

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

HENRIQUE BITTENCOURT PAIVA

**DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS EM MATERIAL PARTICULADO E NA FASE GASOSA NO AR DE
BELO HORIZONTE, BRASIL, UTILIZANDO CF-SPME-GC/MS**

Belo Horizonte

2019

UFMG/ ICEx/ DQ. 1307

D. 714

HENRIQUE BITTENCOURT PAIVA

**DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS EM MATERIAL PARTICULADO E NA FASE GASOSA NO AR DE
BELO HORIZONTE, BRASIL, UTILIZANDO CF-SPME-GC/MS**

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 Analítica.

Belo Horizonte

2019

P149d Paiva, Henrique Bittencourt
2019 D Determinação simultânea de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em material particulado e na fase gasosa no ar de Belo Horizonte, Brasil, utilizando CF-SPME-GC/MS [manuscrito]/Henrique Bittencourt Paiva. 2019.
[ix], 62 f.: il.

Orientadora: Zenilda de Lourdes Cardeal.
Coorientador: Helvécio Costa Menezes

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

1. Química analítica - Teses 2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos - Teses 3. Ar Poluição Belo Horizonte (MG) - Teses 4. Cromatografia a gás - Teses 5. Extração (Química)-Teses I. Cardeal, Zenilda de Lourdes - Orientador II. Menezes, Helvécio Costa - Coorientador. III. Título.

CDU 043

**"Determinação Simultânea de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em
Material Particulado e na Fase Gasosa no Ar de Belo Horizonte, Brasil,
Utilizando CF-SPME-GC/MS"**

Henrique Bittencourt Paiva

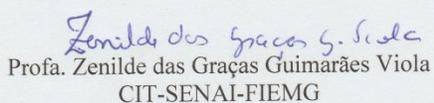
Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:



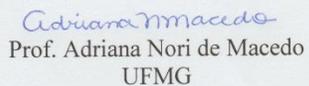
Profa. Zenilda de Lourdes Cardeal - Orientadora
UFMG



Prof. Helvécio Costa Menezes - Coorientador
UFMG



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



Prof. Adriana Nori de Macedo
UFMG

Belo Horizonte, 12 de novembro de 2018.

“Muitos propósitos há no coração do homem, mas o desígnio do SENHOR permanecerá”.

Provérbios 19.21

AGRADECIMENTOS

Ao Deus Trino, Pai, Filho e Espírito Santo, por sua graça que me sustentou durante todo este tempo, me mostrando a cada dia o seu amor e renovando minhas forças para que eu chegasse até aqui.

À minha família, especialmente, meus pais Silvano e Emília, pelo suporte, apoio, confiança e investimento de tempo, dinheiro e, sobretudo, amor.

Aos meus amigos, pelas palavras de incentivo, risadas, orações e companheirismo.

Aos colegas de laboratório Alejandro, Eduard, Gabriela (*in memoriam*), Josimar, Livia, Nayara, Mirna, Roberto e Vanessa, por toda ajuda, companheirismo e momentos de aprendizado. Agradeço especialmente à Rosi, quem me ajudou grandemente durante todo esse período, me ensinado, incentivando e encorajando.

Aos meus orientadores, Prof.^a Dr.^a Zenilda de Lourdes Cardeal e Prof. Dr. Helvécio Costa Menezes, pelo apoio, confiança, paciência e por transmitirem seus conhecimentos, contribuindo grandemente para meu crescimento profissional.

Ao Prof. Dr. Alberto Avelar Barreto (*in memoriam*) e seus alunos Igor e Raisal, do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, bem como a esta instituição, pela parceria neste projeto.

À Prof.^a Dr.^a Leiliane Coelho André da Faculdade de Farmácia da UFMG, pela ajuda e parceria no desenvolvimento deste projeto.

À Prof.^a Dr.^a Zenilde das Graças Guimarães Viola e à Prof.^a Dr.^a Adriana Nori de Macedo, por aceitarem o convite para compor a banca.

Ao programa de Pós-graduação em Química da UFMG, por esta oportunidade.

À Capes, pelo apoio financeiro.

RESUMO

A poluição do ar por material particulado (MP) é uma preocupação mundial devido aos seus grandes malefícios à saúde humana, principalmente devido à capacidade do MP de adsorver substâncias tóxicas. Entre elas, estão os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), que são reconhecidos como compostos carcinogênicos e mutagênicos.

Material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$), presente no ar da cidade brasileira de Belo Horizonte – MG, foi coletado utilizando-se um amostrador de grande volume, por um período de um ano. A amostragem foi feita próximo a uma avenida de grande tráfego de veículos. A concentração média de $\text{PM}_{2,5}$ neste período foi calculada e o valor encontrado foi de $36,39 \mu\text{g m}^{-3}$. Esta concentração está muito acima do valor de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ estabelecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como limite máximo anual.

O material particulado foi analisado e foi determinada a concentração dos 16 HPAs prioritários, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental Americana. Para a análise, foi empregada a técnica de microextração em fase sólida por imersão direta com fibra resfriada, associada à cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. O valor da concentração anual de HPAs presentes no $\text{PM}_{2,5}$ foi de $3,89 \text{ ng m}^{-3}$. Simultaneamente à coleta de $\text{PM}_{2,5}$, foi realizada a coleta da fase gasosa, com auxílio de uma espuma de poliuretano. Utilizando-se um método semelhante ao que foi empregado para o $\text{PM}_{2,5}$, foi determinada a concentração dos 8 HPAs de menor massa molecular, que normalmente estão presentes na fase gasosa na atmosfera. O valor encontrado foi de $12,55 \text{ ng m}^{-3}$.

A partir das concentrações de HPAs, calculou-se a concentração de Benzo(a)pireno equivalente, cujo valor foi $0,94 \text{ ng m}^{-3}$. Este marcador é utilizado para o cálculo do risco estimado de câncer a que uma população está exposta, num período de 70 anos. Para este estudo, o valor encontrado foi 82/1.000.000. Foram também determinadas as possíveis fontes de emissão desses compostos, através das razões de isômeros. As principais fontes são a queima de combustíveis fósseis e de biomassa. Tais resultados confirmam a grande importância de se controlar este tipo de poluição.

Palavras-chave: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, $\text{PM}_{2,5}$, fase gasosa, microextração em fase sólida, fibra resfriada, cromatografia gasosa.

ABSTRACT

Simultaneous Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Atmospheric Particulate Matter and Gas Phase in Belo Horizonte, Brazil, Using CF-SPME-GC/MS

The atmospheric pollution by particulate matter (PM) is a worldwide concern due to its great impacts on human health, especially because of MP's ability to adsorb toxic substances. Among them there are the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which are known carcinogenic and mutagenic compounds.

Particulate matter with aerodynamic diameter smaller than 2.5 μm ($\text{PM}_{2.5}$), found in the atmosphere of the Brazilian city of Belo Horizonte – MG, was collected using a high volume sampler, for a one-year period. The sampling was performed next to a high traffic avenue. The average concentration of $\text{PM}_{2.5}$ in this period was calculated and found to be 36.39 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. This concentration is way above the 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ value established by the World Health Organization (WHO) as the threshold for a one-year period.

The particulate matter was analyzed and the concentration of 16 PAHs was determined. These PAHs are defined by the American Environmental Protection Agency as priority pollutants. For the analysis, the cold fiber direct immersion solid phase microextraction technique was employed, followed by gas chromatography coupled with mass spectrometry. The annual mean concentration of the PAHs on the $\text{PM}_{2.5}$ was 3.89 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Simultaneously to the sampling of $\text{PM}_{2.5}$, the gas phase was also collected, using a polyurethane foam. A method, similar to the one utilized with the $\text{PM}_{2.5}$, was employed for determining the concentration of the 8 PAHs of smaller molecular mass, normally found at the gas phase in the atmosphere. The concentration was 12.55 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$.

With those PAHs concentrations, the Benzo(a)pyrene equivalent was calculated and found to be 0,94 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. This marker is employed to determine the incremental cancer risk to which a population is exposed in a lifetime period of approximately 70 years. For this study, the value found was 82/1,000,000. The possible emission sources of the PAHs were also determined, by their isomeric ratios. The main sources are fossil fuel and biomass burning. These results confirm the importance of controlling this kind of pollution.

Keywords: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, $\text{PM}_{2.5}$, gas phase, solid phase microextraction, cold fiber, gas chromatography.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Categorias das principais fontes responsáveis pela mortalidade associada à poluição do ar atmosférico, em 2010. IND – indústria; TRA – tráfego terrestre; RCO – uso doméstico e comercial de energia; BB – queima de biomassa; PG – geração de energia; AGR – agricultura; e NAT – natural.	4
Figura 2: Estruturas dos 16 HPAs prioritários pela US EPA.	9
Figura 3. Modos de extração por SPME.	11
Figura 4. Localização da amostragem. Av. Presidente Antônio Carlos, 6627 – Pampulha, Belo Horizonte (19°51'47.1"S 43°57'29.7"W).	16
Figura 5. Sistema de amostragem: PUF (A), filtro de quartzo sobre o PUF (B) e filtro e PUF presos ao porta-filtro (C).	17
Figura 6. Sistema de extração CF-DI-SPME.	18
Figura 7. Cromatograma obtido com o novo programa de aquecimento. 1. Naftaleno (Nap), 2. Acenaftileno (Acy), 3. Acenafteno (Ace), 4. Fluoreno (Flu), 5. Fenantreno (Phen), 6. Antraceno (Ant), 7. Fluoranteno (Flt), 8. Pireno (Pyr), 9. Benzo(a)antraceno (BaA), 10. Criseno (Cry), 11. Benzo(b)fluoranteno (BbF), 12. Benzo(k)fluoranteno (BkF), 13. Benzo(a)pireno (BaP), 14. Indeno(1,2,3-cd)pireno (Ind), 15. Dibenzo(a,h)antraceno (DbA), 16. Benzo(ghi)perileno (BgP).	23
Figura 8. Gráfico boxplot comparando as concentrações mensais de PM _{2.5} . O valor de n para cada mês está na tabela 5.	26
Figura 9. Comparação entre as concentrações diárias de PM _{2.5} observadas e o limite estabelecido pela OMS.	27
Figura 10. Comparação entre as concentrações de PM _{2.5} em cada estação do ano.	29
Figura 11. Concentração média mensal dos 16 HPAs no PM _{2.5}	32
Figura 12. Concentração média mensal de HPAs na fase gasosa.	33
Figura 13. Gráfico da distribuição das razões da concentrações de Flt/(Flt+Pyr) e BaA/(BaA+Cry).	37
Figura 2B: Curva de calibração para o Naftaleno no PM _{2.5} . R ² = 0,98.	51
Figura 3B: Curva de calibração para o Acenaftileno no PM _{2.5} . R ² = 0,96.	51
Figura 4B: Curva de calibração para o Acenafteno no PM _{2.5} . R ² = 0,97.	52
Figura 5B: Curva de calibração para o Fluoreno no PM _{2.5} . R ² = 0,97.	52
Figura 6B: Curva de calibração para o Fenantreno no PM _{2.5} . R ² = 0,99.	53
Figura 7B: Curva de calibração para o Antraceno no PM _{2.5} . R ² = 0,99.	53
Figura 8B: Curva de calibração para o Fluoranteno no PM _{2.5} . R ² = 0,96.	54
Figure 9B: Curva de calibração para o Pireno no PM _{2.5} . R ² = 0,95.	54
Figura 10B: Curva de calibração para o Benzo(a)antraceno no PM _{2.5} . R ² = 0,94.	55
Figura 11B: Curva de calibração para o Criseno no PM _{2.5} . R ² = 0,95.	55
Figura 12B: Curva de calibração para o Benzo(b)fluoranteno no PM _{2.5} . R ² = 0,98.	56
Figura 13B: Curva de calibração para o Benzo(k)fluoranteno no PM _{2.5} . R ² = 0,98.	56
Figura 14B: Curva de calibração para o Benzo(a)pireno no PM _{2.5} . R ² = 0,93.	57
Figura 15B: Curva de calibração para o Indeno(1,2,3-cd)pireno no PM _{2.5} . R ² = 0,99.	57
Figura 16B: Curva de calibração para o Dibenzo(ah)antraceno no PM _{2.5} . R ² = 0,97.	58
Figura 17B: Curva de calibração para o Benzo(ghi)perileno no PM _{2.5} . R ² = 0,97.	58
Figura 18B: Curva de calibração para o Naftaleno na fase gasosa. R ² = 0,99.	59
Figura 19B: Curva de calibração para o Acenaftileno na fase gasosa. R ² = 0,95.	59

Figura 20B: Curva de calibração para o Acenafteno na fase gasosa. $R^2 = 0,99$	60
Figura 21B: Curva de calibração para o Fluoreno na fase gasosa. $R^2 = 0,98$	60
Figura 22B: Curva de calibração para o Fenantreno na fase gasosa. $R^2 = 0,95$	61
Figura 23B: Curva de calibração para o Antraceno na fase gasosa. $R^2 = 0,99$	61
Figura 24B: Curva de calibração para o Fluoranteno na fase gasosa. $R^2 = 0,99$	62
Figura 25B: Curva de calibração para o Pireno na fase gasosa. $R^2 = 0,98$	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Informações utilizadas na identificação dos HPAs.	20
Tabela 2. TEF para os 16 HPAs prioritários.	22
Tabela 3. Figuras de mérito determinadas para os 16 HPAs no material particulado.	24
Tabela 4. Figuras de mérito determinadas para 8 HPAs da fase gasosa.	25
Tabela 5. Concentração média ($\mu\text{g m}^{-3}$) mensal de $\text{PM}_{2.5}$, a 25 °C e 1 atm.	26
Tabela 6. Comparação da concentração de $\text{PM}_{2.5}$, em BH, para um intervalo de 10 anos.	28
Tabela 7. Concentrações de $\text{PM}_{2.5}$ em cada estação do ano.	29
Tabela 8. Resultados da análise dos 16 HPAs prioritários no $\text{PM}_{2.5}$	30
Tabela 9. Concentração mensal de 8 HPAs na fase gasosa.	34

LISTA DE ABREVIATURAS

Ace	Acenafteno
Acy	Acenaftileno
AGV	Amostrador de Grande Volume
ANOVA	Análise de Variâncias (Analysis of Variance)
Ant	Antraceno
BaA	Benzo(<i>a</i>)antraceno
BaP	Benzo(<i>a</i>)pireno
BaP _{eq}	Benzo(<i>a</i>)pireno equivalente
BbF	Benzo(<i>b</i>)fluoranteno
BgP	Benzo(<i>ghi</i>)perileno
BH	Belo Horizonte
BkF	Benzo(<i>k</i>)fluoranteno
CDTN	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
Cry	Criseno
DbA	Dibenzo(<i>a,h</i>)antraceno
DCM:ACT	Diclorometano:Acetona
Denatran	Departamento Nacional de Trânsito
DI-CF-SPME	Microextração em fase sólida por imersão direta com fibra resfriada (<i>Direct Immersion Cold Fiber Solid Phase Microextraction</i>)
EI	Impacto Eletrônico (<i>Electron Impact</i>)
UE	União Europeia
Flt	Fluoranteno
Flu	Fluoreno
FTIR	Infravermelho com Transformata de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared</i>)
GC/MS	Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (<i>Gas Chromatography/Mass Spectrometry</i>)
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Performance (<i>High Performance Liquid Chromatography</i>)

IARC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (<i>International Agency for Research on Cancer</i>)
ILCR	<i>Incremental Lifetime Cancer Risk</i>
Ind	Indeno(1,2,3-cd)pireno
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
LOD	Limite de Detecção (<i>Limit of Detection</i>)
LOQ	Limite de Quantificação (<i>Limit of Quantification</i>)
MRC	Material de Referência Certificado
Nap	Naftaleno
OMS	Organização Mundial da Saúde
PDMS	Polidimetilsiloxana
Phen	Fenantreno
PLE	Extração Líquida Pressurizada (<i>Pressurized Liquid Extraction</i>)
PM ₁₀	Material Particulado com diâmetro inferior a 10 µm (<i>Particulate Matter</i>)
PM _{2.5}	Material Particulado com diâmetro inferior a 2,5 µm (<i>Particulate Matter</i>)
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
PUF	Espuma de Poliuretano (<i>Polyurethane Foam</i>)
Pyr	Pireno
SIM	<i>Selected Ion Monitoring</i>
TEF	Fator de Equivalência Tóxica (<i>Toxic Equivalence Factor</i>)
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
UR	Unidade de Risco
US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (<i>United States Environmental Protection Agency</i>)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1. Objetivos específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Poluição Atmosférica por material particulado	4
3.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	6
3.2.1. Amostragem de HPAs.....	8
3.2.2. Extração e determinação de HPAs	9
3.3. Microextração em fase sólida.....	10
4. MATERIAL E MÉTODOS	13
4.1. Reagentes	13
4.2. Equipamentos.....	13
4.3. Material.....	14
4.4. Softwares.....	14
4.5. Amostragem do material particulado	15
4.6. Amostragem da fase gasosa.....	16
4.7. Procedimento de extração dos HPAs no PM _{2.5}	17
4.8. Procedimento de extração dos HPAs na fase gasosa.....	18
4.9. Análise dos HPAs por GC/MS	19
4.10. Adequação da metodologia de extração e análise de HPAs	19
4.11. Risco estimado de câncer.....	21
4.12. Identificação das fontes de HPAs	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
5.1. Adequação da metodologia de extração e análise de HPAs	23
5.2. Concentração atmosférica de PM _{2.5}	25
5.3. Concentração de HPAs no material particulado.....	29
5.4. Concentração de HPAs na fase gasosa	33
5.5. Risco estimado de câncer.....	35
5.6. Identificação das fontes de HPAs	36
6. CONCLUSÃO	39
7. REFERÊNCIAS	40

ANEXO A 47
ANEXO B 50

1. INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica por material particulado tem sido uma crescente preocupação ao redor do mundo e diversos estudos têm mostrado os danos causados à saúde humana (Feng *et al.* 2016). Especialmente as partículas finas, com diâmetro aerodinâmico menor que $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$), têm sido constantemente alvos de estudos, pois essas partículas alcançam regiões profundas do sistema respiratório, atingindo ainda o sistema circulatório. Além disso, a presença de tais partículas no ar também afeta o clima do planeta, pois elas agem absorvendo e dispersando a radiação solar, causando variações de temperatura e problemas de visibilidade, e também como núcleos de condensação de nuvens (Huang *et al.* 2014, Mamali *et al.* 2018). As principais fontes de material particulado são os processos de combustão, como as emissões veiculares, principalmente em regiões urbanas, além da queima de madeira e biomassa (Targino *et al.* 2016, WHO 2005). Ao redor do mundo, foram estabelecidos limites para a emissão de $\text{PM}_{2.5}$. A Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA) definiu um limite de $12 \mu\text{g m}^{-3}$ de média anual e $35 \mu\text{g m}^{-3}$ para um período de 24 horas (US EPA 2016). Já a Organização Mundial da Saúde (OMS), recomenda uma média anual de no máximo $10 \mu\text{g m}^{-3}$, não devendo ultrapassar $25 \mu\text{g m}^{-3}$ de média diária (WHO 2005). Entretanto, o Brasil ainda não adotou um valor limite para a emissão $\text{PM}_{2.5}$.

Um dos maiores problemas associados à emissão de $\text{PM}_{2.5}$ para a atmosfera é a sua capacidade de adsorver substâncias tóxicas, o que agrava seus efeitos danosos à saúde humana. Entre essas substâncias, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) é uma das classes que causam maior preocupação, devido aos seus efeitos carcinogênicos e mutagênicos (Yang *et al.* 2017, Liu *et al.* 2017, IARC 2010). A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) identificou alguns HPAs como sendo certamente, possíveis e prováveis carcinogênicos para o ser humano (IARC 2010, Abdel-Shafy e Mansour 2016). Esses compostos têm seu efeito mutagênico e carcinogênico devido, principalmente, à formação de adutos com o DNA (WHO 2010).

HPAs são um grupo de compostos semivoláteis, formados por dois ou mais anéis aromáticos fundidos, considerados poluentes orgânicos persistentes (POPs) (Yang 2017, Khan 2015). Esses compostos são formados pela combustão incompleta de matéria orgânica, tendo como principais fontes de emissão a queima de combustíveis fósseis, emissões veiculares, produção de coque e aço, queima de biomassa etc. (Liu 2017, Khan 2015). Além das fontes antropogênicas, há

também fontes naturais, como incêndios florestais e vulcões (Yang *et al.* 2017). Os HPAs estão presentes no ar distribuídos entre o material particulado (mais de 80% deles na fração de até 2,5 μm) e a fase gasosa e essa divisão é muito influenciada por fatores meteorológicos (Liu 2017, Abdel-Shafy e Mansour 2016). HPAs mais leves (2-4 anéis aromáticos) se dividem entre as duas fases, enquanto os de maior peso molecular (4 ou mais anéis) estão predominantemente ligados ao material particulado (Abdallah e Atia 2014, Akyüz *et al.* 2010). Muitos estudos se concentram em monitorar os HPAs associados ao $\text{PM}_{2.5}$, visto que os compostos mais pesados são os mais tóxicos à saúde. Entretanto, poucos se dedicam a monitorar os compostos mais leves na fase gasosa, que costumam ser os mais abundantes e podem reagir na atmosfera com outros poluentes, gerando compostos ainda mais tóxicos (Abdallah e Atia 2014).

Diversos métodos são utilizados para a extração de HPAs, entre eles estão a extração com solvente acelerada (Zhang *et al.* 2018), extração líquida pressurizada (Alves *et al.* 2017), extração por ultrassom (Yang *et al.* 2017, Liu *et al.* 2017, Lu *et al.* 2017, Zhang *et al.* 2017, Chen *et al.* 2016) e extração Soxhlet (Wang *et al.* 2016, Teixeira *et al.* 2015). Porém, todas essas metodologias têm em comum o uso de volumes consideráveis de solventes orgânicos. Com isso, no presente trabalho, foi empregada a microextração em fase sólida (SPME), que demonstrou ótimos resultados em trabalhos anteriores, sendo uma técnica que elimina a necessidade do uso de solventes e ainda combina as etapas de extração, pré-concentração e *clean-up* (Menezes e Cardeal 2011 e 2012, Macedo *et al.* 2017).

2. OBJETIVOS

Determinar e quantificar os 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) prioritários associados ao material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 μm ($\text{PM}_{2.5}$) e os 8 HPAs de menor massa molecular presentes na fase gasosa, coletados no ar da cidade de Belo Horizonte.

2.1. Objetivos específicos

- Coletar $\text{PM}_{2.5}$ simultaneamente à fase gasosa pelo período de um ano;
- Determinar a concentração de $\text{PM}_{2.5}$ no ar de Belo Horizonte;
- Aprimorar e validar a metodologia de DI-CF-SPME e GC/MS desenvolvida anteriormente por Macedo *et al.* (2017);
- Verificar o risco estimado de câncer para o homem, devido à presença de HPAs no ar.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Poluição Atmosférica por material particulado

A qualidade do ar é uma preocupação mundial. Um estudo mostrou que a poluição atmosférica, principalmente por material particulado com diâmetro menor que 2,5 μm (PM_{2.5}), é responsável por cerca de 3,3 milhões de mortes prematuras por ano, ao redor do mundo. Existe um estudo prevendo que a contribuição da emissão de PM_{2.5} para a mortalidade prematura irá dobrar até 2050. (Lelieveld *et al.* 2015)

Dependendo da região do planeta, diferentes fontes de PM_{2.5} podem ser citadas, como por exemplo, tráfego de veículos, geração de energia, agricultura etc., que geram partículas com diferentes níveis de toxicidade. A principal fonte de poluição é o uso residencial e comercial de energia, responsável por um terço das mortes, em seguida tem-se a agricultura, responsável por um quinto. Pode-se citar ainda que a geração de energia, atividade industrial, queima de biomassa e tráfego terrestre, são juntas responsáveis por um terço das mortes causadas por poluição. O restante tem como causa fontes naturais. No hemisfério sul, a principal fonte de PM_{2.5} é a queima de biomassa, que no Brasil dá origem a 70 % do material particulado com até 2,5 μm . (Lelieveld *et al.* 2015)

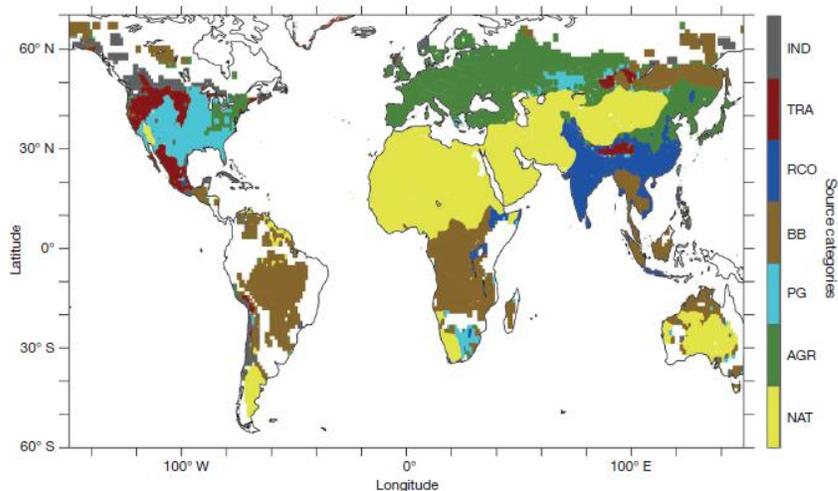


Figura 1. Categorias das principais fontes responsáveis pela mortalidade associada à poluição do ar atmosférico, em 2010. IND – indústria; TRA – tráfego terrestre; RCO – uso doméstico e comercial de energia; BB – queima de biomassa; PG – geração de energia; AGR – agricultura; e NAT – natural.

Muitas doenças podem ser associadas à poluição atmosférica, sendo algumas delas diretamente ligadas ao $PM_{2.5}$, como doenças do coração e do sistema respiratório, incluindo o câncer de pulmão. Estima-se que, em 2010, a morte de 3,15 milhões de pessoas pode ser relacionada à poluição atmosférica por $PM_{2.5}$ (Lelieveld *et al.* 2015). Sendo assim, a poluição por $PM_{2.5}$ causou mais mortes do que doenças como malária e AIDS combinadas (1,2 milhões e 1,5 milhões de mortes em 2010, respectivamente) (Apte *et al.* 2015).

Um estudo feito na China em 2013 mostrou que a exposição da população a uma concentração de $184 \mu\text{g m}^{-3}$ de material particulado total em suspensão, proveniente do uso de carvão para o aquecimento de casas no inverno, causou uma diminuição da expectativa de vida dessa população em 5,5 anos, quando comparado com os habitantes de outra região que não utilizava o mesmo método de aquecimento residencial. O estudo explica que essa diminuição da expectativa de vida se deu pelo aumento da mortalidade causada por doenças cardiorrespiratórias (Chen *et al.* 2013).

Outro estudo recente relaciona a poluição do ar com a ocorrência de autismo em crianças. De acordo com esta revisão, baseado em dados de estudos anteriores, certas substâncias componentes da poluição, especialmente poluição proveniente do tráfego de veículos, podem afetar o desenvolvimento do sistema nervoso central. Os estudos mostraram que a relação entre a exposição ao $PM_{2.5}$ durante a gestação e o desenvolvimento de autismo pelas crianças é muito semelhante à relação que esta exposição tem com outras doenças como diabetes e doenças cardiovasculares (Flores-Pajot *et al.* 2016).

O limite para a emissão de $PM_{2.5}$, recomendado pela Organização Mundial da Saúde (OMS), é o valor médio anual de $10 \mu\text{g m}^{-3}$, tendo como valor máximo diário $25 \mu\text{g m}^{-3}$. Entretanto, a OMS esclarece que não há nenhum limite estabelecido abaixo do qual a saúde não seja afetada. Além disso, há uma grande variabilidade na resposta de cada indivíduo à exposição ao material particulado, o que torna difícil estabelecer limites que garantam a proteção efetiva de todos contra seus efeitos adversos. (WHO 2005)

No Brasil, não há um limite estabelecido para a emissão de $PM_{2.5}$. Porém, a resolução nº 3 de 1990 do Conama estabelece padrões de qualidade do ar. Entre eles estão limites de emissão de partículas inaláveis, isto é, com diâmetro aerodinâmico menor que $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}), que incluem as partículas finas ($PM_{2.5}$). A média anual recomendada é de no máximo $50 \mu\text{g m}^{-3}$. Já o limite para o período de 24 h é de $150 \mu\text{g m}^{-3}$. (CONAMA 1990)

O grande risco à saúde, provocado pelo $PM_{2.5}$, deve-se à facilidade com que essas partículas penetram e se depositam no sistema respiratório aliada à sua capacidade de adsorver substâncias tóxicas ao homem, como metais pesados e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Yang *et al.* 2017).

3.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são compostos orgânicos sólidos, geralmente incolores, brancos ou amarelados. Sua estrutura consiste em anéis benzênicos (aromáticos) fundidos em arranjo linear, angular ou formando *clusters*. Esses compostos compõem uma classe com algumas centenas de compostos, são encontrados em todos os lugares, são ambientalmente persistentes e com toxicidade variada (Abdel-Shafy e Mansour 2016).

Muitos HPAs são usados como matéria-prima na indústria química, farmacêutica, na fabricação de produtos agrícolas etc. Pode-se destacar os seguintes HPAs e seus respectivos usos industriais:

- Acenafteno: fabricação de pigmentos, tintas, plásticos, agrotóxicos e fármacos.
- Antraceno: diluentes para preservante de madeira e fabricação de pigmentos e tintas.
- Fluoranteno: fabricação de agroquímicos, tintas e fármacos.
- Fluoreno: fabricação de farmacêuticos, pigmentos, tintas, pesticidas e plásticos.
- Fenantreno: fabricação de resinas e agrotóxicos.
- Pireno: fabricação de pigmentos.

Os HPAs presentes no ambiente são provenientes de inúmeras fontes, tanto naturais quanto antropogênicas, sendo quase sua totalidade resultado da queima incompleta de matéria orgânica. Entre as fontes naturais pode-se citar incêndios florestais e erupções vulcânicas. Já as fontes antropogênicas são principalmente a queima de combustíveis fósseis, cigarro, além da atividade industrial (Abdel-Shafy e Mansour 2016).

Os efeitos tóxicos da exposição a esses compostos estão relacionados à interferência no funcionamento da membrana celular. Já foi demonstrado que os HPAs têm efeito carcinogênico, mutagênico, bem como o potencial de serem imunossupressores (Abdel-Shafy e Mansour 2016).

Os HPAs possuem altos pontos de fusão e ebulição, baixa pressão de vapor, baixa solubilidade em água e alta solubilidade em solventes orgânicos. À medida que se adiciona um anel aromático à estrutura, a solubilidade em água e a pressão de vapor dos HPAs diminuem, enquanto sua resistência a reações de oxirredução aumenta (Abdel-Shafy e Mansour 2016). Além disso, são classificados como poluentes orgânicos persistentes e semi-voláteis, características que favorecem seu transporte pelo ar para longas distâncias. Sendo assim, os efeitos nocivos destes compostos não se limitam à região próxima da fonte de emissão (Zhang *et al.* 2018; Zhang *et al.* 2017).

Na atmosfera, os HPAs estão distribuídos entre a fase gasosa e as partículas em suspensão, podendo haver a transição de uma fase para a outra. A distribuição e a migração dos HPAs entre as duas fases estão associadas a diversos fatores, como temperatura, humidade, origem, interação com partículas aerossóis e a pressão de vapor do composto. Além disso, os compostos de menor massa molar (2-3 anéis) são encontrados predominantemente na fase gasosa, enquanto os demais (4-6 anéis) estão principalmente adsorvidos no material particulado. Na fase sólida, a maior concentração de HPAs, principalmente dos mais tóxicos, está associada às partículas finas (PM_{2.5}), que alcançam partes profundas do sistema respiratório e se depositam nos alvéolos pulmonares (Zhang *et al.* 2017; Lu *et al.* 2017; Yang *et al.* 2017; Macedo *et al.* 2017).

A combinação do material particulado com os HPAs é de grande preocupação, pois a união da estabilidade química dos HPAs no ambiente e da facilidade com que o PM_{2.5} entra no organismo humano aumenta a possibilidade destes poluentes afetarem a saúde das pessoas. Além disso, podendo ser transportados pelo ar para longas distâncias e se depositando por via seca e úmida, eles podem ser encontrados em diversos ambientes (Li *et al.* 2016).

Apesar dos HPAs mais tóxicos serem os de maior massa e estarem associados ao material particulado, aqueles de menor massa molecular, presentes na fase gasosa, são os mais abundantes. Quanto maior a temperatura de combustão em que os HPAs foram gerados, maior será a concentração destes na fase gasosa. Estes compostos podem reagir com outros poluentes, como ozônio e NO_x, formando compostos nitrados que são altamente tóxicos (Abdallah e Atia 2014; Singh *et al.* 2012; Akyuz *et al.* 2010).

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classificou alguns HPAs pelo potencial carcinogênico. O composto comprovadamente carcinogênico (grupo 1) é o benzo(a)pireno; o provavelmente carcinogênico (grupo 2A) é o dibenzo(a,h)antraceno; e os

possivelmente carcinogênicos (grupo 2B) são o benzo(*a*)antraceno, o criseno, o benzo(*b*)fluoranteno, o benzo(*k*)fluoranteno, o indeno(*1,2,3-cd*)pireno e o naftaleno (Yang *et al.* 2017).

Uma diretiva da União Europeia (UE) classifica os HPAs como carcinogênicos genotóxicos e afirma não haver um limite mínimo de concentração, que possa ser identificado, abaixo do qual tais compostos não causem nenhum risco à saúde humana. Por ser o benzo(*a*)pireno (BaP) o mais nocivo dos HPAs, a UE utiliza-o como marcador para determinar o risco da ocorrência de câncer causado pela presença dos HPAs no ar. Para isso, foi estabelecido um valor-alvo limite de 1 ng m⁻³ para a concentração do BaP no período de uma ano, associado ao PM₁₀, o qual inclui a fração de PM_{2.5} (UE 2004).

Além do câncer, estudos epidemiológicos já mostraram que a exposição ocupacional aos HPAs pode ser apontada como a causa de problemas no nascimento, danos genéticos, imunodeficiência e desordens do sistema nervoso e respiratório (Abdallah e Atia 2014).

Apesar de o BaP ser utilizado como marcador, há interesse na determinação de outros HPAs no ambiente. Os trabalhos, em sua maioria, dedicam-se especialmente a investigar a presença e a concentração de 16 destes compostos. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) classifica estes 16 HPAs como prioritários devido à sua toxicidade, ao potencial de exposição aos seres humanos, à sua presença em locais de resíduos perigosos e à quantidade de informações disponíveis sobre eles. São eles naftaleno (Nap), acenaftileno (Acy), acenafteno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Phen), antraceno (Ant), fluoranteno (Flt), pireno (Pyr), benzo(*a*)antraceno (BaA), criseno (Cry), benzo(*b*)fluoranteno (BbF), benzo(*k*)fluoranteno (BkF), benzo(*a*)pireno (BaP), indeno(*1,2,3-cd*)pireno (Ind), dibenzo(*a,h*)antraceno (DbA), benzo(*ghi*)perileno (BgP), cujas fórmulas estruturais estão ilustradas na Fig. 2 (Liu *et al.* 2017; USEPA 1986).

3.2.1. Amostragem de HPAs

O método mais utilizado para amostragem de HPAs em material particulado emprega amostradores de médio (Zhang *et al.* 2018; Lu *et al.* 2017) e grande volume (Liu *et al.* 2017; Zhang *et al.* 2017; Macedo *et al.* 2017). Para a coleta do PM_{2.5}, os amostradores são frequentemente equipados com filtros de fibra de quartzo.

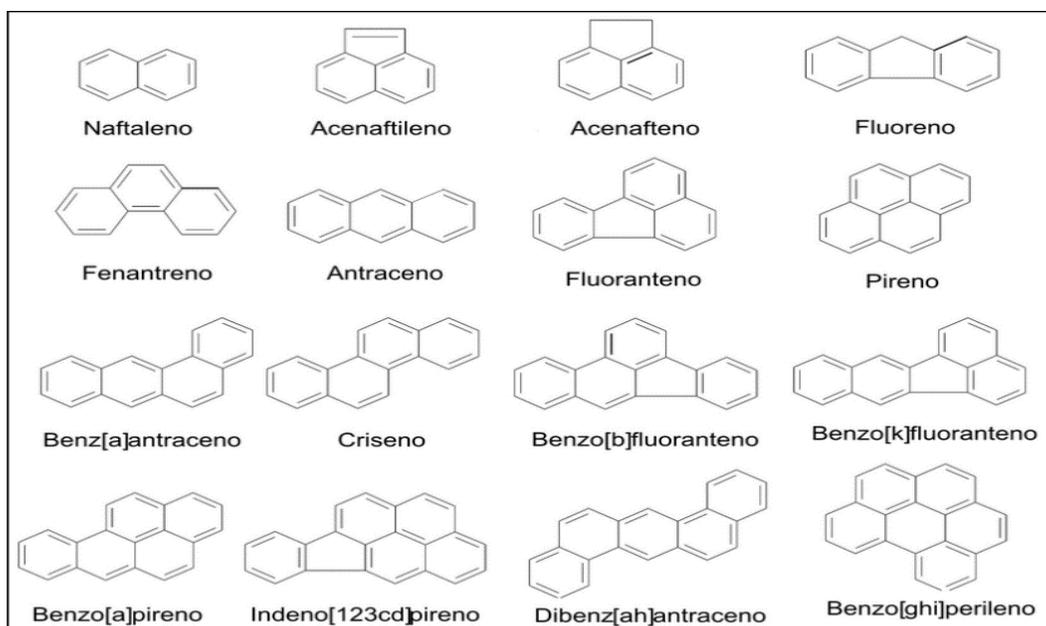


Figura 2: Estruturas dos 16 HPAs prioritários pela US EPA.

Tais amostradores funcionam por meio de bombas que forçam a passagem de ar através dos filtros, ou seja, realizam amostragem ativa. Esse método de amostragem caracteriza-se pelo baixo custo, além do menor tempo de amostragem quando comparado com o método passivo (Macedo 2015).

Além do $PM_{2.5}$, é possível coletar a fase gasosa pelo método ativo. Para isso, adiciona-se um adsorvente entre o filtro e o motor, de modo que os compostos que não ficarem retidos no filtro sejam adsorvidos pela segunda barreira. O material comumente utilizado para adsorver a fase gasosa é a espuma de poliuretano (PUF) (Macedo 2015; Abdallah e Atia 2014; Singh *et al.* 2012; Akyuz *et al.* 2010).

3.2.2. Extração e determinação de HPAs

Inúmeras técnicas analíticas têm sido aplicadas na determinação e identificação de HPAs. Entre elas estão o infravermelho com transformata de fourier (FTIR), espectroscopia Raman, espectroscopia por fluorescência, espectrometria de massa (MS), cromatografia gasosa (GC) e cromatografia líquida de alta performance (HPLC) (Kumar *et al.* 2017).

As técnicas cromatográficas são amplamente utilizadas e aceitas para a validação de métodos estabelecidos por legislações. Elas possibilitam a detecção e a quantificação dos HPAs em níveis muito baixos de concentração que chegam a partes por milhão (ppm) ou partes por bilhão (ppb) (Kumar *et al.* 2017).

A cromatografia gasosa é aplicada à análise de compostos volatilizáveis e apolares. O fato desta utilizar um gás como fase móvel favorece o rápido equilíbrio com a fase estacionária, o que diminui o tempo de análise e possibilita uma precisão alta (Kumar *et al.* 2017).

Os métodos de extração utilizados para a análise de HPAs incluem a extração líquida pressurizada (PLE) (Alves *et al.* 2017; Yuan *et al.* 2017; Zhang *et al.* 2018), extração assistida por ultrassom (Liu *et al.* 2017; Lu *et al.* 2017; Yang *et al.* 2017), extração por Soxhlet (Li *et al.* 2016; Wang *et al.* 2016), extração assistida por micro-ondas (Manoli *et al.* 2016; Morales *et al.* 2015) e microextração em fase sólida (SPME) (Macedo *et al.* 2017; Menezes e Cardeal 2011).

Com exceção da técnica de SPME, todos os métodos citados têm a desvantagem de empregar uma grande quantidade de solventes orgânicos. Isto é, são técnicas que geram resíduos nocivos ao meio ambiente. Além disso, exigem etapas posteriores de *clean-up* e pré-concentração, o que consome mais tempo e mais reagentes, gerando mais resíduos. A técnica de SPME (do inglês, *Solid Phase Micro-extraction*), tem sido aplicada como uma alternativa para superar as desvantagens apresentadas pelas demais técnicas.

3.3. Microextração em fase sólida

A microextração em fase sólida (SPME) se baseia na partição de um analito entre a matriz da amostra e uma fase extratora que, neste caso, pode ser um polímero líquido, um adsorvente sólido ou a combinação dos dois. Após o processo de extração, ocorre a etapa de dessorção do extrato em um instrumento analítico. Sendo assim, essa técnica une a amostragem, extração e pré-concentração em uma só etapa (Merkle *et al.* 2015).

Existem duas vantagens principais no uso da SPME, quando comparada às técnicas convencionais de extração: a minimização ou eliminação do uso de solventes orgânicos e a possibilidade de ser um processo automatizado, o que proporciona menor tempo de análise, aumento na simplicidade, menor probabilidade de contaminação da amostra e maior repetibilidade (Merkle *et al.* 2015).

A SPME pode ser aplicada a amostras sólidas, líquidas e gasosas. Sua aplicação associada à cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC/MS) é a prática mais comum e tem possibilitado a extração de compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis de matrizes complexas (Merkle *et al.* 2015).

A SPME é operada de duas maneiras: no modo *headspace* e no modo de imersão direta, conforme ilustrado na Fig. 3.

No modo *headspace*, a fibra é exposta no espaço vazio acima da amostra. Sendo assim, a fibra adsorverá apenas compostos voláteis. Utilizando-se essa abordagem, a fibra fica protegida contra possíveis danos causados por substâncias presentes na matriz. Entretanto, para analitos menos voláteis, a abordagem indicada é a imersão direta, na qual a fibra fica em contato direto com a matriz da amostra (Merkle *et al.* 2015; Macedo 2015).

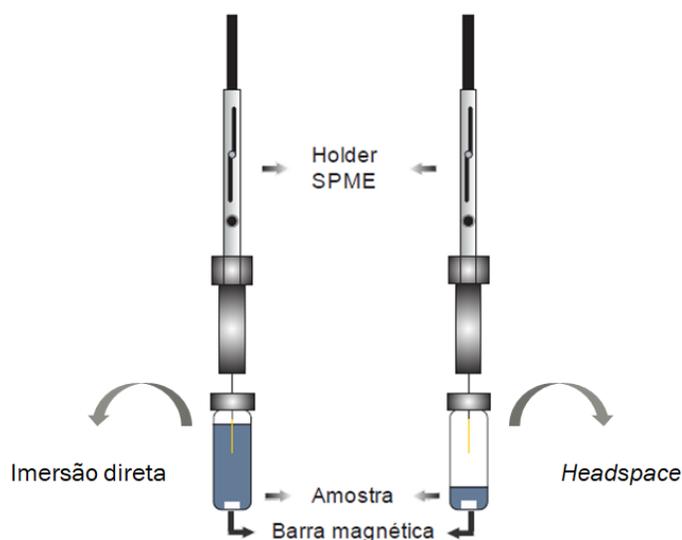


Figura 3. Modos de extração por SPME.

Para aumentar a eficiência da extração, vários fatores precisam ser levados em conta. Um deles é a temperatura de extração. De maneira geral, ao se elevar a temperatura da amostra melhor será o resultado da extração. Contudo, a adsorção dos analitos pela fibra é um processo exotérmico, ou seja, a elevação da temperatura do sistema diminui o coeficiente de partição. Para solucionar esta inconveniência, é feito o resfriamento da fibra utilizando-se, por exemplo, gás carbônico ou nitrogênio (N_2) líquido (Merkle *et al.* 2015; Macedo 2015; Menezes *et al.* 2015).

A microextração em fase sólida por imersão direta com fibra resfriada (CF-DI-SPME) foi empregada por Menezes (2011), que desenvolveu um sistema para o resfriamento da fibra com N₂ líquido. O sistema é composto por um frasco de Dewar, vedado por uma rolha de borracha, através da qual foram colocados dois tubos de cobre. Na ponta do tubo mais longo foi feita uma espiral, no centro da qual a fibra foi inserida. Já o outro tubo serviu para a entrada de ar, levando à saída do N₂ pelo tubo com a espiral e, portanto, causando o resfriamento da fibra. O trabalho comparou este método com a DI-SPME e demonstrou que a resposta dos analitos na análise cromatográfica melhorou, isto é, as áreas de todos os analitos aumentaram quando o sistema de resfriamento foi empregado.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Reagentes

- Material de referência padrão de poeira urbana (*standard reference material* – SRM 1649b), do NIST (Gaithersburg, MD, EUA).
- Mix de HPAs em benzeno:diclorometano (TCL PAH Mix, 2000 µg/mL), da Supelco (Bellefonte, PA, EUA).
- Água ultrapura, PURELAB Classic ELGA *LabWater* – (High Wycombe, BUX, Reino Unido) e Direct Q 3 UV Millipore (Darmstadt, HE, Alemanha).
- Diclorometano, grau HPLC, Sigma-Aldrich (Darmstadt, HE, Alemanha).
- Acetona, grau HPLC, Sigma-Aldrich (Darmstadt, HE, Alemanha).
- Acetonitrila, grau HPLC, J. T. Baker (Loughborough, LEC, Reino Unido).
- Nitrogênio líquido.
- Detergente neutro, Cromoline Química Fina (Diadema, SP, Brasil).
- Hélio 5.0 com 99,999% de pureza *Air Products* (Allentown, PA, EUA).

4.2. Equipamentos

- Balança analítica resolução 0,01 mg, AX200, Shimadzu (Kyoto, Japão).
- Balança analítica resolução 0,1 mg, Explore, Ohaus (Parsippany, NJ, EUA).
- Micropipetas de diferentes volumes, Gilson, Inc. (Middleton, WI, EUA).
- Banho de ultrassom, SONITOP 404A, Soni-Tech do Brasil (São Bernardo do Campo, SP Brasil).
- Chapa aquecedora com agitação magnética, Corning (Corning, NY, EUA).
- Bloco de alumínio 8 x 6 x 8 cm.
- Termômetro de mercúrio (-10 a 200 °C, +/-0,5 °C).

- Compressor de ar, *VigoAr*₁₀₀.
- Amostrador de grande volume para material particulado < 2,5 µm (PM_{2.5}), Energética (Jacaré, RJ, Brasil).
- Cromatógrafo a gás (modelo 7890A) acoplado a um espectrômetro de massas (modelo 5975C), *Agilent Technologies* (Santa Clara, CA, EUA).
- Mufla, QUIMIS (Q318M24) (Diadema, SP, Brasil).
- Estufa, Biomatic (Porto Alegre, RS, Brasil).
- Freezer, Consul (CVU18) (São Bernardo do Campo, SP, Brasil).

4.3. Material

- Filtro de quartzo (20,3 x 25,4 cm), *GE Watchman* – Inglaterra.
- Fibra de polidimetildioxana (PDMS, 100 µm) para SPME, Supelco – EUA.
- Espuma de poliuretano (PUF, 210 x 260 x 3 mm)
- Suporte manual para SPME, Supelco – EUA.
- Tubo de cobre de 100 cm de comprimento, 6,4 cm de diâmetro externo e 4,7 cm diâmetro interno.
- Garrafa para nitrogênio líquido (4 L), *Chart, Inc. – Ball Ground, GA, EUA*.
- Dessecador.
- Barras magnéticas.

4.4. Softwares

- Enhanced ChemStation, *Agilent Technologies* (Santa Clara, CA, EUA).
- OriginPro 8, *OriginLab* (Northampton, MA, EUA).
- Excel 2013, *Microsoft* (Redmond, WA, EUA).
- STATISTICA 8, *StatSoft* (Tulsa, OK, EUA).

4.5. Amostragem do material particulado

A coleta do material particulado foi feita na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), em parceria com o Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). O local escolhido para a amostragem foi a entrada principal do campus da UFMG, localizada às margens da avenida Presidente Antônio Carlos, na região da Pampulha, em Belo Horizonte, Brasil (Fig. 4). Utilizou-se um amostrador de grande volume (AGV) para $PM_{2.5}$, com capacidade de deslocamento de ar de 1700 m^3 em 24 h. O tempo de coleta foi de 24 h, com intervalos de 48 h entre cada amostragem, no período de maio/2017 a abril/2018.

Para a coleta do material particulado, foram utilizados filtros de quartzo. Eles foram previamente aquecidos em mufla a $400 \text{ }^\circ\text{C}$, por 4 h, para remoção de água e qualquer contaminação com matéria orgânica. Os filtros foram mantidos envoltos em papel alumínio e em dessecador até o momento da amostragem. Além disso, eles eram pesados após 24 h no dessecador e depois da amostragem, em balança analítica com precisão de $0,01 \text{ mg}$, para o cálculo da concentração de $PM_{2.5}$ por análise gravimétrica. Após a amostragem, os filtros foram imediatamente embalados em papel alumínio, evitando seu contato com a luz para que não houvesse a degradação dos HPAs. Em seguida, foram embalados em papel alumínio, armazenados em sacos plásticos e sob resfriamento a $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ até o momento da análise.

Para o cálculo da concentração de material particulado, foi utilizada a planilha apresentada no Anexo A. Para isso, foi necessário medir dois parâmetros no local de amostragem: a pressão de estagnação diferencial inicial e final do filtro e a leitura do horômetro antes e depois da amostragem, além das informações de calibração do equipamento, realizada todas as vezes que este precisou ser deslocado. Foram coletados os parâmetros meteorológicos, as médias da temperatura e da pressão atmosférica do período de amostragem, que estão disponíveis no site do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET).

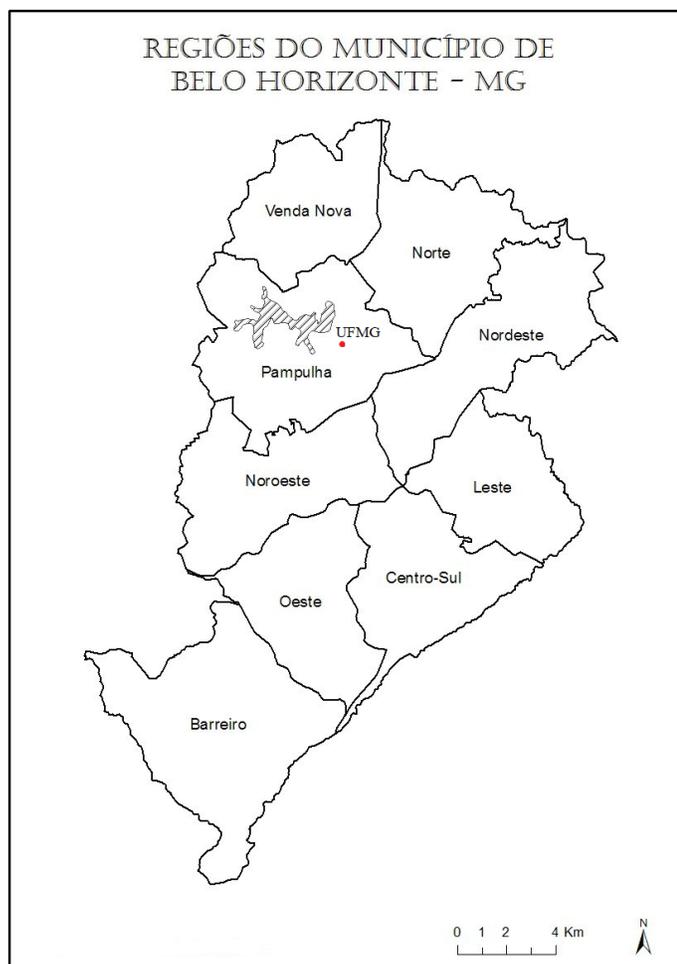


Figura 4. Localização da amostragem. Av. Presidente Antônio Carlos, 6627 – Pampulha, Belo Horizonte (19°51'47.1"S 43°57'29.7"W).

4.6. Amostragem da fase gasosa

Para coleta da fase gasosa, foi utilizada uma espuma de poliuretano (PUF). O PUF foi previamente limpo com solução de detergente neutro (0,5%) em banho de ultrassom (30 min) e, em seguida, deixado em estufa a 100 °C, por 2,5 h, para secagem. Assim como o filtro de quartzo, o filtro de PUF foi embalado em papel alumínio e armazenado em dessecador até o momento da amostragem. Após a amostragem, foi novamente envolto em papel alumínio e mantido sob refrigeração (-18 °C) até o momento da análise. O PUF foi colocado abaixo do filtro no AGV,

conforme mostrado na Fig. 5, e só então a medição da pressão de estagnação diferencial inicial e final foi realizada.

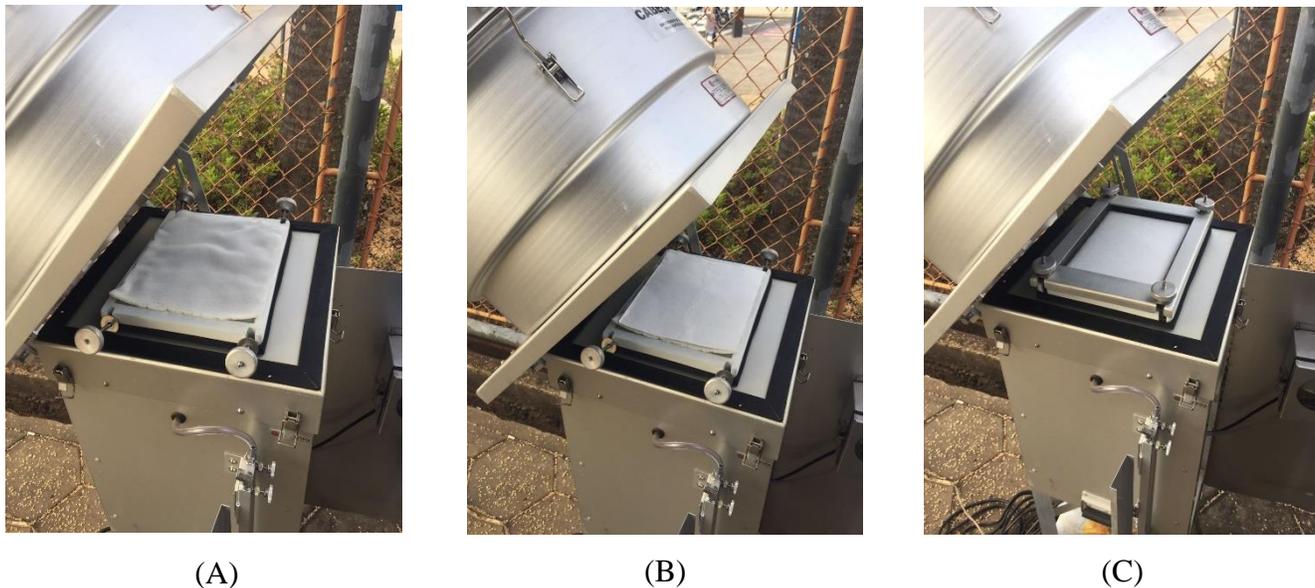


Figura 5. Sistema de amostragem: PUF (A), filtro de quartzo sobre o PUF (B) e filtro e PUF presos ao porta-filtro (C).

4.7. Procedimento de extração dos HPAs no PM_{2.5}

A extração dos HPAs foi realizada utilizando-se a técnica de microextração em fase sólida no modo de imersão direta com fibra resfriada (*direct immersion cold fiber solid phase microextraction*, DI-CF-SPME). O método de extração foi primeiramente descrito em trabalho publicado por Menezes e Cardeal (2011). O procedimento foi o seguinte: 6 discos de filtro com diâmetro de 0,5 cm foram transferidos para um frasco de 20 mL, adicionou-se 150,0 μL de uma mistura de diclorometano e acetona (DCM:ACT) numa razão volumétrica de 1:1, 19 mL de água ultrapura e uma barra de agitação magnética. Em seguida, o frasco foi levado ao banho ultrassônico por 5 min. Após esta etapa, o frasco foi transferido para um bloco de alumínio em um agitador magnético com aquecimento para extração com CF-SPME. A extração foi feita por 60 min, a 70 °C e sob agitação constante (1200 rpm). Foi utilizada uma fibra de polidimetilsiloxana (PDMS 100

μm). Durante a extração, a fibra foi mantida sob resfriamento com nitrogênio líquido, bombeado através de um tubo de cobre com auxílio de um micro-compressor de ar. A Fig. 6 ilustra o sistema de DI-CF-SPME utilizado.

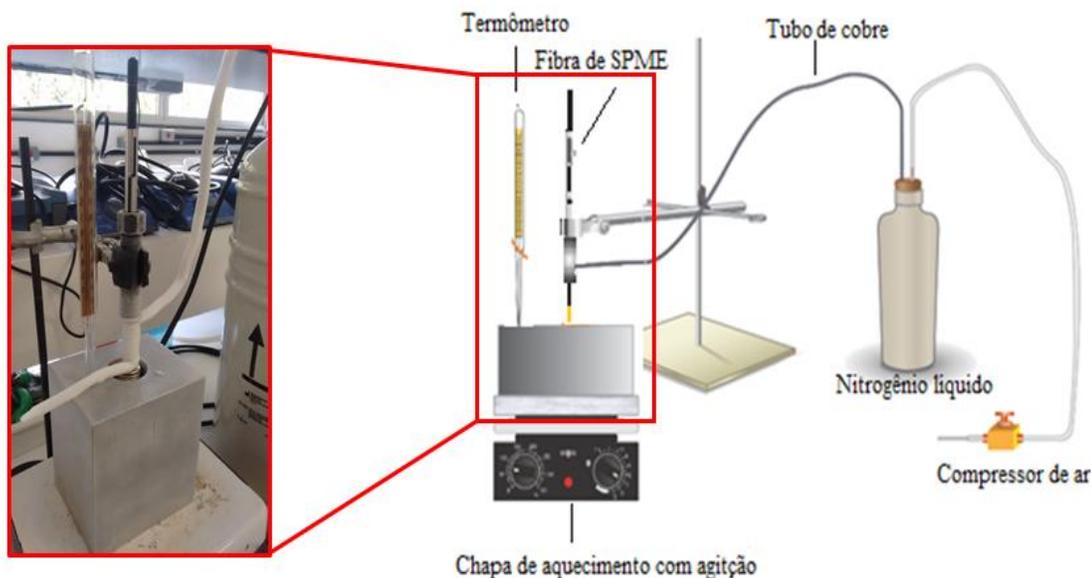


Figura 6. Sistema de extração CF-DI-SPME.

Imediatamente após o término da extração, a fibra foi transferida para o injetor do cromatógrafo a gás (GC) por 5 min, para dessorção térmica dos analitos.

4.8. Procedimento de extração dos HPAs na fase gasosa

Um procedimento semelhante ao descrito no item anterior foi utilizado para as amostras do PUF. Neste caso, uma fração do PUF com dimensões 2,5 x 2,5 x 0,3 cm foi colocada no frasco de 20 mL, seguida de 150,0 μL da mistura de DCM:ACT, 16 mL de água ultrapura e uma barra de agitação magnética. O frasco foi levado ao banho ultrassônico por 5 min e, em seguida, submetido ao mesmo método de DI-CF-SPME empregado para as amostras de filtro, reduzindo-se a velocidade de agitação para 1020 rpm. A mesma fibra foi utilizada, a qual foi da mesma forma resfriada com nitrogênio líquido e posteriormente injetada no GC por 5 min.

4.9. Análise dos HPAs por GC/MS

Um cromatógrafo a gás (7890A) acoplado ao espectrômetro de massas (5975C) da Agilent (GC/MS) foi utilizado para identificação e quantificação dos HPAs. A coluna cromatográfica utilizada foi a DB-5/MS (30 m de comprimento x 0.25 mm I.D. x 0.25 µm de espessura do filme), com fase estacionária composta de 5% difenil e 95% dimetilpolissiloxano da Agilent Technology Inc. (Santa Clara, CA, EUA). O programa de aquecimento do forno começou a 70 °C, mantidos por 2 min, a temperatura foi elevada para 100 °C a 15 °C min⁻¹, em seguida para 150 °C a 5 °C min⁻¹, para 240 °C a 25 °C min⁻¹ e finalmente para 260 °C a 5 °C min⁻¹, mantida por 15 min. O gás de arraste empregado foi hélio a um fluxo de 2,5 mL min⁻¹. O injetor foi mantido a 270 °C em modo *splitless* por 2 min, seguido de uma razão de *split* de 1:20. Operou-se o espectrômetro de massas em modo de impacto eletrônico (EI) com uma energia de 70 eV. A temperatura da interface foi mantida a 310 °C. As temperaturas da fonte e do quadrupolo foram 230 °C e 150 °C, respectivamente. As análises foram realizadas no modo *full scan* e SIM (*selected ion monitoring*) simultaneamente. A aquisição e análise dos dados cromatográficos foram feitas utilizando o software *Enhanced ChemStation* da Agilent Technologies, Inc. Os dados utilizados para a identificação dos analitos estão demonstrados na tabela 1.

4.10. Adequação da metodologia de extração e análise de HPAs

A metodologia de extração e análise dos HPAs empregada neste trabalho foi previamente validada e aplicada por Macedo (2015). Para adequar essa metodologia, novas condições do equipamento, com o uso de um novo programa de aquecimento para a coluna, foram otimizadas e as principais figuras de mérito foram reavaliadas: linearidade, exatidão, limites de detecção (LOD) e limites de quantificação (LOQ). Os procedimentos para revalidação foram feitos de acordo com as recomendações da EURACHEM (2014).

Para a construção das curvas de calibração, os procedimentos descritos nos itens 4.7 e 4.8 foram aplicados, utilizando-se discos de filtro e frações de PUF brancos e adicionando-se à mistura

o volume adequado de uma solução contendo os 16 HPAs analisados, para obter-se a concentração desejada.

Tabela 1. Informações utilizadas na identificação dos HPAs.

HPAs	Íon quantificador (m/z)	Íons de identificação (m/z)	Tempo de retenção (min)
Naftaleno	128	127; 129	6.32
Acenaftileno	152	151; 153	11.48
Acenafteno	153	152; 154	12.2
Fluoreno	166	165; 167	14.37
Fenantreno	178	176; 179	16.45
Antraceno	178	176; 179	16.54
Fluoranteno	202	200; 203	18.05
Pireno	202	200; 203	18.34
Benzo(a)antraceno	228	226; 229	20.44
Criseno	228	226; 229	20.5
Benzo(b)fluoranteno	252	250; 253	23.13
Benzo(k)fluoranteno	252	250; 253	23.23
Benzo(a)pireno	252	250; 253	24.25
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276	274; 277	29.75
Dibenzo(ah)antraceno	278	276; 279	30.18
Benzo(ghi)perileno	276	277; 138	31.34

As concentrações, para a curva de calibração dos 16 HPAs no filtro, variaram entre 0,0010 e 7,97 ng m⁻³. Para os 8 HPAs no PUF, o intervalo de concentrações foi de 0,0026 a 5,78 ng m⁻³. Os intervalos de concentração das curvas variaram de acordo com o analito. Cada ponto da curva foi feito em triplicata. As curvas de concentração foram feitas pelo modelo de regressão dos mínimos quadrados ponderados.

Para determinação dos limites de detecção e quantificação, foram feitos 10 brancos de extração. Os cálculos dos valores de áreas lançados nas curvas de calibração para a determinação das concentrações foram feitos de acordo com as expressões:

$$LOD = \bar{x} + 3.s \quad \text{Equação 1}$$

$$LOQ = \bar{x} + 10.s \quad \text{Equação 2}$$

Onde, \bar{x} = área médias das 10 amostras brancas; s = desvio padrão das áreas.

Para avaliar a exatidão, foi utilizado um padrão de referência certificado (MRC). Para isso, 5,0 mg do MRC foram adicionados ao frasco de 20 mL, juntamente com 6 discos de filtro branco, isto é, sem o analito, e o procedimento descrito no item 4.7. foi realizado em cinco replicatas.

4.11. Risco estimado de câncer

Há uma dificuldade em estimar o comportamento de misturas de HPAs em relação aos riscos que podem causar à saúde, uma vez que os efeitos de compostos individuais podem ser inibidos ou até ampliados por outros componentes da mistura. Com isso, o benzo(a)pireno (BaP) é considerado um composto indicador, visto que sua toxicologia é bem conhecida, sendo um dos HPAs mais carcinogênicos (WHO 2010).

Nisbet e LaGoy (1992) estabeleceram Fatores de Equivalência Tóxica (TEF), para fazer a conversão das concentrações dos demais HPAs para uma concentração equivalente de BaP (BaP_{eq}). O cálculo é feito de acordo com a equação 1 e os valores de TEF estão apresentados na tabela 2.

$$BaP_{eq} = \sum_{i=1}^n HPA_i \cdot TEF_i \quad \text{Equação 3}$$

Onde, HPA = concentração de cada HPA em $ng\ m^{-3}$; TEF = fator de equivalência tóxica de cada HPA (Nisbet e LaGoy 1992).

A partir do cálculo do BaP_{eq} , é possível estimar o risco de câncer de pulmão a que estão sujeitas as pessoas expostas a determinada concentração de HPAs. A OMS estimou uma unidade de risco associada à exposição ao BaP, a qual, quando multiplicada pelo valor de BaP_{eq} , fornece a proporção de pessoas expostas aos HPAs que terão câncer em seu tempo de vida (estimado em 70 anos). (WHO 2010)

$$ILCR = UR \cdot BaP_{eq} \quad \text{Equação 4}$$

Onde, ILCR = *incremental lifetime cancer risk*, UR = unidade de risco ($8,7 \times 10^{-5}$ por $ng\ m^{-3}$ de BaP), BaP_{eq} = Benzo(a)pireno equivalente.

Tabela 2. TEF para os 16 HPAs prioritários.

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 e LaGoy (1992).

4.12. Identificação das fontes de HPAs

A razão de isômeros de alguns HPAs tem sido usada para determinar a diversas fontes antropogênicas desses compostos, sejam elas, combustão de biomassa, combustíveis fósseis, emitidos por veículos ou processos industriais etc. (Macedo 2015)

Os compostos comumente associados a fontes petrogênicas e da combustão incompleta de combustíveis fósseis e biomassa (fontes pirogênicas) são o fluoranteno, o fluoreno, o pireno, o indeno(1,2,3-cd)pireno, o benzo(ghi)perileno e o criseno.

Contudo este método deve ser usado com prudência, pois os HPAs podem sofrer reações de oxidação e fotodegradação na atmosfera, alterando assim as razões desses compostos, levando a conclusões erradas. (Macedo 2015, Menezes 2011)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostragem foi feita às margens da Avenida Presidente Antônio Carlos, na entrada principal da Universidade Federal de Minas Gerais, na região da Pampulha em Belo Horizonte. O local foi escolhido por ser uma via de intenso trânsito de veículos, principalmente automóveis e motocicletas. Além disso, possui faixas exclusivas para ônibus e táxis, por onde passam algumas das principais linhas que ligam a Pampulha, região turística de BH, ao centro da cidade.

5.1. Adequação da metodologia de extração e análise de HPAs

Foi necessário alterar o programa de aquecimento do forno do cromatógrafo a gás (CG) para atender às novas condições de análise: o aquecimento do forno começou a 70 °C, mantidos por 2 min, a temperatura foi elevada para 100 °C a 15 °C min⁻¹, em seguida para 150 °C a 5 °C min⁻¹, para 240 °C a 25 °C min⁻¹ e finalmente para 260 °C a 5 °C min⁻¹, mantida por 15 min.

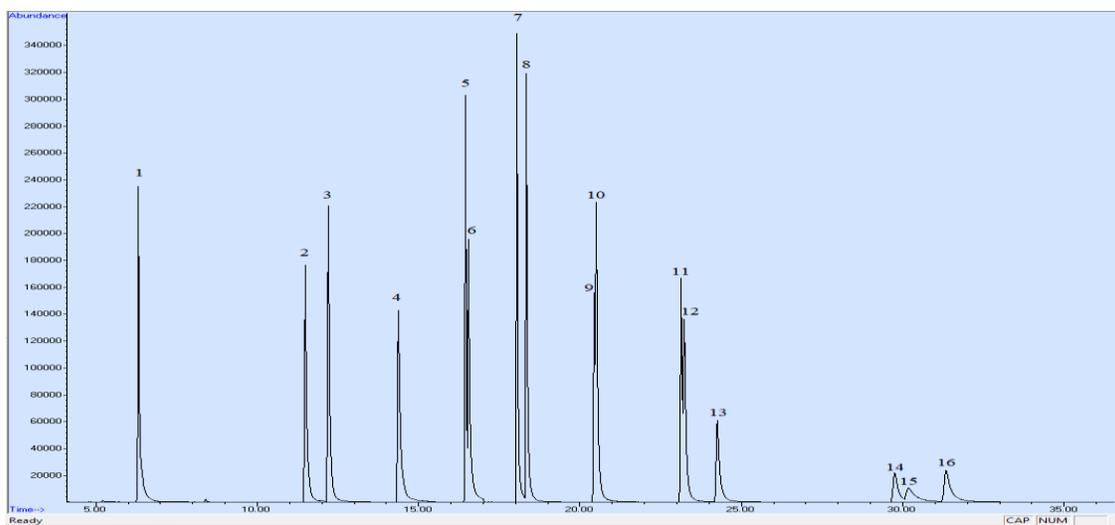


Figura 7. Cromatograma obtido com o novo programa de aquecimento. 1. Naftaleno (Nap), 2. Acenaftileno (Acy), 3. Acenafteno (Ace), 4. Fluoreno (Flu), 5. Fenantreno (Phen), 6. Antraceno (Ant), 7. Fluoranteno (Flt), 8. Pireno (Pyr), 9. Benzo(a)antraceno (BaA), 10. Criseno (Cry), 11. Benzo(b)fluoranteno (BbF), 12. Benzo(k)fluoranteno (BkF), 13. Benzo(a)pireno (BaP), 14. Indeno(1,2,3-cd)pireno (Ind), 15. Dibenzo(a,h)antraceno (DbA), 16. Benzo(ghi)perileno (BgP).

A figura 7 contém um cromatograma resultante da análise de uma solução padrão de HPAs de 1 mg L⁻¹, após a alteração no programa de aquecimento do forno do CG. Este cromatograma foi obtido pela análise no modo SIM (*selected ion monitoring*). Observa-se uma separação satisfatória entre os picos dos 16 HPAs. A separação incompleta de alguns picos se deve ao fato dos compostos serem isômeros, o que torna mais difícil a separação.

Na tabela 3 estão apresentadas as figuras de mérito avaliadas para a análise dos 16 HPAs prioritários, no PM_{2.5}. O limite de quantificação (LOQ) do método variou entre 0,001 e 0,15 ng m⁻³ e o limite de detecção, entre 0,0003 e 0,066 ng m⁻³. Tais valores são inferiores aos obtidos anteriormente (Macedo *et al.* 2017), mostrando uma melhora no método. Os coeficientes de determinação (R²) mostram um bom ajuste ao modelo linear.

As curvas de calibração de cada analito, tanto para as análises de filtro quanto de PUF, estão apresentadas no Anexo B.

Tabela 3. Figuras de mérito determinadas para os 16 HPAs no material particulado.

HPAs	Equação (y=ax+b)	R ²	LOD (ng m ⁻³)	LOQ (ng m ⁻³)
1. Naftaleno	$y = 1,01.10^6 x + 0,077$	0,977	0,044	0,15
2. Acenaftileno	$y = 5,88.10^6 x + 1,09$	0,961	0,066	0,14
3. Acenafteno	$y = 2,73.10^6 x - 1943,56$	0,973	0,016	0,055
4. Fluoreno	$y = 6,24.10^6 x - 1,06.10^{-6}$	0,969	0,013	0,043
5. Fenantreno	$y = 9,04.10^6 x + 1,57.10^{-4}$	0,986	0,037	0,12
6. Antraceno	$y = 1,29.10^6 x - 3,27.10^{-6}$	0,990	0,0084	0,028
7. Fluoranteno	$y = 1,33.10^7 x + 1,70.10^{-6}$	0,956	0,022	0,073
8. Pireno	$y = 7,31.10^6 x + 6,11.10^{-6}$	0,946	0,021	0,069
9. Benzo(a)antraceno	$y = 3,41.10^6 x - 3,02.10^{-6}$	0,936	0,0081	0,027
10. Criseno	$y = 1,38.10^7 x - 1,15.10^{-5}$	0,951	0,017	0,057
11. Benzo(b)fluoranteno	$y = 7,33.10^6 x + 63,15$	0,981	0,0042	0,014
12. Benzo(k)fluoranteno	$y = 7,68.10^6 x - 1,97.10^{-7}$	0,979	0,0083	0,028
13. Benzo(a)pireno	$y = 2,48.10^6 x - 1,45.10^{-5}$	0,928	0,024	0,080
14. Indeno(1,2,3-cd)pireno	$y = 3,22.10^6 x - 4,85.10^{-6}$	0,988	0,00030	0,0010
15. Dibenzo(a,h)antraceno	$y = 8,89.10^6 x - 1,72.10^{-5}$	0,971	0,0014	0,0047
16. Benzo(ghi)perileno	$y = 3,19.10^6 x - 2,49.10^{-6}$	0,966	0,015	0,051

As figuras de mérito avaliadas para os 8 HPAs investigados na fase gasosa podem ser observadas na tabela 4. O LOQ variou entre 0,0066 e 0,20 ng m⁻³ e o LOD, entre 0,0014 e 0,059

ng m⁻³, também inferiores aos valores alcançados anteriormente (Macedo *et al.* 2017). Os valores de R² também apresentaram valores satisfatórios.

Tabela 4. Figuras de mérito determinadas para 8 HPAs da fase gasosa.

HPAs	Equação (y=ax+b)	R ²	LOD (ng m ⁻³)	LOQ (ng m ⁻³)
1. Naftaleno	$y = 8,21.10^6 x - 2,83.10^{-6}$	0,997	0,020	0,068
2. Acenaftileno	$y = 8,68.10^6 x + 3,36.10^{-6}$	0,949	0,015	0,050
3. Acenafteno	$y = 1,81.10^6 x - 5181$	0,987	0,0014	0,0066
4. Fluoreno	$y = 1,52.10^6 x - 1,95.10^{-6}$	0,980	0,0079	0,026
5. Fenantreno	$y = 7,86.10^6 x - 4,65.10^{-6}$	0,946	0,059	0,20
6. Antraceno	$y = 6,20.10^6 x + 9,53.10^{-6}$	0,989	0,020	0,066
7. Fluoranteno	$y = 2,48.10^6 x - 0,096$	0,986	0,056	0,19
8. Pireno	$y = 2,40.10^6 x + 2,16.10^{-5}$	0,983	0,041	0,14

5.2. Concentração atmosférica de PM_{2.5}

Depois de realizadas as amostragens de material particulado, calculou-se a concentração média de PM_{2.5} para cada mês. Os valores obtidos, bem como a média anual, estão apresentados na tabela 5. Também é possível ver a variação mensal da concentração ilustrada pelo gráfico na figura 8.

O mês em que foi observada a maior concentração média de PM_{2.5} no ar de Belo Horizonte foi agosto/2017, atingindo um valor de 62,45 µg m⁻³. O mês com a menor concentração foi novembro/2017, com valor médio de 20,93 µg m⁻³. A concentração média para o período total de amostragem foi de 36,39 µg m⁻³.

Como pode ser observado no gráfico da Fig. 8, a maior concentração de PM_{2.5} em um período de 24 h foi de 92,64 µg m⁻³, em agosto de 2017, e a menor foi de 7,64 µg m⁻³, em julho de 2017, tendo a maioria das amostras ultrapassado o limite diário estabelecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS), que é de 25 µg m⁻³, como pode ser observado na figura 9. (WHO 2005)

Tabela 5. Concentração média ($\mu\text{g m}^{-3}$) mensal de $\text{PM}_{2.5}$, a 25 °C e 1 atm.

Mês/Ano	n*	Concentração Média ($\mu\text{g m}^{-3}$)	s**
Maio/2017	8	38,38	18,99
Junho/2017	10	34,01	12,81
Julho/2017	10	36,63	12,76
Agosto/2017	10	62,45	15,73
Setembro/2017	7	41,99	10,69
Outubro/2017	8	55,29	17,08
Novembro/2017	4	20,93	3,47
Dezembro/2017	9	21,88	5,16
Janeiro/2018	9	25,02	7,15
Fevereiro/2018	9	26,82	6,36
Março/2018	9	29,34	8,78
Abril/2018	8	36,29	7,22
Anual	101	36,39	17,01

*n = n° de amostras; **s = desvio padrão.

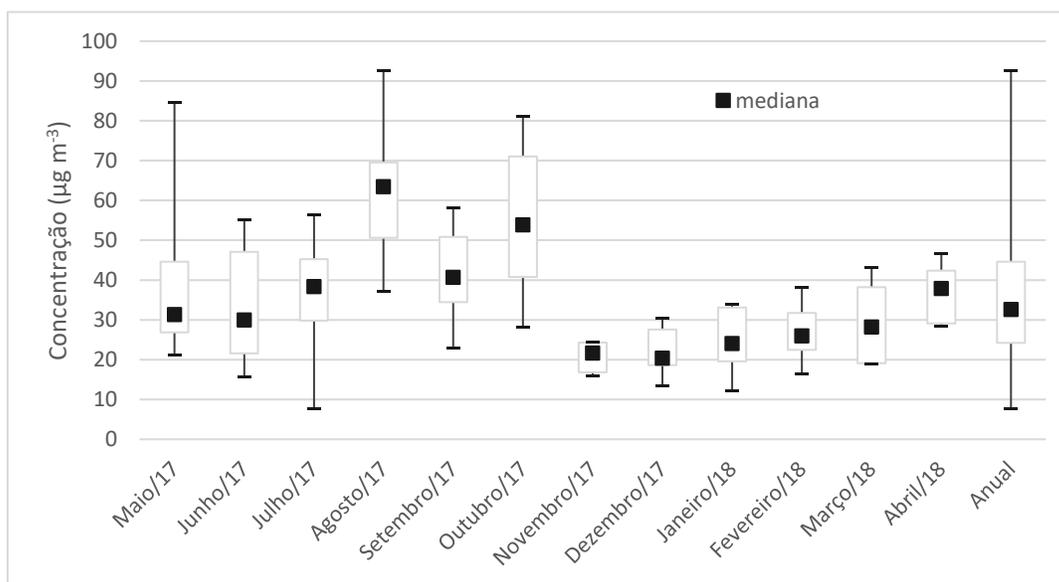


Figura 8. Gráfico *boxplot* comparando as concentrações mensais de $\text{PM}_{2.5}$. O valor de n para cada mês está na tabela 5.

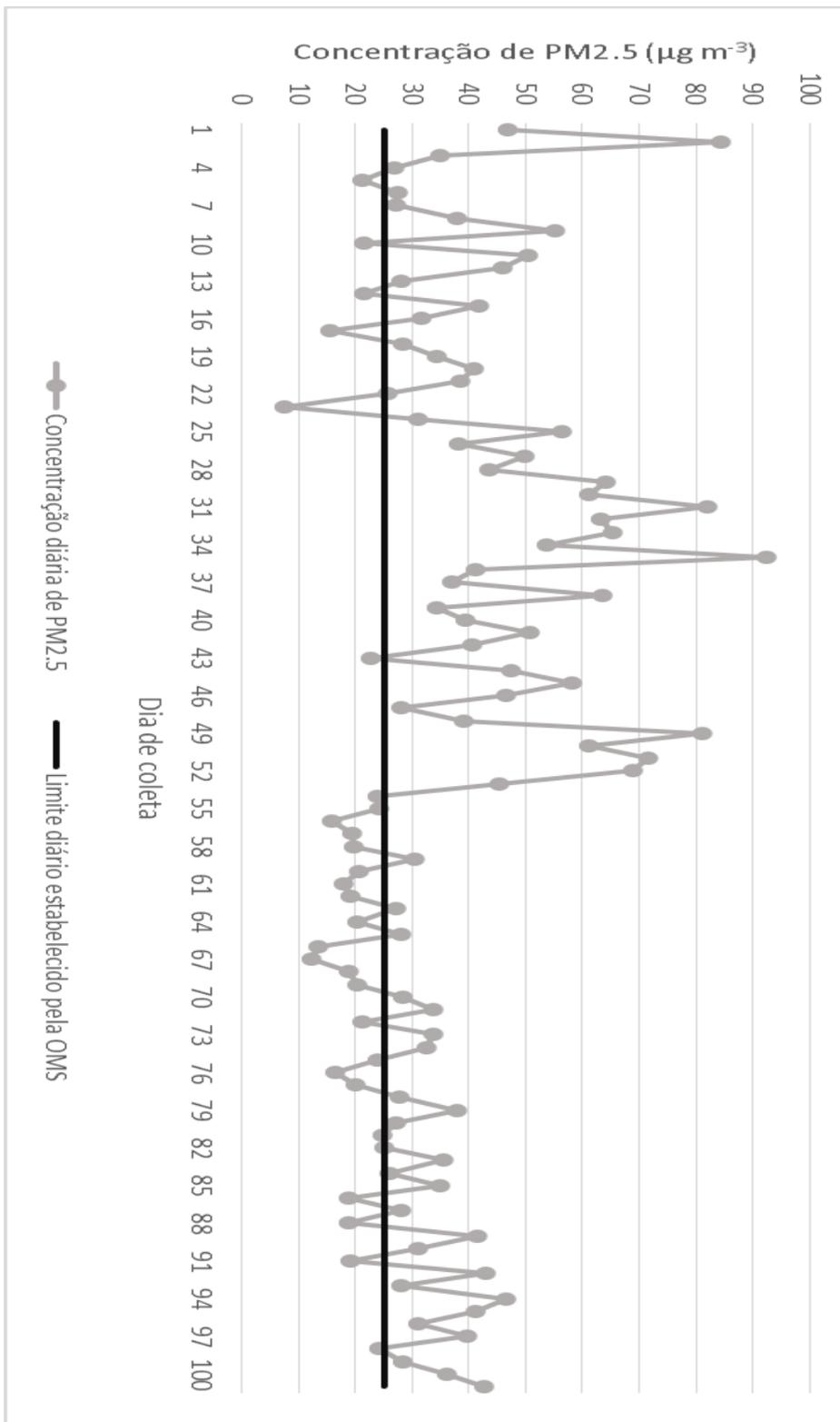


Figura 9. Comparação entre as concentrações diárias de PM2.5 observadas e o limite estabelecido pela OMS.

Quando os valores observados neste trabalho são comparados com o limite anual estabelecido pela OMS (WHO 2005), a situação se confirma bastante preocupante. O valor médio anual observado foi de 36,39 $\mu\text{g m}^{-3}$, enquanto a OMS estipulou um valor anual máximo de 10 $\mu\text{g m}^{-3}$, embora esclareça que não existe um valor abaixo do qual a saúde humana não seria afetada de alguma forma.

Um trabalho semelhante foi desenvolvido há cerca de dez anos (entre junho de 2007 e agosto de 2008), por Miranda *et al.* (2012), em Belo Horizonte. Quando os resultados deste trabalho são comparados com os obtidos anteriormente, percebe-se um grande aumento da concentração de $\text{PM}_{2,5}$ no ar de BH. Como pode ser observado na tabela 6, a média anual mais do que dobrou neste período.

Dados do Departamento Nacional de Trânsito (Denatran) mostram que em dezembro de 2007, o número de veículos em Belo Horizonte era, aproximadamente, 1,02 milhão, sendo 82,8 % da frota composta por automóveis e motocicletas. Já em dezembro de 2017, a quantidade de veículos aumentou para 1,91 milhão, com a maioria da frota ainda composta de automóveis e motocicletas, cerca de 80,6 %.

Tabela 6. Comparação da concentração de $\text{PM}_{2,5}$, em BH, para um intervalo de 10 anos.

Meses	Miranda et al (2012) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	n	Este trabalho ($\mu\text{g m}^{-3}$)	n
Média anual	14,7	371	36,39	101
Jun-Ago	17,7	109	44,36	30
Set-Nov	17,6	58	43,15	19
Dez-Fev	9,0	75	24,57	27
Mar-Mai	13,7	75	34,46	25
Jun-Ago	14,8	54	-	-

A figura 10 ilustra uma comparação entre as quatro estações do ano. Os valores médios estão apresentados na tabela 7. Como já era esperado, o período com maior emissão de material particulado foi o inverno, e o menor, o verão.

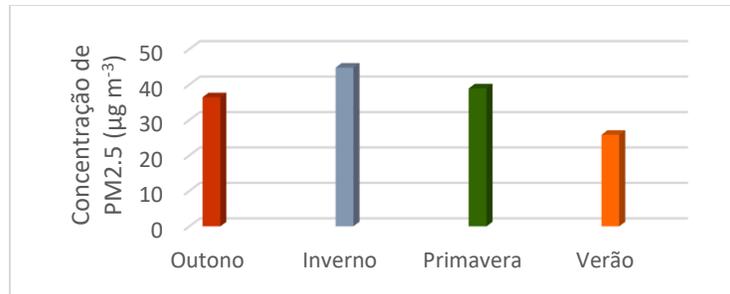


Figura 10. Comparação entre as concentrações de PM_{2.5} em cada estação do ano.

Foi feita ainda a análise de variâncias (ANOVA) para comparar os valores médios de cada estação e verificar se as médias possuem diferenças significativas. A partir do teste, verificou-se que a única estação com média significativamente diferente das outras foi o verão, apresentando um p-valor de $3,09 \times 10^{-4}$.

Tabela 7. Concentrações de PM_{2.5} em cada estação do ano.

Estação	Concentração de PM_{2.5} (µg m⁻³)
Outono	36,43
Inverno	44,81
Primavera	38,93
Verão	25,84

5.3. Concentração de HPAs no material particulado

O material particulado foi ainda analisado por SPME-GC/MS para determinação da concentração de HPAs em sua composição. Os resultados obtidos para os 16 HPAs prioritários, em cada mês de amostragem podem ser observados na tabela 8 e na Fig. 11.

O mês no qual observou-se a maior concentração média de HPAs foi abril/2018, com um valor total de $10,12 \text{ ng m}^{-3}$. A menor concentração foi observada em agosto/2017, cujo valor é $1,14 \text{ ng m}^{-3}$. A concentração média anual de HPAs, para o período monitorado, foi de $3,89 \text{ ng m}^{-3}$. O composto de maior concentração foi o naftaleno, com uma média anual de $0,58 \text{ ng m}^{-3}$. Já o de menor concentração foi o fluoreno, atingindo um valor médio de $0,046 \text{ ng m}^{-3}$.

Tabela 8. Resultados da análise dos 16 HPAs prioritários no PM_{2,5}.

Analitos	Média mensal (ng m ⁻³)			
	Maio/17	Junho/17	Julho/17	Agosto/17
1. Naftaleno	0,28	0,21	0,37	<LOQ
2. Acenaftileno	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
3. Acenafteno	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
4. Fluoreno	0,047	<LOQ	<LOQ	<LOQ
5. Fenantreno	0,25	0,17	<LOQ	<LOQ
6. Antraceno	0,071	0,053	0,035	0,038
7. Fluoranteno	0,28	0,25	0,15	0,18
8. Pireno	0,26	0,23	0,12	0,17
9. Benzo(a)antraceno	0,18	0,16	0,077	0,12
10. Criseno	0,13	0,14	0,082	0,095
11. Benzo(b)fluoranteno	0,21	0,31	0,15	0,16
12. Benzo(k)fluoranteno	0,075	0,077	0,049	0,041
13. Benzo(a)pireno	0,14	0,19	0,10	0,10
14. Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,066	0,060	0,030	0,028
15. Dibenzo(a,h)antraceno	0,11	0,14	0,075	0,084
16. Benzo(ghi)perileno	0,18	0,21	0,12	0,13
Somatório	2,28	2,19	1,36	1,14
	Setembro/17	Outubro/17	Novembro/17	Dezembro/17
1. Naftaleno	0,34	1,23	0,33	0,30
2. Acenaftileno	0,14	0,28	<LOQ	<LOQ
3. Acenafteno	0,056	0,12	<LOQ	<LOQ
4. Fluoreno	<LOQ	0,074	<LOQ	<LOQ
5. Fenantreno	0,23	0,28	0,24	0,24
6. Antraceno	0,083	0,12	0,10	0,073
7. Fluoranteno	0,37	0,39	0,48	0,53
8. Pireno	0,35	0,24	0,47	0,47
9. Benzo(a)antraceno	0,21	0,15	0,34	0,25
10. Criseno	0,28	0,24	0,54	0,49
11. Benzo(b)fluoranteno	0,37	0,23	0,45	0,64
12. Benzo(k)fluoranteno	0,078	0,066	0,11	0,14
13. Benzo(a)pireno	0,20	0,11	0,22	0,29
14. Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,088	0,038	0,065	0,083
15. Dibenzo(a,h)antraceno	0,067	0,068	0,12	0,16
16. Benzo(ghi)perileno	0,25	0,15	0,37	0,38
Somatório	3,12	3,78	3,83	4,05

Tabela 8. Continuação.

Analitos	Média mensal (ng m ⁻³)			
	Janeiro/18	Fevereiro/18	Março/18	Abril/18
1. Naftaleno	0,34	0,58	1,17	1,47
2. Acenaftileno	<LOQ	0,16	0,30	0,44
3. Acenafteno	0,057	0,077	0,14	0,16
4. Fluoreno	<LOQ	0,044	0,065	0,16
5. Fenantreno	0,24	0,29	0,39	0,66
6. Antraceno	0,079	0,093	0,12	0,37
7. Fluoranteno	0,53	0,65	0,69	1,50
8. Pireno	0,41	0,43	0,39	1,10
9. Benzo(a)antraceno	0,25	0,28	0,43	0,65
10. Criseno	0,50	0,48	0,57	0,76
11. Benzo(b)fluoranteno	0,40	0,51	0,51	0,84
12. Benzo(k)fluoranteno	0,11	0,15	0,14	0,27
13. Benzo(a)pireno	0,20	0,28	0,36	0,67
14. Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,060	0,088	0,065	0,12
15. Dibenzo(a,h)antraceno	0,11	0,13	0,10	0,31
16. Benzo(ghi)perileno	0,27	0,38	0,41	0,65
Somatório	3,56	4,62	5,84	10,12

Quando o TEF do naftaleno é analisado, percebe-se que este não é um dos HPAs mais tóxicos entre os 16 prioritários. Entretanto, ele também é classificado como possível carcinogênico para o homem, grupo 2B pela classificação da IARC, afetando principalmente as células do pulmão (Carratt *et al.* 2016, IARC 2018).

Comparando estes resultados com outros estudos recentes, realizados em outras cidades do mundo, observa-se que os valores encontrados foram baixos. Por exemplo, foi observada na cidade chinesa de Laoying, entre 2015 e 2016, uma concentração anual de HPAs de 7,38 ng m⁻³ (Lu *et al.* 2017). Outra cidade chinesa, Taiyuan, apresentou uma concentração média de HPAs de 83,92 ng m⁻³. Com isso, percebe-se que a emissão de HPAs é um problema em todo o mundo. O principal fator que influencia nesta grande diferença tem a ver com o grande uso de carvão para geração de energia na China.

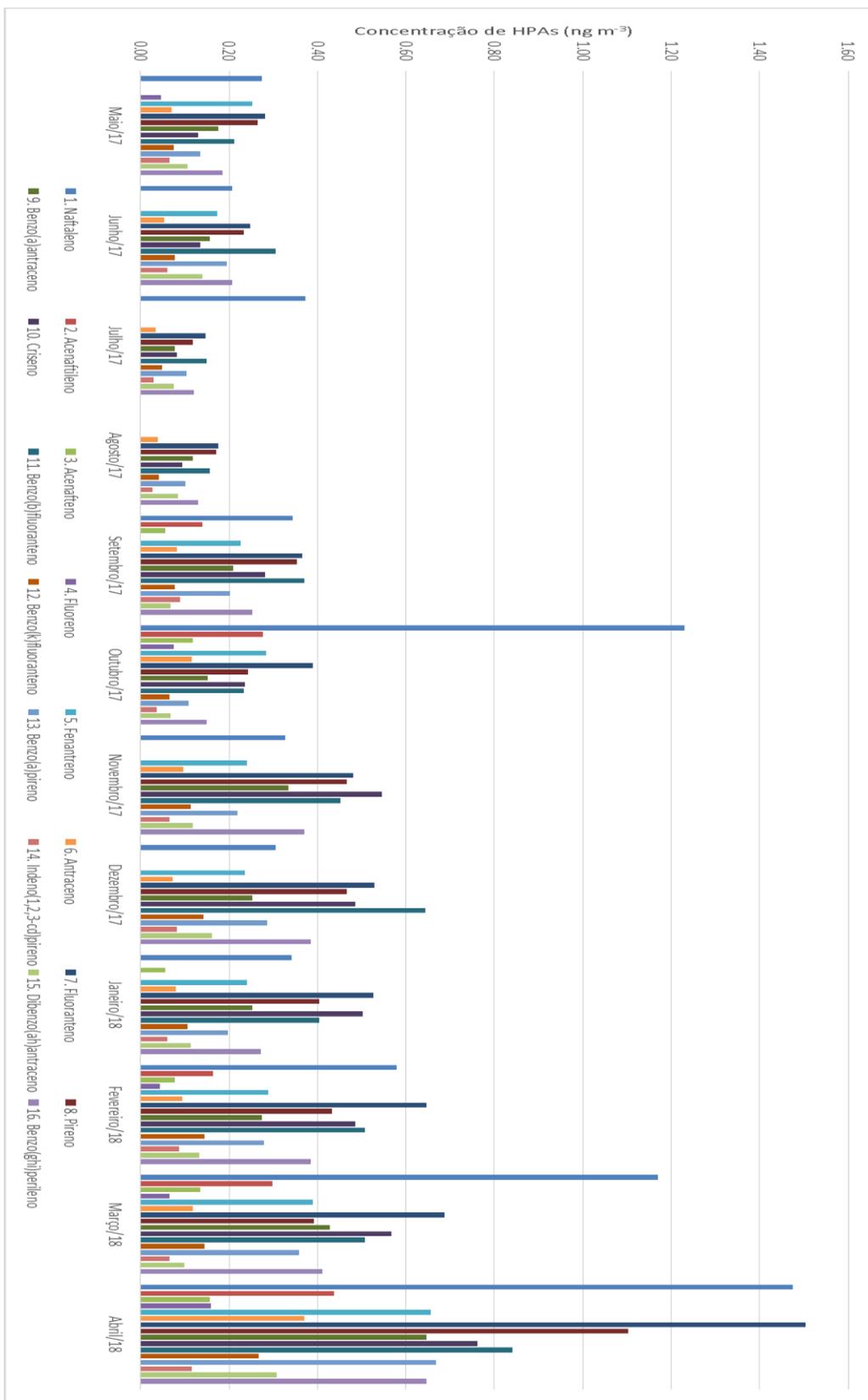


Figura 11. Concentração média mensal dos 16 HPAs no PM_{2.5}.

Um estudo desenvolvido na cidade do Rio de Janeiro (RJ) por Oliveira *et al.* (2018), com amostragens entre dezembro de 2013 e abril de 2014, no campus da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ), encontrou uma concentração média de HPAs de $1,12 \text{ ng m}^{-3}$, bem abaixo do valor encontrado pelo presente trabalho, neste mesmo período, que foi de $5,64 \text{ ng m}^{-3}$. Uma possível explicação para esta diferença, é que as coletas das amostras no RJ foram feitas a 26 m acima do solo, enquanto as amostragens em BH foram realizadas com o equipamento no nível do solo.

5.4. Concentração de HPAs na fase gasosa

Concomitantemente com a amostragem de $\text{PM}_{2.5}$, foi realizada a coleta da fase gasosa em espuma de poliuretano (PUF). As amostras de PUF foram analisadas por SPME-GC/MS, para determinar e quantificar os oito HPAs mais leves, que normalmente são encontrados na fase gasosa. Após as análises, foram obtidos os resultados apresentados na Fig. 12 e na tabela 9.

Como pode ser observado, o mês cuja concentração de HPAs na fase gasosa foi a maior é janeiro/2018, com um valor de $27,48 \text{ ng m}^{-3}$. A menor concentração mensal observada foi $1,81 \text{ ng m}^{-3}$, em julho/2017.

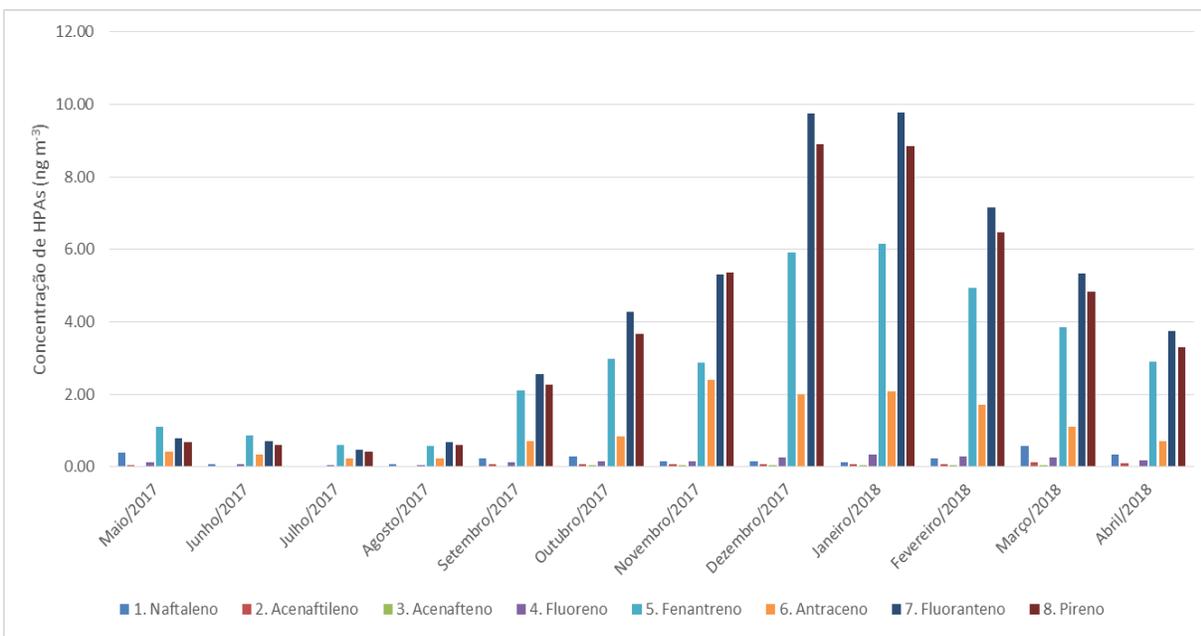


Figura 12. Concentração média mensal de HPAs na fase gasosa.

Tabela 9. Concentração mensal de 8 HPAs na fase gasosa.

Analitos	Média mensal de HPAs (ng m ⁻³)			
	Maio/2017	Junho/2017	Julho/2017	Agosto/2017
1. Naftaleno	0,40	0,076	0,042	0,086
2. Acenaftileno	0,056	0,036	0,027	0,021
3. Acenafteno	0,029	0,015	0,010	0,010
4. Fluoreno	0,12	0,067	0,039	0,039
5. Fenantreno	1,12	0,86	0,60	0,57
6. Antraceno	0,42	0,35	0,22	0,22
7. Fluoranteno	0,80	0,71	0,46	0,68
8. Pireno	0,69	0,60	0,41	0,60
Somatório	3,64	2,72	1,81	2,22
	Setembro/2017	Outubro/2017	Novembro/2017	Dezembro/2017
1. Naftaleno	0,22	0,30	0,16	0,15
2. Acenaftileno	0,081	0,068	0,074	0,075
3. Acenafteno	0,032	0,037	0,038	0,046
4. Fluoreno	0,14	0,15	0,147	0,26
5. Fenantreno	2,11	2,97	2,88	5,91
6. Antraceno	0,70	0,83	2,41	2,01
7. Fluoranteno	2,56	4,28	5,30	9,75
8. Pireno	2,26	3,68	5,36	8,91
Somatório	8,09	12,33	16,37	27,12
	Janeiro/2018	Fevereiro/2018	Março/2018	Abril/2018
1. Naftaleno	0,13	0,24	0,58	0,35
2. Acenaftileno	0,081	0,085	0,13	0,11
3. Acenafteno	0,054	0,053	0,056	0,033
4. Fluoreno	0,34	0,28	0,25	0,18
5. Fenantreno	6,16	4,94	3,86	2,90
6. Antraceno	2,07	1,72	1,10	0,72
7. Fluoranteno	9,78	7,16	5,32	3,75
8. Pireno	8,86	6,48	4,83	3,29
Somatório	27,48	20,96	16,13	11,34

Pode ser observado claramente pelo gráfico da figura 12 que os meses mais frios do ano, isto é, maio-agosto apresentaram as menores concentrações de HPAs na fase gasosa. Este resultado já era esperado, visto que, de maneira geral, quanto maior a temperatura ambiente, maior é a tendência dos HPAs mais leves migrarem para a fase gasosa e vice-versa.

A média anual total de HPAs foi 12,55 ng m⁻³. Os compostos de maior e menor concentração, durante o período de amostragem, foram o fluoranteno (4,21 ng m⁻³) e o acenafteno (0,0034 ng m³), respectivamente.

De acordo com o TEF do fluoranteno, este composto tem toxicidade semelhante aos demais compostos analisados na fase gasosa. De acordo com a Agência para Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças (ATSDR), este composto é considerado não carcinogênico para seres humanos. A IARC o classifica no grupo 3, isto é, no grupo de compostos para os quais não há evidências adequadas de seu efeito carcinogênico para o homem. (ATSDR 1990, IARC 2018)

5.5. Risco estimado de câncer

Com auxílio da equação 1 e dos dados apresentados na tabela 2, foi possível calcular o valor do benzo(a)pireno equivalente (BaP_{eq}). Para isso, foi considerada a contribuição da fração de HPAs presentes tanto na fase gasosa quanto no PM_{2.5}. O valor encontrado foi 0,94 ng m⁻³. A recomendação da União Européia (UE 2004) para a concentração de BaP no ar é de 1 ng m⁻³. Entretanto, este valor é para os HPAs associados à fração do PM₁₀.

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

A partir do valor de BaP_{eq} calculou-se o risco de câncer associado a esta concentração de HPAs, com auxílio da equação 2. Obteve-se um valor de ILCR igual a 8,2 x 10⁻⁵. Esse valor indica que 82 a cada 1.000.000 de pessoas expostas àquela concentração de HPAs terá câncer, durante um período de 70 anos.

$$ILCR = UR \cdot BaP_{eq} \quad \text{Equação 2}$$

Cabe ressaltar que o valor do ICLR isoladamente não diz tudo sobre a incidência de câncer, pois muitos fatores influenciam na ocorrência, ou não, dessa doença em uma pessoa. Entre eles estão os hábitos alimentares, o tabagismo, fatores genéticos etc. (Ministério da Saúde 2013).

Contudo, o ICLR é mais um fator a ser levado em conta em relação ao risco a que a população está exposta.

5.6. Identificação das fontes de HPAs

A tabela 10 contém as razões de isômeros selecionadas para a análise das fontes antropogênicas de HPAs. O fluoranteno e o pireno foram escolhidos por demonstrarem menor restividade na atmosfera. Já o benzo(ghi)perileno e o criseno foram escolhidos pois as amostragens foram feitas próximo a uma avenida, isto é, próxima a fontes pirogênicas.

Tabela 10. Razões isoméricas dos HPAs para os meses estudados.

Meses	BaA/(BaA+Cry)	BaP/BgP	Flt/(Flt+Pyr)	Pyr/BaP	BbF/BkF
Maio/17	0,58	0,79	0,52	2,19	3,09
Junho/17	0,56	0,99	0,53	1,78	3,56
Julho/17	0,49	0,86	0,55	1,38	3,06
Agosto/17	0,56	0,77	0,52	1,91	3,94
Setembro/17	0,46	0,81	0,54	2,26	4,64
Outubro/17	0,41	0,76	0,61	2,76	3,44
Novembro/17	0,36	0,58	0,54	1,94	3,92
Dezembro/17	0,35	1,38	0,55	2,60	4,09
Janeiro/18	0,33	0,74	0,57	2,20	3,77
Fevereiro/18	0,36	0,76	0,60	1,66	3,59
Março/18	0,44	0,93	0,66	1,10	3,38
Abril/18	0,46	1,03	0,59	2,16	3,31

BaA = benzo(a)pireno; Cry = criseno; BaP = benzo(a)pireno; BgP = benzo(ghi)perileno; Flt = fluoranteno; Pyr = pireno; BbF = benzo(b)fluoranteno; BkF = benzo(k)fluoranteno.

Os valores mensais de BaA/(BaA+Cry) estão entre 0,33 e 0,58, o que indica que estes compostos foram emitidos pela exaustão de diesel ou gasolina (Manoli *et al.* 2004). Já para a razão BaP/BgP, os valores indicam como fonte a exaustão de diesel, com exceção de dezembro/17 e abril/18, cuja provável fonte é a queima de carvão (Simcik *et al.* 1999).

Na figura 13 estão representadas as razões das concentrações de Flt/(Flt+Pyr) e BaA/(BaA+Cry). As diferentes cores dos quadrados representam os meses no qual determinada

amostra foi coletada, conforme legenda na figura. Os limites dos gráficos, para valores da razão iguais a 0,5, foram estabelecidos em pesquisas prévias (Yunker *et al.* 2002, Manoli *et al.* 2004, Wang *et al.* 2011, Tobiszewski e Namieśnik 2012, Kong *et al.* 2015).

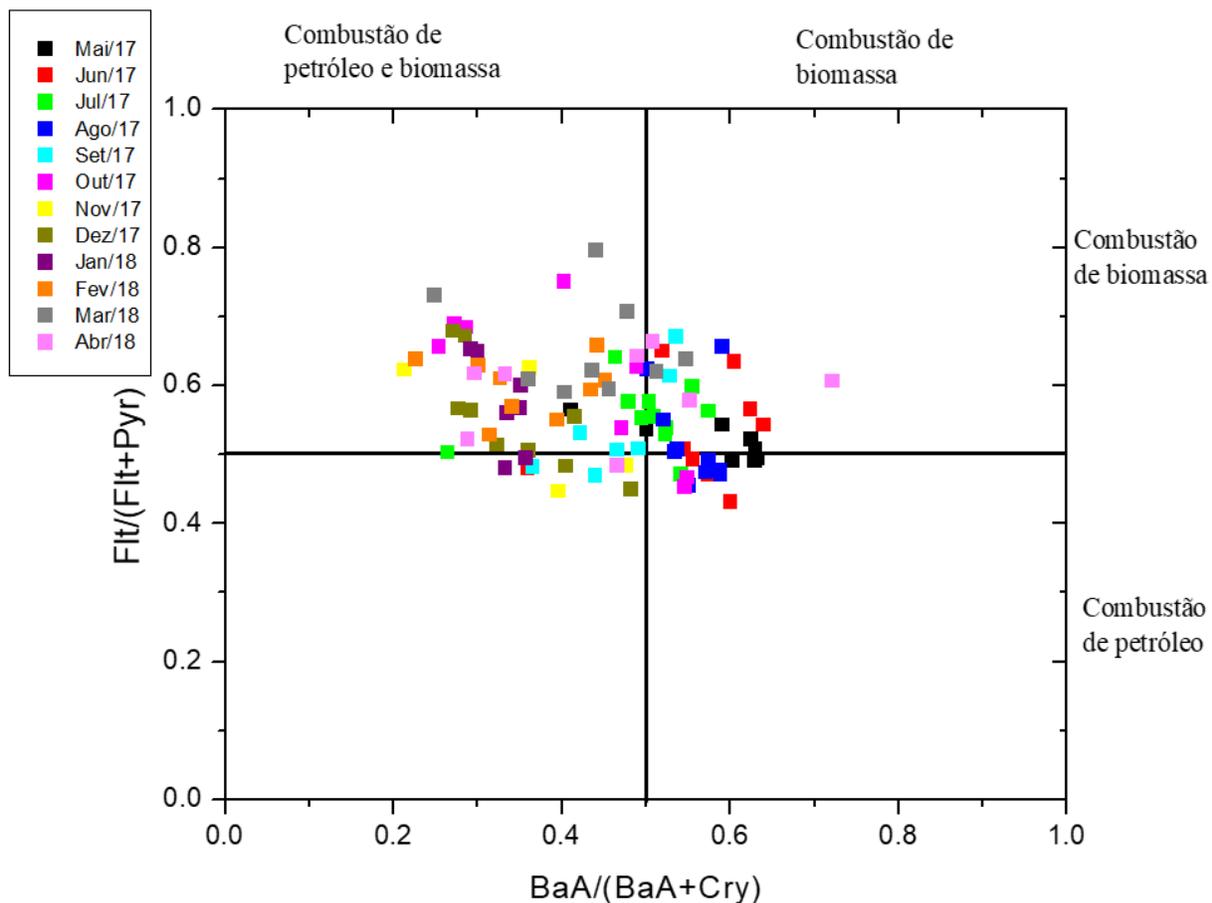


Figura 13. Gráfico da distribuição das razões da concentrações de Flt/(Flt+Pyr) e BaA/(BaA+Cry).

Como pode ser observado, a maioria das amostras se concentraram no quadrante superior esquerdo, o que indica que a fonte geradora desses HPAs é a combustão de petróleo e biomassa. Há, entretanto, algumas exceções, como as amostras de maio/17 e agosto/17 (quadrados pretos e azuis escuros, respectivamente), cuja principal fonte foi a combustão de petróleo.

As amostras do mês de julho/17 se concentraram, em sua maioria, no quadrante referente à queima de biomassa. Uma possível explicação para estes resultados é que a seca deste período

geralmente ocasiona queimadas, além do mais, há a irresponsabilidade de atear fogo em vegetação.
(G1 2018)

Com isso, os resultados observados condizem com o esperado, visto o ponto de amostragem era numa avenida de intenso tráfego de veículos e, portanto, com constante queima de combustíveis derivados do petróleo.

6. CONCLUSÃO

Com a realização deste trabalho, foi possível aprimorar um método para determinação e quantificação de 16 HPAs prioritários em material particulado e de 8 desses HPAs na fase gasosa. O método de extração por DI-CF-SPME e de análise por GC/MS apresentaram-se adequados, com boa linearidade, exatidão, além de baixos limites de detecção e quantificação, o que indica uma boa sensibilidade.

A concentração média anual de $PM_{2.5}$ no ar foi calculada, encontrando-se o valor de $36,39 \mu\text{g m}^{-3}$, o qual está muito acima do recomendado pela OMS, que é de $10 \mu\text{g m}^{-3}$. Além disso, a maioria dos valores diários também ultrapassaram o limite máximo estabelecido (fig. 9).

Os resultados da quantificação de HPAs mostraram valores altos de concentração, tanto para o material particulado quanto na fase gasosa, apesar de menores que os valores encontrados em outras cidades do mundo. O valor de BaP_{eq} , usado como marcador da concentração dos HPAs, foi de $0,94 \text{ ng m}^{-3}$, muito próximo do limite estabelecido pela União Européia, de 1 ng m^{-3} . A partir do valor de BaP_{eq} , calculou-se o risco estimado de câncer e o valor encontrado foi de $82/1.000.000$ para um tempo de vida médio de 70 anos.

Foi possível identificar as prováveis fontes do HPAs, por meio da sua razão de isômeros, as quais foram, principalmente a queima de combustíveis fósseis e biomassa. Visto que o ponto de amostragem se localiza próximo a uma via de intenso tráfego, tal resultado é coerente.

Diante do que foi exposto, ressalta-se a importância do controle da emissão de $PM_{2.5}$ para atmosfera, devido aos prejuízos causados para a saúde humana, especialmente pela presença de poluentes como os HPAs associados a esse material particulado.

7. REFERÊNCIAS

Abdallah, M.A.E., N.N. Atia. “Atmospheric concentrations, gaseous–particulate distribution, and carcinogenic potential of polycyclic aromatic hydrocarbons in Assiut, Egypt”. Environmental Science and Pollution Research. 21 (2014) 8059–8069.

Abdel-Shafy, H.I., M.S.M. Mansour. “A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation”. Egyptian Journal of Petroleum. 25 (2016) 107–123.

Akyüz, M., H. Çabuk. “Gas–particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey”. Science of the Total Environment. 408 (2010) 5550–5558.

Alves, C.A., A.M. Vicente, D. Custódio, M. Cerqueira, T. Nunes, C. Pio, F. Lucarelli, G. Calzolari, S. Nava, E. Diapouli, K. Eleftheriadis, X. Querol, B.A.M. Bandowe. “Polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives (nitro-PAHs, oxygenated PAHs, and azaarenes) in PM_{2.5} from Southern European cities”. Science of the Total Environment. 595 (2017) 494–504.

Apte, J.S., J.D. Marshall, A.J. Cohen, M. Brauer. “Addressing Global Mortality from Ambient PM_{2.5}”. Environmental Science and Technology. 49 (2015) 8057-8066.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). “Toxicological profile for aromatic hydrocarbons”. U.S. Department of Health and Human Services, U.S. Public Health Services, Washington D.C., 1990, pp. 7, 226.

Carratt, S.A., D. Morin, A.R. Buckpitt, P.C. Edwards, L.S. Van Winkle. “Naphthalene cytotoxicity in microsomal epoxide hydrolase deficient mice”. Toxicology Letter. 246 (2016) 35–41.

Chen, Y.C., H.C. Chiang, C.Y. Hsu, T.T. Yang, T.Y. Lin, M.J. Chen, N.T. Chen, Y.S. Wu. “Ambient PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Changhua County, central Taiwan: Seasonal variation, source apportionment and cancer risk assessment”. Environmental Pollution. 218 (2016) 372-382.

Chen, Y., A. Ebenstein, M. Greenstone, H. Li. “Evidence on the impact of sustained exposure to air pollution on life expectancy from China’s Huai River policy”. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 110 (2013) 12036-12941.

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.

Departamento Nacional de Trânsito (Denatran). Disponível em: <https://www.denatran.gov.br/estatistica/237-frota-veiculos>. Acesso em: 29 de setembro de 2018.

Eurachem (2014). “Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods - A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics”.

Feng, S., D. Gao, F. Liao, F. Zhou, X. Wang. “The health effects of ambient PM2.5 and potential mechanisms”. Ecotoxicology and Environmental Safety. 128 (2016) 67–74.

Flores-Pajot, M.C., M. Ofner, M.T. Do, E. Lavigne, P.J. Villeneuve. “Childhood autism spectrum disorders and exposure to nitrogen dioxide, and particulate matter air pollution: A review and meta-analysis”. Environmental Research. 151 (2016) 763-776.

G1 (2018). “Bombeiros registraram mais de 4 mil queimadas em Minas em junho deste ano”. Disponível em: <https://g1.globo.com/mg/minas-gerais/noticia/2018/07/26/bombeiros-registraram-mais-de-4-mil-queimadas-em-minas-em-junho-deste-ano.ghtml>. Acesso em: 09 de janeiro de 2019.

Huang, X.H.H., Q. Bian, W.M. Ng, P.K.K. Louie, J.Z. Yu. “Characterization of PM2.5 Major Components and Source Investigation in Suburban Hong Kong: A One Year Monitoring Study”. Aerosol Air Quality Research. 14 (2014) 237–250.

IARC (2018). “International Agency for Research on Cancer. List of Classifications.” Disponível em: <http://monographs.iarc.fr/list-of-classifications-volumes/>. Acesso em: 09 de janeiro de 2019.

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

Instituto Nacional de Meteorologia. INMET – Estações Automáticas. Disponível em: http://www.inmet.gov.br/sonabra/pg_dspDadosCodigo_sim.php?QTUyMQ==.

Khan, M.F., M.T. Latif, C.H. Lim, N. Amil, S.A. Jaafar, D. Dominick, M.S.M. Nadzir, M. Sahani, N.M. Tahir. “Seasonal effect and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5}”. Atmospheric Environment. 106 (2015) 178-190.

Kong, S. F., X. X. Li, L. Li, Y. Yin, K. Chen, L. Yuan, Y. J. Zhang, Y. P. Shan and Y. Q. Ji. “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 (2015) 59-72.

Kumar, S., S. Negi, P. Maiti. “Biological and analytical techniques used for detection of polyaromatic hydrocarbons”. Environmental Science and Pollution Research. 24 (2017) 25810–25827.

Lelieveld, J., J. S. Evans, M. Fnais, D. Giannadaki, A. Pozzer. “The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale”. Nature. 525 (2015) 367-371.

Li, Y., X. Liu, M. Liu, X. Li, F. Meng, J. Wang, W. Yan, X. Lin, J. Zhua, Y. Qin. “Investigation into atmospheric PM_{2.5}-borne PAHs in Eastern cities of China: concentration, source diagnosis and health risk assessment”. Environmental Science Processes & Impacts. 18 (2016) 529-537.

Liu, D., T. Lin, J.H. Syed, Z. Cheng, Y. Xu, K. Li, G. Zhang, J. Li. “Concentration, source identification, and exposure risk assessment of PM_{2.5}-bound parent PAHs and nitro-PAHs in atmosphere from typical Chinese cities”. Nature. 7 (2017) 1-12.

Lu, H., S. Wang, Y. Li, H. Gong, J. Han, Z. Wu, S. Yao, X. Zhang, X. Tang, B. Jiang. “Seasonal variations and source apportionment of atmospheric PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic

hydrocarbons in a mixed multi-function area of Hangzhou, China”. Environmental Science and Pollution Research. 24 (2017) 16195–16205.

Macedo, D.F.D., H.C. Menezes, A. A. Barreto, L.C. André, Z.L. Cardeal. “Improved Method to Assess Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Gas Particles in Belo Horizonte, Brazil”. Polycyclic Aromatic Compounds. 37 (2017) 219-233.

Macedo, D.F.D. “Avaliação da Exposição à Poluição Ambiental por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Material Particulado Atmosférico em Diferentes Áreas Urbanas.” Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. 2015.

Mamali, D., J. Mikkilä, B. Henzing, R. Spoor, M. Ehn, T. Petäjä, H. Russchenberg, G. Biskos. “Long-term observations of the background aerosol at Cabauw, The Netherlands”. Science of the Total Environment. 625 (2018) 752–761.

Manoli, E., A. Kouras, O. Karagkiozidou, G. Argyropoulos, D. Voutsas, C. Samara. “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at traffic and urban background sites of northern Greece: source apportionment of ambient PAH levels and PAH-induced lung cancer risk”. Environmental Science and Pollution Research. 23 (2016) 3556–3568.

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

Menezes, H.C. “Análise Ambiental de Benzeno e Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos por Microextração em Fase Sólida e Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas”. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais. 2011.

Menezes, H.C., Z.L. Cardeal. “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 (2011) 3300–3305.

Menezes, H.C., Z.L. Cardeal. “Study of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Atmospheric Particulate Matter of an Urban Area with Iron and Steel Mills”. Environmental Toxicology and Chemistry. 31 (2012) 1470–1477.

Menezes, H.C., B.P. Paulo, M.J.N. Paiva, S.M.R. Barcelos, D.F.D. Macedo, Z.L. Cardeal. “Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in artisanal cachaça by DI-CF-SPME–GC/MS”. Microchemical Journal. 118 (2015) 272-277.

Merkle, S., K.K. Kleeberg, J. Fritsche. “Recent Developments and Applications of Solid Phase Microextraction (SPME) in Food and Environmental Analysis—A Review”. Chromatography. 2 (2015) 293-381.

Ministério da Saúde (2013). “Câncer: tipos, sintomas, tratamentos, causas e prevenção”. Disponível em: <http://portalms.saude.gov.br/>. Acesso em: 16 de novembro de 2018.

Miranda, R.M., M.F. Andrade, A. Fornaro, R.Astolfo, P.A. Andre, P. Saldiva. “Urban air pollution: a representative survey of PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities”. Air Quality, Atmosphere and Health. 5 (2012) 63–77.

Morales, M.G., F.R. Holgado, M.R.P. Marín, L.C. Blázquez, E.P. Gil. “Ambient air levels and health risk assessment of benzo(a)pyrene in atmospheric particulate matter samples from low-polluted areas: application of an optimized microwave extraction and HPLC-FL methodology”. Environmental Science and Pollution Research. 22 (2015) 5340–5349.

Nisbet, I.C.T., P.K. LaGoy. “Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)”. Regulatory Toxicology and Pharmacology. 16 (1992) 290-300.

Oliveira, R.L., D.J. Custódio, C.R. de Rainho, E. Morais, I. Felzenszwalb, S.M. Corrêa, D.A. Azevedo, G. Arbilla. “Polycyclic aromatic hydrocarbon patterns in the city of Rio de Janeiro”. Air Quality, Atmosphere & Health. 11 (2018) 581–590.

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

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

Targino, A.C., M.D. Gibson, P. Krecl, M.V.C. Rodrigues, M.M. Santos, M.P. Corrêa. “Hotspots of black carbon and PM_{2.5} in an urban area and relationships to traffic characteristics”. Environmental Pollution. 218 (2016) 475-486.

Teixeira, E.C., D.M. Agudelo-Castañeda, C.D.P. Mattiuzi. “Contribution of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) sources to the urban environment: A comparison of receptor models”. Science of the Total Environment. 538 (2015) 212–219.

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

UE (2004). “DIRECTIVA 2004/107/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 15 de Dezembro de 2004”. Jornal Oficial da União Europeia.

USEPA (2016). “United States Environmental Protection Agency. NAAQS Table”. Disponível em: <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table>. Acesso em: 10 de maio de 2018.

USEPA (1986). “Method 8310 – Polynuclear Aromatic Hydrocarbons”.

Wang, Q., M. Liu, Y. Yu, Y. Li. “Characterization and source apportionment of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from Shanghai city, China”. Environmental Pollution. 218 (2016) 118-128.

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

WHO (2005). “World Health Organization. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide.”

WHO (2010). “World Health Organization. WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants”.

Yang, T.T., C.Y. Hsu, Y.C. Chen, L.H. Young, C.H. Huang, C.H. Ku. “Characteristics, Sources, and Health Risks of Atmospheric PM_{2.5}-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Hsinchu, Taiwan”. Aerosol Air Quality Research. 17 (2017) 563–573.

Yunker, M. B., R. W. Macdonald, R. Vingarzan, R. H. Mitchell, D. Goyette, S. Sylvestre. “PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition.” Organic Geochemistry. 334 (2002) 489-515.

Zhang, H., R. Wang, H. Xue, R. Hu¹, G. Liu. “Characteristic and Source of Atmospheric PM₁₀- and PM_{2.5}-bound PAHs in a Typical Metallurgic City near Yangtze River in China”. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology. 100 (2018) 303–309.

Zhang, Y., J. Chen, H. Yang, R. Li, Q. Yu. “Seasonal variation and potential source regions of PM_{2.5}-bound PAHs in the megacity Beijing, China: Impact of regional transport.” Environmental Pollution. 231 (2017) 329-338.

ANEXO A

FORMULÁRIO DE CÁLCULOS DA CONCENTRAÇÃO DO AGV PM_{2.5}

<h2 style="text-align: center;">AGV MP_{2,5} - AMOSTRAGEM</h2> <p style="text-align: center;">Planilha de Cálculo</p>		Número:	
		Data:	
		Digitador:	
		Conferente:	
DADOS DO EQUIPAMENTO			
AGV CVV N°		CABMP2.5 N°	CVV N°
LOCAL E PERÍODO DE AMOSTRAGEM			
Local:	UFMG - Belo Horizonte		N° Estação:
Período nominal de amostragem:	24	horas	
Período de amostragem	Data-início:		Data-final:
	Hora-início:		Hora-final:
DADOS AMBIENTAIS			
Pressão barom. Média (P _m ou P _s):		mmHg	Temp.média (T _m ou T _s)
			°C
Pressão barom. CONAMA (P _p):	760	mmHg	25
			°C
DADOS DA ÚLTIMA CALIBRAÇÃO DO AMOSTRADOR			
Na forma de tabela de vazão?	Sim		Não
Na forma de equação (da reta)?	Sim		Não
Se na forma de reta, apresente dados:	a ₂		b ₂ =
			r ₂ =
Data da última calibração ou verificação:			

DADOS (LEITURAS) DO CAMPO

Pressão diferencial no filtro (cm H₂O):

Inicial (dH _{fi}):		
p/cima	p/baixo	total

Final (dH _{ff}):		
p/cima	p/baixo	total

Leitura do horâmetro:

Inicial:

Final:

Leitura média da carta gráfica (D):

DADOS DO FILTRO

Nº do filtro:

Peso inicial (g):

Peso final (g):

CÁLCULOS

Pressão diferencial média (dH_f), em cm H₂O [(dH_f) = (dH_{fi} + dH_{ff})/2]

=

Pressão direncial média (dH_{fHg}), em mmHg [(dH_{fHg})= (dH_f)/1,13]

=

Pressão de estagnação (\bar{P}_e), em mmHg [$\bar{P}_e = P_m - dH_{fHg}$]

=

Taxa de pressão média (\bar{P}_e/P_m):

=

Vazão média nas condições reais (Q_r), em m³/min - obtida da equação da reta

=

Vazão média nas condições padrão (Q_p), em m³/min [Q_r (P_m/P_p)(T_p/T_m)]

=

Período de amostragem (t), em minutos

=

Volume nas condições padrão (V_p), em m³, [V_p=(Q_p)(t)]

=

Peso líquido do material particulado (MP), em g, [M_l = M_f - M_i]

=

Concentração de material particulado no ar (C_{MP2,5}), em µg/m³ [C_{MP2,5} = (M_l)(10⁶)/V_p]

=

CONTROLE DA QUALIDADE

Q_r entre 1,05 e 1,21 m³/min?

Sim

Não

Amostrador calibrado (ou verificado conforme programação?)

Sim

Não

Registrador de eventos acusou alguma anormalidade?

Sim

Não

Algum evento incomum durante a amostragem?

Sim

Não

ANEXO B

CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS HPAS NO PM_{2.5}

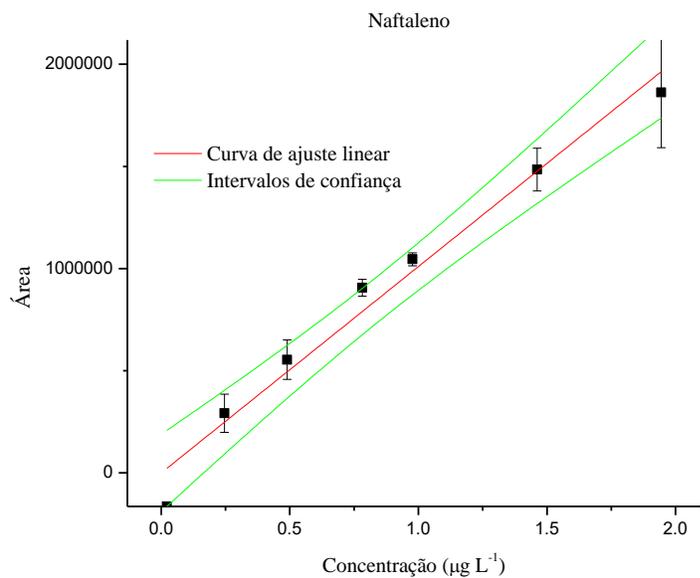


Figura 2B: Curva de calibração para o Naftaleno no PM_{2.5}. $R^2 = 0,98$.

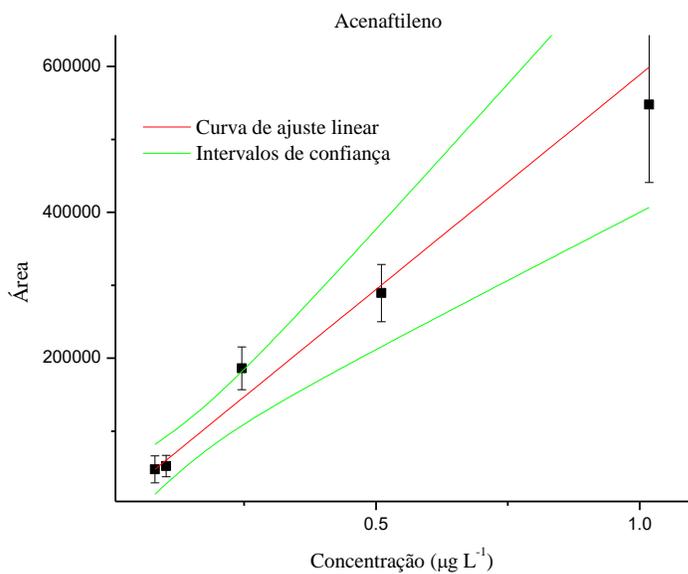


Figura 3B: Curva de calibração para o Acenaftileno no PM_{2.5}. $R^2 = 0,96$.

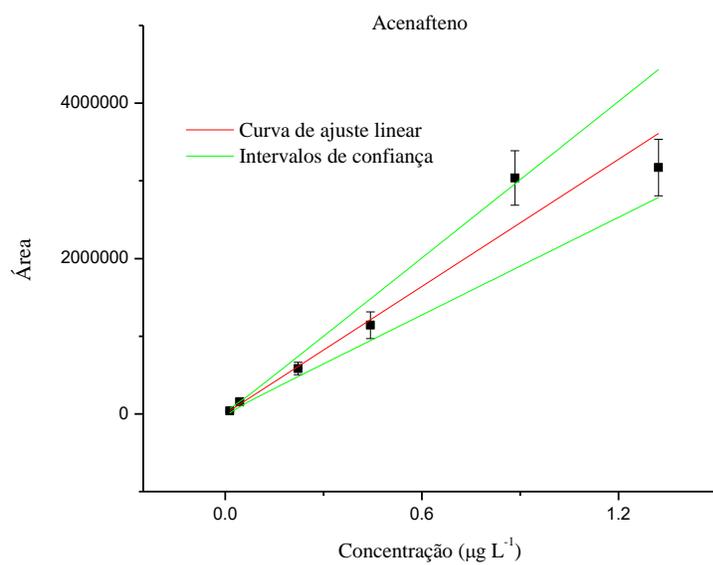


Figura 4B: Curva de calibração para o Acenafeno no $\text{PM}_{2.5}$. $R^2 = 0,97$.

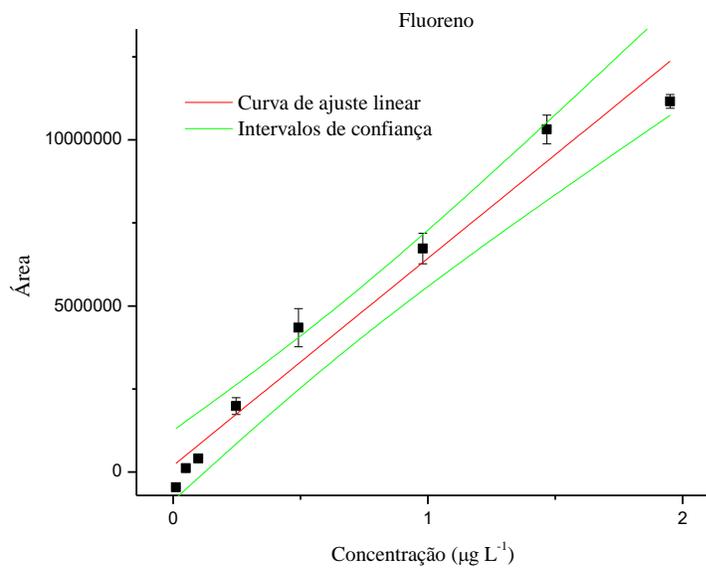


Figura 5B: Curva de calibração para o Fluoreno no $\text{PM}_{2.5}$. $R^2 = 0,97$.

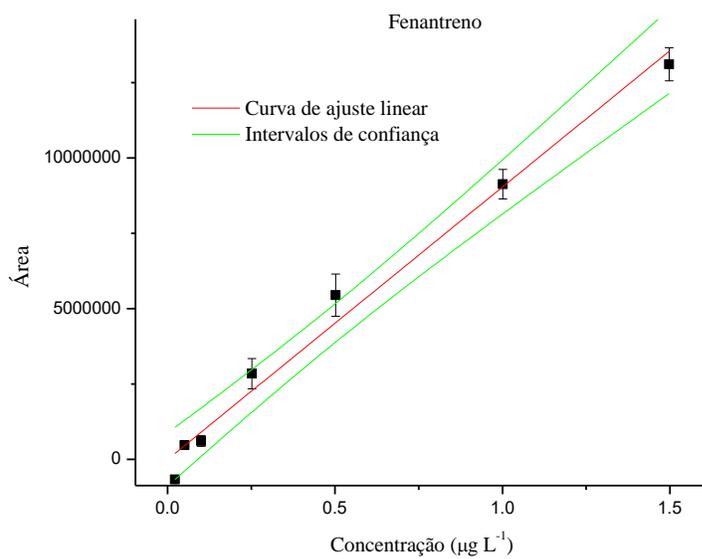


Figura 6B: Curva de calibração para o Fenantreno no $\text{PM}_{2.5}$. $R^2 = 0,99$.

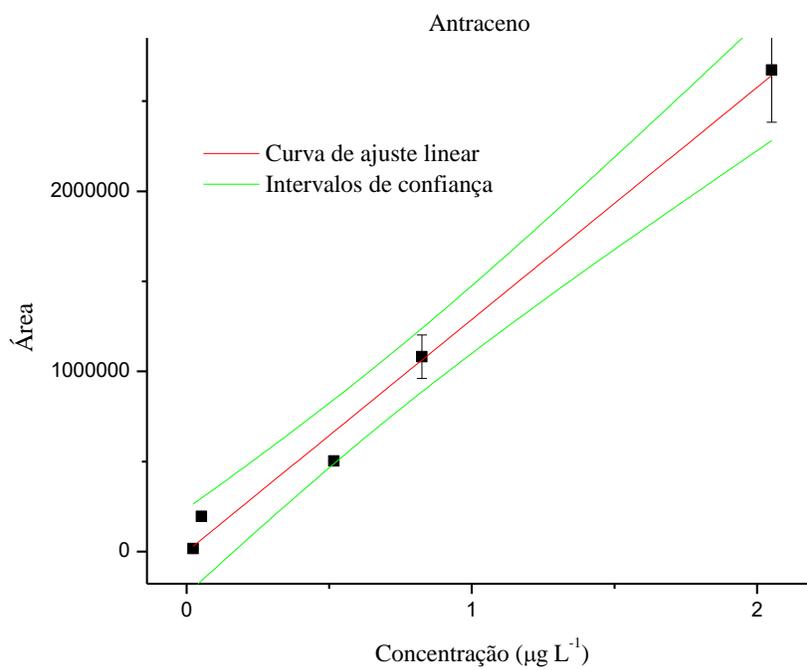


Figura 7B: Curva de calibração para o Antraceno no $\text{PM}_{2.5}$. $R^2 = 0,99$.

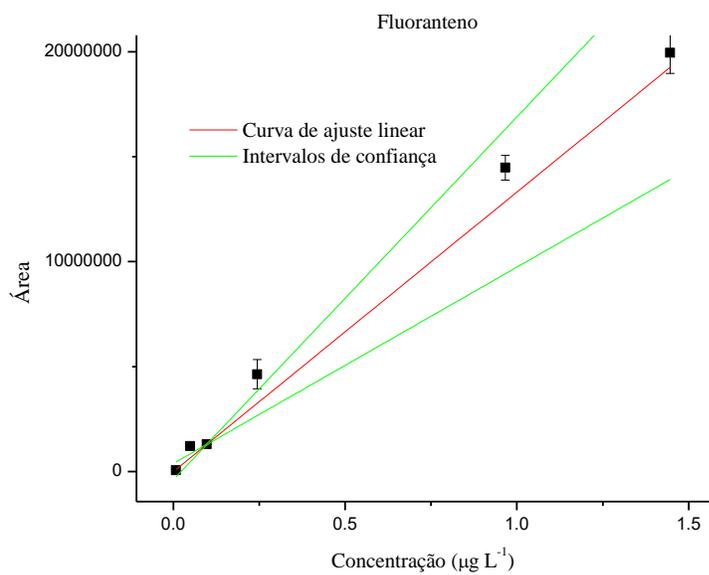


Figura 8B: Curva de calibração para o Fluoranteno no $\text{PM}_{2.5}$. $R^2 = 0,96$.

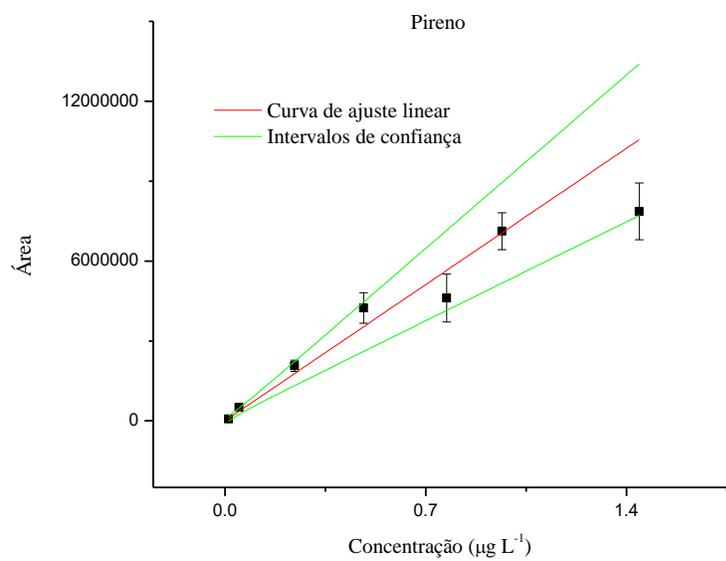


Figure 9B: Curva de calibração para o Pireno no $\text{PM}_{2.5}$. $R^2 = 0,95$.

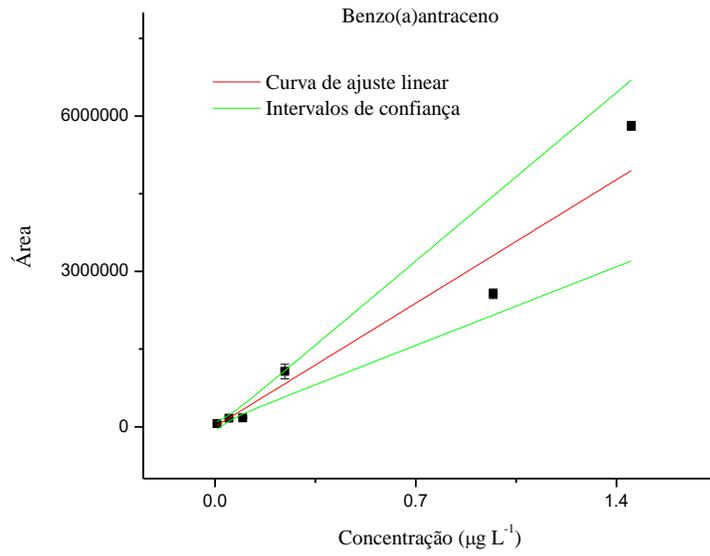


Figura 10B: Curva de calibração para o Benzo(a)antraceno no $\text{PM}_{2.5}$. $R^2 = 0,94$.

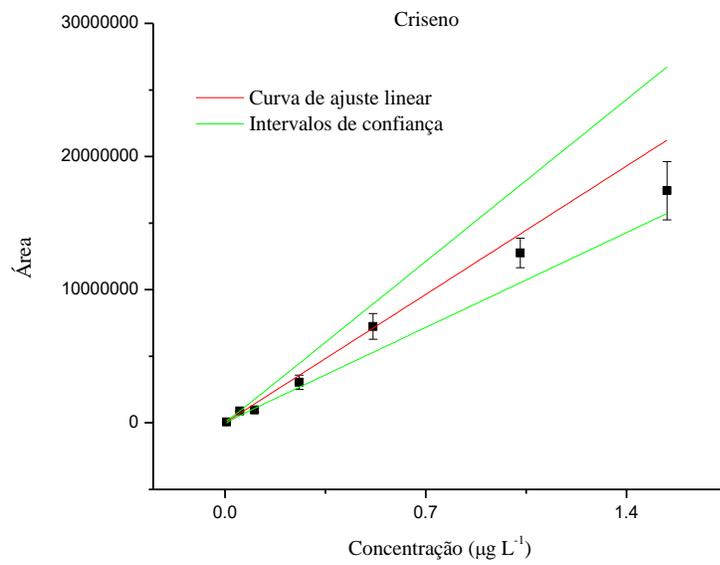


Figura 11B: Curva de calibração para o Criseno no $\text{PM}_{2.5}$. $R^2 = 0,95$.

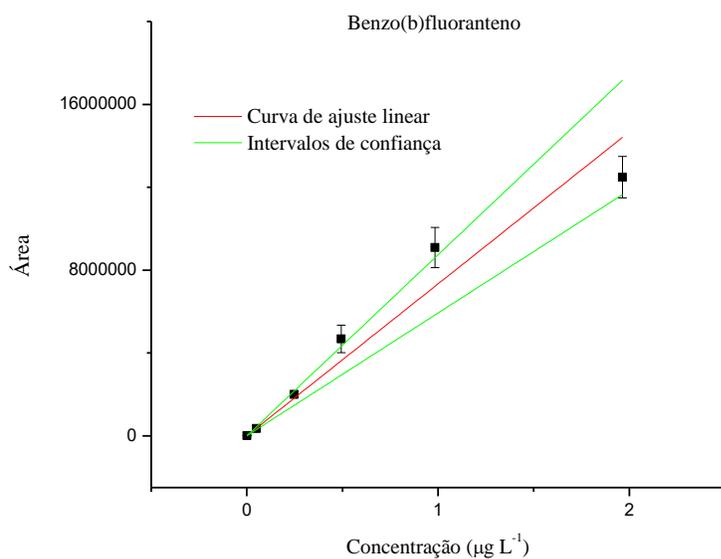


Figura 12B: Curva de calibração para o Benzo(b)fluoranteno no $\text{PM}_{2.5}$. $R^2 = 0,98$.

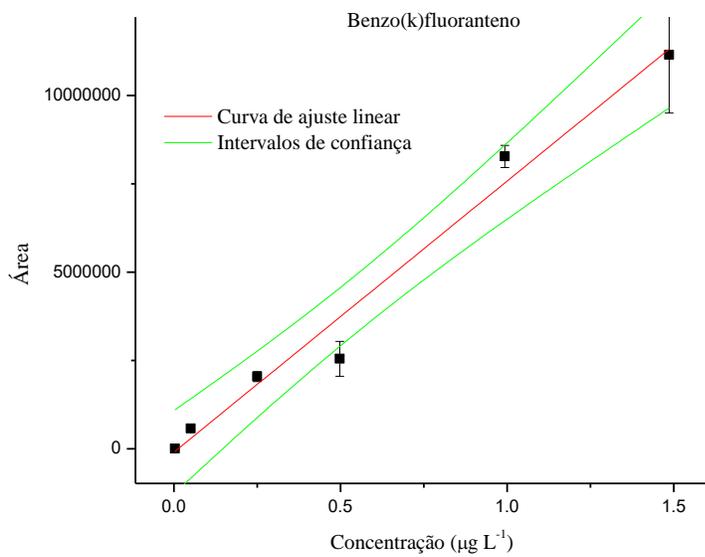


Figura 13B: Curva de calibração para o Benzo(k)fluoranteno no $\text{PM}_{2.5}$. $R^2 = 0,98$.

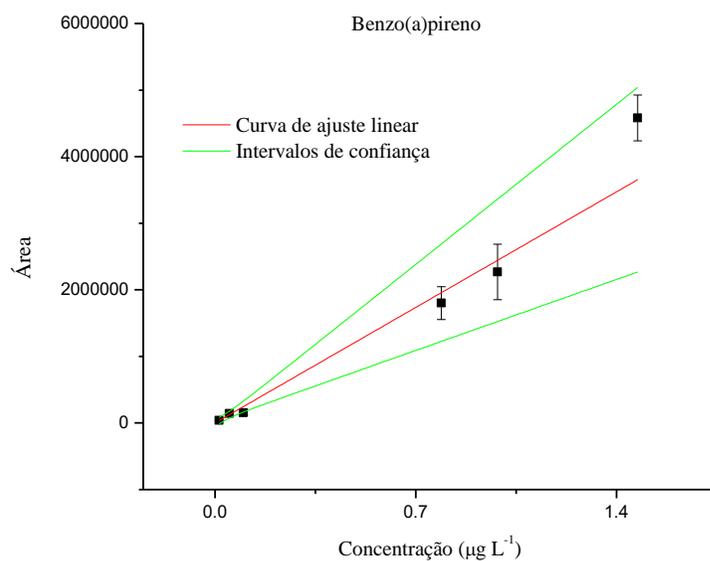


Figura 14B: Curva de calibração para o Benzo(a)pireno no $\text{PM}_{2.5}$. $R^2 = 0,93$.

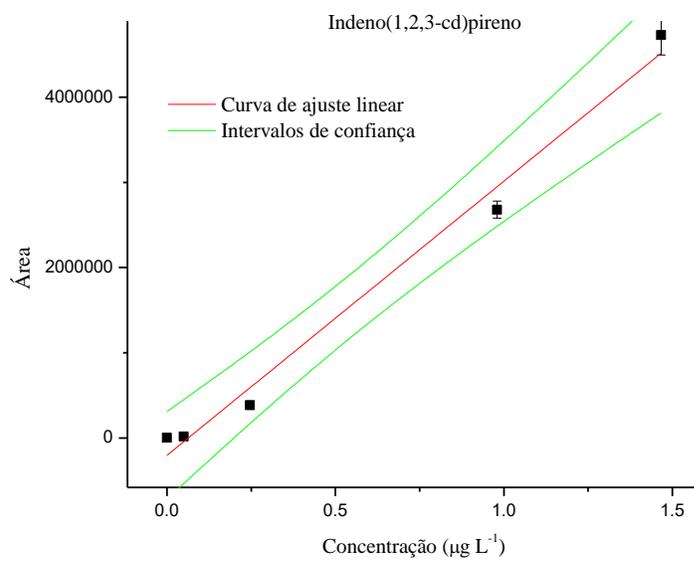


Figura 15B: Curva de calibração para o Indeno(1,2,3-cd)pireno no $\text{PM}_{2.5}$. $R^2 = 0,99$.

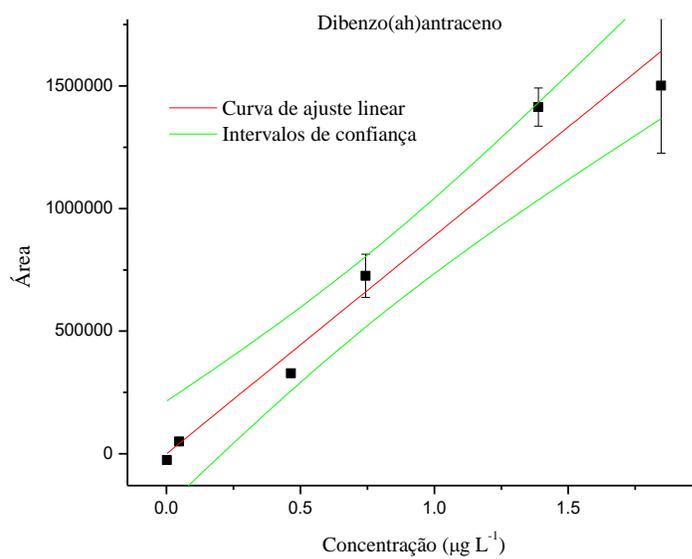


Figura 16B: Curva de calibração para o Dibenzo(ah)antraceno no $\text{PM}_{2.5}$. $R^2 = 0,97$.

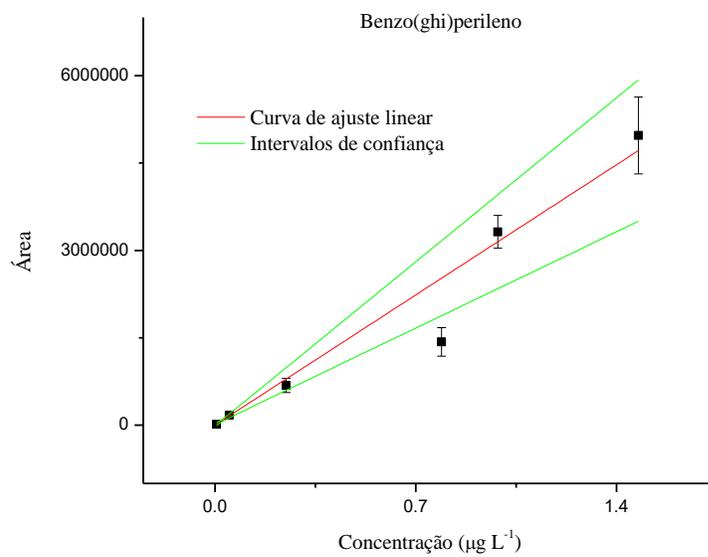


Figura 17B: Curva de calibração para o Benzo(ghi)perileno no $\text{PM}_{2.5}$. $R^2 = 0,97$.

CURVAS DE CALIBRAÇÃO DOS HPAS NA FASE GASOSA

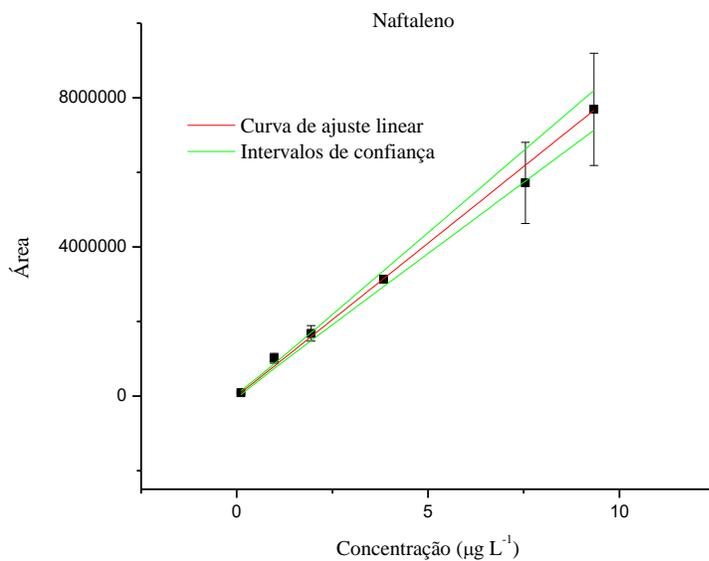


Figura 18B: Curva de calibração para o Naftaleno na fase gasosa. $R^2 = 0,99$.

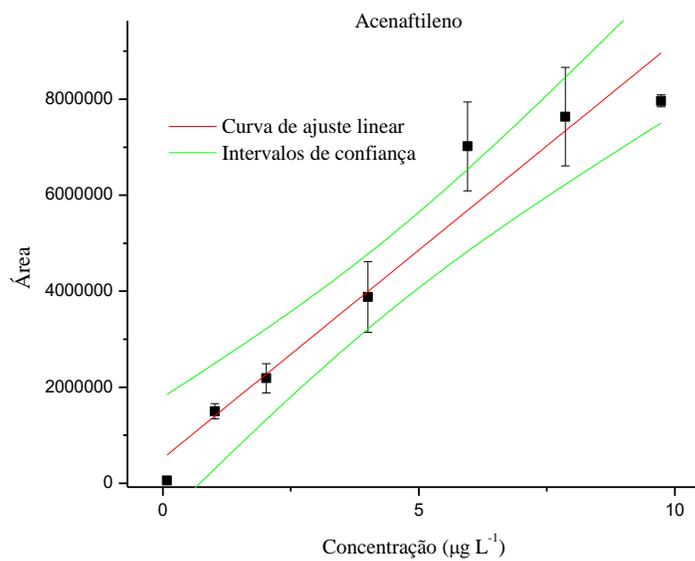


Figura 19B: Curva de calibração para o Acenaftileno na fase gasosa. $R^2 = 0,95$.

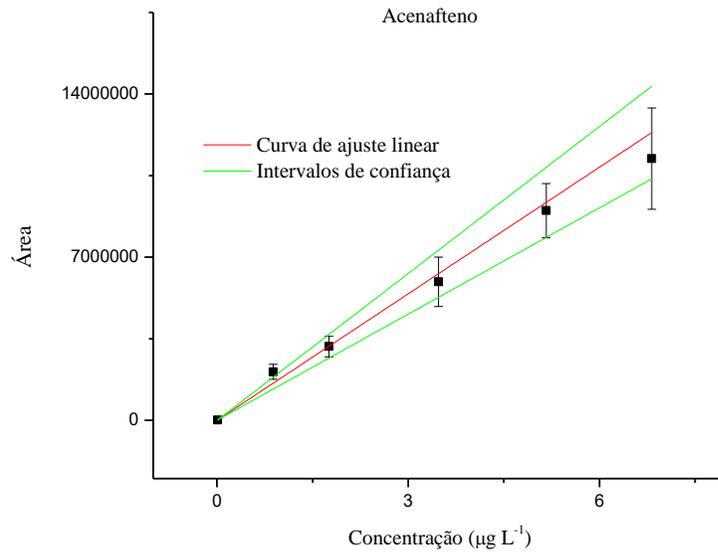


Figura 20B: Curva de calibração para o Acenafeno na fase gasosa. $R^2 = 0,99$.

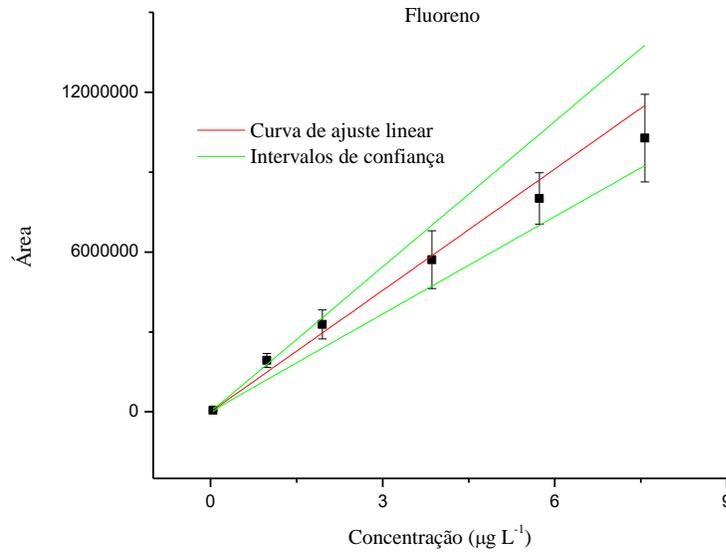


Figura 21B: Curva de calibração para o Fluoreno na fase gasosa. $R^2 = 0,98$.

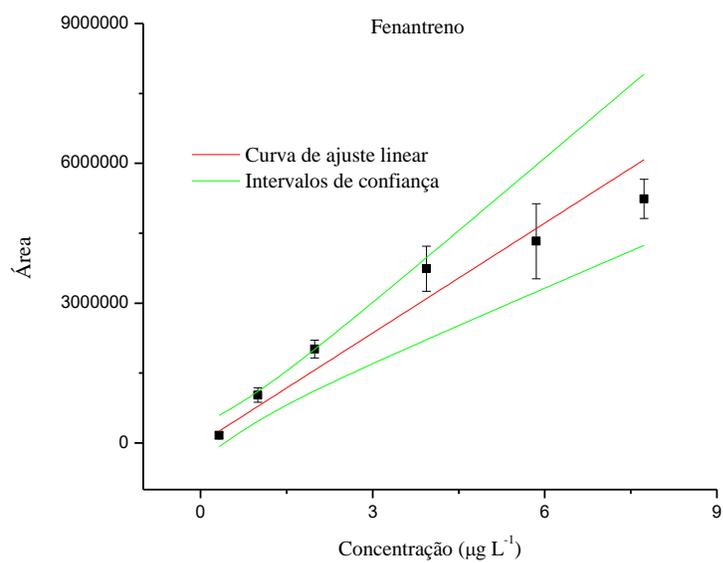


Figura 22B: Curva de calibração para o Fenantreno na fase gasosa. $R^2 = 0,95$.

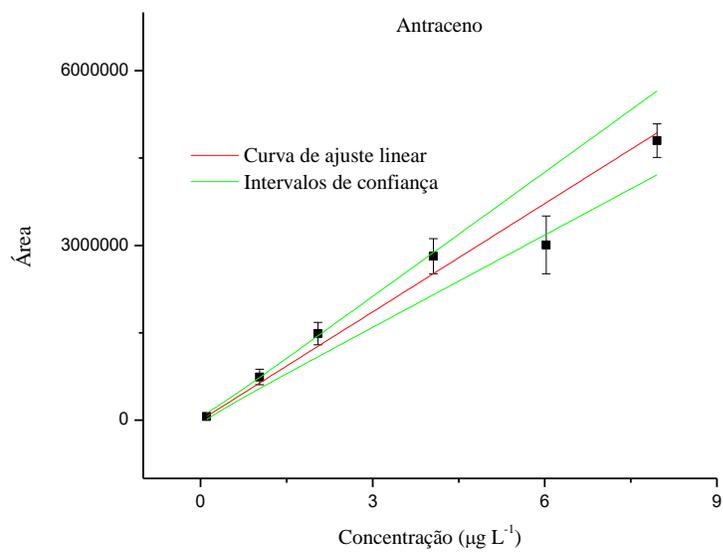


Figura 23B: Curva de calibração para o Antraceno na fase gasosa. $R^2 = 0,99$.

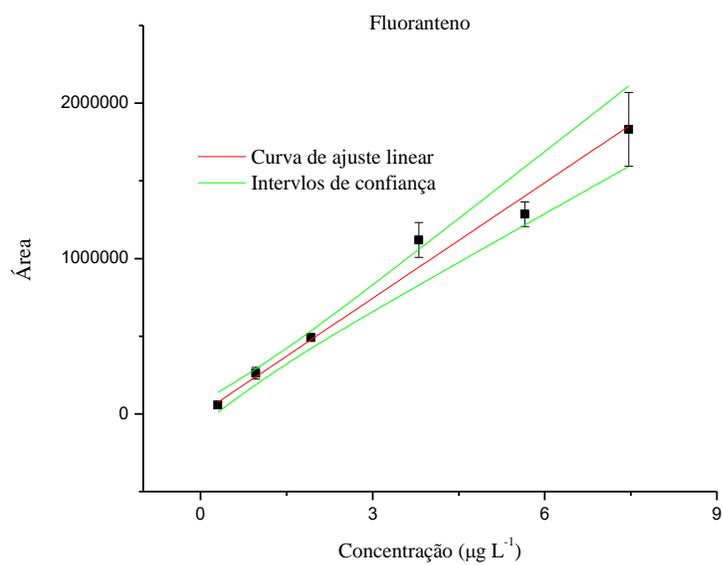


Figura 24B: Curva de calibração para o Fluoranteno na fase gasosa. $R^2 = 0,99$.

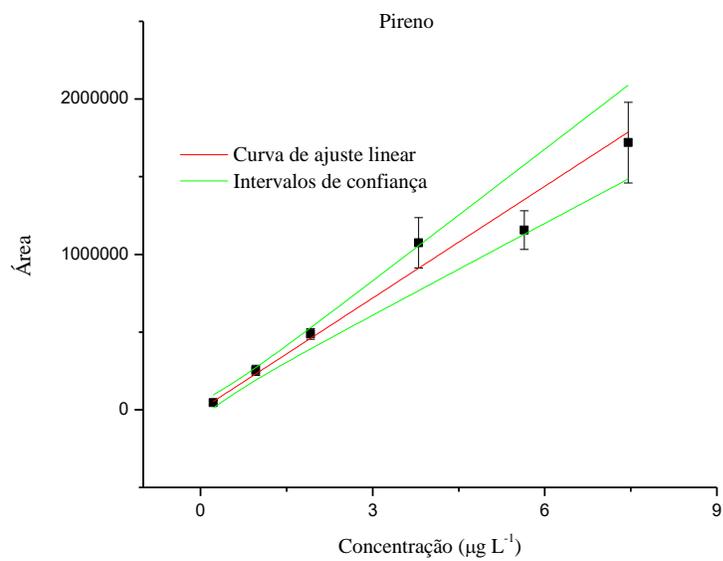


Figura 25B: Curva de calibração para o Pireno na fase gasosa. $R^2 = 0,98$.