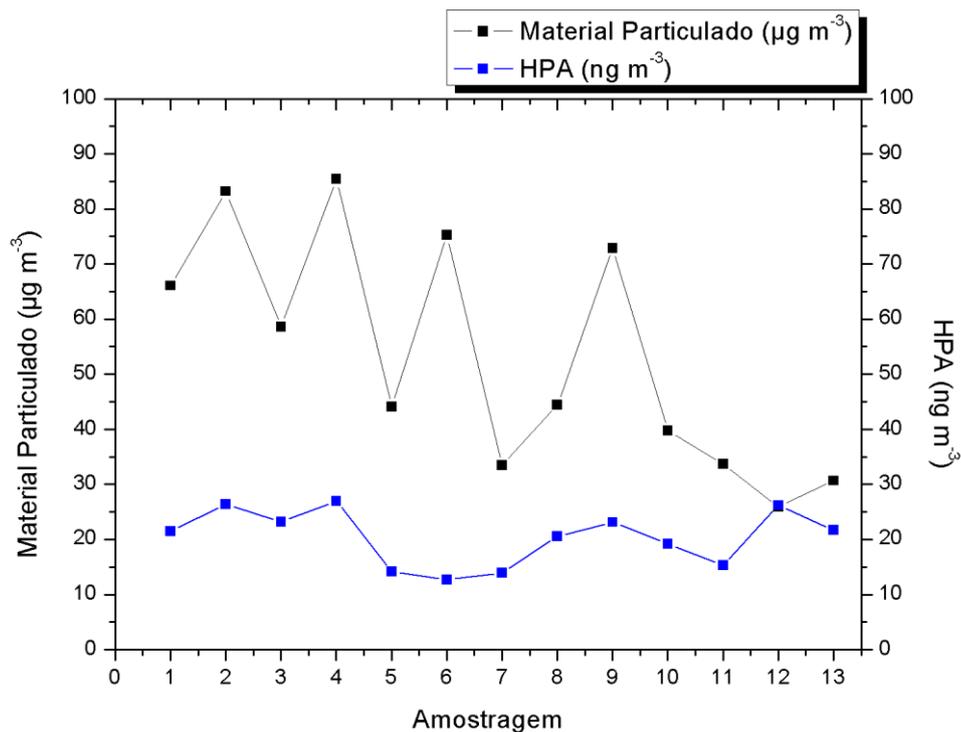


Figura 5.5 - Variação da concentração de material particulado e de HPAs nas amostras coletadas em São Paulo entre abril e dezembro de 2014

De Londrina foram analisadas 12 amostras e as informações referentes à amostragem e os resultados encontrados são apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Amostras coletadas em Londrina e concentração de material particulado e HPAs total, temperatura, umidade e precipitação

Amostra	Data	Concentração PM ₁₀ (µg m ⁻³)	Concentração total HPAs (ng m ⁻³)	Temperatura média (°C)	Umidade média (%)	Precipitação (mm)
1	29/05 a 30/05/2014	45,2	38,48	14,2	88	0
2	30/06 a 01/07/2014	28,6	29,58	13,7	74	0
3	23/07 a 24/07/2014	25,8	10,15	16,8	78	7,3
4	04/09 a 05/09/2014	24,8	1,61	17,7	66	0
5	02/10 a 03/10/2014	27,8	1,72	20,1	61	1,8
6	28/10 a 29/10/2014	47,6	45,38	27,3	39	0
7	27/11 a 28/11/2014	24,7	18,82	25	91	0,6
8	29/12 a 29/12/2014	55,1	4,33	31,6	57	0
9	02/01 a 03/01/2015	19,1	0,26	26,1	70	0,4
10	05/03 a 05/03/2015	30,5	2,83	28,7	67,8	0
11	25/03 a 26/03/2015	44,2	20,03	24,2	61,4	0
12	29/04 a 30/04/2015	34,0	16,35	20,3	69,9	0

Fonte dados meteorológicos:(INMET 2015)

A média para a concentração de material particulado no período estudado foi de $33,9 \mu\text{g m}^{-3}$ com apenas um valor diário superior ao recomendado pela OMS ($50 \mu\text{g m}^{-3}$). Nota-se que a concentração total de HPAs foi a que apresentou a maior variação no período, quando comparada as demais regiões estudadas. A Figura 5.6 apresenta a relação entre a concentração de material particulado e o total de HPAs para essas amostras.

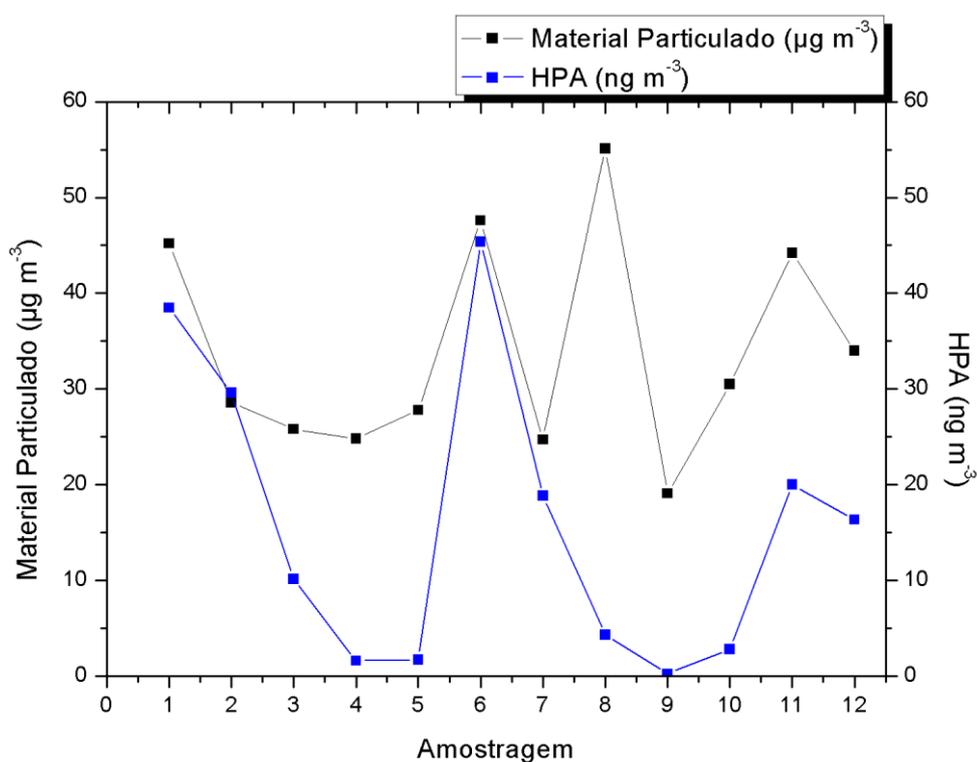


Figura 5.6 - Variação da concentração de material particulado e de HPAs nas amostras coletadas em Londrina entre maio/2014 e abril/2015

Em relação a concentração dos 16 HPAs, as concentrações médias obtidas para os nove pontos de amostragem da RMBH estão apresentadas na Tabela 5.9.

Foram coletadas amostras em Belo Horizonte periódicas, totalizando 21 amostras no CDTN (P1) e 27 amostras na portaria principal da UFMG (P2), para comparação com as demais localidades e também para avaliação da variação anual da concentração dos HPAs.

Observa-se que o ponto P2 apresentou concentração média de HPAs inferior ao encontrado no ponto P1. Apesar dos pontos P1 e P2 estarem localizados dentro Campus da UFMG, podemos atribuir a diferença para as

concentrações à dispersão atmosférica dos poluentes que pode influenciar a concentração local dos HPAs (Ravindra, Bencs et al. 2006). Outro fator que pode ser observado foi que nas coletas do ponto P1 tivemos 3 amostras com valores altos na concentração de HPAs que elevaram a média final. Foi possível observar, que das 27 coletas da UFMG, 18 (66%) foram coletadas em dia de chuva enquanto que no CDTN das 21 coletas, apenas 5 (23%) foram coletadas em dia de chuva.

Ainda podemos supor que a ressuspensão do material particulado, devido ao calçamento do campus, juntamente com o movimento atmosférico dos ventos, que conforme verificado na Figura 5.4, sopraram para oeste, tenham contribuído para o aumento da concentração de HPAs no CDTN. Os ventos podem ter contribuído para trazer poluentes de outras regiões para o CDTN visto que se encontra em uma área mais descoberta.

Os dados para a construção da rosa dos ventos foram obtidos da estação meteorológica do CDTN. Nos pontos de coleta P1 e P2, houve predominância de vento soprando para oeste com ventos de velocidade entre 2,1 e 3,6 m s⁻¹ conforme se verifica na rosa dos ventos apresentada na Figura 5.7.

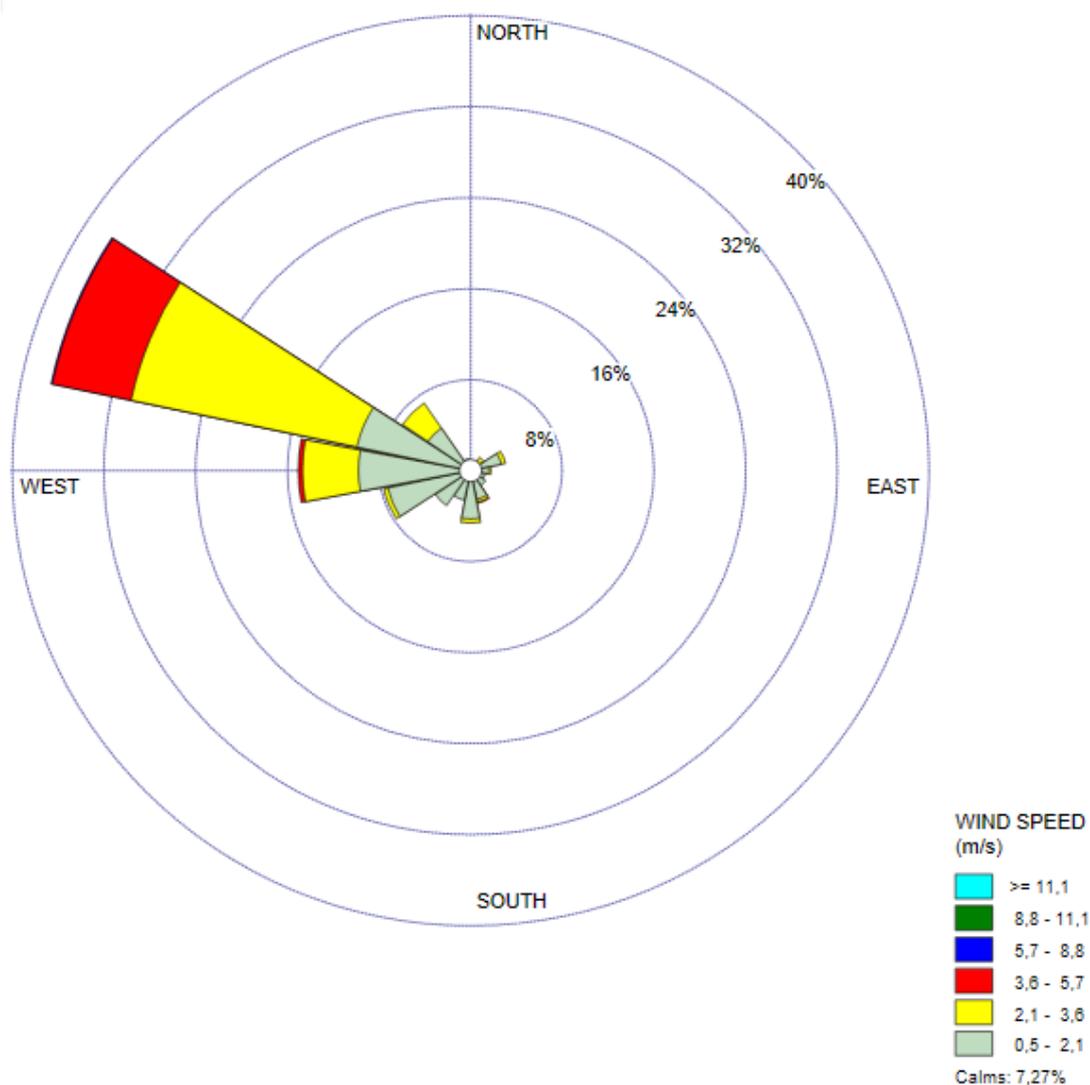


Figura 5.7 - Rosa dos ventos para Belo Horizonte/MG

Nota-se que em todas as amostras coletadas na RMBH não foram encontrados os HPAs mais voláteis acenaftileno, acenafteno e fluoreno contendo 3 anéis.

O maior valor para o total dos HPAs foi encontrado para o ponto P3 (40,24 ng m⁻³) na região nordeste de Belo Horizonte, cercada pelo anel rodoviário, com fluxo intenso de veículos leves e pesados. Estudos têm relatado que a presença de HPAs, de maior massa molecular, como o benzo(ghi)perileno, está relacionada com a emissão por combustão de gasolina (Kuo, Chien et al. 2013).

As outras maiores concentrações de HPAs foram encontradas em Contagem (20,53 ng m⁻³) com predominância para o benzo(b)fluoranteno e

benzo(ghi)perileno e em Betim (20,17 ng m⁻³) com predominância de benzo(b)fluoranteno e benzo(a)pireno.

O local que apresentou menor nível de exposição aos HPAs foi o município de Brumadinho. Os poucos traços de HPAs encontrados podem ser atribuídos ao transporte atmosférico, visto que o local amostrado encontra-se em uma região de reserva ambiental natural, mas com a presença de mineradoras próximas.

Tabela 5.9 - Concentração média e desvio padrão dos HPAs em material particulado para os pontos da RMBH

HPAs (ng m ⁻³)	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
	Média ± S	Média ± S	Média ± S	Média ± S	Média ± S	Média ± S	Média ± S	Média ± S	Média ± S
NA	0,134 ± 0,295	0,392 ± 0,405	0,340 ± 0,240	0,393 ± 0,785	-	0,209 ± 0,363	-	-	-
AcPy	0,096 ± 0,302	0,074 ± 0,266	-	-	-	-	-	-	-
Ace	-	0,006 ± 0,031	-	-	-	-	-	-	-
FL	-	0,009 ± 0,045	-	-	-	-	-	-	-
PHE	0,342 ± 0,172	0,396 ± 0,170	0,338 ± 0,094	0,348 ± 0,254	0,408 ± 0,045	0,440 ± 0,045	0,299 ± 0,017	0,250 ± 0,008	0,317 ± 0,016
Ant	0,150 ± 0,170	0,114 ± 0,156	0,151 ± 0,107	-	0,343 ± 0,016	-	-	-	-
Ft	0,526 ± 0,437	0,393 ± 0,217	0,680 ± 0,109	0,263 ± 0,104	0,666 ± 0,380	0,533 ± 0,478	0,048 ± 0,018	0,017 ± 0,029	0,410 ± 0,100
Py	0,565 ± 0,501	0,503 ± 0,297	0,793 ± 0,197	0,374 ± 0,172	0,594 ± 0,352	1,083 ± 0,635	0,234 ± 0,009	0,030 ± 0,028	0,393 ± 0,089
BaA	2,282 ± 1,603	1,637 ± 0,213	3,000 ± 0,785	1,881 ± 0,530	2,005 ± 0,050	3,038 ± 1,637	1,589 ± 0,009	0,560 ± 0,969	2,117 ± 0,175
CHRY	2,424 ± 2,088	1,176 ± 0,432	4,652 ± 1,926	1,319 ± 0,432	1,627 ± 0,219	2,904 ± 1,177	0,975 ± 0,017	0,335 ± 0,580	2,335 ± 0,467
BbF	5,354 ± 7,023	1,731 ± 1,380	13,111 ± 6,626	2,087 ± 1,392	1,691 ± 1,195	3,559 ± 3,384	0,907 ± 1,572	-	4,277 ± 0,511
BkF	1,173 ± 2,124	0,191 ± 0,316	4,009 ± 2,307	0,601 ± 0,167	0,377 ± 0,267	1,591 ± 0,487	0,451 ± 0,024	-	1,134 ± 0,190
BaP	2,735 ± 1,823	1,385 ± 1,014	4,381 ± 1,199	2,368 ± 0,577	2,569 ± 0,098	2,677 ± 0,193	2,046 ± 0,007	-	3,008 ± 0,293
IcdP	1,121 ± 2,160	0,093 ± 0,481	2,295 ± 1,623	-	-	1,231 ± 2,132	-	-	2,859 ± 0,034
dBa	0,028 ± 0,089	0,009 ± 0,045	0,400 ± 0,283	0,060 ± 0,120	-	-	-	-	-
BPe	3,749 ± 3,779	0,632 ± 1,214	6,096 ± 2,472	2,019 ± 1,354	3,161 ± 0,238	3,258 ± 0,224	-	-	3,320 ± 0,211
Σ16HPA	20,678 ± 20,899	8,741 ± 4,562	40,245 ± 7,487	11,712 ± 1,718	13,441 ± 2,099	20,526 ± 8,002	6,550 ± 1,526	1,190 ± 1,614	20,169 ± 1,461

Observação: Identificação dos pontos apresentadas na Tabela 4.1, página 48.

Em São Paulo, a concentração média total de HPAs determinada ficou no intervalo de 12,72 ng m⁻³ a 26,98 ng m⁻³ (média 20,39 ng m⁻³) valor superior ao encontrado em estudos anteriores realizados em São Paulo no mesmo local de amostragem, utilizando mesmo amostrador (Vasconcellos, Souza et al. 2010, Vasconcellos, Souza et al. 2011). Entretanto, vale ressaltar que a composição da atmosfera de grandes cidades está em constante transformação influenciada por condições atmosféricas e a crescente urbanização.

Os HPAs mais abundantes em todo o período foram criseno e benzo(b)fluoranteno contendo 4 e 5 anéis, respectivamente. O criseno tem sido reportado como marcador para queima de óleo industrial e o benzo(b)fluoranteno como marcador de exaustão veicular por diesel (Kulkarni and Venkataraman 2000). Um estudo anterior realizado em São Paulo já havia mostrado que os HPAs mais abundantes também foram criseno, benzo(b)fluoranteno e benzo(e)pireno, não investigado nesse estudo (Vasconcellos, Souza et al. 2011).

Indústrias químicas, petroquímicas, farmacêuticas, automobilísticas, têxtil entre outras fazem parte das mais de 600 plantas industriais com alto potencial poluidor, inventariadas em 2008, presentes na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). De acordo com o relatório anual da qualidade do ar de 2014 da RMSP, essas fontes fixas de poluição foram responsáveis pelas emissões de 3,06 mil t ano⁻¹ de material particulado para a atmosfera, justificando a concentração de HPAs de contribuição industrial encontrada nas amostras desse estudo e de estudo anterior (Vasconcellos, Souza et al. 2011, CETESB 2014).

Vasconcellos et. al. ao estudar os aerossóis na cidade de São Paulo verificou que a trajetória das massas de ar vindas do mar, que chegam na capital, passam pelos maiores complexos industriais da RMSP, entre eles o petroquímico Cubatão (Allen, da Rocha et al. 2008), o de Mauá e Santo André (Zaccarelli-Marino 2012), influenciando na concentração de poluentes da capital (Vasconcellos, Souza et al. 2010). As altas concentrações de criseno encontradas nesse estudo podem estar associadas a dispersão das massas de ar que ao passarem por esses complexos industriais trazem consigo o poluente.

Em amostras coletadas em 2008, no mesmo sítio de amostragem, benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno, mostraram ser os mais abundantes,

por se tratar de uma região de fluxo de veículos constante, incluindo veículos movidos a diesel (Vasconcellos, Souza et al. 2010).

Nas amostras de Londrina, os HPAs mais frequentes foram fluoranteno e pireno, e o $\Sigma 16\text{HPA}$ de $15,80 \text{ ng m}^{-3}$, superior ao encontrado no estudo de Martins et. al.. As maiores concentrações de HPAs foram encontradas para o benzo(a)antraceno ($2,95 \text{ ng m}^{-3}$) e benzo(b)fluoranteno ($3,82 \text{ ng m}^{-3}$) contendo 4 e 5 anéis respectivamente, sendo relacionados com a emissão veicular presente no sítio escolhido para a amostragem. De acordo com o perfil do município de Londrina de 2014, a cidade possui 2.696 indústrias, incluindo metalúrgicas e químicas (Londrina 2014). Podendo ser essas indústrias responsáveis pela presença de fluoranteno e pireno encontrados em todas as amostras coletadas, que foi reportado por Ravindra et. al. como oriundo de queima de óleo (Ravindra, Bencs et al. 2006).

Em estudo anterior realizado por Martins et. al., a concentração de HPAs foi determinada em amostras de material particulado coletadas por impactador em cascata em uma estação de ônibus de Londrina durante o inverno de 2008. A maior concentração encontrada foi a do dibenzo(ah)antraceno ($0,43 \text{ ng m}^{-3}$) e o $\Sigma 9\text{HPA}$ de $1,97 \text{ ng m}^{-3}$ (Martins, da Silva Júnior et al. 2012).

De acordo com dados do DENATRAN (Departamento Nacional de Trânsito), a frota veicular para o mês de maio de 2015 para as três áreas urbanas estudadas é representada na Tabela 5.10 (DENATRAN 2015).

Tabela 5.10 - Frota veicular, por tipo de combustível, nas áreas urbanas estudadas

Cidades	Diesel	Gasolina	Flex (Álcool/Gasolina)
Belo Horizonte	99.546	637.566	835.638
São Paulo	354.524	3.849.994	2.509.361
Londrina	25.594	188.120	128.010

Fonte: (DENATRAN 2015)

Estudos têm relatado que as emissões de poluentes estão, de certa forma, relacionados com a quantidade de fontes móveis e os tipos de combustíveis que os veículos utilizam. Em estudo realizado por Abrantes et. al., os resultados mostraram que as emissões de HPAs por veículos movidos a etanol foram em

média 92% menores em comparação com as emissões de HPAs por veículo à gasolina. Outros fatores importantes foram a utilização de gasolina aditivada que aumentou a emissão dos HPAs mais voláteis e a utilização de óleo sintético que contribui para a redução dos HPAs voláteis (de Abrantes, de Assuncao et al. 2009). Em estudo realizado por Martins et. al., o biodiesel apresentou diminuição no total de HPAs emitido quando comparado ao diesel (Martins, da Silva Júnior et al. 2012).

5.3.2 HPAs na Fase Gasosa

Foram coletadas 10 amostras de filtro e espuma simultaneamente na RMBH durante o ano de 2015 para análise por DI-CF-GC/MS. As concentrações de cada HPA encontram-se apresentadas na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 - Concentrações encontradas na RMBH para os HPAs nas amostras de filtro e espuma

(ng m ⁻³)		NA	AcPy	Ace	FL	PHE	Ant	Ft	PY
AM1	Filtro	-	-	-	-	0,321	-	0,265	0,365
	PUF	-	-	-	-	-	0,595	0,487	0,443
AM2	Filtro	-	-	-	-	0,291	-	-	0,275
	PUF	-	-	-	-	-	0,666	0,503	0,488
AM3	Filtro	-	-	-	-	0,263	-	-	0,244
	PUF	-	-	-	-	0,298	-	0,316	0,220
AM4	Filtro	-	-	-	-	0,328	-	-	0,238
	PUF	-	-	-	-	-	0,411	-	-
AM5	Filtro	-	-	-	-	0,257	-	-	-
	PUF	-	-	-	-	0,130	0,341	0,348	0,237
AM6	Filtro	-	-	-	-	0,316	-	0,449	0,415
	PUF	-	0,196	-	-	1,238	0,485	2,859	2,153
AM7	Filtro	-	-	-	-	0,333	-	0,484	0,470
	PUF	-	-	-	-	-	1,343	1,249	1,139
AM8	Filtro	0,474	-	-	-	0,277	-	0,336	0,364
	PUF	-	-	-	-	0,297	-	0,266	0,199
AM9	Filtro	0,550	-	-	-	0,298	-	0,246	-
	PUF	-	-	-	-	0,213	-	0,390	0,350
AM10	Filtro	0,414	-	-	-	-	-	-	0,254
	PUF	-	-	-	-	0,279	-	0,223	0,213

Observação: AM1 = P1; AM2 = P2; AM3 = P1; AM4 = P1; AM5 = P1; AM6 = P9; AM7 = P9; AM8 = P2; AM9 = P2; AM10 = P2

As maiores concentrações para fase gasosa foram encontradas para as amostras AM6 e AM7, coletadas em Betim (P9). As demais coletas ocorreram no campus da UFMG (P1) e (P2) e não apresentaram grande diferença entre as concentrações de filtro e espuma.

A Figura 5.8 apresenta o total de HPAs na fase gasosa e particulada para todas as amostras coletadas.

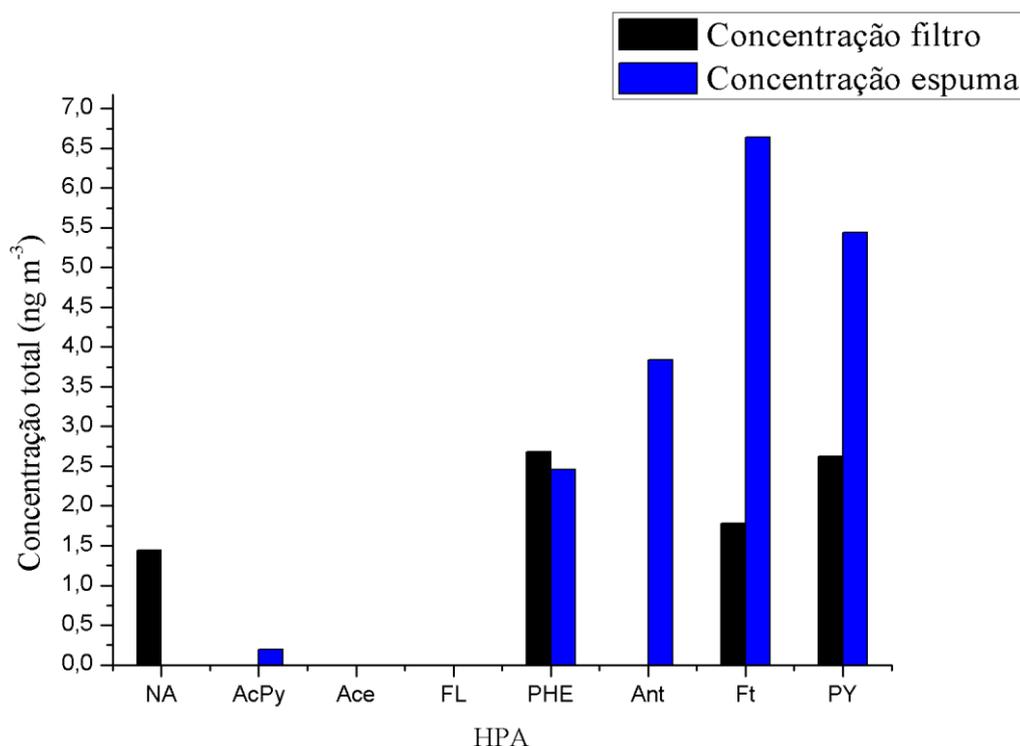


Figura 5.8 - Concentração total de HPAs na fase gasosa e particulada para todas as amostras coletadas na RMBH

Para os HPAs AcPy, Ant, Ft, e Py as maiores concentrações foram encontradas na espuma, sugerindo maior presença desses compostos na fase gasosa quando comparada à particulada. Supõem-se que os demais HPAs que não foram encontrados (Ace, FL) não tenham se desossido completamente da espuma durante a extração ou não estejam disponíveis na atmosfera estudada.

A soma total dos 8 HPAs foi de 8,53 ng m⁻³ no material particulado e de 18,58 ng m⁻³ na fase gasosa. Outros estudos investigando a concentração de HPAs em material particulado e espuma encontraram concentrações muito superiores. No Egito a soma de 15 HPAs atingiu, na fase gasosa, concentrações

de 1.981 ng m^{-3} (Abdallah and Atia 2014). Na Turquia, esse valor foi de 293 ng m^{-3} (Akyuz and Cabuk 2010).

Essa análise demonstra que o estudo apenas da concentração de HPAs, no material particulado, subestima o total de HPAs presentes na atmosfera e a verificação da presença dos HPAs na fase gasosa torna-se tão importante quanto na particulada.

5.4 Cálculo do Benzo(a)pireno Equivalente

A média para o BaP encontrada na RMBH foi de $2,08 \pm 1,49 \text{ ng m}^{-3}$, em São Paulo foi de $2,29 \pm 0,33 \text{ ng m}^{-3}$ e em Londrina foi de $2,33 \pm 3,45 \text{ ng m}^{-3}$, excedendo em todos os locais duas vezes o limite estabelecido pela União Europeia de 1 ng m^{-3} na Diretiva 107/2004. A Figura 5.9 ilustra a comparação.

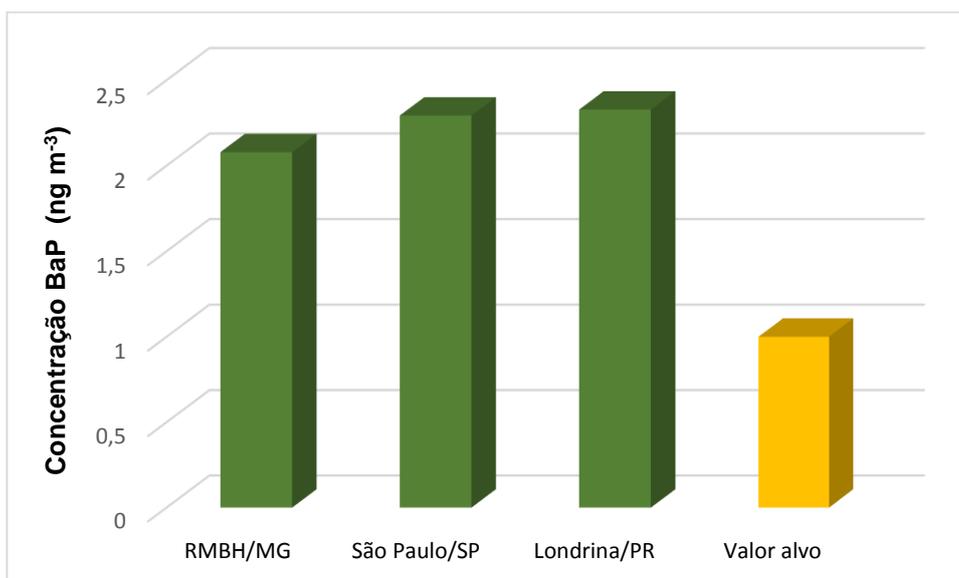


Figura 5.9 - Concentração de BaP nos sítios amostrados e valor alvo da União Europeia

O cálculo do BaP_{eq} para cada HPA nas três distintas localidades para as amostras de material particulado encontra-se na Tabela 5.12.

O BaP_{eq} apresentado nos sítios de amostragem foi de $2,92 \text{ ng m}^{-3}$ na RMBH, $3,30 \text{ ng m}^{-3}$ em São Paulo e $3,43 \text{ ng m}^{-3}$ em Londrina. No estudo de Kong et. al. foram encontrados valores de BaP_{eq} da ordem de $88,42 \text{ ng m}^{-3}$ para amostras de ar ambiente na China (Kong, Ding et al. 2010), valor muito superior

ao encontrado em uma região suburbana da Itália 0,20 ng m⁻³ (Iovino, Canzano et al. 2014).

Verifica-se que a contribuição do BaP para a atividade carcinogênica total foi de 71% na RMBH, em São Paulo essa contribuição foi de 69% e em Londrina o BaP contribuiu com 68% para o total da atividade carcinogênica das amostras coletadas.

Tabela 5.12 - Cálculo do BaP equivalente (BaP_{eq}) para os três sítios de amostragem

HPAs	TEF	Média RMBH (n= 68) (ng m ⁻³)	Média SP (n= 13) (ng m ⁻³)	Média LO (n=12) (ng m ⁻³)	BaP _{eq} (ng m ⁻³) RMBH	BaP _{eq} (ng m ⁻³) SP	BaP _{eq} (ng m ⁻³) LO
Naftaleno	0,001	0,239	-	0,100	0,0002	-	0,0001
Acenaftileno	0,001	0,059	0,076	-	0,0001	0,0001	-
Acenafteno	0,001	0,002	-	-	0,000002	-	-
Fluoreno	0,001	0,003	-	-	0,000003	-	-
Fenantreno	0,001	0,363	0,248	0,092	0,0004	0,0002	0,0001
Antraceno	0,01	0,106	0,296	0,506	0,0011	0,0030	0,0051
Fluoranteno	0,001	0,431	1,021	0,816	0,0004	0,0010	0,0008
Pireno	0,001	0,514	1,070	1,179	0,0005	0,0011	0,0012
Benzo(a)antraceno	0,1	1,935	2,229	2,949	0,1935	0,2229	0,2949
Criseno	0,01	1,767	3,175	1,898	0,0177	0,0318	0,0190
Benzo(b)fluoranteno	0,1	3,285	4,258	3,825	0,3285	0,4258	0,3825
Benzo(k)fluoranteno	0,1	0,743	0,960	0,496	0,0743	0,0960	0,0496
Benzo(a)pireno	1	2,079	2,293	2,328	2,0790	2,2930	2,3280
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,1	0,631	1,955	-	0,0631	0,1955	-
Dibenzo(ah)antraceno	5	0,027	-	0,067	0,1350	-	0,3350
Benzo(ghi)perileno	0,01	2,090	2,803	1,539	0,0209	0,0280	0,0154
Total					2,9146	3,2984	3,4316

RMBH = Região Metropolitana de Belo Horizonte; SP = São Paulo; LO = Londrina

TEF: Fator de Equivalência Tóxica

5.5 Risco Estimado de Câncer

Utilizando o cálculo para o *Incremental Lifetime Cancer Risk* (ILCR), também relatado por outros autores (Menezes and Cardeal 2012, Duan, Wang et al. 2014), o risco de desenvolver câncer de pulmão foi calculado e os valores encontrados foram de 2,5/10.000 para RMBH, 2,9/10.000 para São Paulo e 3,0/10.000 para Londrina para um tempo de vida médio de 70 anos; tendo como referência o risco unitário de câncer de pulmão estimado pela OMS que é de $8,7 \times 10^{-5}$ (8,7 casos para cada 100.000 pessoas expostas) por ng m^{-3} de BaP.

Esse resultado nos alerta que para uma exposição constante a 1 ng m^{-3} de BaP, o excesso de risco de desenvolver câncer de pulmão estaria aumentado nas três áreas urbanas.

O risco tolerável de câncer é distinto entre os países. Nos EUA, o excesso de risco de câncer durante a vida estabelecido pela EPA é de 10^{-6} . No Brasil não existe essa discussão, tão pouco os valores limites de exposição. Os valores de excesso de risco para a toda vida decorrente da exposição aos HPAs no ar encontrados nas áreas urbanas estudadas mostraram-se superior, em ordem de grandeza, ao valor aceito internacionalmente pela EPA.

5.6 Identificação das Fontes de Emissão

As razões entre as concentrações de isômeros de HPAs utilizadas para identificar as possíveis fontes antropogênicas de contaminação obtidas para esse estudo, em cada sítio de amostragem, para as amostras de material particulado são apresentadas Tabela 5.13.

Os compostos fluoranteno (Ft) e pireno (PY) possuem reatividade mais conservadora na atmosfera, quando comparado por exemplo, ao fenantreno (PHE) (Esteve, Budzinski et al. 2004, Esteve, Budzinski et al. 2006). Entretanto, a presença de fontes pirogênicas nas regiões estudadas justifica a escolha do bezo(a)antraceno (BaA) e benzo(ghi)perileno (BPe) para avaliação diagnóstica, apesar desses HPAs possuírem uma baixa meia-vida por reações de fotólise (Lu, Dang et al. 2007).

Alguns autores avaliaram outras razões como $\text{ANT}/(\text{FEN} + \text{ANT})$ sugerindo que valores acima de 0,1 sejam de fontes pirogênicas, oriundas de

combustão e que valores abaixo de 0,1 sejam de fontes petrogênicas, derivados do petróleo (Pies, Hoffmann et al. 2008). Ou ainda reportam outros valores para as mesmas razões como BaA/(BaA + CHRY), na qual valores menores que 0,2 sejam de fontes petrogênicas e valores maiores que 0,35 sejam de fontes pirogênicas, portanto, as razões devem ser utilizadas com cautela por variarem com as diferentes condições ambientais (Katsoyiannis, Terzi et al. 2007).

A razão de BaA/(BaA + CHRY) para os três sítios de amostragem indica emissão por combustão veicular por diesel, com valores entre 0,38-0,64 (Manoli, Kouras et al. 2004).

A razão para o Ft/ (Ft + PY) sugere queima de combustível fóssil na RMBH com exceção do ponto 5 em Matozinhos e combustão de carvão e madeira em São Paulo (Yunker et al., 2002). Razões acima de 0,5 indicam combustão de madeira, carvão ou queimadas também já diagnosticado em São Paulo em estudo prévio (Vasconcellos, 2011).

Tabela 5.13 - Razões de isômeros de HPAs em diferentes pontos de amostragem e fontes de emissão

Localização	BaA/(BaA + CHRY)	BaP/BPe	Ft/(Ft + PY)	PY/BaP	BbF/BkF
RMBH					
P1	0,48	0,73	0,48	0,21	4,56
P2	0,58	2,19	0,44	0,36	9,05
P3	0,39	0,72	0,46	0,18	3,27
P4	0,59	1,17	0,41	0,16	3,47
P5	0,55	0,81	0,53	0,23	4,48
P6	0,51	0,82	0,33	0,40	2,24
P7	0,62	-	0,17	0,11	2,01
P8	0,63	-	0,36	-	-
P9	0,48	0,91	0,51	0,13	3,77
São Paulo					
	0,41	0,82	0,49	0,47	4,40
Londrina					
	0,61	1,51	0,41	0,51	7,72
Fontes					
Veicular	0,53 ^a	0,3 – 0,78 ^d	-	-	1,26 ^a
Exaustão de gasolina	0,22 – 0,55 ^e	0,3 – 0,4 ^d	0,44 ^b	0,9 ^c	-
Exaustão de diesel	0,38 – 0,64 ^e	0,46 – 0,81 ^d	0,39 ^b	0,8 ^c	-
Combustão de carvão	0,2 – 0,35 ^f	0,9 – 6,6 ^d	-	-	3,7 ^a
Combustão de madeira	> 0,50 ^f		0,51 ^b	0,7 ^c	0,92 ^a
Produção de carvão	-	5,1 ^d	-	-	-

BaA = Benzo(a)antraceno; CHRY = Criseno; BaP = Benzo(a)pireno; BPe = Benzo(ghi)perileno; Ft = Fluoranteno; PY = Pireno; BbF = Benzo(b)fluoranteno; BkF = Benzo(k)fluoranteno

Fonte: ^a(Dickhut, Canuel et al. 2000); ^b(Yunker, Macdonald et al. 2002); ^c(Khalili, Scheff et al. 1995); ^d(Simcik, Eisenreich et al. 1999); ^e(Manoli, Kouras et al. 2004); ^f(Tobiszewski and Namieśnik 2012).

A Figura 5.10 ilustra as razões das concentrações dos HPAs BaA / (BaA + CHRY) e Ft/ (Ft + PY) para todas as amostras coletadas. Os triângulos representam as amostras da RMBH, os quadrados de São Paulo e os círculos de Londrina. Os limites foram estabelecidos com base em estudos anteriores em diferentes lugares (Yunker, Macdonald et al. 2002, Manoli, Kouras et al. 2004, Wang, Huang et al. 2011, Tobiszewski and Namieśnik 2012, Kong, Li et al. 2015).

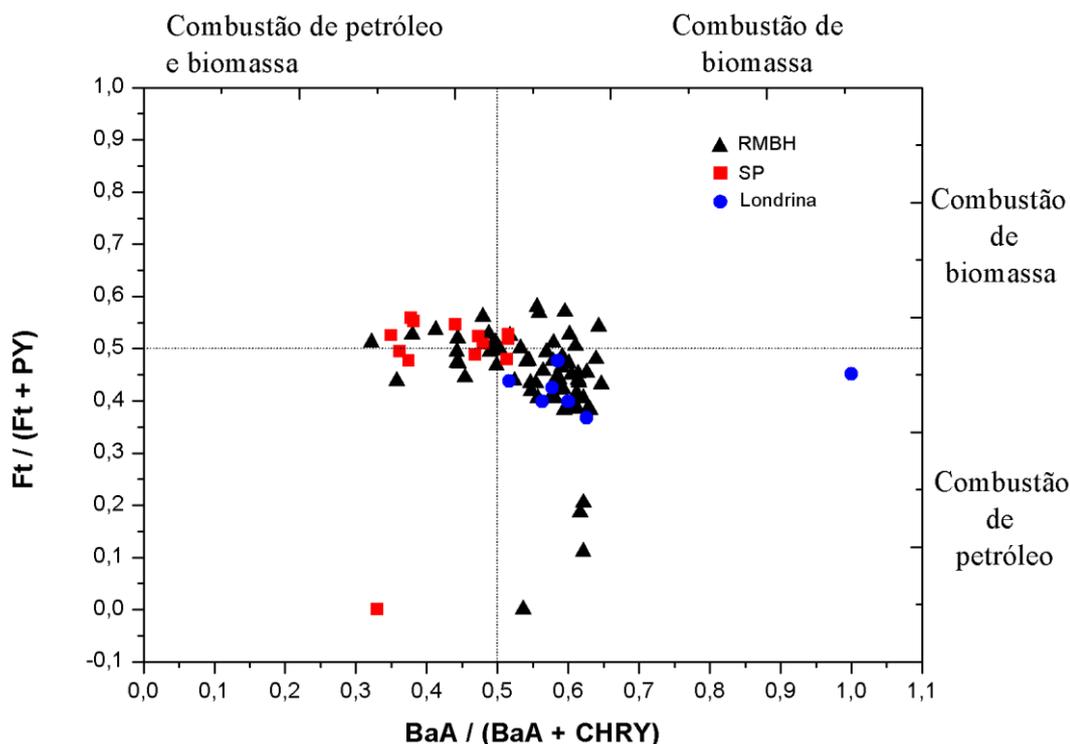


Figura 5.10 - Distribuição das razões das concentrações entre $Ft/(Ft + Py)$ e $BaA/(BaA + CHRY)$ para RMBH (▲), São Paulo (■) e Londrina (●)

Na RMBH, os pontos estão em sua maioria influenciados pela combustão de petróleo. Os pontos de São Paulo possuem influência da combustão de petróleo e da queima de biomassa (madeira, carvão, queimadas). Os pontos de cidade de Londrina estão localizados no quadrante inferior direito, o que sugere o predomínio de fontes da combustão de petróleo.

Esses resultados confirmam o que já era esperado dos locais amostrados, a grande influência do tráfego veicular nas grandes cidades.

A análise multivariada foi aplicada nos resultados das concentrações dos HPAs obtidos, em cada sítio de amostragem utilizando o programa *Statistica* 8.0.

A técnica de PCA foi aplicada para as amostras de material particulado e a matriz de correlação obtida estabeleceu a correlação numérica entre os diferentes HPAs estudados. As Tabelas 5.14, 5.15 e 5.16 apresentam os resultados para a matriz de correlação nos sítios amostrados: RMBH, São Paulo e Londrina, respectivamente.

Tabela 5.14 - Matriz de correlação para HPAs monitorados na RMBH

	NA	AcPy	Ace	FL	PHE	Ant	Ft	Py	BaA	CHRY	BbF	BkF	BaP	lcdP	dBAn	BPe
NA	1,000															
AcPy	0,479	1,000														
Ace	-0,076	-0,031	1,000													
FL	0,307	-0,031	-0,015	1,000												
PHE	0,450	0,360	0,059	0,177	1,000											
Ant	0,131	0,435	0,143	-0,084	0,075	1,000										
Ft	0,186	0,418	0,111	-0,039	0,339	0,574	1,000									
Py	0,109	0,352	0,090	-0,088	0,362	0,449	0,817	1,000								
BaA	-0,116	0,033	0,039	-0,046	0,070	0,214	0,572	0,762	1,000							
CHRY	-0,086	0,166	0,085	-0,044	0,113	0,357	0,709	0,763	0,899	1,000						
BbF	-0,110	0,037	0,011	-0,014	0,129	0,310	0,612	0,630	0,824	0,923	1,000					
BkF	-0,101	0,048	0,022	-0,018	0,075	0,238	0,583	0,626	0,839	0,934	0,929	1,000				
BaP	-0,070	0,041	0,032	-0,008	0,108	0,248	0,637	0,628	0,809	0,864	0,833	0,847	1,000			
lcdP	-0,129	0,139	0,150	-0,051	0,131	0,290	0,563	0,627	0,731	0,875	0,845	0,823	0,710	1,000		
dBAn	-0,024	-0,060	0,223	-0,030	0,141	0,092	0,186	0,206	0,345	0,464	0,462	0,506	0,353	0,260	1,000	
BPe	-0,098	0,076	0,039	0,019	0,131	0,286	0,609	0,562	0,783	0,883	0,911	0,879	0,854	0,801	0,351	1,000

Nota: Valores em negrito: correlação é significativa a um nível de confiança de 0,05

Tabela 5.15 - Matriz de correlação para HPAs monitorados em São Paulo

	AcPy	PHE	Ant	Ft	Py	BaA	CHRY	BbF	BkF	BaP	lcdP	BPe
AcPy	1,000											
PHE	0,628	1,000										
Ant	0,786	0,069	1,000									
Ft	-0,475	-0,600	0,017	1,000								
Py	0,419	-0,011	0,703	0,585	1,000							
BaA	0,400	0,523	0,193	0,124	0,531	1,000						
CHRY	0,563	0,473	0,412	0,094	0,642	0,831	1,000					
BbF	0,242	0,309	0,095	0,162	0,415	0,732	0,887	1,000				
BkF	0,179	0,252	0,014	0,083	0,238	0,595	0,751	0,944	1,000			
BaP	0,178	0,486	-0,083	0,060	0,269	0,581	0,469	0,551	0,511	1,000		
lcdP	0,116	0,439	-0,062	0,194	0,297	0,582	0,570	0,685	0,649	0,763	1,000	
BPe	-0,061	0,154	-0,117	0,317	0,335	0,654	0,520	0,682	0,586	0,801	0,637	1,000

Nota: Valores em negrito: correlação é significativa a um nível de confiança de 0,05

Tabela 5.16 - Matriz de correlação para HPAs monitorados em Londrina

	NA	PHE	Ant	Ft	Py	BaA	CHRY	BbF	BkF	BaP	dBAn	BPe
NA	1,000											
PHE	-0,189	1,000										
Ant	1,000	-0,189	1,000									
Ft	-0,152	-0,073	-0,152	1,000								
Py	-0,205	-0,058	-0,205	0,982	1,000							
BaA	0,206	-0,353	0,206	0,514	0,463	1,000						
CHRY	-0,290	-0,213	-0,290	0,511	0,471	0,856	1,000					
BbF	0,317	-0,139	0,317	0,547	0,442	0,735	0,601	1,000				
BkF	-0,168	-0,114	-0,168	-0,137	-0,220	0,523	0,712	0,359	1,000			
BaP	-0,212	-0,049	-0,212	0,547	0,527	0,658	0,810	0,539	0,549	1,000		
dBAn	-0,091	0,106	-0,091	-0,029	-0,076	0,334	0,527	0,465	0,702	0,504	1,000	
BPe	-0,135	0,198	-0,135	0,330	0,337	0,440	0,568	0,602	0,425	0,674	0,711	1,000

Nota: Valores em negrito: correlação é significativa a um nível de confiança de 0,05

Na RMBH e em São Paulo foi possível verificar que as maiores correlações ocorreram para os HPAs de maior massa molecular BbF, BkF, CHRY, BaP e BPe. Esses HPAs são encontrados preferencialmente associados ao material particulado (4-6 anéis) e são característicos de emissões veiculares (Park, Kim et al. 2011). Em um estudo realizado em Salvador/BA, esses HPAs também foram fortemente relacionados com a emissão de diesel e gasolina (da Rocha, Lopes et al. 2009).

Em Londrina, as maiores correlações foram encontradas para Ft, Py, BaA, CHRY. Verificou-se também uma forte correlação entre os HPAS de alta volatilidade naftaleno e o antraceno, mostrando que nas amostras que foi encontrado naftaleno, o antraceno também estava presente.

Em todas as matrizes verificou-se que correlações negativas ocorreram para os HPAs mais voláteis encontrados, preferencialmente, na fase de vapor. Na RMBH, o naftaleno apresentou correlação negativa com os HPAs de maior massa molecular confirmando que o NA é pouco encontrado na fase particulada.

Nesse estudo, o objetivo da análise de *cluster* foi verificar a semelhança entre os HPAs estudados, baseado no valor da concentração diária de cada composto ao longo dos dias de campanha para as amostras de material particulado da RMBH. O dendograma, apresentado na Figura 5.11, mostra os agrupamentos de HPAs que apresentaram alta similaridade (baixas distâncias euclidianas).

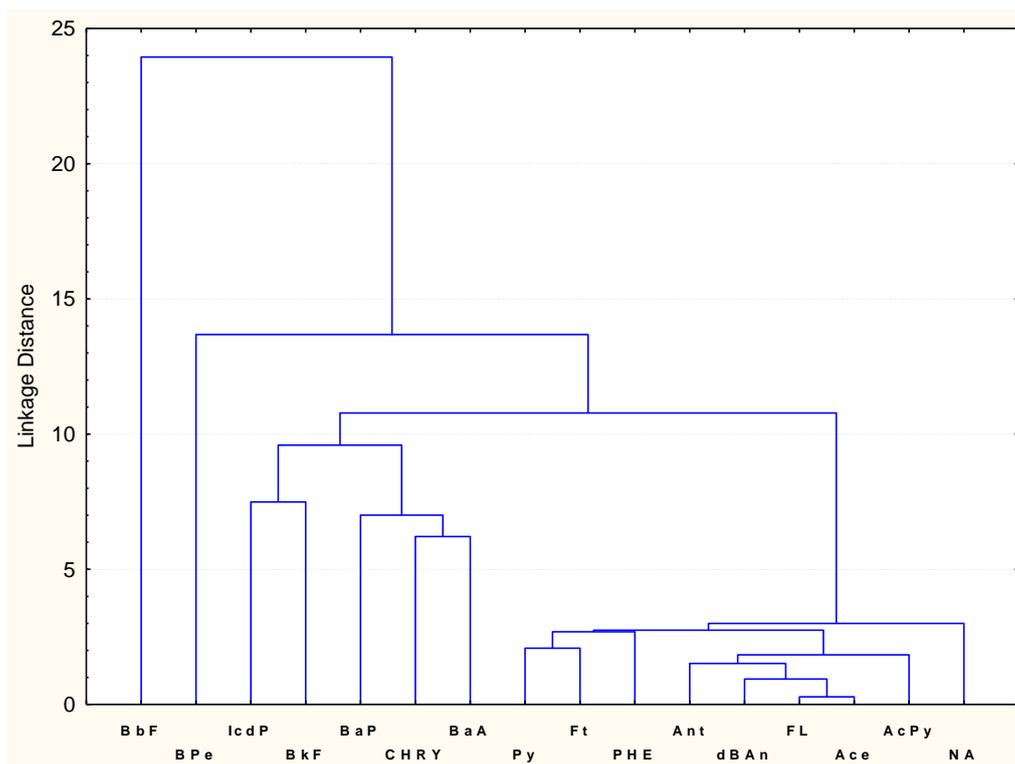


Figura 5.11 - Dendrograma obtido para as amostras da RMBH

A análise de *cluster* permitiu o agrupamento dos compostos em 4 *clusters* diferentes. O *cluster 1*, com as menores distâncias euclidianas, agrupou Py, Ft, PHE, Ant, dBAn, FL, Ace, AcPy e NA; com exceção do dBAn e do NA todos os demais HPAs apresentam semelhança quanto ao número de anéis (3 e 4 anéis) e particionamento entre a fase gasosa e particulada. O dBAn apesar de em sua estrutura apresentar seis anéis e ser encontrado preferencialmente na fase particulada apresentou nível de concentrações nas amostras muito baixo quando comparado aos demais HPAs da fase particulada e por isso foi agrupado nesse *cluster*. O naftaleno por ser preferencialmente encontrado na fase de vapor apresentou baixos níveis nas amostras e portanto também foi incluído nesse *cluster*. O *cluster 2* agrupou IcdP, BkF, BaP, CHRY e BaA sendo todos esses HPAs classificados como carcinogênicos (possivelmente ou provavelmente) (IARC 2010). O *cluster 3* é formado apenas pelo BPe e o *cluster 4* pelo BbF, os dois HPAs que foram encontrados em maiores concentrações no material particulado e por isso se destacaram dos demais HPAs.

Análise fatorial também foi aplicada ao estudo para as amostras de material particulado a fim de verificar o perfil de emissão de cada fonte e sua contribuição no modelo.

As Tabelas 5.17, 5.18 e 5.19 apresentam os resultados da análise fatorial para as concentrações dos 16 HPAs nos sítios amostrados na RMBH, São Paulo e Londrina, respectivamente. O método utilizado foi o de rotação (*Varimax rotation*) sendo considerados os HPAs mais representativos em cada fator os que apresentaram valores dos pesos > 0,7. O primeiro fator gerado explica a maior quantidade de variância; os demais fatores são baseados na quantia residual de variância. O processo de rotação tem a finalidade de redistribuir as variâncias a fim de atingir um padrão fatorial mais simples e significativo (Hair, Anderson et al. 2005).

Foram gerados três fatores que explicam ao todo 69,8%, 84,1% e 80,3%, respectivamente, da variabilidade dos dados para cada área urbana.

Tabela 5.17 - Análise fatorial para as amostras da RMBH

Variável	Fator 1	Fator 2	Fator 3
NA	-0,145218	0,333403	0,771155
AcPy	-0,008335	0,771385	0,329085
Ace	0,071043	0,144255	-0,135290
FL	0,020713	-0,324790	0,699640
PHE	0,119005	0,297820	0,684662
Ant	0,237684	0,744375	-0,096294
Ft	0,628937	0,622636	0,139207
Py	0,686388	0,534459	0,103006
BaA	0,900053	0,076241	-0,047115
CHRY	0,967622	0,186353	-0,023147
BbF	0,957214	0,050628	-0,002970
BkF	0,960247	0,011214	-0,005288
BaP	0,900413	0,064293	0,013712
IcdP	0,854208	0,161261	-0,063154
dBAn	0,497197	-0,150919	0,082979
BPe	0,920647	0,056753	0,017893
% variância	47,24449	14,30022	8,23562

Nota: Valores significativos > 0,70 são marcados em negrito

Tabela 5.18 - Análise fatorial para as amostras de São Paulo

Variável	Fator 1	Fator 2	Fator 3
AcPy	0,112499	0,784626	0,594533
PHE	0,418864	0,145389	0,822483
Ant	-0,104636	0,957933	0,026673
Ft	0,203889	0,095693	-0,944184
Py	0,348976	0,801515	-0,418893
BaA	0,791464	0,361299	0,104005
CHRY	0,754093	0,566698	0,107075
BbF	0,891048	0,213327	-0,014808
BkF	0,829663	0,085204	0,030795
BaP	0,824366	-0,061736	0,134749
lcdP	0,854478	-0,020583	0,040159
BPe	0,858825	-0,077783	-0,208508
% variância	47,43390	19,95076	16,71633

Nota: Valores significativos > 0,70 são marcados em negrito

Tabela 5.19 - Análise fatorial para as amostras de Londrina

Variável	Fator 1	Fator 2	Fator 3
NA	-0,080853	-0,969924	-0,097390
PHE	-0,046948	0,376747	-0,174401
Ant	-0,080853	-0,969924	-0,097390
Ft	0,063869	0,068968	0,976833
Py	0,000542	0,135398	0,978593
BaA	0,642470	-0,356176	0,552627
CHRY	0,789761	0,138643	0,493585
BbF	0,597716	-0,432799	0,514875
BkF	0,901590	0,079099	-0,200471
BaP	0,707978	0,148898	0,522347
dBAn	0,870406	0,070895	-0,148068
BPe	0,729996	0,118159	0,277932
% variância	42,24629	20,19493	17,83056

Nota: Valores significativos > 0,70 são marcados em negrito

Para a RMBH, os 3 fatores explicaram 69,8% das variâncias. O fator 1 com predominância de BaA, CHRY, BbF, BkF, BaP, lcdP, BPe sugere fontes de combustão de petróleo, indicadoras de fontes móveis com veículos movidos a gasolina e diesel (Ravindra, Bencs et al. 2006). BPe e BaP são indicados como

HPAs característicos de emissões de veículos com motores a gasolina (Guo, Lee et al. 2003). Enquanto que BbF, BkF, IcdP são indicadores de queima de diesel (Bourotte, Forti et al. 2005).

O fator 2 com presença de AcPy e Ant pode ser atribuído a queima de biomassa (combustão de madeira e carvão) (Lee, Coleman et al. 2005). O fator 3, mostrou relevância apenas para o NA encontrado em baixas concentrações, sendo este o mais volátil de todos os HPAs, e pode estar relacionado a fontes industriais ou evaporação de combustível (Shi, Wu et al. 2015).

Em São Paulo os 3 fatores explicaram juntos 84,1% das variâncias. O fator 1 apresentou cargas elevadas (0,75 – 0,89) para os HPAs: BaA, CHRY, BbF, BkF, BaP, IcdP, BPe (assim como na RMBH) que estão atribuídos as emissões veiculares. O fator 2 com valores expressivos para AcPy, Ant e Py são característicos de emissões por incinerador oriundos de fontes estacionárias (Ravindra, Bencs et al. 2006) ou ainda queima de biomassa. O fator 3 apresentou alto valor positivo para PHE e alta carga negativa para Ft. O fenantreno e fluoranteno tem sido reportados como presentes nas emissões oriundas da queima de carvão, entretanto para as amostras analisadas apresentaram correlação inversa (Wang, Huang et al. 2011).

Em Londrina os 3 fatores explicaram 80,3% das variâncias. O fator 1 apresenta valores significativos para CHRY, BkF, BaP, dBA, BPe provenientes da emissão de combustão de petróleo (Wang, Huang et al. 2011). A presença de HPAs de baixa massa molecular, NA e Ant com carga negativa para o fator 2, sugere que esses HPAs predominam na fase gasosa com origem de queima de madeira conforme investigado por Khalili et. al. (Khalili, Scheff et al. 1995).

O fator 3, representando 17% da variabilidade dos dados, apresenta altos valores para fluoranteno e pireno, que podem ser considerados marcadores de combustão de carvão (Bourotte, Forti et al. 2005) ou ainda queima de óleo (Ravindra, Bencs et al. 2006).

5.7 Correlação com os Parâmetros Meteorológicos

Para verificar a influência de algumas variáveis como temperatura (Temp), umidade relativa (UR), precipitação (Precip) e velocidade do vento (VV) durante o período amostrado, foi aplicada a matriz de correlação para cada um dos dias

de coleta na RMBH. Os dados meteorológicos foram coletados do banco de dados do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) para os dias de amostragem. A Tabela 5.20 apresenta o resultado para os fatores meteorológicos e sua influência na concentração individual e total de HPAs e material particulado (MP) para RMBH.

A avaliação da matriz revela correlação negativa entre a precipitação, os HPAs e o material particulado. A precipitação influenciou mais significativamente os HPAs: Ant, Ft, Py, CHRY, BbF, BaP, BPe, $\Sigma 16\text{HPA}$ e MP, indicando que o aumento da precipitação diminui as concentrações desses HPAs na atmosfera como verificado também por outros estudos (Wiriya, Prapamontol et al. 2013, He, Fan et al. 2014).

Conforme esperado, a temperatura apresentou correlação negativa com quase todos os HPAs. Para Ant, Ft, Py, CHRY, BbF, IcdP e $\Sigma 16\text{HPA}$ a correlação foi significativa, confirmando que o aumento da temperatura diminui as concentrações desses HPAs de maior quantidade de anéis no material particulado (Vasilakos, Levi et al. 2007). O perfil de variação dos HPAs em alguns estudos têm mostrado que a concentração de HPAs nas partículas é mais alta no inverno quando comparado aos meses de verão. As maiores médias de HPAs são encontradas nos meses de inverno onde a temperatura e nível de radiação solar são menores (Delhomme and Millet 2012, He, Fan et al. 2014).

A umidade do ar também não apresentou correlação positiva com os HPAs, com exceção do IcdP que apresentou correlação positiva mas não significativa. A umidade relativa apresentou correlação positiva com a precipitação ($r=0,627$) confirmando que a alta umidade do ar favorece a ocorrência de chuvas. Burkart et. al. estudando a influência das condições meteorológicas na concentração de HPAs concluiu que a umidade apresentou correlação positiva com os níveis de HPAs. Entretanto a umidade apresentou correlação negativa como os níveis de material particulado (Burkart, Nehls et al. 2013).

A velocidade do vento não apresentou influência na concentração dos HPAs pois durante o período amostrado houve pouca variação desse parâmetro. Em estudo realizado na Bélgica, Ravindra et. al. encontrou correlação altamente significativa negativa entre a velocidade do vento e a concentração de HPAs. O

aumento da velocidade do vento dispersa os HPAs diminuindo sua concentração da atmosfera (Ravindra, Bencs et al. 2006).

Dessa forma, os parâmetros meteorológicos influenciam as concentrações de HPAs e material particulado. Nesse estudo, a precipitação e temperatura foram os fatores que apresentaram alguma influência nas concentrações dos HPAs determinados.

Tabela 5.20 - Matriz de correlação entre fatores meteorológicos e os HPAs para RMBH

	Precip	Temp	UR	V V	NA	AcPy	Ace	FL	PHE	Ant	Ft	Py	BaA	CHRY	BbF	BkF	BaP	IcdP	dBAAn	BPe	ΣHPA	MP	
Precip	1,000																						
Tem	0,099	1,000																					
UR	0,627	-0,090	1,000																				
V V	-0,414	-0,269	-0,379	1,000																			
NA	-0,091	-0,196	-0,151	0,021	1,000																		
AcPy	-0,143	-0,153	-0,174	0,022	0,479	1,000																	
Ace	-0,070	-0,033	-0,233	0,043	-0,076	-0,031	1,000																
FL	-0,070	-0,044	-0,215	-0,061	0,307	-0,031	-0,015	1,000															
PHE	-0,212	-0,214	-0,258	-0,124	0,450	0,360	0,059	0,177	1,000														
Ant	-0,327	-0,284	-0,323	0,210	0,131	0,435	0,143	-0,084	0,075	1,000													
Ft	-0,285	-0,352	-0,199	-0,011	0,186	0,418	0,111	-0,039	0,339	0,574	1,000												
Py	-0,251	-0,360	-0,101	-0,042	0,109	0,352	0,090	-0,088	0,362	0,449	0,817	1,000											
BaA	-0,224	-0,137	-0,070	-0,022	-0,116	0,033	0,039	-0,046	0,070	0,214	0,572	0,762	1,000										
CHRY	-0,260	-0,252	-0,086	0,007	-0,086	0,166	0,085	-0,044	0,113	0,357	0,709	0,763	0,899	1,000									
BbF	-0,246	-0,287	-0,067	0,057	-0,110	0,037	0,011	-0,014	0,129	0,310	0,612	0,630	0,824	0,923	1,000								
BkF	-0,188	-0,230	-0,043	0,002	-0,101	0,048	0,022	-0,018	0,075	0,238	0,583	0,626	0,839	0,934	0,929	1,000							
BaP	-0,424	-0,149	-0,239	0,060	-0,070	0,041	0,032	-0,008	0,108	0,248	0,637	0,628	0,809	0,864	0,833	0,847	1,000						
IcdP	-0,220	-0,421	0,054	0,027	-0,129	0,139	0,150	-0,051	0,131	0,290	0,563	0,627	0,731	0,875	0,845	0,823	0,710	1,000					
dBAAn	-0,122	0,002	-0,153	0,062	-0,024	-0,060	0,223	-0,030	0,141	0,092	0,186	0,206	0,345	0,464	0,462	0,506	0,353	0,260	1,000				
BPe	-0,297	-0,112	-0,132	0,018	-0,098	0,076	0,039	0,019	0,131	0,286	0,609	0,562	0,783	0,883	0,911	0,879	0,854	0,801	0,351	1,000			
ΣHPA	-0,293	-0,269	-0,107	0,032	-0,056	0,126	0,052	-0,010	0,166	0,341	0,691	0,714	0,877	0,972	0,974	0,951	0,894	0,880	0,429	0,944	1,000		
MP	-0,265	0,139	-0,374	0,084	0,219	0,286	-0,049	0,044	0,287	0,337	0,266	0,277	0,119	0,125	0,030	0,033	0,234	0,050	-0,072	0,078	0,110	1,000	

Nota: Valores em negrito: correlação é significativa a um nível de confiança de 0,05

As Tabelas 5.21 e 5.22 mostram a matriz de correlação entre alguns parâmetros meteorológicos (temperatura, umidade relativa e precipitação), total das concentrações dos 16 HPAs ($\Sigma 16\text{HPA}$) e a concentração de material particulado (MP) para as amostras coletadas em São Paulo e Londrina. Os dados meteorológicos também foram coletados do banco de dados do INMET.

Os parâmetros meteorológicos e $\Sigma 16\text{HPA}$ apresentaram correlação fraca e negativa. Elevadas temperaturas favorecem a dessorção dos HPAs do material particulado e elevadas umidade e precipitação favorecem a deposição do material particulado.

Correlação positiva, mas não significativa ($r = 0,327$, $p < 0,05$, $n = 13$ / São Paulo) e ($r = 0,472$, $p < 0,05$, $n = 12$ / Londrina) foi observada entre as variáveis concentração MP e $\Sigma 16\text{HPA}$, sugerindo que a concentração de material particulado alta nem sempre indica presença de grande quantidade de HPAs (Vasconcellos, Souza et al. 2010, El-Mubarak, Rushdi et al. 2014). O pequeno número de amostras utilizado na correlação pode ter influenciado nos baixos valores de correlação encontrados.

Tabela 5.21 - Matriz de correlação para fatores meteorológicos, Concentração de MP e $\Sigma 16\text{HPA}$ para São Paulo

	Temperatura	Umidade	Precipitação	Concentração MP	$\Sigma 16\text{HPA}$
Temperatura	1,000				
Umidade	-0,311	1,000			
Precipitação	-0,024	0,161	1,000		
Concentração MP	-0,476	0,035	-0,341	1,000	
$\Sigma 16\text{HPA}$	-0,059	-0,188	-0,452	0,327	1,000

Tabela 5.22 - Matriz de correlação para fatores meteorológicos, Concentração de MP e $\Sigma 16\text{HPA}$ para Londrina

	Temperatura	Umidade	Precipitação	Concentração MP	$\Sigma 16\text{HPA}$
Temperatura	1,000				
Umidade	-0,489	1,000			
Precipitação	-0,291	0,215	1,000		
Concentração MP	0,325	-0,443	-0,315	1,000	
$\Sigma 16\text{HPA}$	-0,264	-0,047	-0,200	0,472	1,000

6 CONCLUSÃO

Nesse estudo foi aperfeiçoado um método simples para quantificação dos HPAs em material particulado, o qual pode ser implementado para a realização de ações de vigilância ou monitorização ambiental. O método validado para análise de HPAs permitiu a separação e quantificação de 16 prioritários HPAs, devido a sua importância toxicológica. As técnicas de extração e análise utilizadas, DI-CF-SPME-GC/MS, apresentaram alta sensibilidade com baixos limites de detecção e quantificação, além de precisão e linearidade adequadas para o objetivo analítico.

Foi desenvolvido e validado um novo método para análise de 8 HPAs na fase gasosa utilizando espuma de poliuretano. O método se mostrou de baixo custo e eficiente para a coleta dos HPAs voláteis, apresentando parâmetros de méritos satisfatórios para o objetivo proposto. No entanto, identificamos que possíveis modificações no método de amostragem dos HPAs em espuma podem ser realizadas em trabalhos futuros, a fim de aumentar o processo de adsorção dos analitos, utilizando espumas com diferentes densidades e de maior ou menor espessuras.

Foram coletadas amostras de material particulado PM_{10} em três áreas urbanas (Região Metropolitana de Belo Horizonte, São Paulo e Londrina), cujos resultados apresentaram valores elevados dos HPAs em material particulado. Os HPAs com maior contribuição encontrados, no material particulado, são aqueles contendo 4 e 5 anéis aromáticos, podendo ser a volatilização responsável pela perda dos de baixa massa molecular. Esses resultados indicaram que à exposição ambiental a esses compostos podem apresentar um risco à saúde pública.

A concentração média de benzo(a)pireno, escolhido como marcador da mistura de HPAs, em amostras de material particulado, ultrapassou o limite anual de exposição aos HPAs adotado pela União Europeia de 1 ng m^{-3} para as três localidades estudadas. O cálculo de BaP_{eq} para as três localidades foi de $2,92 \text{ ng m}^{-3}$ na RMBH, $3,30 \text{ ng m}^{-3}$ em São Paulo e $3,43 \text{ ng m}^{-3}$ em Londrina.

As relações entre os isômeros, assim como a análise fatorial, indicaram que as principais contribuições para o elevado nível de HPAs nessas regiões devem estar associadas com as fontes móveis: veículos movidos a gasolina e a

diesel. A matriz de correlação com fatores meteorológicos para as amostras da RMBH mostrou que a precipitação e a temperatura apresentam correlação negativa com os HPAs.

A concentração de BaP_{eq} encontrada nas três áreas urbanas possibilitou estimar o excesso de risco para câncer para toda a vida, por exposição à mistura de HPAs, tendo como referência o risco unitário de câncer de pulmão estimado pela OMS que é de $8,7 \times 10^{-5}$ por ng m^{-3} de BaP. Os valores estimados de risco encontrados foram de 2,5/10.000 para RMBH, 2,9/10.000 para São Paulo e 3,0/10.000 para Londrina para um tempo de vida médio de 70 anos.

Estes resultados mostraram a importância no sentido de adotar medidas de prevenção e correção para diminuir a exposição ambiental a esses compostos, assim como ocorre em outros países, com a adoção de normas regulamentadoras. A estimativa do risco de câncer encontrada nas áreas urbanas estudadas, apesar de suas limitações, aponta para um importante problema de saúde pública e a necessidade da tomada de decisão na esfera política e social.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abbas, I., G. Garcon, F. Saint-Georges, V. Andre, P. Gosset, S. Billet, J. Le Goff, A. Verdin, P. Mulliez, F. Sicheld and P. Shirali (2013). "Polycyclic aromatic hydrocarbons within airborne particulate matter (PM2.5) produced DNA bulky stable adducts in a human lung cell coculture model." Journal of Applied Toxicology **33**(2): 109-119.

Abdallah, M. A. and N. N. Atia (2014). "Atmospheric concentrations, gaseous-particulate distribution, and carcinogenic potential of polycyclic aromatic hydrocarbons in Assiut, Egypt." Environmental Science and Pollution Research **21**(13): 8059-8069.

ABNT (1995). "Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 13412. Material particulado em suspensão na atmosfera - Determinação da concentração de partículas inaláveis pelo método do amostrador de grande volume acoplado a um separador inercial de partículas ".

Akyuz, M. and H. Cabuk (2010). "Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey." Science of the Total Environment **408**(22): 5550-5558.

Akyüz, M. and H. Çabuk (2008). "Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey." Science of The Total Environment **405**(1-3): 62-70.

Allen, A. G., G. O. da Rocha, A. A. Cardoso, W. C. Paterlini, C. M. D. Machado and J. B. de Andrade (2008). "Atmospheric particulate polycyclic aromatic hydrocarbons from road transport in southeast Brazil." Transportation Research Part D-Transport and Environment **13**(8): 483-490.

Andrade, M. D., R. M. de Miranda, A. Fornaro, A. Kerr, B. Oyama, P. A. de Andre and P. Saldiva (2012). "Vehicle emissions and PM2.5 mass concentrations in six Brazilian cities." Air Quality Atmosphere and Health **5**(1): 79-88.

Arthur, C. L. and J. Pawliszyn (1990). "SOLID-PHASE MICROEXTRACTION WITH THERMAL-DESORPTION USING FUSED-SILICA OPTICAL FIBERS." Analytical Chemistry **62**(19): 2145-2148.

Aydin, Y. M., M. Kara, Y. Dumanoglu, M. Odabasi and T. Elbir (2014). "Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in ambient air of an industrial region in Turkey." Atmospheric Environment **97**(0): 271-285.

Baird, C. and M. CANN (2011). Química Ambiental, Bookman.

Ballesteros, R., J. J. Hernández and L. L. Lyons (2009). "Determination of PAHs in diesel particulate matter using thermal extraction and solid phase micro-extraction." Atmospheric Environment **43**(3): 655-662.

Barrado, A. I., S. Garcia, Y. Castrillejo and E. Barrado (2013). "Exploratory data analysis of PAH, nitro-PAH and hydroxy-PAH concentrations in atmospheric PM10-bound aerosol particles. Correlations with physical and chemical factors." Atmospheric Environment **67**: 385-393.

Borrás, E. and L. A. Tortajada-Genaro (2007). "Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by gas chromatography–mass spectrometry." Analytica Chimica Acta **583**(2): 266-276.

Bostrom, C. E., P. Gerde, A. Hanberg, B. Jernstrom, C. Johansson, T. Kyrklund, A. Rannug, M. Tornqvist, K. Victorin and R. Westerholm (2002). "Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air." Environmental Health Perspectives **110**: 451-488.

Bourdin, D., P. Mocho, V. Desauziers and H. Plaisance (2014). "Formaldehyde emission behavior of building materials: On-site measurements and modeling approach to predict indoor air pollution." Journal of Hazardous Materials **280**(0): 164-173.

Bourotte, C., M. C. Forti, S. Taniguchi, M. C. Bicego and P. A. Lotufo (2005). "A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in Sao Paulo city, Brazil." Atmospheric Environment **39**(21): 3799-3811.

Brito, J. M., L. Belotti, A. C. Toledo, L. Antonangelo, F. S. Silva, D. S. Alvim, P. A. Andre, P. H. N. Saldiva and D. Rivero (2010). "Acute Cardiovascular and Inflammatory Toxicity Induced by Inhalation of Diesel and Biodiesel Exhaust Particles." Toxicological Sciences **116**(1): 67-78.

Bruno, P., M. Caselli, G. de Gennaro and M. Tutino (2007). "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter collected with low volume samplers." Talanta **72**(4): 1357-1361.

Burkart, K., I. Nehls, T. Win and W. Endlicher (2013). "The carcinogenic risk and variability of particulate-bound polycyclic aromatic hydrocarbons with consideration of meteorological conditions." Air Quality Atmosphere and Health **6**(1): 27-38.

CAI-Asia (2010). "Clean Air Initiative for Asian Cities (CAI-Asia) Center. India air quality profile." Available from: <http://cleanairasia.org/>. (Accessed 15/03/2015).

Callén, M. S., M. T. de la Cruz, J. M. López and A. M. Mastral (2011). "PAH in airborne particulate matter.: Carcinogenic character of PM10 samples and assessment of the energy generation impact." Fuel Processing Technology **92**(2): 176-182.

Callen, M. S., A. Iturmendi, J. M. Lopez and A. M. Mastral (2014). "Source apportionment of the carcinogenic potential of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) associated to airborne PM10 by a PMF model." Environmental Science and Pollution Research **21**(3): 2064-2076.

Carrara, M., J. C. Wolf and R. Niessner (2010). "Nitro-PAH formation studied by interacting artificially PAH-coated soot aerosol with NO₂ in the temperature range of 295-523 K." Atmospheric Environment **44**(32): 3878-3885.

Carvalho, T. C., J. I. Peters and R. O. Williams lii (2011). "Influence of particle size on regional lung deposition – What evidence is there?" International Journal of Pharmaceutics **406**(1–2): 1-10.

Cecchi, T. (2014). "Identification of representative pollutants in multiple locations of an Italian school using solid phase micro extraction technique." Building and Environment **82**: 655-665.

CETESB (2014). "Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Qualidade do ar no Estado de São Paulo." Available from: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/ar/relatorios/relatorio-ar-2014.pdf>. (Accessed 20/06/2015).

CETESB (2015). "Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental." Available from: <http://www.cetesb.sp.gov.br/>. (Accessed 19/01/2015).

Chakravarti, D., D. Venugopal, P. C. Mailander, J. L. Meza, S. Higginbotham, E. L. Cavalieri and E. G. Rogan (2008). "The role of polycyclic aromatic hydrocarbon–DNA adducts in inducing mutations in mouse skin." Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis **649**(1–2): 161-178.

CONAMA (1986). "Conselho Nacional do Meio Ambiente. RESOLUÇÃO CONAMA Nº 18, de 6 de maio de 1986." Diário Oficial da União, Brasília, DF, 17 jun. 1986. Available from: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res1886.html>. (Accessed 16/02/2015).

CONAMA (1990). "Conselho Nacional do Meio Ambiente. RESOLUÇÃO CONAMA nº 3, de 28 de junho de 1990." Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 22 ago. 1990. Available from: http://www.mma.gov.br/port/conama/legislacao/CONAMA_RES_CONS_1990_003.pdf. (Accessed 16/02/2015).

Corrêa, S. M. and G. Arbilla (2006). "Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust." Atmospheric Environment **40**(35): 6821-6826.

da Rocha, G. O., W. A. Lopes, P. A. D. Pereira, P. D. Vasconcellos, F. S. Oliveira, L. S. Carvalho, L. D. S. Conceicao and J. B. de Andrade (2009). "Quantification and Source Identification of Atmospheric Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Dry Deposition Fluxes at Three Sites in Salvador Basin, Brazil, Impacted by Mobile and Stationary Sources." Journal of the Brazilian Chemical Society **20**(4): 680-692.

Dallarosa, J., E. C. Teixeira, L. Meira and F. Wiegand (2008). "Study of the chemical elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles of PM10 and PM2.5 in the urban and rural areas of South Brazil." Atmospheric Research **89**(1-2): 76-92.

Dallarosa, J. B., J. G. Mônico, E. C. Teixeira, J. L. Stefens and F. Wiegand (2005). "Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil." Atmospheric Environment **39**(9): 1609-1625.

Dallarosa, J. B., E. C. Teixeira, M. Pires and J. Fachel (2005). "Study of the profile of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles (PM10) using multivariate methods." Atmospheric Environment **39**(35): 6587-6596.

de Abrantes, R., J. V. de Assuncao, C. R. Pesquero, R. E. Bruns and R. P. Nobrega (2009). "Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from gasohol and ethanol vehicles." Atmospheric Environment **43**(3): 648-654.

de Andrade, S. J., J. Cristale, F. S. Silva, G. Julião Zocolo and M. R. R. Marchi (2010). "Contribution of sugar-cane harvesting season to atmospheric contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Araraquara city, Southeast Brazil." Atmospheric Environment **44**(24): 2913-2919.

Dean, J. R. and G. Xiong (2000). "Extraction of organic pollutants from environmental matrices: selection of extraction technique." TrAC Trends in Analytical Chemistry **19**(9): 553-564.

del Rosario Sienra, M., N. G. Rosazza and M. Préndez (2005). "Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter." Atmospheric Research **75**(4): 267-281.

Delhomme, O. and M. Millet (2012). "Characterization of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the east of France urban areas." Environmental Science and Pollution Research **19**(5): 1791-1799.

DENATRAN (2015). "Departamento Nacional de Trânsito." Frota 2015. Available from: <http://www.denatran.gov.br/frota2015.htm>. (Accessed 26/06/2015).

Dickhut, R. M., E. A. Canuel, K. E. Gustafson, K. Liu, K. M. Arzayus, S. E. Walker, G. Edgecombe, M. O. Gaylor and E. H. Macdonald (2000). "Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region." Environmental Science & Technology **34**(21): 4635-4640.

Doong, R.-a., S.-m. Chang and Y.-c. Sun (2000). "Solid-phase microextraction for determining the distribution of sixteen US Environmental Protection Agency polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples." Journal of Chromatography A **879**(2): 177-188.

Duan, X., B. Wang, X. Zhao, G. Shen, Z. Xia, N. Huang, Q. Jiang, B. Lu, D. Xu, J. Fang and S. Tao (2014). "Personal inhalation exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural residents in a typical northern city in China." Indoor Air **24**(5): 464-473.

Duedahl-Olesen, L., M. A. Navaratnam, J. Jewula and A. H. Jensen (2015). "PAH in Some Brands of Tea and Coffee." Polycyclic Aromatic Compounds **35**(1): 74-90.

Dvorska, A., K. Komprdova, G. Lammel, J. Klanova and H. Placha (2012). "Polycyclic aromatic hydrocarbons in background air in central Europe - Seasonal levels and limitations for source apportionment." Atmospheric Environment **46**: 147-154.

EA (1999). "Environment Australia. Technical Report No. 2: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Australia."

EFSA (2008). "European Food Safety Authority. Findings of the EFSA Data Collection on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food. Available from: <http://www.efsa.europa.eu/en/efsajournal/doc/33r.pdf>. (Accessed 02/03/2015).

El-Mubarak, A. H., A. I. Rushdi, K. F. Al-Mutlaq, A. Y. Bazeyad, S. L. M. Simonich and B. R. T. Simoneit (2014). "Identification and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air particulate matter of Riyadh, Saudi Arabia." Environmental Science and Pollution Research **21**(1): 558-567.

ENERGÉTICA (2012). "Manual de operação AMOSTRADOR DE GRANDE VOLUME (AGV) MP10."

EPA (1999a). "Environmental Protection Agency. Compendium Method TO-13A Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)."

EPA (1999b). "Environmental Protection Agency Sampling of ambient air for total suspended particulate matter (SPM) AND PM10 using high volum sampler Compendium Method IO-2.1."

EPA (2013). "Environmental Protection Agency Air Quality: EPA's 2013 Changes to the Particulate Matter (PM) Standard."

EPA (2014). "Environmental Protection Agency. Prioritized Chronic Dose-Response Values." Available from: <http://www2.epa.gov/sites/production/files/2014-05/documents/table1.pdf>. (Accessed 27/02/2015).

Eskilsson, C. S. and E. Bjorklund (2000). "Analytical-scale microwave-assisted extraction." Journal of Chromatography A **902**(1): 227-250.

Esteve, W., H. Budzinski and E. Villenave (2004). "Relative rate constants for the heterogeneous reactions of OH, NO₂ and NO radicals with polycyclic aromatic

hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 1: PAHs adsorbed on 1–2 μm calibrated graphite particles." Atmospheric Environment **38**(35): 6063-6072.

Esteve, W., H. Budzinski and E. Villenave (2006). "Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO₂ and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a." Atmospheric Environment **40**(2): 201-211.

EUD (2004). European Parliament Directive. Directive 2004/107/EC relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. Official Journal of the European Union L 023: 3–10.

EURACHEM (2014). "The Fitness for Purpose of Analytical Methods, a Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics."

Fang, G.-C., Y.-S. Wu, M.-H. Chen, T.-T. Ho, S.-H. Huang and J.-Y. Rau (2004). "Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002–2003." Atmospheric Environment **38**(21): 3385-3391.

Franco, C. F. J., S. D. Ochs, L. D. Grotz, L. D. Furtado and A. D. P. Netto (2015). "Simultaneous evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds in the atmosphere of Niteroi City, RJ, Brazil." Atmospheric Environment **106**: 24-33.

Fromme, H., T. Lahrz, M. Piloty, H. Gebhardt, A. Oddoy and H. Rden (2004). "Polycyclic aromatic hydrocarbons inside and outside of apartments in an urban area." Science of The Total Environment **326**(1–3): 143-149.

Galarneau, E. (2008). "Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment." Atmospheric Environment **42**(35): 8139-8149.

Geldenhuys, G., E. R. Rohwer, Y. Naude and P. B. C. Forbes (2015). "Monitoring of atmospheric gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in South African platinum mines utilising portable denuder sampling with analysis by thermal desorption-comprehensive gas chromatography-mass spectrometry." Journal of Chromatography A **1380**: 17-28.

Gerde, P., B. A. Muggenburg, M. Lundborg and A. R. Dahl (2001). "The rapid alveolar absorption of diesel soot-adsorbed benzo a pyrene: bioavailability, metabolism and dosimetry of an inhaled particle-borne carcinogen." Carcinogenesis **22**(5): 741-749.

Ghiasvand, A. R., S. Hosseinzadeh and J. Pawliszyn (2006). "New cold-fiber headspace solid-phase microextraction device for quantitative extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment." Journal of Chromatography A **1124**(1-2): 35-42.

Ghosh, R., J. Topinka, J. P. Joad, M. Dostal, R. J. Sram and I. Hertz-Picciotto (2013). "Air pollutants, genes and early childhood acute bronchitis." Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis **749**(1–2): 80-86.

Ghosh, U. and S. B. Hawthorne (2010). "Particle-Scale Measurement of PAH Aqueous Equilibrium Partitioning in Impacted Sediments." Environmental Science & Technology **44**(4): 1204-1210.

Gionfriddo, E., A. Naccarato, G. Sindona and A. Tagarelli (2014). "Determination of hydrazine in drinking water: Development and multivariate optimization of a rapid and simple solid phase microextraction-gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry protocol." Analytica Chimica Acta **835**: 37-45.

Guo, H., S. C. Lee, K. F. Ho, X. M. Wang and S. C. Zou (2003). "Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong." Atmospheric Environment **37**(38): 5307-5317.

Guo, L.-C., L.-J. Bao, J.-W. She and E. Y. Zeng (2014). "Significance of wet deposition to removal of atmospheric particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons: A case study in Guangzhou, China." Atmospheric Environment **83**(0): 136-144.

Gungormus, E., S. Tuncel, L. H. Tecer and S. C. Sofuoglu (2014). "Inhalation and dermal exposure to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons and associated carcinogenic risks in a relatively small city." Ecotoxicology and Environmental Safety **108**: 106-113.

Hair, J. F., R. E. Anderson and R. L. Tatham (2005). Analise Multivariada de Dados, Bookman.

Hallquist, M., J. C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, N. M. Donahue, C. George, A. H. Goldstein, J. F. Hamilton, H. Herrmann, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jang, M. E. Jenkin, J. L. Jimenez, A. Kiendler-Scharr, W. Maenhaut, G. McFiggans, T. F. Mentel, A. Monod, A. S. H. Prevot, J. H. Seinfeld, J. D. Surratt, R. Szmigielski and J. Wildt (2009). "The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues." Atmospheric Chemistry and Physics **9**(14): 5155-5236.

Hansen, A. M., L. Mathiesen, M. Pedersen and L. E. Knudsen (2008). "Urinary 1-hydroxypyrene (1-HP) in environmental and occupational studies-A review." International Journal of Hygiene and Environmental Health **211**(5-6): 471-503.

He, J. and R. Balasubramanian (2010). "A comparative evaluation of passive and active samplers for measurements of gaseous semi-volatile organic compounds in the tropical atmosphere." Atmospheric Environment **44**(7): 884-891.

He, J., S. Fan, Q. Meng, Y. Sun, J. Zhang and F. Zu (2014). "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with fine particulate matters in Nanjing, China:

Distributions, sources and meteorological influences." Atmospheric Environment **89**(0): 207-215.

Hoh, E., R. N. Hunt, P. J. E. Quintana, J. M. Zakarian, D. A. Chatfield, B. C. Wittry, E. Rodriguez and G. E. Matt (2012). "Environmental Tobacco Smoke as a Source of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Settled Household Dust." Environmental Science & Technology **46**(7): 4174-4183.

Holler, F. J., D. A. Skoog and S. R. Crouch (2009). Princípios de Análise Instrumental.

IARC (1983). "International Agency for Research on Cancer. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons - Part I." IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans, vol. 32.

IARC (2010). "International Agency for Research on Cancer. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposures ." IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans , vol. 92.

IARC (2013). "International Agency for Research on Cancer - Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths." Press Release 221 of 17 October 2013.

IBGE (2014a). "Instituto Brasileira de Geografia e Estatística. Município de Belo Horizonte - MG." Available from: <http://www.ibge.gov.br>. (Accessed 10/01/2015).

IBGE (2014b). "Instituto Brasileira de Geografia e Estatística. Município de São Paulo - SP." Available from: <http://www.ibge.gov.br>. (Accessed 10/01/2015).

IBGE (2014c). "Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Município de Londrina - PR." Available from: <http://www.ibge.gov.br>. (Accessed 10/01/2015).

INCA (2013). "Instituto nacional do cancer Incidência de Câncer no Brasil Estimativa 2014." Available from: <http://www.inca.gov.br/estimativa/2014/estimativa-24042014.pdf>. (Accessed 04/01/2015).

INMET. (2015). "Instituto Nacional de Meteorologia." Available from: <http://www.inmet.gov.br/portal/>. (Accessed 11/06/2015).

INMETRO (2003). "Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos DOQ-CGCRE-008."

Iovino, P., S. Canzano, V. Leone, C. Berto, S. Salvestrini and S. Capasso (2014). "Contribution of vehicular traffic and industrial facilities to PM10 concentrations in a suburban area of Caserta (Italy)." Environmental Science and Pollution Research **21**(23): 13169-13174.

IPCS (1998). "International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 202 – Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons." World Health Organization: Geneva.

IPCS (1999). "International Programme on Chemical Safety. Environmental Health Criteria 210 - Principles for the assessment of risks to human health from exposure to chemicals." World Health Organization: Geneva.

Jafari, M. T., M. Saraji and A. H. Ameri (2015). "Coupling of solid phase microextraction with electrospray ionization ion mobility spectrometry and direct analysis of venlafaxine in human urine and plasma." Analytica Chimica Acta **853**: 460-468.

Jamhari, A. A., M. Sahani, M. T. Latif, K. M. Chan, H. S. Tan, M. F. Khan and N. M. Tahir (2014). "Concentration and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in PM10 of urban, industrial and semi-urban areas in Malaysia." Atmospheric Environment **86**: 16-27.

Jariyasopit, N., M. McIntosh, K. Zimmermann, J. Arey, R. Atkinson, P. H. Y. Cheong, R. G. Carter, T. W. Yu, R. H. Dashwood and S. L. M. Simonich (2014). "Novel Nitro-PAH Formation from Heterogeneous Reactions of PAHs with NO₂, NO₃/N₂O₅, and OH Radicals: Prediction, Laboratory Studies, and Mutagenicity." Environmental Science & Technology **48**(1): 412-419.

Kan, H. D., S. J. London, G. H. Chen, Y. H. Zhang, G. X. Song, N. Q. Zhao, L. L. Jiang and B. H. Chen (2008). "Season, sex, age, and education as modifiers of the effects of outdoor air pollution on daily mortality in Shanghai, China: The Public Health and Air Pollution in Asia (PAPA) study." Environmental Health Perspectives **116**(9): 1183-1188.

Katsoyiannis, A., E. Terzi and Q. Y. Cai (2007). "On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate.?" Chemosphere **69**(8): 1337-1339.

Kaur, S., K. Senthilkumar, V. K. Verma, B. Kumar, S. Kumar, J. Katnoria and C. S. Sharma (2013). "Preliminary Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air Particles (PM10) in Amritsar, India: Sources, Apportionment, and Possible Risk Implications to Humans." Archives of Environmental Contamination and Toxicology **65**(3): 382-395.

Kelly, F. J. and J. C. Fussell (2012). "Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter." Atmospheric Environment **60**(0): 504-526.

Khalili, N. R., P. A. Scheff and T. M. Holsen (1995). "PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions." Atmospheric Environment **29**(4): 533-542.

Kim, K.-H., E. Kabir and S. Kabir (2015). "A review on the human health impact of airborne particulate matter." Environment International **74**(0): 136-143.

Kong, S., X. Ding, Z. Bai, B. Han, L. Chen, J. Shi and Z. Li (2010). "A seasonal study of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} and PM_{2.5-10} in five typical cities of Liaoning Province, China." Journal of Hazardous Materials **183**(1-3): 70-80.

Kong, S. F., X. X. Li, L. Li, Y. Yin, K. Chen, L. Yuan, Y. J. Zhang, Y. P. Shan and Y. Q. Ji (2015). "Variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric PM_{2.5} during winter haze period around 2014 Chinese Spring Festival at Nanjing: Insights of source changes, air mass direction and firework particle injection." Science of the Total Environment **520**: 59-72.

Koziel, J. A., S. H. Haddadi, W. Koch and J. Pawliszyn (2009). "Sampling and analysis of nanoparticles with cold fibre SPME device." Journal of Separation Science **32**(11): 1975-1980.

Kozielska, B. and J. Konieczynski (2015). "Polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter emitted from coke oven battery." Fuel **144**: 327-334.

Kulkarni, P. and C. Venkataraman (2000). "Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India." Atmospheric Environment **34**(17): 2785-2790.

Kuo, C. Y., P. S. Chien, W. C. Kuo, C. T. Wei and J. Y. Rau (2013). "Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbon emissions on gasoline- and diesel-dominated routes." Environmental Monitoring and Assessment **185**(7): 5749-5761.

Langrish, J. P., X. Li, S. F. Wang, M. M. V. Lee, G. D. Barnes, M. R. Miller, F. R. Cassee, N. A. Boon, K. Donaldson, J. Li, L. Li, N. L. Mills, D. E. Newby and L. X. Jiang (2012). "Reducing Personal Exposure to Particulate Air Pollution Improves Cardiovascular Health in Patients with Coronary Heart Disease." Environmental Health Perspectives **120**(3): 367-372.

Lee, R. G. M., P. Coleman, J. L. Jones, K. C. Jones and R. Lohmann (2005). "Emission factors and importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM₁₀ from the domestic burning of coal and wood in the UK." Environmental Science & Technology **39**(6): 1436-1447.

Letellier, M. and H. Budzinski (1999). "Microwave assisted extraction of organic compounds." Analisis **27**(3): 259-271.

Li, Z., C. D. Sandau, L. C. Romanoff, S. P. Caudill, A. Sjodin, L. L. Needham and D. G. Patterson Jr (2008). "Concentration and profile of 22 urinary polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites in the US population." Environmental Research **107**(3): 320-331.

Liaud, C., M. Millet and S. Le Calvé (2015). "An analytical method coupling accelerated solvent extraction and HPLC-fluorescence for the quantification of particle-bound PAHs in indoor air sampled with a 3-stages cascade impactor." Talanta **131**(0): 386-394.

Lima, F. D. and A. D. P. Netto (2009). "Annual Variation of Total Suspended Particulate and Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Tropical City of Niteroi, RJ, Brazil." Journal of the Brazilian Chemical Society **20**(3): 488-495.

Lin, L. T., A. L. Tsai, Y. M. Tseng and S. W. Tsai (2015). "Passive sampling of airborne furan indoors by solid-phase microextraction." International Journal of Environmental Analytical Chemistry **95**(1): 45-56.

Liu, H.-H., M.-H. Lin, C.-I. Chan and H.-L. Chen (2010). "Oxidative damage in foundry workers occupationally co-exposed to PAHs and metals." International Journal of Hygiene and Environmental Health **213**(2): 93-98.

Liu, L. B., Y. Liu, J. M. Lin, N. Tang, K. Hayakawa and T. Maeda (2007). "Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: A review." Journal of Environmental Sciences-China **19**(1): 1-11.

Prefeitura de Londrina (2014). "Perfil de Londrina 2014." Available from: <http://www.londrina.pr.gov.br/>. (Accessed 25/06/2015).

Lopes, W. A. and J. B. de Andrade (1996). "Sources, formation, reactivity and quantification of Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in atmosphere." Química Nova **19**(5): 497 - 516.

Lord, H. and J. Pawliszyn (2000). "Evolution of solid-phase microextraction technology." Journal of Chromatography A **885**(1-2): 153-193.

Lu, G. N., Z. Dang, X. Q. Tao, C. Yang and X. Y. Yi (2007). "Modeling and prediction of photolysis half-lives of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosols by quantum chemical descriptors." Science of the Total Environment **373**(1): 289-296.

Madronich, S., M. Shao, S. R. Wilson, K. R. Solomon, J. D. Longstreth and X. Y. Tang (2015). "Changes in air quality and tropospheric composition due to depletion of stratospheric ozone and interactions with changing climate: implications for human and environmental health." Photochemical & Photobiological Sciences **14**(1): 149-169.

Manahan, S. E. (2010). Environmental Chemistry, 9th ed.

Manoli, E., A. Kouras and C. Samara (2004). "Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece." Chemosphere **56**(9): 867-878.

Marinkovic, N., D. Pasalic and S. Potocki (2013). "Polymorphisms of genes involved in polycyclic aromatic hydrocarbons' biotransformation and atherosclerosis." Biochemia Medica **23**(3): 255-265.

Marques, L., G. Arbilla, S. L. Quiterio and M. C. S. Machado (2009). "Particle-Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Suburban Region of Rio de

Janeiro, Brazil, with Industrial and Traffic Emissions." Journal of the Brazilian Chemical Society **20**(3): 518-529.

Martins, L., C. da Silva Júnior, M. Solci, J. Pinto, D. Souza, P. Vasconcellos, A. Guarieiro, L. Guarieiro, E. Sousa and J. de Andrade (2012). "Particle emission from heavy-duty engine fuelled with blended diesel and biodiesel." Environmental Monitoring and Assessment **184**(5): 2663-2676.

McClellan, M. D., L. V. Osborn, J. E. Snawder, L. D. Olsen, A. J. Kriech, A. Sjodin, Z. Li, J. P. Smith, D. L. Sammons, R. F. Herrick and J. M. Cavallari (2012). "Using Urinary Biomarkers of Polycyclic Aromatic Compound Exposure to Guide Exposure-Reduction Strategies Among Asphalt Paving Workers." Annals of Occupational Hygiene **56**(9): 1013-1024.

McClellan, M. D., R. D. Rinehart, L. Ngo, E. A. Eisen, K. T. Kelsey, J. K. Wiencke and R. F. Herrick (2004). "Urinary 1-hydroxypyrene and polycyclic aromatic hydrocarbon exposure among asphalt paving workers." Annals of Occupational Hygiene **48**(6): 565-578.

Menezes, H. C. and Z. D. Cardeal (2011). "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 **1218**(21): 3300-3305.

Menezes, H. C. and Z. L. Cardeal (2012). "Study of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter of an urban area with iron and steel mills." Environmental Toxicology and Chemistry **31**(7): 1470-1477.

Moazzen, M., R. Ahmadkhaniha, M. E. h. Gorji, M. Yunesian and N. Rastkari (2013). "Magnetic solid-phase extraction based on magnetic multi-walled carbon nanotubes for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in grilled meat samples." Talanta **115**(0): 957-965.

Mostert, M. M. R., G. A. Ayoko and S. Kokot (2010). "Application of chemometrics to analysis of soil pollutants." TrAC Trends in Analytical Chemistry **29**(5): 430-445.

Mulholland, M. and D. B. Hibbert (1997). "Linearity and the limitations of least squares calibration." Journal of Chromatography A **762**(1-2): 73-82.

Nisbet, I. C. T. and P. K. LaGoy (1992). "Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)." Regulatory Toxicology and Pharmacology **16**(3): 290-300.

NTP (2012). "National Toxicology Program: U.S. Department of Health and Human Services. NTP Research Concept: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)." Available from: http://ntp.niehs.nih.gov/ntp/about_ntp/bsc/2012/december/pahresearchconcept_508be.pdf. (Accessed 10/07/2014).

OEHHA (2003). "Office of Environmental Health Hazard Assessment. The Air Toxics Hot Spots Program Guidance Manual for Preparation of Health Risk Assessments."

Omar, N., M. R. Bin Abas, K. A. Ketuly and N. M. Tahir (2002). "Concentrations of PAHs in atmospheric particles (PM-10) and roadside soil particles collected in Kuala Lumpur, Malaysia." Atmospheric Environment **36**(2): 247-254.

Oukebdane, K., F. Portet-Koltalo, N. Machour, F. Dionnet and P. L. Desbène (2010). "Comparison of hot Soxhlet and accelerated solvent extractions with microwave and supercritical fluid extractions for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitrated derivatives strongly adsorbed on soot collected inside a diesel particulate filter." Talanta **82**(1): 227-236.

Pan, L. and J. Pawliszyn (1997). "Derivatization/solid-phase microextraction: New approach to polar analytes." Analytical Chemistry **69**(2): 196-205.

Panther, B. C., M. A. Hooper and N. J. Tapper (1999). "A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments." Atmospheric Environment **33**(24-25): 4087-4099.

Park, S. S., Y. J. Kim and C. H. Kang (2002). "Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea." Atmospheric Environment **36**(17): 2917-2924.

Park, S. U., J. G. Kim, M. J. Jeong and B. J. Song (2011). "Source Identification of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Industrial Complex Using Diagnostic Ratios and Multivariate Factor Analysis." Archives of Environmental Contamination and Toxicology **60**(4): 576-589.

Parreira, F. V. and Z. d. L. Cardeal (2005). "Amostragem de compostos orgânicos voláteis no ar utilizando a técnica de microextração em fase sólida." Química Nova **28**: 646-654.

Parshintsev, J., T. Rönkkö, A. Helin, K. Hartonen and M.-L. Riekkola (2015). "Determination of atmospheric amines by on-fiber derivatization solid-phase microextraction with 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl chloroformate and 9-fluorenylmethoxycarbonyl chloride." Journal of Chromatography A **1376**(0): 46-52.

Petchpoung, K., S. Kaojarern, K. Yoovathaworn, T. Sura and J. Sirivarasai (2011). "The influence of metabolic gene polymorphisms on urinary 1-hydroxypyrene concentration in Thai bus drivers." Environmental Toxicology and Pharmacology **31**(1): 160-164.

Pies, C., B. Hoffmann, J. Petrowsky, Y. Yang, T. A. Ternes and T. Hofmann (2008). "Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils." Chemosphere **72**(10): 1594-1601.

Poinot, P., F. Qin, M. Lemoine, V. Yvon, J. Ledauphin and J. L. Gaillard (2014). "Study of current analytical strategies for the dual investigation of polycyclic aromatic hydrocarbons and benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in apples." Journal of Food Composition and Analysis **35**(2): 83-93.

Portet-Koltalo, F., K. Oukebdane, F. Dionnet and P. L. Desbène (2009). "Optimisation of supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives adsorbed on highly sorptive diesel particulate matter." Analytica Chimica Acta **651**(1): 48-56.

Qi, H., W.-L. Li, N.-Z. Zhu, W.-L. Ma, L.-Y. Liu, F. Zhang and Y.-F. Li (2014). "Concentrations and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor dust in China." Science of The Total Environment **491–492**(0): 100-107.

Quiterio, S. L., G. Arbilla, G. F. Bauerfeldt and J. C. Moreira (2007). "Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in airborne particles (PM10) collected in Rio de Janeiro, Brazil." Water Air and Soil Pollution **179**(1-4): 79-92.

Racamonde, I., R. Rodil, J. B. Quintana and R. Cela (2013). "In-sample derivatization-solid-phase microextraction of amphetamines and ecstasy related stimulants from water and urine." Analytica Chimica Acta **770**: 75-84.

Raepfel, C., M. Fabritius, M. Nief, B. M. R. Appenzeller and M. Millet (2014). "Coupling ASE, silylation and SPME GC/MS for the analysis of current-used pesticides in atmosphere." Talanta **121**: 24-29.

Ravindra, K., L. Bencs, E. Wauters, J. de Hoog, F. Deutsch, E. Roekens, N. Bleux, P. Berghmans and R. Van Grieken (2006). "Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities." Atmospheric Environment **40**(4): 771-785.

Ravindra, K., R. Sokhi and R. Van Grieken (2008). "Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation." Atmospheric Environment **42**(13): 2895-2921.

Ré-Poppi, N. and M. Santiago-Silva (2005). "Polycyclic aromatic hydrocarbons and other selected organic compounds in ambient air of Campo Grande City, Brazil." Atmospheric Environment **39**(16): 2839-2850.

Rianawati, E. and R. Balasubramanian (2009). "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 **34**(13-16): 857-865.

Ringuet, J., A. Albinet, E. Leoz-Garziandia, H. Budzinski and E. Villenave (2012). "Diurnal/nocturnal concentrations and sources of particulate-bound PAHs, OPAHs and NPAHs at traffic and suburban sites in the region of Paris (France)." Science of The Total Environment **437**(0): 297-305.

SÃO PAULO (2013). "Assembleia Legislativa do Estado de São Paulo. Decreto Estadual nº59.113 de 23 abril de 2013." Estabelece novos padrões de qualidade do ar e dá providências correlatas. Diário Oficial do Estado de São Paulo, 24 abr. 2013. Available from:

<http://www.al.sp.gov.br/repositorio/legislacao/decreto/2013/decreto-59113-23.04.2013.html>. (Accessed 02/03/2015).

Schummer, C., B. M. Appenzeller and M. Millet (2014). "Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere of southern Luxembourg using XAD-2 resin-based passive samplers." Environmental Science and Pollution Research **21**(3): 2098-2107.

Shen, H. Z., Y. Huang, R. Wang, D. Zhu, W. Li, G. F. Shen, B. Wang, Y. Y. Zhang, Y. C. Chen, Y. Lu, H. Chen, T. C. Li, K. Sun, B. G. Li, W. X. Liu, J. F. Liu and S. Tao (2013). "Global Atmospheric Emissions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from 1960 to 2008 and Future Predictions." Environmental Science & Technology **47**(12): 6415-6424.

Shi, B. F., Q. L. Wu, H. X. Ouyang, X. X. Liu, J. L. Zhang and W. Y. Zuo (2015). "Distribution and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface soil of Baise, China." Environmental Monitoring and Assessment **187**(5).

Simcik, M. F., S. J. Eisenreich and P. J. Lioy (1999). "Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan." Atmospheric Environment **33**(30): 5071-5079.

Singh, D. P., R. Gadi and T. K. Mandal (2012). "Characterization of Gaseous and Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air of Delhi, India." Polycyclic Aromatic Compounds **32**(4): 556-579.

Slama, R., C. Gräbsch, J. Lepeule, V. Siroux, J. Cyrus, S. Sausenthaler, O. Herbarth, M. Bauer, M. Borte, H. E. Wichmann and J. Heinrich (2010). "Maternal fine particulate matter exposure, polymorphism in xenobiotic-metabolizing genes and offspring birth weight." Reproductive Toxicology **30**(4): 600-612.

Slezakova, K., D. Castro, C. Delerue–Matos, M. d. C. Alvim–Ferraz, S. Morais and M. d. C. Pereira (2013). "Impact of vehicular traffic emissions on particulate-bound PAHs: Levels and associated health risks." Atmospheric Research **127**(0): 141-147.

Spezzano, P., P. Picini and D. Cataldi (2009). "Gas- and particle-phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in two-stroke, 50-cm³ moped emissions." Atmospheric Environment **43**(3): 539-545.

Srogi, K. (2007). "Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review." Environmental Chemistry Letters **5**(4): 169-195.

Storelli, M. M., G. Barone, V. G. Perrone and A. Storelli (2013). "Risk characterization for polycyclic aromatic hydrocarbons and toxic metals

associated with fish consumption." Journal of Food Composition and Analysis **31**(1): 115-119.

Talaska, G., J. Thoroman, B. Schuman and H. U. Kafferlein (2014). "Biomarkers of polycyclic aromatic hydrocarbon exposure in European coke oven workers." Toxicology Letters **231**(2): 213-216.

Tang, D. L., O. N. Kryvenko, Y. Wang, M. Jankowski, SheriTrudeau, A. Rundle and B. A. Rybicki (2013). "Elevated polycyclic aromatic hydrocarbonDNA adducts in benign prostate and risk of prostate cancer in African Americans." Carcinogenesis **34**(1): 113-120.

Tasdemir, Y. and F. Esen (2007). "Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHs at an urban site in Turkey." Atmospheric Environment **41**(6): 1288-1301.

Teixeira, E. C., D. M. Agudelo-Castaneda, J. M. G. Fachel, K. A. Leal, K. D. Garcia and F. Wiegand (2012). "Source identification and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with atmospheric fine and coarse particles in the Metropolitan Area of Porto Alegre, RS, Brazil." Atmospheric Research **118**: 390-403.

Teixeira, E. C., S. Feltes and E. R. Ramos de Santana (2008). "Study of the emissions from moving sources in the Metropolitan Area of Porto Alegre - RS - Brazil." Quimica Nova **31**(2): 244-248.

Teixeira, E. C., C. D. Mattiuzi, D. M. Agudelo-Castaeda, K. D. Garcia and F. Wiegand (2013). "Polycyclic aromatic hydrocarbons study in atmospheric fine and coarse particles using diagnostic ratios and receptor model in urban/industrial region." Environmental Monitoring and Assessment **185**(11): 9587-9602.

Tfouni, S. A. V., G. R. Padovani, R. M. Reis, R. P. Z. Furlani and M. C. R. Camargo (2014). "Incidence of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetable oil blends." Food Control **46**(0): 539-543.

Tobiszewski, M. and J. Namieśnik (2012). "PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources." Environmental Pollution **162**(0): 110-119.

Tuduri, L., M. Millet, O. Briand and M. Montury (2012). "Passive air sampling of semi-volatile organic compounds." Trac-Trends in Analytical Chemistry **31**: 38-49.

UK-AIR (2014). "Department for Environment Food and Rural Affairs." Available from: <http://uk-air.defra.gov.uk/>. (Accessed 05/08/2014).

Umbuzeiro, G. A., A. Franco, M. H. Martins, F. Kummrow, L. Carvalho, H. H. Schmeiser, J. Leykauf, M. Stiborova and L. D. Claxton (2008). "Mutagenicity and DNA adduct formation of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH fractions of atmospheric

particulate matter from Sao Paulo, Brazil." Mutation Research-Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis **652**(1): 72-80.

Valente, A. L. P. and F. Augusto (2000). "SPME, solid phase micro-extraction." Quimica Nova **23**(4): 523-530.

Vasconcellos, P., D. Souza, D. Magalhães and G. Da Rocha (2011). "Seasonal Variation of n-Alkanes and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentrations in PM10 Samples Collected at Urban Sites of São Paulo State, Brazil." Water, Air, & Soil Pollution **222**(1-4): 325-336.

Vasconcellos, P. C., D. Z. Souza, O. Sanchez-Ccoyllo, J. O. V. Bustillos, H. Lee, F. C. Santos, K. H. Nascimento, M. P. Araújo, K. Saarnio, K. Teinilä and R. Hillamo (2010). "Determination of anthropogenic and biogenic compounds on atmospheric aerosol collected in urban, biomass burning and forest areas in São Paulo, Brazil." Science of The Total Environment **408**(23): 5836-5844.

Vasilakos, C., N. Levi, T. Maggos, J. Hatzianestis, J. Michopoulos and C. Helmis (2007). "Gas-particle concentration and characterization of sources of PAHs in the atmosphere of a suburban area in Athens, Greece." Journal of Hazardous Materials **140**(1-2): 45-51.

Vaz, J. M. (2003). "Screening direct analysis of PAHS in atmospheric particulate matter with SPME." Talanta **60**(4): 687-693.

Viidanoja, J., M. Sillanpää, J. Laakia, V.-M. Kerminen, R. Hillamo, P. Aarnio and T. Koskentalo (2002). "Organic and black carbon in PM2.5 and PM10: 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland." Atmospheric Environment **36**(19): 3183-3193.

Walgraeve, C., K. Demeestere, J. Dewulf, R. Zimmermann and H. Van Langenhove (2010). "Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence." Atmospheric Environment **44**(15): 1831-1846.

Wang, W., M. J. Huang, Y. Kang, H. S. Wang, A. O. W. Leung, K. C. Cheung and M. H. Wong (2011). "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban surface dust of Guangzhou, China: Status, sources and human health risk assessment." Science of the Total Environment **409**(21): 4519-4527.

Ward, T. J. and G. C. Smith (2004). "High-volume PUF versus low-volume PUF sampling comparison for collecting gas plus particulate polycyclic aromatic hydrocarbons." Aerosol Science and Technology **38**(10): 972-979.

WHO (2005). "World Health Organization Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide." Available from: http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/who_sde_phe_oeh_06.02_eng.pdf. (Accessed 12/03/2015).

- WHO (2010). "World Health Organization. WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants". Available from: http://www.euro.who.int/data/assets/pdf_file/0009/128169/e94535.pdf. (Accessed 17/03/2015).
- WHO (2014a). "World Health Organization 7 million premature deaths annually linked to air pollution." Available from: <http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/en/>. (Accessed 18/01/2015).
- WHO (2014b). "World Health Organization Indoor air quality guidelines: household fuel combustion." Available from: <http://www.who.int/indoorair/guidelines/hhfc/en/>. (Accessed 17/03/2015).
- Wiriya, W., T. Prapamontol and S. Chantara (2013). "PM10-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Chiang Mai (Thailand): Seasonal variations, source identification, health risk assessment and their relationship to air-mass movement." Atmospheric Research **124**: 109-122.
- Yamano, Y., K. Hara, M. Ichiba, T. Hanaoka, G. W. Pan and T. Nakadate (2014). "Urinary 1-hydroxypyrene as a comprehensive carcinogenic biomarker of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a cross-sectional study of coke oven workers in China." International Archives of Occupational and Environmental Health **87**(7): 705-713.
- Yang, H. H., W. J. Lee, S. J. Chen and S. O. Lai (1998). "PAH emission from various industrial stacks." Journal of Hazardous Materials **60**(2): 159-174.
- Yang, Q., H. G. Chen and B. Z. Li (2015). "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Indoor Dusts of Guizhou, Southwest of China: Status, Sources and Potential Human Health Risk." Plos One **10**(2).
- You, F., L. Zhu, L. He, L. J. Ran, Y. Jin and C. J. Sun (2014). "Simultaneous Determination of Seven Metabolites of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Human Urine by Online Solid Phase Extraction-High Performance Liquid Chromatography." Chinese Journal of Analytical Chemistry **42**(12): 1723-1728.
- Yuan, T.-H., R.-H. Shie, Y.-Y. Chin and C.-C. Chan (2015). "Assessment of the levels of urinary 1-hydroxypyrene and air polycyclic aromatic hydrocarbon in PM2.5 for adult exposure to the petrochemical complex emissions." Environmental Research **136**(0): 219-226.
- Yuan, Z. J., G. J. Liu, C. N. Da, J. Wang and H. Q. Liu (2015). "Occurrence, Sources, and Potential Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Soils from the Yellow River Delta Natural Reserve, China." Archives of Environmental Contamination and Toxicology **68**(2): 330-341.
- Yunker, M. B., R. W. Macdonald, R. Vingarzan, R. H. Mitchell, D. Goyette and S. Sylvestre (2002). "PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition." Organic Geochemistry **33**(4): 489-515.

Zaccarelli-Marino, M. A. (2012). "Chronic Autoimmune Thyroiditis in Industrial Areas in Brazil: A 15-Year Survey." Journal of Clinical Immunology **32**(5): 1012-1018.

Zare, M., S. J. Shahtaheri, P. Mehdipur, M. Abedinejad and S. Zare (2013). "The influence of CYP1A1 and GSTM1 polymorphism on the concentration of urinary 1-hydroxypyrene in cPAHs exposed Iranian anode plant workers." Molecular & Cellular Toxicology **9**(3): 303-309.

Zhang, Z. Y. and J. Pawliszyn (1995). "QUANTITATIVE EXTRACTION USING AN INTERNALLY COOLED SOLID-PHASE MICROEXTRACTION DEVICE." Analytical Chemistry **67**(1): 34-43.

Zhang, Z. Y., M. J. Yang and J. Pawliszyn (1994). "SOLID-PHASE MICROEXTRACTION." Analytical Chemistry **66**(17): A844-A853.

Zhao, B., S. Zhang, Y. Zhou, D. He, Y. Li, M. Ren, Z. Xu and J. Fang (2015). "Characterization and quantification of PAH atmospheric pollution from a large petrochemical complex in Guangzhou: GC-MS/MS analysis." Microchemical Journal **119**(0): 140-144.

Zhu, L. Z., H. Lu, S. G. Chen and T. Amagai (2009). "Pollution level, phase distribution and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in residential air in Hangzhou, China." Journal of Hazardous Materials **162**(2-3): 1165-1170.

Zhu, X. H., C. Z. Zhou, B. Henkelmann, Z. Wang, X. D. Ma, G. Pfister, K. W. Schramm, J. P. Chen, Y. W. Ni, W. Wang and J. Mu (2013). "Monitoring of PAHs Profiles in the Urban Air of Dalian, China with Active High-volume Sampler and Semipermeable Membrane Devices." Polycyclic Aromatic Compounds **33**(3): 265-288.

ANEXO A

FORMULÁRIO DE CÁLCULOS DA CONCENTRAÇÃO DO AGV MP₁₀



Local e Período de Amostragem:

Local:			
Data Inicial:		Data Final:	
Hora Inicial:		Hora Final:	

Dados Ambientais:

Pressão barométrica: (Leituras barômetro ou EMET-CDTN)

	Inicial	Final	Média
Média (P _a) em mmHg:			
Padrão (P _p) em mm Hg:	760,0	(Ref. CONAMA)	

Temperatura Ambiente: (Leituras termômetro ou EMET-CDTN)

	Inicial	Final	Média (°C)	Média (K)
Média (T _a) em °C:				
T padrão (T _p) em K:	298,2	(Ref. CONAMA)		

Dados da Última Calibração:

Na forma de tabela de vazão?	Sim:		Não:	
Na forma de equação da reta?	Sim:		Não:	
Identificação do KIT (CPV):				
Data da calibração ou verificação		a ₂ =		
		b ₂ =		
		r ₂ =		

Dados (leituras) da Pressão Diferencial:

Pressão dif. no filtro (cm H₂O):
(Manômetro do MP₁₀)

Inicial (dH _{fi}) [cm H ₂ O]			Média
p/ cima	p/ baixo	total	
			[cm H ₂ O]
Final (dH _{ff}) [cmH ₂ O]			
p/ cima	p/ baixo	total	

Leitura do horômetro:

Registrados no MP₁₀ em horas decimais:

Inicial	Final	Variação

Dados do Filtro:

Id do Filtro:		Peso Inicial (g):	Peso Final (g):	Variação (g)

FORMULÁRIO DE CÁLCULOS DA CONCENTRAÇÃO DO AGV MP10



UFMG

Cálculos:

Pressão dif. média [$dH_f = (dH_{fi} + dH_{ff})/2$]:	<input type="text"/>	cm H ₂ O
Pressão dif. média [$dH_{fHg} = (dH_f/1,36)$]:	<input type="text"/>	mmHg
Pressão de estagnação [$P_o = P_a - dH_{fHg}$]:	<input type="text"/>	mmHg
Taxa de Pressão média [P_o/P_a]:	<input type="text"/>	
Vazão média nas condições reais (Q_r):	<input type="text"/>	m ³ /min
Vazão média nas condições padrão (Q_p) = [$Q_r(P_a/P_p)(T_p/T_a)$]:	<input type="text"/>	m ³ /min
Período de amostragem (t):	<input type="text"/>	min
Volume nas condições padrão [$V_p = Q_p \cdot t$]:	<input type="text"/>	m ³
Peso líquido do MP [$m_{MP} = m_f - m_i$]:	<input type="text"/>	gramas
Concentração média de MP [$C_{MP} = m_{MP}/V_p$]:	<input type="text"/>	Microgramas por m ³

Controle da Qualidade:

Q_r entre 1,05 a 1,21 m³/min?

Sim:

Não:

Amostrador calibrado?

Sim:

Não:

Registrador de eventos acusou anormalidade?

Sim:

Não:

Algum evento incomum durante a amostragem?

Sim:

Não: