



**UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA**

---

**Wania Hermenegildo da Silva Ferraz**

**Determinação cromatográfica de hidrocarbonetos  
policíclicos aromáticos (HPAs) no material particulado  
atmosférico coletado com impactador em cascata**

---

**LONDRINA  
2005**

**Wania Hermenegildo da Silva Ferraz**

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Determinação cromatográfica de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no material particulado atmosférico coletado com impactador em cascata**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Cristina Solci

LONDRINA  
2005

**Wania Hermenegildo da Silva Ferraz**

**Determinação cromatográfica de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) no material particulado atmosférico coletado com impactador em cascata**

**COMISSÃO EXAMINADORA**

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Maria Cristina Solci

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Pérola de Castro Vasconcellos

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Ilza Lobo

Londrina, 29 de julho de 2005.

**DEDICATÓRIA:**

Ao meu esposo Gilbean Ferraz, pela amizade, amor, companheirismo e incentivo e aos meus pais Isac e Dalva, pelo carinho, proteção e pela minha herança: minha educação e meu caráter.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pois sem a presença dele em minha vida, fortalecendo-me, mostrando-me o caminho certo a seguir, dando-me sabedoria e compreensão das coisas, eu jamais conseguiria caminhar sozinha, é ele quem me enche de sonhos e me prepara para o porvir.

Ao meu amor Gilbean, pelo seu incentivo, por sempre cuidar de mim, sempre se alegrar com a minha alegria e chorar comigo nos momentos difíceis. Por me amar tanto a ponto de me respeitar e me aconselhar. Você é a pessoa mais importante de minha vida.

Aos meus queridos pais Dalva e Isac, por serem um exemplo de dedicação e honestidade em minha vida, por me educarem e estarem sempre ao meu lado. Por serem bênçãos para mim e minhas irmãs.

Agradeço a Waléria por todos esses anos em que caminhamos juntas, era sempre muito bom quando podíamos nos reunir para estudar horas antes das provas do vestibular. Como se tornava fácil quando resolvíamos juntas as listas de exercícios dos professores de físico-química. E que alegria foi quando passamos nas provas do mestrado. Glória a Deus! Que Deus continue te abençoando minha irmã.

Meu coração se enche de orgulho, quando me lembro das minhas lindas irmãs Wanessa e Walquíria. As mais velhas! Padrão para mim quando ainda era criança. Wanessa adorava estudar, passava horas e horas com os seus livros de literatura, isso quando não resolvia me dar aulas! A Walquíria sempre foi muito meiga e companheira, se eu precisasse de um ombro amigo, era só chegar pertinho dela.

Sinto um carinho enorme quando penso em meus sobrinhos (Júlia, Ana Luíza, Arilson Gabriel e João Pedro), que preciosos foram àquelas horas em que “a tia” pôde desfrutar de seus abraços, beijinhos, bagunças e principalmente do cheirinho gostoso de bebê. A maneira simples e inteligente em que vivem a vida, onde conseguem achar graça em tudo o que fazem, onde conseguem transformar simples brinquedos em divertidas brincadeiras, traz-me uma alegria extrema, eu me divirto muito!

À Maria Cristina Solci, por sua instrução, ensino e orientação. Que Deus lhe dê forças para caminhar, paciência, um bom ânimo e muitas alegrias. Um grande abraço!

A minha querida sogra Dona Celina, mulher trabalhadora e amiga. Seus conselhos e sua maneira de viver me edificam...

Aos professores e aos funcionários do Departamento de Química, obrigada pela dedicação e respeito.

Agradeço ao Alécio, por ter dedicado várias horas de seu tempo para me ajudar nas análises cromatográficas. Esse vai longe...

Agradeço ao Rodrigo Obata, pela atenção dada a mim quando precisei aprender a trabalhar no cromatógrafo líquido.

Agradeço aos professores Câmara e Suzana, pois sempre pude contar com eles. Obrigada pelas dicas sobre cromatografia. Um abraço especial para vocês!

Com alegria, agradeço a Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Vânia Rocha do LAQUAM, Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia pelo empréstimo do Impactador e a CMTU que possibilitou as amostragens no terminal de ônibus urbano de Londrina.

Agradeço ao Álvaro Grotti Júnior por sua disponibilidade, seu empenho, suas informações e assistência a mim dada.

Agradeço ao Vinícius Leonardo pelo apoio, incentivo e ajuda nos preparos das amostras, ao Jurandir Pinto pela ajuda na montagem do equipamento de amostragem no terminal urbano.

Expresso ainda, minha profunda gratidão a CNPQ, pela concessão da bolsa de estudos e a CAPES pela ajuda na compra dos materiais e reagentes químicos.

Um grande abraço as minhas amigas Giseli Amadeu, Luciana Stecanelli e sua filha Laynara, pela “torcida”, por todas as vezes que recebi aquele abraço apertado, que me enchia de alegria e que até hoje me lembro com saudades! Pelas preciosas horas de conversa! Eu amo muito vocês!

Ao Pastores Messias Anacleto Rosa, José Antônio Pereira e ao Presbítero Pedro Leal Júnior, pelas palavras sábias na semana de meu casamento, as quais me capacitaram a conciliar meus estudos e trabalho com o meu dia a dia como esposa.

A querida Dorcas Simoneti, pelos conselhos e incentivo à conclusão do curso de mestrado.

Ao Allan Góis, pela grande ajuda na tradução do resumo para o inglês. Que alívio! “Valeu!” E aos meus grandes amigos da igreja, que sempre se importaram comigo e oraram por mim.

Aos meus primos Rui Alberto Barros Júnior, Sara Taíz e Luíz Henrique Barros por todas as vezes que me emprestaram o “scanner”, por causa disso, meu trabalho ficou caprichado! Vocês são como irmãos para mim!

E a todos que de uma forma ou de outra contribuíram para o meu crescimento e para o término deste trabalho.

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

(Josué 1:9)

## RESUMO

Em maio de 2004, no terminal de ônibus urbano situado na região central da cidade de Londrina-Paraná, foram coletadas 36 amostras de material particulado utilizando um Impactador em Cascata tipo Berner de seis estágios. Durante o período de amostragem, a cada 23h30min (em média) eram obtidas seis amostras de material particulado, referentes a cada estágio do impactador (fracionamento das partículas na faixa de 0,06 a 15  $\mu\text{m}$  de diâmetro aerodinâmico). Os HPAs retidos sobre o filtro de membrana foram submetidos à extração ultrasônica em acetonitrila por 30 minutos. Os extratos foram concentrados com fluxo contínuo de hélio e os HPAs separados e quantificados por cromatografia a líquido e detecção UV com detector de arranjo de fotodiodos. Os HPAs foram analisados nos comprimentos de onda ( $\lambda$ ) de máxima absorção de cada espécie. Foi utilizada uma coluna  $\text{C}_{18}$  monomérica, com a temperatura da coluna a 50°C e fase móvel acetonitrila/água (3:1). Nestas condições foi obtida boa separação e resolução dos picos cromatográficos referentes a fluoreno e antraceno. Foram determinados 11 HPAs na fase particulada (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno e benzo(b)fluoranteno). As concentrações diárias dos HPAs variaram entre 1127  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  nas partículas de 1,7  $\mu\text{m}$  a 95,34  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$  nas partículas de 15  $\mu\text{m}$ . As espécies em maior concentração durante o período de amostragem foram respectivamente naftaleno (concentração média de 251,4  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ), acenaftileno (116,9  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ), benzo(a)antraceno e criseno (109,8  $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

## ABSTRACT

In May 2004, in the central bus station in Londrina – Paraná, it was collected 36 samples of particle material using a Berner type Cascade Impactor of six stages. During the sampling period, at every 23 hours and 30 minutes (average), six samples of particle material were taken, referring to each stage of the impactator (fractioning of the particles at the rate of 0,06 to 15  $\mu\text{m}$  of aerodynamic diameter). The PAHs present in the membrane filter was submitted to ultrasonic extraction for 30 minutes. The samples were concentrated with a continuous stream of helium and then the HPAs present in the extractors were identified by high-performance liquid chromatography (HPLC) and UV detection with diode array detection. The PAHs was analyzed in the wavelengths ( $\lambda$ ) of maximum absorption of each species. Was used one column  $\text{C}_{18}$  monomeric, with a column temperature  $50^{\circ}\text{C}$  and the eluent was acetonitrile/water (3:1). In these conditions was obtained good resolution of the chromatographic peaks referring to the fluorine and anthracene. Was determined 11 HPAs in the particulate phase (naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, pyrene, benzo(a)anthracene, chrysene and benzo(b)fluoranthene). The daily concentrations of the HPAs varied between  $1127 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  in the particles of  $1,7 \mu\text{m}$  to  $95,34 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$  in the particles of  $15 \mu\text{m}$ . The species found in greater concentration during the whole period of sampling was respectively naphthalene (average concentration of  $251,4 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ), acenaphthylene ( $116,9 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ), benzo(a)anthracene and chrysene ( $109,8 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>3</b>
2.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos.....	3
2.2 Propriedades Físico –Químicas.....	6
2.3 Fontes de Emissão dos HPAs Identificadas.....	7
2.4 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e o Material Particulado.....	9
2.5 Exposição aos HPAs, ao Material Particulado e Efeitos Sobre a Saúde Humana..	11
2.6 Parâmetros Legais.....	14
2.7 Metodologia de Amostragem.....	15
2.8 Metodologia de Extração do HPA do material Particulado.....	18
2.9 Metodologia de análise de HPA.....	19
<b>3 OBJETIVOS.....</b>	<b>21</b>
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>22</b>
4.1 Amostragem do Material Particulado.....	22
4.1.1 Descrição da área e do local de amostragem.....	22
4.1.2 Dispositivos para a amostragem do material particulado.....	22
4.2 Análise Cromatográfica.....	23
4.2.1 Limpeza dos materiais.....	23
4.2.2 Otimização das condições cromatográficas.....	23
4.2.3 Quantificação dos HPAs.....	24
4.3 Pré-Concentração e Extração dos HPAs dos Filtros Amostradores.....	27
4.3.1 Eficiência de recuperação.....	27
4.3.2 Extração dos HPAs do material particulado coletado nos filtros.....	28
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>29</b>
5.1 Análise Cromatográfica.....	29
5.1.1 Otimização das condições cromatográficas.....	29
5.1.2 Quantificação das espécies HPA.....	32
5.1.3 Avaliação da precisão do detector.....	37
5.2 Amostragem do Material Particulado.....	38
5.3 Validação do Método de Extração: Eficiência da Recuperação dos HPAs dos Filtros de Membrana em Policarbonato.....	39
5.4 Concentração dos HPAs Obtidas nas Amostras de Material Particulado.....	43

<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>69</b>
<b>7 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>72</b>
<b>8 ANEXOS.....</b>	<b>76</b>
ANEXO A - Cromatogramas referentes aos testes feitos na escolha da temperatura da coluna.....	77
ANEXO B - Cromatogramas referentes aos testes feitos na escolha da fase móvel....	80
ANEXO C - Certificado de análise da mistura padrão dos 16 HPAs.....	85
ANEXO D - Espectros de absorção das 16 espécies HPAs de análise, e a pureza dos picos cromatográficos referentes a cada composto.....	87
ANEXO E- Concentrações diárias dos HPAs coletados nos filtros de membrana em policarbonato, colocados em cada estágio do impactador em cascata tipo berner (valores expressos em porcentagens e graficamente).....	91

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Níveis de HPAs encontrados em amostras ambientais e biológicas.....	4
Tabela 2	- Propriedades físico-químicas dos HPAs de interesse ambiental.....	7
Tabela 3	- Fontes emissoras de HPA e valores das razões matemáticas.....	9
Tabela 4	- Dados relativos aos efeitos carcinógenos, genotóxicos e mutagênicos de alguns HPAs.....	14
Tabela 5	- Limites de exposição ocupacional.....	15
Tabela 6	- Detectores utilizados, na análise dos HPAs por cromatografia líquida de alta eficiência.....	20
Tabela 7	- Valores de concentração de cada HPA da solução padrão certificada.....	25
Tabela 8	- Concentração dos 16 HPAs utilizados na construção da curva de calibração.....	26
Tabela 9	- Tempos de retenção referente a cada composto HPA.....	31
Tabela 10	- Limites de quantificação dos 16 HPAs nos respectivos comprimentos de onda.....	35
Tabela 11	- Limites de detecção obtidos nos comprimentos de onda de máxima absorção e em comprimentos de onda fixo (254 nm).....	36
Tabela 12	- Avaliação da precisão do detector, na repetibilidade das medidas.....	37
Tabela 13	- Eficiência de recuperação (e.r.,%) para cada HPA presente na mistura.....	40
Tabela 14	- Valores mínimos das massas dos compostos HPAs extraídos do material particulado ao longo do período de amostragem e os limites de detecção do detector (ng) para cada espécie HPA encontrada nas frações particuladas das amostras de ar ambiente do terminal de ônibus urbano da cidade de Londrina, nos respectivos comprimentos de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ ).....	45
Tabela 15	- Dados referentes ao período de amostragem realizada no terminal de ônibus urbano em Londrina em maio de 2004.....	45
Tabela 16	- Concentrações em $\text{ng.m}^{-3}$ de cada HPA coletado no primeiro dia de amostragem (21-22/05/2004) de cada estágio do Impactador em Cascata tipo Berner.....	46
Tabela 17	- Concentrações em $\text{ng.m}^{-3}$ de cada HPA coletado no segundo dia de amostragem (22-23/05/2004) de cada estágio do Impactador em Cascata tipo Berner.....	47
Tabela 18	- Concentrações em $\text{ng.m}^{-3}$ de cada HPA coletado no terceiro dia de	

---

	amostragem (23-24/05/2004) de cada estágio do Impactador em Cascata tipo Berner.....	48
Tabela 19	- Concentrações em $\text{ng.m}^{-3}$ de cada HPA coletado no quarto dia de amostragem (24-25/05/2004) de cada estágio do Impactador em Cascata tipo Berner.....	49
Tabela 20	- Concentrações em $\text{ng.m}^{-3}$ de cada HPA coletado no quinto dia de amostragem (25-26/05/2004) de cada estágio do Impactador em Cascata tipo Berner.....	50
Tabela 21	- Concentrações em $\text{ng.m}^{-3}$ de cada HPA coletado no sexto dia de amostragem (26-27/05/2004) de cada estágio do Impactador em Cascata tipo Berner.....	51
Tabela 22	- Visão geral das concentrações em $\text{ng.m}^{-3}$ , dos HPAs coletados durante o período de amostragem, em cada estágio do Impactador em Cascata tipo Berner e os respectivos valores em percentagem(%)......	55
Tabela 23	- Concentração total (em $\text{ng.m}^{-3}$ ) de cada HPA coletado no primeiro dia de amostragem (21-22/05/2004) e as respectivas percentagens em cada estágio do Impactador em Cascata tipo.....	57
Tabela 24	- Concentração total (em $\text{ng.m}^{-3}$ ) de cada HPA coletado no segundo dia de amostragem (22-23/05/2004) e as respectivas percentagens em cada estágio do Impactador em Cascata tipo Berner.....	58
Tabela 25	- Concentração total (em $\text{ng.m}^{-3}$ ) de cada HPA coletado no terceiro dia de amostragem (23-24/05/2004) e as respectivas percentagens em cada estágio do Impactador em Cascata tipo Berner.....	59
Tabela 26	- Concentração total (em $\text{ng.m}^{-3}$ ) de cada HPA coletado no quarto dia de amostragem (24-25/05/2004) e as respectivas percentagens em cada estágio do Impactador em Cascata tipo Berner.....	60
Tabela 27	- Concentração total (em $\text{ng.m}^{-3}$ ) de cada HPA coletado no quinto dia de amostragem (25-26/05/2004) e as respectivas percentagens em cada estágio do Impactador em Cascata tipo Berner.....	61
Tabela 28	- Concentração total (em $\text{ng.m}^{-3}$ ) de cada HPA coletado no sexto dia de amostragem (26-27/05/2004) e as respectivas percentagens em cada estágio do Impactador em Cascata tipo Berner.....	62
Tabela 29	- Concentrações médias (em $\text{ng.m}^{-3}$ ) das espécies HPA obtidas no ano de 2002 (fase vapor) e no ano de 2004 (fase particulada).....	66

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Estrutura molecular dos 16 HPAs mais importantes segundo Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos (U.S .A./EPA).....5
- Figura 2 - Princípio da coleta por impactação em cascata.....17
- Figura 3 - Simulação do sistema respiratório (amostrador Berner).....17
- Figura 4 - Esquema do processo de extração dos HPAs dos filtros de membrana em policarbonato.....27
- Figura 5 - Separação cromatográfica da solução padrão dos 16 HPAs (padrão-7 diluído, a 254 nm) (**1**-naftaleno, **2**-acenaftileno, **3**-acenafteno, **4**-fluoreno, **5**-fenantreno, **6**-antraceno, **7**-fluoranteno, **8**-pireno, **9**-benzo(a)antraceno, **10**-criseno, **11**-benzo(b)fluoranteno, **12**-benzo(k)fluoranteno, **13**-benzo(a)pireno, **14**-dibenzo(a,h)antraceno, **15**-benzo(g,h,i)perileno, **16**-Indeno (1,2,3 -CD)pireno).....30
- Figura 6 - Curva de calibração para determinação cromatográfica do antraceno ( $r = 0,99614$ ). Condições cromatográficas: coluna  $C_{18}$  monomérica, temperatura da coluna: 50 °C, fase móvel: mistura acetonitrila/água (3:1), vazão constante de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ , volume de injeção: 50  $\mu\text{L}$ , absorção: 250 nm.....32
- Figura 7 - Espectro de absorção do fenantreno e a pureza do pico cromatográfico.....33
- Figura 8 - Cromatograma e espectro de absorção dos 16 HPAs (padrão-7 diluído), nos comprimentos de onda de 200 a 360 nm.....34
- Figura 9 - Organograma do primeiro dia de amostragem (21-22/05/2004), uso do Impactador em Cascata tipo Berner (6 estágios), perfazendo um total de 22 horas e 50 minutos de amostragem.....38
- Figura 10 - Cromatogramas do extrato obtido de um filtro de membrana em policarbonato estéril a 220 nm e a 250 nm (teste em branco).....41
- Figura 11 - Cromatogramas sobrepostos, obtidos do extrato de um filtro de membrana em policarbonato estéril e de uma solução padrão certificada em 220 nm (**a**) e em 250 nm (**b**).....42
- Figura 12 - Cromatogramas referentes aos extratos de seis amostras coletadas entre os

	dias 23-24/05/2004 (3º dia de coleta, representando os seis estágios do Impactador em Cascata tipo Berner). Picos cromatográficos: 1- naftaleno, 2- acenaftileno, 3- acenafteno, 4- fluoreno, 5- fenatreno, 6- antraceno, 7 – fluoranteno, 8 – pireno, 9 – benzo(a)antraceno, 10- criseno, 11- benzo(b)fluoranteno.....	43
Figura 13	- Visão geral do fracionamento das partículas e as porcentagens dos HPAs adsorvidos em cada fração de material particulado, no decorrer do período de amostragem (21-27/05/2004).....	54
Figura 14	- Visão geral do fracionamento das partículas e das concentrações (em porcentagem) dos HPAs em cada fração particulada durante o período de amostragem.....	55
Figura 15	- Gráficos referentes aos estágios do Impactador em Cascata tipo Berner, onde é possível observar os valores percentuais dos HPAs presentes em maiores concentrações nas respectivas fases particuladas durante o período de amostragem (21-27/05/2004).....	65

**LISTA DE ABREVIATURAS**

ACE	Acenaftileno
ACF	Acenafteno
ACGIH	American Conference of governmental Industrial Hygienists
ANT	Antraceno
BaA	Benzo(a)antraceno
BaP	Benzo(a)pireno
BbF	Benzo(b)fluoranteno
BgP	Benzo(g,h,i)perileno
BkF	Benzo(k)fluoranteno
CG	Cromatografia gasosa
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CRI	Criseno
DBA	Dibenzo(a,h)antraceno
DIC	Detector de ionização de chama
DNA	Ácido desoxirribonucléico
FEN	Fenantreno
FLU	Fluoreno
FLT	Fluoranteno
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
IND	Indeno (1,2,3-CD)pireno
NAF	Naftaleno
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
OSHA	Occupacional Safety and Health Administration
PIR	Pireno
U.S.A./EPA	Environmental Protection Agency of United States of America
UV	Ultravioleta

## 1 INTRODUÇÃO

Segundo Resolução Conama nº 03/90, entende-se como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem estar público; danoso aos materiais, à fauna e flora; prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e as atividades normais da comunidade (FEEMA, 2005).

Até meados de 1980, no Brasil, a poluição atmosférica urbana era atribuída basicamente às emissões industriais. As ações dos órgãos ambientais visavam ao controle destas emissões. Com o rápido crescimento da frota veicular, verificou-se a enorme contribuição desta fonte na degradação da qualidade do ar, principalmente nas regiões metropolitanas do país, o que levou o Governo Federal a instituir o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE – (Resolução 018/88 do Conama, de 06.05.1986) (FEEMA, 2005).

De mesmo modo, Wise *et al* (1993) afirmaram que as fontes de emissão de poluentes primários e dos componentes secundários poderiam ser as mais variadas possíveis. No entanto, a emissão de gases tóxicos por veículos automotores em centros urbanos seria a maior fonte de poluição atmosférica. No contexto rural a maior fonte de poluição é causada pela agroindústria da cana e pelas queimadas ocorridas nos campos de cultivo e em florestas (Vasconcelos *et al*, 1998; Godoi *et al*, 2004).

Em geral, a determinação sistemática da qualidade do ar está restrita a um grupo de poluentes universalmente consagrados como indicadores da qualidade do ar, devido a sua maior frequência de ocorrência e pelos efeitos adversos que causam ao meio ambiente. São eles: dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), oxidantes fotoquímicos expressos em ozônio (O<sub>3</sub>), hidrocarbonetos totais (HC), óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e partículas em suspensão (FEEMA, 2005).

Vê-se, portanto, que a atmosfera não é apenas uma simples mistura de gases, mas em cada centímetro cúbico de ar, pode ser encontrado milhares de partículas suspensas. As partículas na atmosfera são comumente referidas às substâncias sólidas e líquidas no meio gasoso, sob forma particulada (aerossol / material particulado) (Brasseur *et al*, 1999). O material particulado atmosférico pode ser oriundo de fontes naturais (poeiras de solo, partículas minerais e vegetais como polens e esporos)

(Brasseur *et al*, 1999) bem como de fontes antropogênicas atribuídas à produção de energia (queima de combustíveis fósseis e de seus aditivos), emissões veiculares, queima de resíduos agrícolas e resíduos de incineração (fuligem) (Pereira *et al*, 2002).

Existe uma grande quantidade dessas partículas sólidas ou líquidas em tamanhos e espessuras variadas. O tamanho das partículas depende fundamentalmente do processo que a originou (Lopes *et al*, 1996). Partículas menores do que 2,5 µm de diâmetro tem um impacto maior sobre a saúde humana, pois podem ser inaladas e acumuladas no sistema respiratório (Ohura *et al*, 2004). Partículas entre 0,1 a 2 µm são designadas como “partículas finas”. As fontes geradoras dessas partículas incluem todos os tipos de combustão (veículos automotores, usinas termelétricas, queima de madeira, etc.) e alguns processos industriais (Venkataraman *et al*, 1999; Ohura *et al*, 2004). Partículas com diâmetro ente 2,0 a 10 µm são designadas como “grossas”. Algumas fontes geradoras são operações de trituração e polimento, poeira de estradas pavimentadas e não pavimentadas, spray marinho, atividade vulcânica e emissões por plantas (Lopes *et al*, 1996; Venkataraman *et al*, 1999; Ohura *et al*, 2004).

Aliados às emissões de material particulado por veículos automotores estão os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Estes podem estar fortemente adsorvidos nas superfícies das partículas (Lopes *et al*, 1996; ATSDR, 2004). A determinação da influência destes compostos na saúde humana é extremamente complexa e difícil. Para isso, deve existir uma avaliação quantitativa e qualitativa de um grande número de fatores, tais como a concentração de cada poluente, seus graus de toxicidade, a duração máxima da exposição aos poluentes e a localização de sua atuação no meio ambiente e no homem.

Tendo em vista a contribuição da emissão veicular na área urbana como a principal fonte de emissão de poluentes nocivos à saúde humana, tais como os HPAs, o enfoque deste trabalho é a coleta e análise dos HPAs associados às partículas. A potencialidade desta fonte emissora será avaliada em um terminal de ônibus, na cidade de Londrina, por onde circulam diariamente cerca de 1500 ônibus durante a semana, com redução deste número aos sábados e aos domingos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos semivoláteis formados em processos de combustão a alta temperatura (Miguel *et al*, 2001). O processo de queima incompleta de materiais orgânicos, que contém cadeias carbônicas em sua estrutura, é a principal fonte de emissão de HPAs (Fang *et al*, 2004; Martini *et al*, 2002; Vasconcellos *et al*, 1998). A queima de combustível fóssil em processos industriais, motores de automóveis, sistemas de aquecimento domésticos (com carvão mineral ou gás butano), incineração de resíduos domésticos e industriais, fumaça de cigarros, refinarias de petróleo, emissões de foto copiadoras. Ainda várias fontes naturais, incluindo a queima de biomassa em florestas e erupções vulcânicas são consideradas emissoras de HPAs (Wise *et al*, 1993; Peltonen *et al*, 1995; Lopes *et al*, 1996; Vasconcellos *et al*, 1998; Pereira Netto *et al*, 2000; ATSDR, 2004).

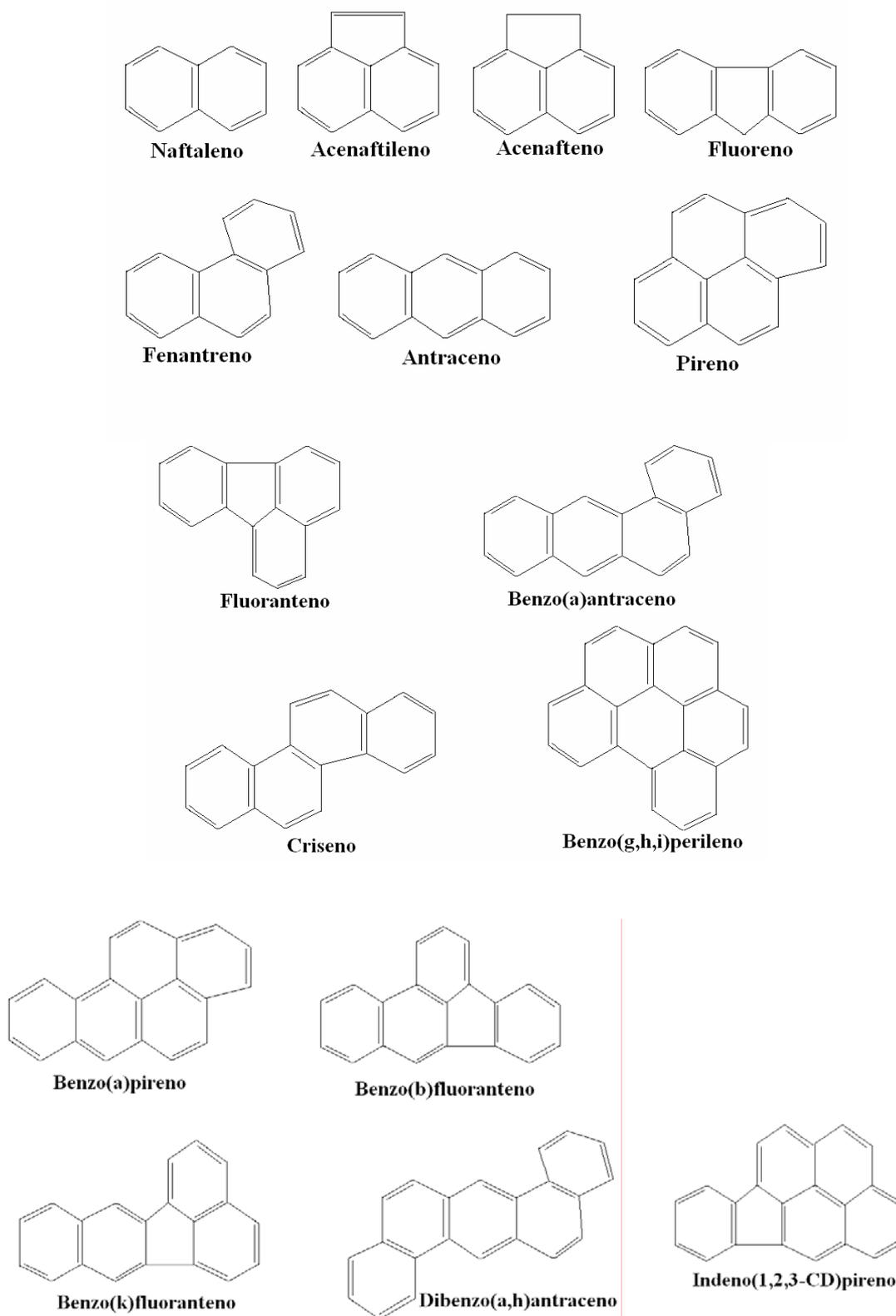
Os HPAs constituem uma família de compostos caracterizada por possuírem dois ou mais anéis aromáticos condensados (Pereira Netto *et al*, 2000). Estas substâncias, bem como seus derivados nitrados e oxigenados, têm ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais como o ar, água e sedimento, em diferentes níveis de concentração (Wise *et al*, 1993; Hlavay *et al*, 1997). Os níveis de HPAs encontrados em amostras ambientais e biológicas são mostrados na Tabela 1 (Pereira Netto *et al*, 2000).

As estruturas dos 16 HPAs identificados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (EPA) como os principais carcinogênicos e/ou mutagênicos são mostrados na Figura 1 (Peltonen *et al*, 1995).

**Tabela 1** – Níveis de HPAs encontrados em amostras ambientais e biológicas.

<b>Tipo de amostra</b>	<b>Concentração</b>
Ar	1,3 a 500 ng.m <sup>-3</sup>
Solo	0,8 ng.Kg <sup>-1</sup> a 100 mg.kg <sup>-1</sup>
Água	2,5 a 500 ng.L <sup>-1</sup>
Plantas	< 150 µg.Kg <sup>-1</sup>
Alimentos	0,1 a 20 µg.kg <sup>-1</sup>

Fonte: Pereira Netto *et al*, 2000.



**Figura 1** – Estrutura molecular dos 16 HPAs mais importantes segundo Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos (EPA).

## 2.2 Propriedades Físico-químicas

Na Tabela 2 são apresentadas a massa molar, a solubilidade em água, a constante de Henry e a pressão de vapor, dos 16 principais HPAs (Pereira Netto *et al*, 2000; Pereira *et al*, 2002). A partir desta tabela pode ser observado que as substâncias são pouco solúveis em água e, em geral, sua solubilidade diminui com o aumento do número de anéis aromáticos da molécula (aumento da afinidade lipofílica). De mesmo modo, a volatilidade dos compostos diminui com o aumento da massa molar e, conseqüentemente, HPAs de massas molares mais baixas são mais voláteis e apresentam maiores pressões de vapor que os mais pesados. O mesmo é observado com os valores da constante de Henry que diminui com o aumento da massa molar (Pereira Netto *et al*, 2000). Destes compostos estima-se que benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3,-cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno, sejam os mais tóxicos para saúde humana (Fang *et al*, 2004).

**Tabela 2** – Propriedades físico-químicas dos HPAs de interesse ambiental.

HPA	Número de anéis	Massa molar (g mol <sup>-1</sup> )	log p <sup>o</sup> L <sup>a</sup>	Constante de Henry	Solubilidade em água (mg mL <sup>-1</sup> )
Naftaleno	2	128	1,57	1,74x10 <sup>-2</sup>	31
Acenaftileno	2	152	0,62	3,39x10 <sup>-3</sup>	16,1
Acenafteno	3	154	0,18	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>
Fluoreno	2	166	-0,95	3,18x10 <sup>-3</sup>	1,9
Fenantreno	3	178	-0,15	1,31x10 <sup>-3</sup>	1,1
Antraceno	3	178	-1,11	1,60x10 <sup>-3</sup>	0,045
Pireno	4	202	-1,92	3,72x10 <sup>-4</sup>	0,132
Fluoranteno	4	202	-2,06	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>
Benzo(a)antraceno	4	228	-3,22	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>
Criseno	4	228	-3,97	3,03x10 <sup>-5</sup>	0,00026
Benzo(g,h,i)perileno	6	276	-4,65	1,86x10 <sup>-5</sup>	0,0038
Benzo(a)pireno	5	252	-4,67	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>
Benzo(b)fluoranteno	5	252	-4,99	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>
Benzo(k)fluoranteno	5	252	-5,39	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>
Dibenzo(a,h)antraceno	5	278	-7,04	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>
Indeno(1,2,3CD)pireno	6	276	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Pressão de vapor líquido subresfriado (Pa) a 293 K.

<sup>b</sup> Não avaliado

Fontes: (Pereira Netto *et al*, 2000; Pereira *et al*, 2002)

### 2.3 Fontes de Emissão dos HPAs Identificadas

Encontra-se na literatura resultados coincidentes de fontes de emissão de determinados HPAs. Criseno, por exemplo, foi considerado como traçador de emissões de incineradores e da queima de combustível fóssil, tais como: óleo industrial ardente e exaustão veicular. Pequenas concentrações de criseno no ar foram observadas em

estações quentes (média de 18 ng.m<sup>-3</sup>). Maiores concentrações de criseno foram propostas relativamente as mais baixas temperaturas atmosféricas durante as estações de inverno (média de 75 ng.m<sup>-3</sup>). Tal fenômeno foi atribuído, ao aumento de consumo de combustíveis fósseis e à pequena frequência de chuvas (Fang *et al*, 2004)

Em geral, com a exceção à espécie instável benzo(a)pireno, os HPAs mais estáveis como pireno, fluoranteno (Grimalt *et al*, 1992), benzo(k)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno e indeno (1,2,3-cd)pireno foram considerados na literatura como traçadores de atividades de tráfego veicular (Miguel & Pereira, 1989; Grimalt *et al*, 1992). Destes, fluoreno, antraceno, fenantreno e pireno foram considerados como traçadores de fontes de motores a diesel, já os compostos fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-CD)pireno foram considerados como traçadores de emissões de motores à gasolina (Fang *et al*, 2004).

Martinis *et al* (2002), Fang *et al* (2004) e Tavares *et al* (2004) forneceram alguns valores de razões entre concentrações de HPAs que auxiliam na identificação de prováveis fontes emissoras de HPAs (Tabela 3).

**Tabela 3-** Fontes emissoras de HPA e valores das razões matemáticas.

<b>Razão matemática</b>	<b>Valores</b>	<b>Fonte diagnosticada</b>
BgP/IND	3,5	Motores de emissão a gasolina <sup>a</sup>
BgP/IND	1,1	Motores de emissão a diesel <sup>a</sup>
BaA/BaP	0,5	Motores de emissão a gasolina <sup>a</sup>
BaA/BaP	1,0	Motores de emissão a diesel <sup>a</sup>
BaP/BgP	1,25	Motores de emissão a gasolina <sup>a</sup>
PIR/BaP	1,5	Motores de emissão a gasolina <sup>a</sup>
PIR/BaP	11	Motores de emissão a diesel <sup>a</sup>
IND/(IND + BgP)	0,35-0,70	Motores de emissão a diesel <sup>b</sup>
FLU/(FLU + PIR)	0,41	Motores de emissão a gasolina <sup>b</sup>
BaP/(BaP + CRI)	0,49-0,73	Motores de emissão a diesel e gasolina <sup>b</sup>
FEN/FLU	2,5	Motores de emissão a diesel <sup>c</sup>
IND/(IND + BgP)	0,35-0,70	Motores de emissão a diesel <sup>b</sup>

Fontes: <sup>a</sup> Martinis *et al* (2002); <sup>b</sup> Fang *et al* (2004); <sup>c</sup> Tavares *et al* (2004)

## 2.10 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e o Material Particulado

As fontes de material particulado são numerosas. As partículas podem ter origem natural, principalmente oriunda da vegetação, ou podem ter origem nas atividades humanas, como na queima de derivados do petróleo, resíduos de incineração, na produção de energia, emissões veiculares e na queima de cortes agrícolas (Pereira *et al*, 2002).

Vasconcellos *et al* (1998) dando ênfase a grande quantidade de aerossóis emitidos durante a queima de biomassa em florestas tropicais, como a Amazônica no Brasil, avaliaram a concentração dos HPAs e seus derivados nitro-HPAs no material particulado. Segundo os autores, os HPAs são emitidos principalmente na forma gasosa,

no entanto, os HPAs de elevada massa molecular, tendem a se associarem às partículas carbonadas. Estes, quando associados às partículas e expostos a uma variedade de poluentes gasosos (radicais livres e espécies moleculares no estado excitado e estáveis), podem converter os HPAs em seus derivados, particularmente derivados nitrados quando expostos a agentes nitrantes, tais como NO e HNO<sub>3</sub>.

Em geral, os HPAs podem estar fortemente associados ao material particulado como também podem ser facilmente volatilizados; este fator é dependente da pressão de vapor de cada HPA (Venkataraman *et al*, 1999; Miguel *et al*, 2001; Offenberg *et al*, 2002; Fang *et al*, 2004). Normalmente, HPAs com valores  $\log p_L^\theta$  na faixa de 1,57 a 2,0 estão em maior parte na fase vapor e quando emitidos na fase particulada podem ligeiramente volatilizar-se (Tabela 2) (Pereira *et al*, 2002). O grupo de HPAs com valores  $\log p_L^\theta$  na faixa de 3,22 a 7,04 são encontrados na fase particulada (Miguel *et al*, 2004).

Na fase particulada os HPAs estão associados principalmente na fração respirável onde o diâmetro aerodinâmico médio das partículas é tipicamente 0,5  $\mu\text{m}$  ou menor (Martinis *et al*, 2002). Estas partículas são normalmente providas da exaustão na queima do diesel (Peltonen *et al*, 1995; Pereira *et al*, 2002). Na literatura encontram-se relatos de comum associação de benzo(a)pireno em partículas de diâmetros de 0,7  $\mu\text{m}$  (Peltonen *et al*, 1995) e 0,3  $\mu\text{m}$  (Hlavay *et al*, 1997).

O coeficiente de partição dos HPAs entre as fases particulada e gasosa já foi relatado em estudos anteriores. Para o fenantreno e antraceno o coeficiente de partição (razão octanol/ar) estende-se de 0,027 a 0,088. A partir do baixo valor da razão pode-se concluir que estes hidrocarbonetos são encontrados, principalmente, na fase gasosa. Fluoranteno e pireno tiveram valores intermediários de 0,26 e 0,49 respectivamente. Enquanto que benzo(a)antraceno, criseno, benzo(k)fluoranteno e benzo(b)fluoranteno estão principalmente na fase particulada com uma razão de distribuição na faixa de 3,15 a 11 (Peltonen *et al*, 1995).

Os mecanismos de associação dos HPAs nos aerossóis incluem processos de adsorção e absorção. A variação da afinidade de adsorção e absorção do HPA na fase particulada é baseada na dependência dos tamanhos das partículas e em suas características físicas e composição química (Venkataraman *et al*, 1999).

Em partículas ultrafinas (0 - 0,1  $\mu\text{m}$ ) há predominância do processo de adsorção. Tal fato é explicado devido a maior área superficial das pequenas partículas. Nas partículas finas (0,1 – 2  $\mu\text{m}$ ) além da adsorção, ocorre a absorção devido a maior quantidade de massa orgânica. Já nas partículas grossas (2-10  $\mu\text{m}$ ) há disponibilidade de multicamadas adsorptivas (Venkataraman *et al*, 1999). Em geral, o particionamento de compostos de altas pressões de vapor é enriquecido nas partículas maiores, enquanto que a distribuição de compostos de baixas pressões de vapor favorece a pequenas partículas (Vasconcellos *et al*, 1998; Offenbergl *et al*, 2002).

## **2.11 Exposição aos HPAs, ao Material Particulado e Efeitos sobre a Saúde Humana**

A exposição do homem aos HPAs pode ocorrer pela alimentação, água, ar, solo e pelo contato direto com materiais que contém os hidrocarbonetos (Peltonen *et al*, 1995).

Das fontes de contaminação certa importância é dada à alimentação. Estudos realizados com pessoas não fumantes e não ocupacionalmente expostas estimam uma ingestão diária de cerca de 3,12  $\mu\text{g}$  de oito HPAs (benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-CD)pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(ghi)perileno) sendo os alimentos, responsáveis por cerca de 96% desta ingestão. O restante é absorvido diretamente do ar (1,6%), da água (0,2%) e do solo (0,4%). Fumantes que consomem um maço de cigarros sem filtro por dia ingerem um adicional entre 1 - 5  $\mu\text{g}$  (Pereira Netto *et al*, 2000). Estes hidrocarbonetos, com exceção ao criseno, são classificados como potenciais carcinógenos (Martinis *et al*, 2002).

De fato, devido ao seu caráter lipofílico, os HPAs e seus derivados podem ser absorvidos pela pele, por ingestão ou por inalação, sendo rapidamente distribuídos pelo organismo. Vários componentes deste grupo são capazes de reagir diretamente, ou após sofrerem transformações metabólicas, com o DNA (ácido desoxirribonucléico), tornando-se potenciais carcinógenos e eficientes mutágenos (Lopes *et al*, 1996; Pereira Netto *et al*, 2000; Manço, 2001; Fang *et al*, 2004; Quinn *et al*, 2004). Em recentes estudos comparativos, animais expostos à atmosfera de uma área industrial têm a probabilidade de terem até duas vezes mais mutações genéticas em suas células

germinativas, responsáveis pela produção do óvulo (fêmea) e do espermatozóide (macho), do que os animais que permaneceram em uma atmosfera rural (Quinn *et al*, 2004).

Além dos efeitos já estudados, deve-se mencionar que a exposição pré e pós-natal aos HPAs pode produzir efeitos nocivos à reprodução e ao desenvolvimento de fetos humanos. A maioria dos HPAs e seus metabólitos atravessam a placenta devido à sua solubilidade em lipídeos. Além disso, a transmissão pode ocorrer pela amamentação (Miguel *et al*, 2001).

A exposição a uma grande quantidade de naftaleno pode danificar ou destruir algumas células vermelhas do sangue humano. Pessoas, especialmente crianças, desenvolveram esse problema após ingestão de naftalina ou saches perfumados contendo naftaleno. Anemia também ocorreu em crianças usando fraldas armazenadas na presença de naftalina (Labunska *et al*, 2000).

Quando absorvidos diretamente da fase gasosa, os HPAs são rapidamente metabolizados e eliminados pelo organismo (o benzo(a)pireno, por exemplo, é eliminado em cerca de 1 hora). Entretanto, quando estão associados a partículas respiráveis, a eliminação é bem mais demorada podendo levar semanas. Por serem rapidamente metabolizados nos tecidos corpóreos, a bioacumulação não é observada, mesmo nos tecidos ricos em gorduras. As maiores rotas de eliminação destas substâncias após metabolismo hepático são as fezes e a urina (Pereira Netto *et al*, 2000).

Dados sobre a carcinogenicidade, genotoxicidade e mutagenicidade de alguns HPAs encontram-se na Tabela 4 (Pereira Netto *et al*, 2000). Nesta é possível observar que a capacidade carcinogênica e mutagênica dos diferentes HPAs é significativa para aqueles que possuem mais de 4 anéis aromáticos fundidos e maior para os que têm 5 ou 6 anéis (Labunska *et al*, 2000; Pereira Netto *et al*, 2000).

A correlação do aumento da mortalidade com o aumento da concentração do material particulado no meio ambiente, foca interesse nas pequenas partículas, particularmente aquelas que provavelmente contém compostos químicos tóxicos (Venkataraman *et al*, 1999). O pequeno tamanho do material particulado, além de determinar o longo tempo de residência na atmosfera, pode determinar a eficiência do processo de deposição na região alveolar dos pulmões (Lopes *et al*, 1996).

O trato respiratório pode ser convenientemente dividido em duas regiões distintas: a região extratorácica constituída pelas vias nasal e oral, faringe e laringe; e a região intratorácica que inclui os brônquios, traquéia e alvéolos. Devido à deposição de partículas ambientais e micro-organismos a região extratorácica é muito susceptível a infecções e doenças respiratórias. A deposição de partículas na região extratorácica é considerada a primeira linha de defesa contra a penetração de partículas nas vias mais distantes, mas também, é reconhecida como um sítio de efeitos tóxicos. Na região intratorácica, por sua vez, dividida em região traqueobronquial e região alveolar, geralmente ocorrem o câncer de pulmão e outras enfermidades crônicas (Lopes *et al*, 1996).

Poeiras em suspensão no ar podem afetar a capacidade do sistema respiratório de remover as partículas do ar inalado, retendo-as nos pulmões. As partículas com diâmetro menor do que 10  $\mu\text{m}$  não são filtradas nas narinas. Partículas com diâmetros inferiores a 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ) podem atingir partes profundas dos pulmões transportando substâncias químicas como os HPAs (Ohura *et al*, 2004; FEEMA, 2005).

Quando expostas à poluição por material particulado, mesmos às partículas mais grossas, as pessoas que sofrem de doenças pulmonares ou cardíacas (asma, obstrução crônica dos pulmões, ou isquemia cardíaca), têm aumentado o risco de morte prematura (Pereira *et al*, 2002). Os idosos e as crianças são o grupo de pessoas de maior risco. Em alguns casos, o efeito é mais leve, ocasionando mal estar, irritação dos olhos, da garganta e da pele, dor de cabeça e enjôo (CETESB, 2003).

**Tabela 4** – Dados relativos aos efeitos carcinógenos, genotóxicos e mutagênicos de alguns HPAs.

HPA	Carcinogenicidade	Genotoxicidade	Mutagenicidade
Fluoreno	I	L	-
Fenantreno	I	L	+
Antraceno	N	N	-
Pireno	N	L	+
Fluoranteno	N	L	+
Benzo(a)antraceno	S	S	+
Criseno	L	L	+
Benzo(g,h,i)perileno	I	I	+
Benzo(a)pireno	S	S	+
Indeno (1,2,3-CD)pireno	S	I	+

Dados disponíveis para comparação do efeito: S= suficiente, I= insuficiente, L= limitado, N= não carcinogênico. Mutagenicidade: + (positivo) – (negativo). (Fonte: Pereira Netto *et al*, 2000).

## 2.6 Parâmetros Legais

Os HPAs são considerados como os principais poluentes pela Agência de Proteção ambiental dos Estados Unidos (U.S.A./EPA) e pela Comunidade Européia. Porém no Brasil, não há critérios para concentração de HPA no ar ambiente. De acordo com os padrões de qualidade do ar para “UK Government Expert Panel on Air Quality Standards” é considerado o limite de exposição para benzo(a)pireno de 0,25 ng.m<sup>3</sup> (Pereira *et al*, 2002).

A Tabela 5 apresenta os limites de exposição ocupacional disponíveis para alguns HPAs.

**Tabela 5** – Limites de exposição ocupacional

<b>Composto</b>	<b>OSHA</b>	<b>NIOSH</b>	<b>ACGIH</b>
<b>Antraceno</b>	0,2 mg m <sup>3</sup>	-	-
<b>Benzo(a)antraceno</b>	-	-	Suspeito carcinogênico
<b>Benzo(b)fluoranteno</b>	-	-	Suspeito carcinogênico
<b>Benzo(a)pireno</b>	0,2 mg m <sup>3</sup>	-	Suspeito carcinogênico
<b>Criseno</b>	0,2 mg m <sup>3</sup>	Menor possível (carcinogênico)	Suspeito carcinogênico
<b>Naftaleno</b>	10 ppm	10 ppm	10 ppm
<b>Fenantreno</b>	0,2 mg m <sup>3</sup>	-	-
<b>Pireno</b>	0,2 mg m <sup>3</sup>	-	-

OSHA (Occupational Safety and Health Administration), NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) e ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists). (Fonte: National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), 1998)

## 2.7 Metodologia de Amostragem do Material Particulado e dos HPAs

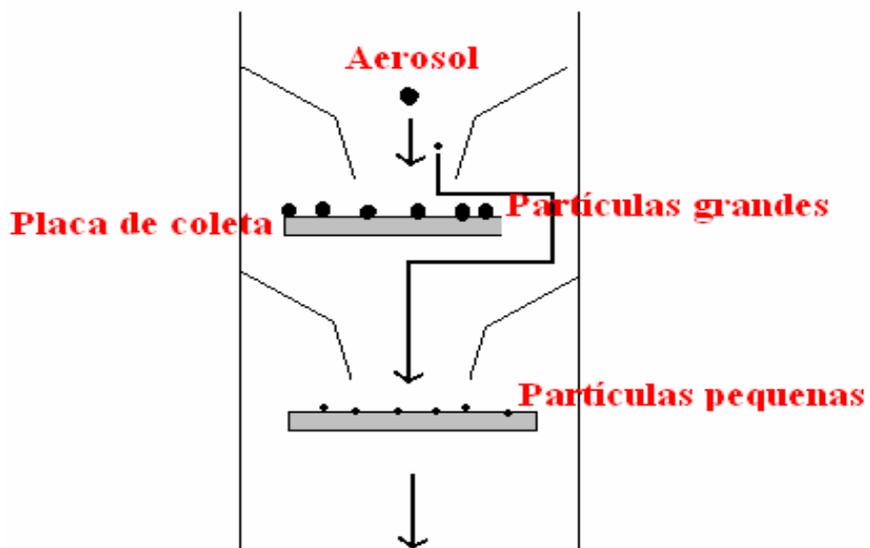
O material particulado atmosférico contendo HPAs é em geral coletado em filtros de teflon, filtros de fibra de vidro ou de quartzo (Miguel *et al*, 2001). Várias publicações relatam considerável perda de HPA do material particulado coletado em filtro, devido a sua volatilização, principalmente dos HPAs contendo de quatro ou menos anéis em sua estrutura (Lopes *et al*, 1996). Neste caso, os HPAs volatilizados e os HPAs na fase vapor, são normalmente coletados usando-se sorventes adequados como apoio (Peltonen *et al*, 1995) ou utilizando sistemas de difusão em tubos de vidro, também chamados de *denuder*, onde o material particulado difunde mais lentamente, passando através do tubo de difusão e é então retido sobre o filtro (Lopes *et al*, 1996).

Das técnicas desenvolvidas e usadas para a amostragem de partículas, a monitoração ambiental é convencionalmente feita por coletores onde se é possível fazer o fracionamento do material particulado que contém os HPAs. Os atuais métodos de

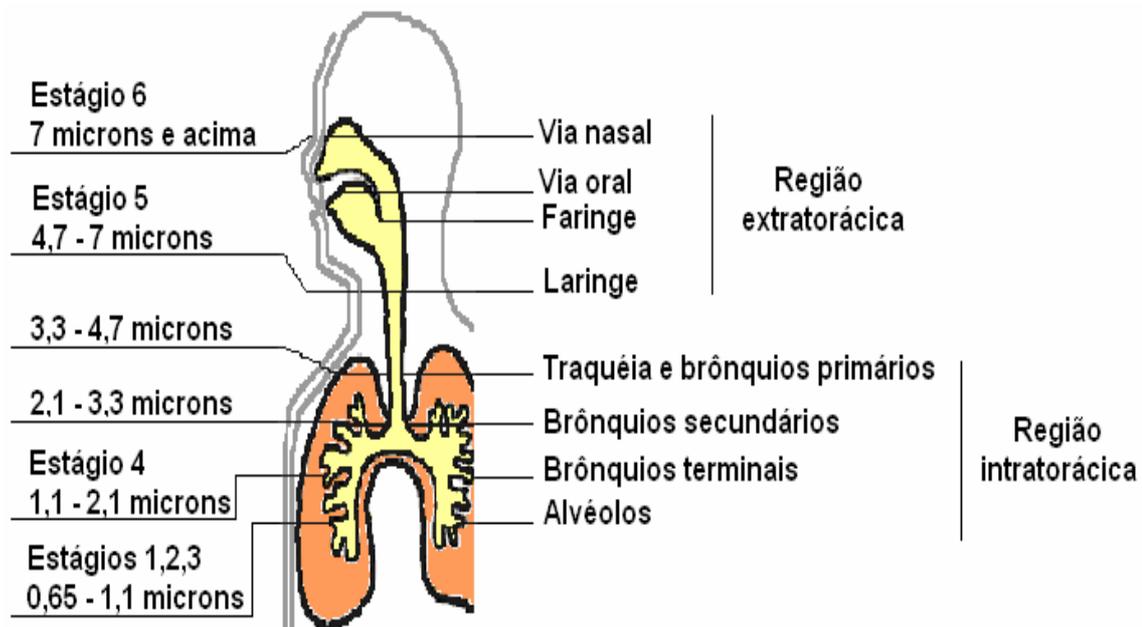
amostragem (impactador em cascata, amostradores de pequeno e grande volume usando filtros e/ou sorventes para captura dos HPAs mais voláteis) são insuficientes para a determinação precisa das concentrações dos HPAs no ar ou limitado para determinar as concentrações de HPAs em partículas de fuligem. Os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

O uso do Impactador em Cascata tipo Berner na amostragem do material particulado tem se tornado válido, o processo de fracionamento das partículas ocorre de maneira eficaz e simples. Durante a amostragem, em cada estágio (seis estágios) do impactador uma corrente de partículas passa através das boqueiras indo ao encontro das superfícies dos filtros. As partículas na corrente de aerossóis com inércia suficientemente grande tendem a impactar sobre as primeiras placas contendo os filtros, e as de menor inércia tendem a prosseguir para os próximos estágios. Neste caso, a faixa de tamanho das partículas obtida em cada um dos seis estágios do impactador tende a variar de acordo com a vazão no orifício do estágio, da distância entre o orifício e a superfície de coleta e das características da coleta do estágio anterior. A combinação da uma vazão constante de  $0,93 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  com os orifícios de diâmetros sucessivamente menores, resultaria então, na impactação de partículas progressivamente menores nos estágios, ou seja, o fracionamento de partículas na faixa de 0,06 a  $15,0 \mu\text{m}$  de diâmetro de corte a 50% de cada estágio (Figura 2). Todas as partículas coletadas, independentemente do tamanho, forma e densidade, podem ser aerodinamicamente dimensionadas e diretamente relacionadas com a posição no pulmão humano (Figura 3) (Energética, 2004).

A adsorção do HPA no estado vapor sobre os filtros no impactador Berner foi examinada em estudos recentes e mostrou ser um artefato de pouca importância, devido à pequena área de superfície dentro do impactador (Offenberg *et al*, 2002).



**Figura 2** - Princípio da coleta por impactação em cascata. (Fonte: Lopes & Andrade, 1996).



**Figura 3** – Simulação do sistema respiratório (amostrador Berner). (Fonte: Energética, 2004)

## 2.8 Metodologia de Extração de HPAs do Material Particulado Coletado em Filtros

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

Pereira *et al* (2001) utilizando a extração ultrasônica desenvolveu um procedimento rápido e econômico com suficiente exatidão para estimar e quantificar HPAs em material particulado coletados em filtros de fibra de quartzo, com mínima perda na extração. Parâmetros como o tipo de extrator, tempo de extração e volume de extrator foram investigados para 16 HPAs. Os resultados da extração ultrasônica, contrário aos resultados de outras metodologias de extração, apontaram uma quantidade mínima de solvente (apenas 4 mL da mistura 3:1 acetonitrila e diclorometano) em poucos minutos (10 min), apresentando uma recuperação média de aproximadamente 80% dos HPAs.

Escrivá *et al* (1994), desenvolveu um método para a determinação rotineira de HPAs em amostras de ar. Em seus estudos, a extração dos HPAs do material particulado foi feita ultrasonicamente em tubos de borossilicato vedados. O filtro utilizado foi o de papel e os melhores resultados, com 75% de recuperação média dos HPAs, foram obtidos em 30 minutos de extração com o uso do solvente extrator acetonitrila (5 mL apenas). Os autores, neste trabalho, indicaram que a secagem da amostra após a extração do HPA do material particulado contribuía com perda significativa de compostos de baixo peso molecular como o naftaleno. No entanto, amostras evaporadas em temperatura ambiente a um volume mínimo (cerca de 0,3 mL) em fluxo de nitrogênio, garantiam pequenas perdas e boa reprodutibilidade nos resultados.

## 2.9 Metodologia de Análise dos HPAs

Desde 1970 a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) tem sido usada na separação de misturas complexas de HPAs de amostras ambientais. Normalmente são usadas colunas com fase estacionária reversa, como fases quimicamente ligadas (C<sub>18</sub>). A popularidade desta técnica, tem sido baseada em sua seletividade na separação individual dos HPAs e dos seus isômeros (Wise *et al*, 1993; Peltonen *et al*, 1995).

Embora possa ser concluído que o uso da CLAE e da fase estacionária C<sub>18</sub> é uma metodologia eficiente na separação de HPAs de misturas complexas, consideráveis diferenças na seletividade têm sido mostradas em diferentes colunas comerciais. Fases ligadas são classificadas como “monoméricas” ou “poliméricas” dependendo da natureza dos grupos silanos e das condições da ligação à fase estacionária. Normalmente, as fases ligadas poliméricas, apresentam melhores resultados quanto à separação dos HPAs (Wise *et al*, 1993; Escrivá *et al*, 1994; Peltonen *et al*, 1995).

Para análise de HPAs são de amplo uso a CLAE acoplada a um detector de absorção no ultravioleta (UV) e de fluorescência os quais conferem sensibilidade e seletividade na detecção (Wise *et al*, 1993). Ambos os detectores são capazes de fornecer respostas lineares e reprodutibilidades similares, porém, nas análises ambientais a melhor sensibilidade é conseguida com o uso do detector de fluorescência devido ao baixo limite de detecção da técnica (Escrivá, 1994; Peltonen *et al*, 1995). Segundo o método utilizado por NIOSH (1998) o detector de fluorescência também é recomendado para análise da maioria dos HPAs justamente pela maior sensibilidade na detecção. Porém para análise de alguns HPAs é recomendado o uso do detector UV (Tabela 6). Na detecção UV, pelo uso do detector com arranjo de fotodiodos, a seleção dos comprimentos de onda de máxima absorção pode ser feita e desta forma, permitir um aumento na sensibilidade da técnica (Castello *et al*, 1993).

**Tabela 6** – Detectores utilizados, na análise dos HPAs por cromatografia líquida de alta eficiência.

<b>HPA</b>	<b>Detector</b> (Ultravioleta: UV ou Fluorescência: FL)
Naftaleno	UV
Acenaftileno	UV
Acenafteno	UV
Fluoreno	UV
Fenantreno	UV
Antraceno	UV
Pireno	FL
Fluoranteno	FL
Benzo(a)antraceno	FL
Criseno	UV
Benzo(g,h,i)perileno	FL
Benzo(a)pireno	FL
Benzo(b)fluoranteno	FL
Benzo(k)fluoranteno	FL
Dibenzo(a,h)antraceno	FL
Indeno (1,2,3-CD)pireno	FL

Fonte: National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), 1998.

### **3 OBJETIVOS**

Identificar e quantificar os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes na fase particulada coletada com Impactador em Cascata tipo Berner.

Verificar a metodologia de extração dos HPAs coletados sobre filtros de membrana em policarbonato por extração ultrasônica.

Verificar o desempenho da separação cromatográfica (CLAE) dos HPAs e utilização do detector de arranjo de fotodiodos.

Avaliar as fontes de emissão e a influência da combustão do diesel na geração dos HPAs.

Comparar os resultados obtidos neste estudo com os resultados obtidos no ano de 2002, quando as espécies HPA foram coletadas na fase gasosa em mesmo local de amostragem.

## **4 METODOLOGIA**

### **4.1 Amostragem do Material Particulado**

#### **4.1.1 Descrição da área e do local de amostragem**

Londrina é a terceira maior cidade do sul do Brasil e localiza-se no norte do estado do Paraná entre 23°08'47'' e 23°55'46''S de latitude e entre 50°52'23'' e 51°19'11''O de longitude, com uma área de 1724,7 Km<sup>2</sup>. Com altitude média de 576 m, o clima é quente no verão e ameno no inverno, com chuvas em todas as estações e pluviosidade anual de 1686 mm. A temperatura média é 23,7 °C no verão e 17,7 °C no inverno. A área verde é de 38,57 m<sup>2</sup> por habitantes. A população do município é de 447.065 habitantes, sendo 433.369 em área urbana e 13.696 em área rural, com densidade demográfica de 259,07 habitantes km<sup>-2</sup>. (Londrina, 2002).

No terminal de ônibus urbano da região central da cidade circulam diariamente 100.000 pessoas. O terminal divide-se em dois pisos sendo que o piso superior possui entrada e saída de ônibus e caracteriza-se por um ambiente aberto, com cobertura somente sobre os locais de embarque e desembarque de passageiros, o que permite boas condições de ventilação. O piso inferior possui altura de 7 m com a frontal e lateral em alvenaria e tela metálica. Neste piso funcionam escritórios da Companhia Municipal de Trânsito e Urbanização (CMTU) e da Polícia Militar. Devido ao tráfego intenso de ônibus em um ambiente mais fechado e pelo grande número de pessoas que circulam e trabalham no local, a amostragem foi feita no mezanino do piso inferior, onde circulam diariamente cerca de 1500 ônibus durante a semana, com redução para 800 ônibus aos sábados e 500 aos domingos.

#### **4.1.2 Dispositivos para a amostragem do material particulado**

O material particulado foi coletado utilizando o Impactador em Cascata tipo Berner. O coletor permite medir a distribuição por tamanhos das partículas de aerossol nos seis estágios e multi-orifícios do impactador. Através da impactação em cascata é possível quantificar os HPAs em cada uma das frações e a caracterização da distribuição por tamanho de partículas (d.p.) na atmosfera (fracionamento das partículas com d.p. de 0,06 a 15 µm).

As amostragens foram realizadas no período de 21 a 27 de maio de 2004. Os filtros utilizados foram de membrana em polycarbonato (Millipore) com 0,22  $\mu\text{m}$  de poro e 47 mm de diâmetro. Os filtros foram trocados em média a cada 23 horas e 30 minutos em torno das 18 horas de cada dia. Foram obtidas 36 amostras no período.

## **4.2 Análise Cromatográfica**

### **4.2.1 Limpeza dos materiais**

A vidraria utilizada foi lavada com detergente e água destilada e secada em estufa a 105 °C. Após resfriamento, foi lavada com o mesmo tipo de solvente utilizado nas análises. E então, após secagem, envolvida com papel alumínio e guardada em local adequado.

### **4.2.2 Condições cromatográficas**

Foi utilizado um cromatógrafo líquido marca SHIMADZU, modelo LC-10 AD, equipado com detector de arranjo de fotodiodos, modelo SPD-M10A VP, forno para coluna, modelo CTO-10A. A coluna cromatográfica de fase reversa foi a ODS ( $\text{C}_{18}$ ) marca METASIL, com 25 cm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro interno e 5  $\mu\text{m}$  de espessura de filme. Foi empregada uma pré-coluna de fase reversa com 4,6 mm de diâmetro interno da marca METAGUARD. A escolha da temperatura e da fase móvel foi feita a partir de testes, onde a melhor resolução dos picos cromatográficos foi obtida a 50 °C (ANEXO A) e em acetonitrila/água (3:1) (ANEXO B). A vazão foi mantida a 1  $\text{mL min}^{-1}$  e o volume de injeção foi de 50  $\mu\text{L}$ .

### **4.2.3 Quantificação dos HPAs**

Para quantificação dos compostos de interesse, foi utilizado o método de calibração externa. A partir de uma solução padrão certificada, marca SUPELCO (certificado de análise em anexo – ANEXO C), contendo uma mistura de 16 HPAs em

diferentes concentrações (98,6 a 1972  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ), foram feitas sucessivas diluições com o uso de acetonitrila e construída as curvas de calibração.

A Tabela 7 apresenta os valores de concentração de cada HPA da solução padrão certificada. Nesta, os HPAs estão separados por grupos de concentrações, representados por:

- Grupo A: HPAs com concentrações de aproximadamente 100  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;
- Grupo B: HPAs com concentrações de aproximadamente 200  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;
- Grupo C: HPAs com concentrações de aproximadamente 1000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ ;
- Grupo D: HPAs com concentrações de aproximadamente 2000  $\mu\text{g}/\text{mL}$ .

Na Tabela 8 são apresentados os valores das sete soluções de calibração contendo os 16 HPAs.

**Tabela 7** – Valores de concentração de cada HPA da solução padrão certificada.

<b>Grupos</b>	<b>HPAs</b>	<b>Concentração</b>
<b>Grupo A</b>	Benzo(a)pireno	96,30
	Antraceno	98,60
	Fenantreno	98,70
	Indeno(1,2,3CD)pireno	98,80
	Benzo(k)fluoranteno	99,10
	Criseno	99,10
	Benzo(a)antraceno	102,0
	Pireno	102,0
<b>Grupo B</b>	Benzo(g,h,i)perileno	197,0
	Dibenzo(a,h)antraceno	197,1
	Fluoranteno	197,1
	Fluoreno	197,1
	Benzo(b)fluoranteno	197,3
<b>Grupo C</b>	Naftaleno	982,0
	Acenafteno	988,0
<b>Grupo D</b>	Acenaftileno	1972

**Tabela 8** – Concentração dos 16 HPAs utilizados na construção da curva de calibração.

HPA	Padrão 1 ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Padrão 2 ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Padrão 3 ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Padrão 4 ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Padrão 5 ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Padrão 6 ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Padrão 7 ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )
Benzo(a)pireno	0,001	0,005	0,048	0,096	0,193	0,289	0,482
Antraceno	0,001	0,005	0,049	0,099	0,197	0,296	0,493
Fenantreno	0,001	0,005	0,049	0,099	0,197	0,296	0,494
Indeno(1,2,3-CD)pireno	0,001	0,005	0,049	0,099	0,198	0,296	0,494
Benzo(k)fluoranteno	0,001	0,005	0,049	0,099	0,198	0,297	0,496
Criseno	0,001	0,005	0,049	0,099	0,198	0,297	0,496
Benzo(a)antraceno	0,001	0,005	0,051	0,102	0,204	0,306	0,510
Pireno	0,001	0,005	0,051	0,102	0,204	0,306	0,510
Benzo(g,h,i)perileno	0,001	0,010	0,099	0,197	0,394	0,591	0,985
Dibenzo(a,h)antraceno	0,001	0,010	0,099	0,197	0,394	0,591	0,986
Fluoranteno	0,001	0,010	0,099	0,197	0,394	0,591	0,986
Fluoreno	0,001	0,010	0,099	0,197	0,394	0,591	0,986
Benzo(b)fluoranteno	0,001	0,010	0,099	0,197	0,395	0,592	0,987
Naftaleno	0,005	0,049	0,491	0,982	1,964	2,964	4,910
Acenafteno	0,005	0,049	0,494	0,988	1,976	2,964	4,940
Acenaftileno	0,010	0,099	0,986	1,972	3,944	5,916	9,860

Foi determinada a faixa dinâmica de trabalho do equipamento, a repetibilidade da medida (precisão), bem como os comprimentos de onda de maior absorção de cada HPA.

### 4.3 Pré-Concentração e Extração dos HPAs dos Filtros de Membrana em Policarbonato

#### 4.3.1 Eficiência de recuperação

A determinação da eficiência da recuperação dos HPAs dos filtros de membrana em policarbonato foi realizada conforme metodologia descrita por Escrivá *et al* (1994). Os testes foram feitos em triplicata. Foram adicionados 5  $\mu$ L de solução padrão certificada na superfície de cada filtro. Os mesmos foram colocados em tubos de borossilicato e cobertos com 5mL de acetonitrila (CARLO ERBA, grau CLAE) e os frascos devidamente vedados (Figura 4). A eficiência da extração dos HPAs e a reprodutibilidade da metodologia foi verificada empregando diferentes tempos de sonicação. Foram empregados 15 e 30 minutos de sonicação sem troca do banho e 24 minutos de sonicação com troca da água a cada 12 minutos. Os extratos foram transferidos a pequenos frascos âmbar e o solvente evaporado sob fluxo de gás hélio a temperatura ambiente ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ) até a redução do volume em cerca de 0,5 mL (Figura 4). Em seguida, com auxílio de uma pipeta Pasteur, o extrato foi transferido a frasco volumétrico de 1,0 mL e completado o volume com acetonitrila. O mesmo procedimento de extração foi realizado com filtros de membrana e 30 minutos de sonicação para identificação de possíveis interferentes.



**Figura 4** – Esquema do processo de extração dos HPAs dos filtros de membrana de policarbonato.

### **4.3.2 Extração dos HPAs do material particulado coletado sobre filtros**

A extração dos HPAs do material particulado coletado sobre os filtros de membrana seguiu a metodologia descrita em 4.3.1. O tempo de sonicação utilizado foi de 30 minutos.

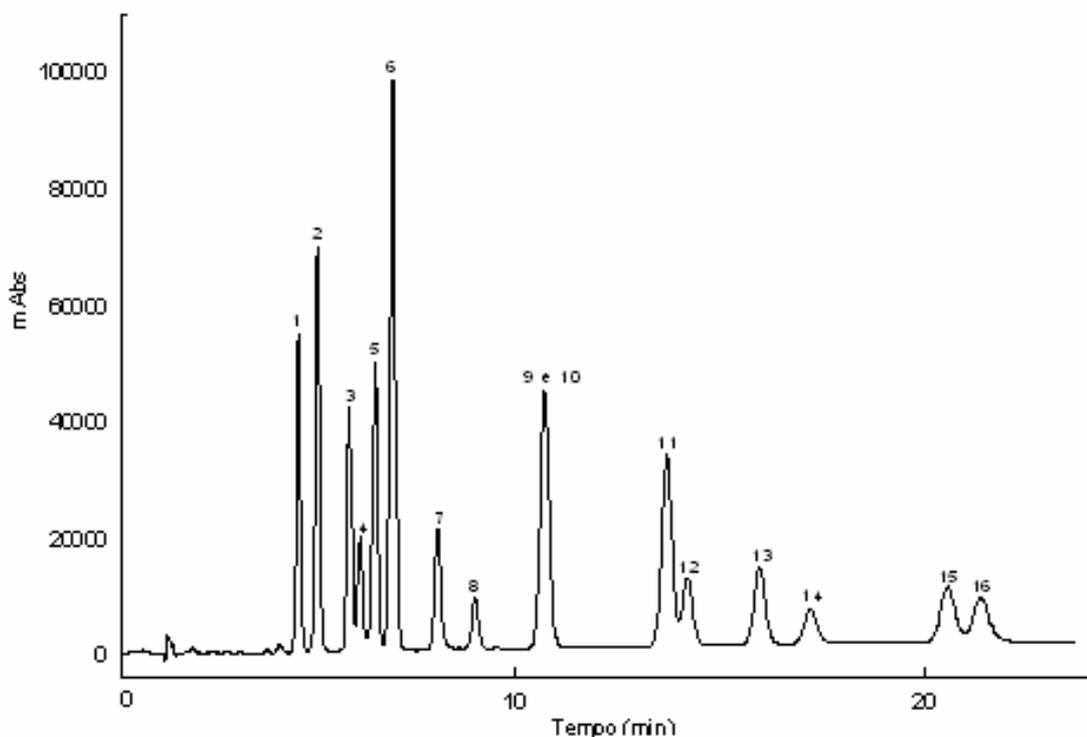
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Análise Cromatográfica

#### 5.1.1 Otimização das condições cromatográficas

Na literatura, encontra-se uma série de condições para a análise de HPAs por cromatografia a líquido. Dentre as colunas comerciais, Gonzáles *et al* (2000) utilizou uma coluna cromatográfica com fase reversa (C<sub>18</sub>) e detector espectrofotométrico operando a 254 nm. Peltonen *et al* (1995) na tentativa de separar cromatograficamente os 16 principais HPAs, enfatizou a diferença entre o uso de colunas cromatográficas com fase reversa (C<sub>18</sub>) monomérica e polimérica. Segundo o autor a grande diferença entre as colunas estaria na natureza dos reagentes silanos e nas condições em que estes grupos estariam sintetizados e ligados à fase estacionária resultando na melhor separação dos HPAs. Normalmente, a coluna que tem desempenhado melhor função quanto à separação das espécies é a fase reversa polimérica. Neste trabalho, foi utilizada uma coluna monomérica e uma melhor separação dos picos cromatográficos foi obtida através dos testes com diferentes misturas da fase móvel e da temperatura da coluna cromatográfica. A mistura acetonitrila/água (3:1) para a fase móvel foi a que apresentou melhor resolução dos picos cromatográficos, no modo isocrático (ANEXO B). O aumento da temperatura da coluna de 35°C para 70°C proporcionou melhor separação cromatográfica (ANEXO A), no entanto para evitar danos à coluna cromatográfica a temperatura utilizada foi de 50°C. Nestas condições foi obtida a separação do acenafteno e fluoreno, visto que estas espécies normalmente apresentariam o mesmo tempo de retenção em colunas cromatográficas de fase reversa monoméricas. Já benzo(a)antraceno e criseno apresentaram o mesmo tempo de retenção, como ocorreu com a metodologia aplicada por Wise *et al* (1993). Em geral, os resultados obtidos concordaram com a ordem de eluição proposta por Miège *et al* (1998). A identificação de cada HPA foi feita pela comparação dos tempos de retenção de cada pico cromatográfico com os resultados da literatura e de compostos puros. Normalmente, a ordem de saída dos hidrocarbonetos variava de acordo com a massa molecular de cada HPA, sendo que os primeiros picos eram referentes aos HPAs de menor massa molecular.

A Figura 5 apresenta o cromatograma obtido nas condições cromatográficas descritas e a ordem de eluição dos HPAs. Na Tabela 9 é apresentado o tempo de retenção obtido para cada HPA.



**Figura 5** - Separação cromatográfica da solução padrão dos 16 HPAs (padrão-7 diluído) (1-naftaleno, 2-acenaftileno, 3-acenafteno, 4-fluoreno, 5-fenantreno, 6-antraceno, 7-fluoranteno, 8-pireno, 9-benzo(a)antraceno, 10-criseno, 11-benzo(b)fluoranteno, 12-benzo(k)fluoranteno, 13-benzo(a)pireno, 14-dibenzo(a,h)antraceno, 15-benzo(g,h,i)perileno, 16-Indeno (1,2,3 -CD)pireno). Condições cromatográficas: coluna C<sub>18</sub> monomérica, temperatura da coluna: 50 °C, fase móvel: mistura acetonitrila/água (3:1), vazão constante de 1 mL min<sup>-1</sup>, volume de injeção: 50 µL, absorção: 254 nm.

**Tabela 9** – Tempos de retenção referente a cada HPA.

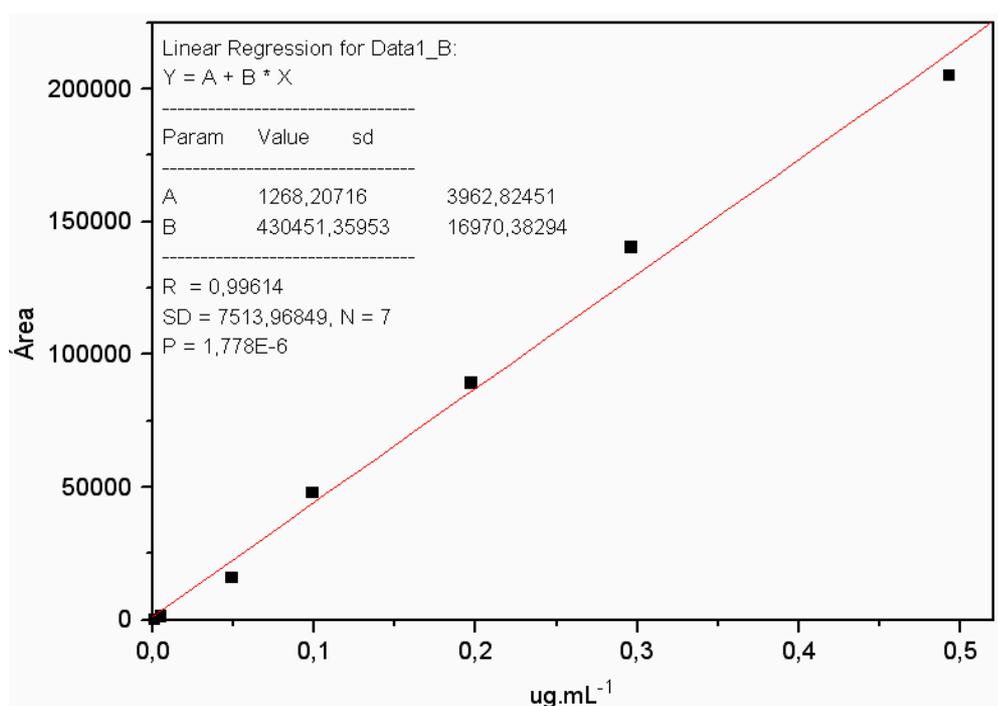
HPA	Tempo de retenção, minutos * (n=7)
1- Naftaleno	4,9 – 5,0
2- Acenaftileno	5,3 – 5,4
3- Acenafteno	5,8 – 5,9
4- Fluoreno	6,3 – 6,5
5- Fenantreno	6,6 – 6,8
6- Antraceno	7,0 – 7,2
7- Fluoranteno	7,9 – 8,1
8- Pireno	8,8 – 9,0
9- Benzo(a)antraceno	10,3 – 10,6
10- Criseno	10,3 – 10,6
11- Benzo(b)fluoranteno	13,4 – 13,7
12- Benzo(k)fluoranteno	13,8 – 14,1
13- Benzo(a)pireno	15,3 – 15,6
14- Dibenzo(a,h)antraceno	17,0 – 17,4
15- Benzo(g,h,i)perileno	20,3 – 20,5
16- Indeno (1,2,3-CD)pireno	21,1 – 21,3

\*Condições cromatográficas: coluna C<sub>18</sub> monomérica, temperatura da coluna: 50 °C, fase móvel: mistura acetonitrila/água (3:1), vazão constante de 1 mL min<sup>-1</sup>, volume de injeção: 50 µL, absorção: faixa de 220 a 280 nm.

### 5.1.2 Quantificação dos HPAs

Para quantificação dos HPAs com a detecção espectrofotométrica foi utilizado o método de calibração externa com soluções padrão a partir de sucessivas diluições, em acetonitrila, de uma solução padrão certificada (Escrivá *et al*, 1994; Venkataraman *et al*, 1999). As concentrações dos HPAs variaram entre 0,001 a 9,860  $\mu\text{g mL}^{-1}$  (Tabela 8).

A Figura 6 apresenta a curva de calibração do antraceno, exemplificando a curva de calibração para os demais HPAs. O coeficiente de correlação da curva de calibração para o antraceno foi de 0,996. Para os demais HPAs, os coeficientes de correlação variaram entre 0,998 e 0,990 (n=15). Através da análise por regressão linear foram obtidas as concentrações das espécies de interesse nas amostras.



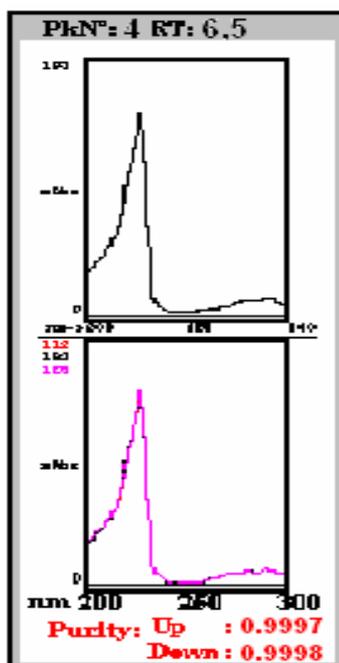
**Figura 6** - Curva de calibração para determinação cromatográfica do antraceno ( $r = 0,99614$ ). Condições cromatográficas: coluna  $C_{18}$  monomérica, temperatura da coluna: 50 °C, fase móvel: mistura acetonitrila/água (3:1), vazão constante de 1  $\text{mL min}^{-1}$ , volume de injeção: 50  $\mu\text{L}$ , absorção: 250 nm.

O limite de quantificação foi determinado para cada HPA nos comprimentos de onda específicos. A maioria dos autores, após a separação cromatográfica dos HPAs, utiliza na detecção o comprimento de onda em 254 nm. Hlavay *et al* (1997), além deste

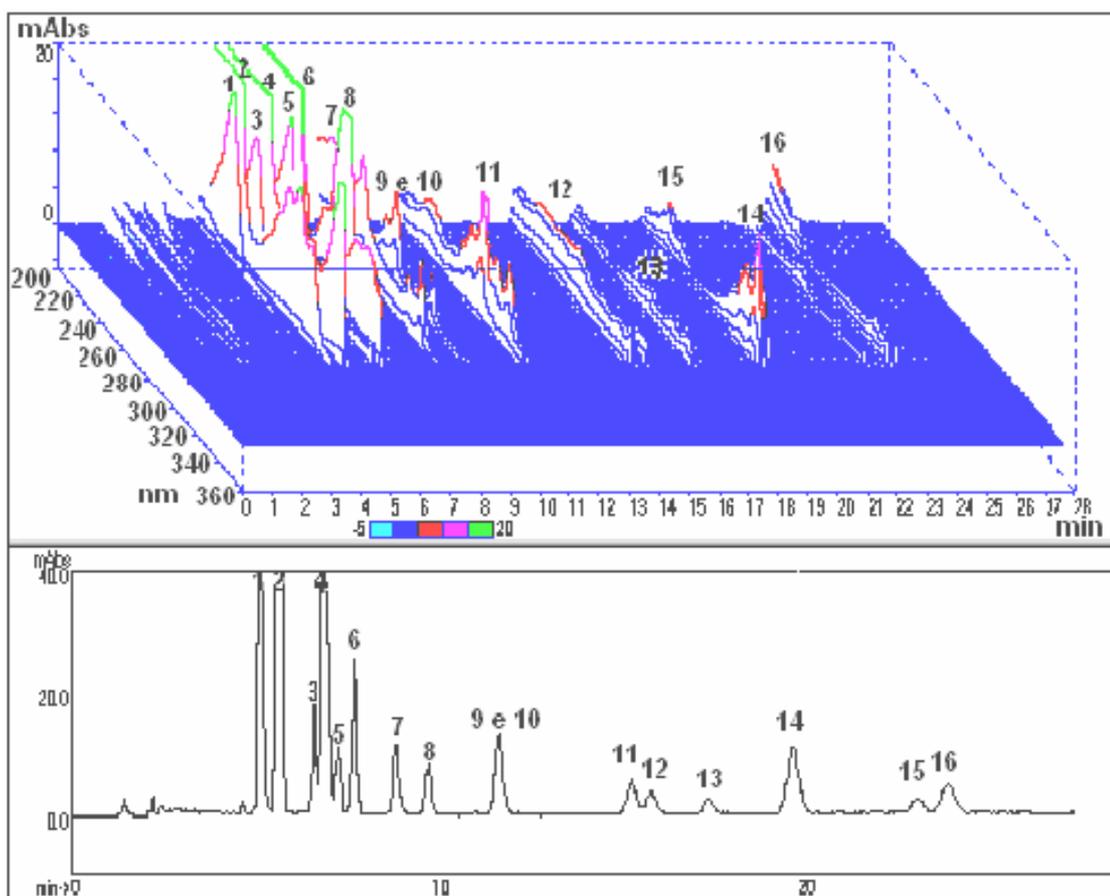
comprimento de onda, verificou a absorção de alguns dos HPAs em 280 nm. Já Escrivá et al (1994) demonstrou a boa absorção dos hidrocarbonetos a 250 nm.

Neste experimento, para aumentar a sensibilidade da técnica, além da escolha da temperatura ideal de análise e mistura de solventes, foi feita uma varredura para determinar quais os comprimentos de onda em que cada HPA apresentaria maior absorção. A Figura 7 apresenta o espectro de absorção do fluoreno exemplificando os demais HPAs. Neste espectro é possível verificar que a maior absorção deste hidrocarboneto ocorre em 220 nm. Numa escala de 0 a 1 indicando, respectivamente, o mínimo e o máximo de pureza relativa do pico, a pureza alcançada pelo pico cromatográfico referente ao fluoreno foi acima de 0,999 indicando que não houve co-eluição do fluoreno com outro HPA. Resultados como este, foram alcançados para os NAF, ACE, ACF, FLU, FEN ANT, FLT, PIR, BbF, BkF, BaP, DBA, BgP e IND (ANEXO D). Para as espécies BaA e CRI (picos 9 e 10) os quais não foram separadas cromatograficamente, o valor de pureza relativa do pico foi igual a 0,941.

A Figura 8 apresenta o espectro de absorção dos 16 HPAs nos comprimentos de onda 200 a 360 nm.



**Figura 7** – Espectro de absorção do fluoreno e a pureza do pico cromatográfico.



**Figura 8** – Cromatograma e espectro de absorção dos 16 HPAs (padrão-7 diluído) nos comprimentos de onda de 200 a 360 nm.

Na Tabela 10, com base nos espectros de absorção de cada HPA, são apresentados os comprimentos de onda onde ocorre a máxima absorção para cada HPA, bem como os limites de detecção (l.d.) dos 16 HPAs nos respectivos comprimentos de onda. Naftaleno, por exemplo, apresentou máxima absorção em 220 nm e o limite de detecção neste comprimento de onda foi de 0,98 ng. Escrivá *et al* (1994) obteve para o naftaleno em 254 nm, o limite de detecção de 1,6 mg (Tabela 11). Em geral, os limites de detecção obtidos pelo autor em 254 nm foram maiores aos alcançados neste estudo. O uso do detector de arranjo de fotodiodos para a detecção dos HPAs, utilizando os comprimentos de onda onde ocorre os máximos de absorção, resultou na melhor quantificação dos HPAs nas amostras.

**Tabela 10** – Limites de detecção dos 16 HPAs nos respectivos comprimentos de onda.

HPA	Limites de detecção* em distintos comprimentos de onda (ng)					
	220 nm	235 nm	250 nm	254 nm	266 nm	280 nm
<b>1-NAF</b>	0,98 <sup>a</sup>	9,82	9,82	9,82	9,82	9,82
<b>2-ACE</b>	1,98 <sup>a</sup>	1,98	19,72	19,72	19,72	19,72
<b>3-ACF</b>	0,98 <sup>a</sup>	59,28	0,98	0,98 <sup>b</sup>	0,98 <sup>c</sup>	0,98
<b>4-FLU</b>	0,20 <sup>a</sup>	0,20	3,94	3,94	1,98	1,98
<b>5-FEN</b>	0,98 <sup>b</sup>	0,98	0,98 <sup>a</sup>	0,98 <sup>c</sup>	0,98	0,98
<b>6-ANT</b>	0,98	0,98	0,10 <sup>a</sup>	0,98	- <sup>d</sup>	- <sup>d</sup>
<b>7-FLT</b>	1,98 <sup>b</sup>	1,98 <sup>a</sup>	1,98	1,98	1,98	1,98 <sup>c</sup>
<b>8-PIR</b>	1,02	1,02 <sup>a</sup>	2,04	2,04	1,02 <sup>b</sup>	6,12
<b>9-BaA</b>	1,02	1,02	1,02	1,02 <sup>b</sup>	1,02 <sup>a</sup>	1,02 <sup>c</sup>
<b>10-CRI</b>	0,98	0,98	0,98	0,98 <sup>b</sup>	0,98 <sup>a</sup>	0,98 <sup>c</sup>
<b>11-BbF</b>	1,98 <sup>b</sup>	1,98	1,98 <sup>c</sup>	1,98 <sup>a</sup>	1,98	1,98
<b>12-BkF</b>	0,98	0,98 <sup>a</sup>	0,98 <sup>b</sup>	1,98	3,96	0,98
<b>13-BaP</b>	0,96	- <sup>d</sup>	1,92	0,96 <sup>b</sup>	0,96 <sup>a</sup>	0,96 <sup>c</sup>
<b>14-DBA</b>	1,98 <sup>c</sup>	- <sup>d</sup>	3,94	3,94	1,98 <sup>b</sup>	1,98 <sup>a</sup>
<b>15-BgP</b>	1,98	- <sup>d</sup>	1,98 <sup>a</sup>	3,94	1,98	1,98
<b>16-IND</b>	0,98 <sup>a</sup>	- <sup>d</sup>	1,98	1,98	0,98	0,98 <sup>b</sup>

\* resultados referentes as respostas do detector, estando os valores obtidos três vezes maior que o sinal da fonte

<sup>a b c</sup> máxima absorção do HPA nos devidos comprimentos de onda.

<sup>d</sup> não há absorção do composto neste comprimento de onda.

**Tabela 11** – Limites de detecção obtidos nos comprimentos de onda de máxima absorção e em comprimento de onda fixo (254 nm)

<i>HPA</i>	<i>Este trabalho</i>		<i>Escrivá et al (1994)</i>
	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)	massa (ng)	$\lambda = 254$ nm massa (ng)
<b>1-NAF</b>	220	0,98	1600
<b>2-ACE</b>	220	1,98	3200
<b>3-ACF</b>	220	0,98	1600
<b>4-FLU</b>	220	0,20	3200
<b>5-FEN</b>	250	0,98	1600
<b>6-ANT</b>	250	0,10	1600
<b>7-FLT</b>	235	1,98	3200
<b>8-PIR</b>	235	1,02	1600
<b>9-BaA</b>	266	1,02	3200
<b>10-CRI</b>	266	0,98	1600
<b>11-BbF</b>	254	1,98	3200
<b>12-BkF</b>	235	0,98	1600
<b>13-BaP</b>	266	0,96	1600
<b>14-DBA</b>	280	1,98	3200
<b>15-BgP</b>	250	1,98	3200
<b>16-IND</b>	220	0,98	1600

### 5.1.3 Avaliação da precisão do detector

A partir de injeções repetidas ( $n = 4$ ) de volumes iguais ( $50 \mu\text{L}$ ) para uma mesma amostra padrão, foi avaliada a precisão do detector (Tabela 12). Os valores obtidos nas injeções apresentaram-se muito próximos, sendo o coeficiente de variância  $< 5\%$ , com exceção a benzo(b)fluoranteno (C.V. =  $8,8\%$ ), indicando que há repetibilidade nas medidas.

**Tabela 12** – Avaliação da precisão do detector, na repetibilidade das medidas.

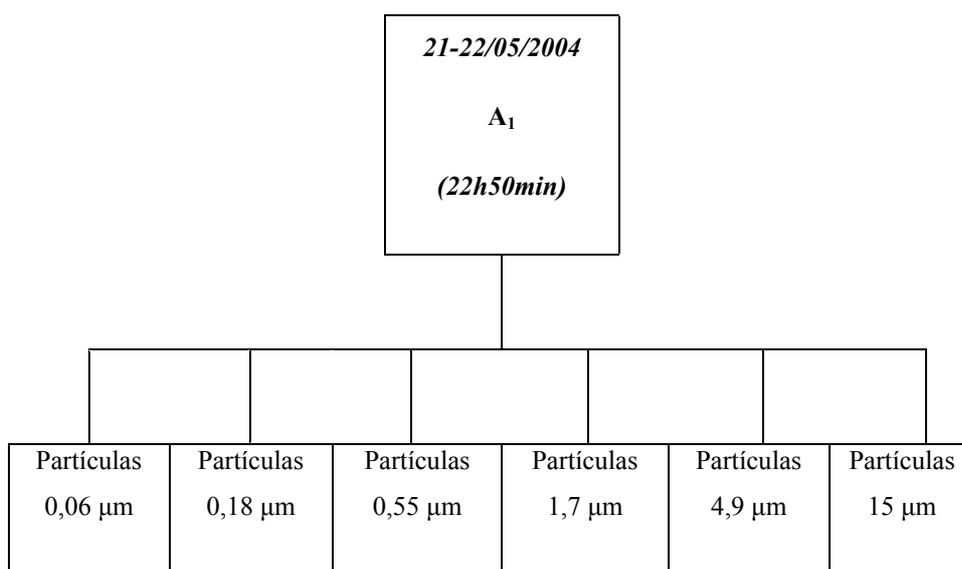
HPA	$\lambda_{\text{máx. absorção}}$ (nm)	Conc. ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Valor médio (áreas) ( $\bar{X} \pm s$ )	CV % <sup>a</sup>
NAF	220	2,964	1609801	1642306	1609585	1665189	1631720,25 + 27096,3598	1,66
ACE	220	5,916	1051503	1088634	1066169	1103013	1077329,75 + 22941,9467	2,13
ACF	254	2,964	64029	65921	64305	67482	65434,25 ± 1600,01445	2,45
FLU	220	0,591	967743	981683	971771	987526	977180,75 + 9048,59055	0,93
FEN	250	0,296	98977	101452	100102	102243	100693,5 + 1445,97337	1,44
ANT	250	0,296	236781	241218	236963	244917	239969,75 ± 3883,38696	1,62
FLT	235	0,591	119238	121932	119548	123819	121134,25 ± 2156,86816	1,78
PIR	235	0,306	74712	74965	75267	77639	75645,75 + 1348,06117	1,78
BaA	266	0,306	183964	189372	184609	190574	187129,75 + 3329,99984	1,78
CRI	266	0,297	183964	189372	184609	190574	187129,75 ± 3329,99984	1,78
BbF	254	0,592	83784	100469	98611	102328	96298 + 8479,55003	8,80
BlF	235	0,297	60346	61125	61607	61801	61219,75 + 648,13341	1,05
BaP	266	0,289	37614	40007	38674	39442	38934,25 ± 1035,92032	2,66
DBA	280	0,591	114612	119755	116540	118864	117442,75 ± 2323,39943	1,98
BgP	250	0,591	50652	51621	50635	52423	51332,75 + 860,621640	1,68
IND	220	0,296	70731	75679	75746	77034	74797,5 ± 2781,78893	3,72

<sup>a</sup> Coeficiente de variância dado em porcentagem:  $CV \% = (S \times 100) / \bar{X}$ . Valor considerado com boa precisão:  $CV (\%) < 5\%$ .

## 5.2 Amostragem do Material Particulado

Todas as amostras de material particulado foram coletadas e fracionadas por tamanho utilizando o impactador em cascata tipo Berner, de seis estágios. No período de amostragem, que ocorreu em 21 a 27 de maio de 2004, foram coletadas 36 amostras de material particulado sobre os filtros de membrana em policarbonato. Durante o período de amostragem (seis dias), a cada 23h30min (em média) foram obtidas seis amostras de material particulado, referentes a cada estágio do impactador. Os diâmetros de corte a 50% de cada estágio do impactador Berner para o fracionamento das partículas foi na faixa de 0,06 a 15  $\mu\text{m}$  de diâmetro (d.p.).

Representando os demais dias de coletas, a Figura 9 mostra um organograma referente ao primeiro dia de amostragem (21-22/05/2004), onde foram obtidas seis amostras de material particulado contendo os HPAs, após 22h50min de amostragem.



**Figura 9** – Organograma do primeiro dia de amostragem (21-22/05/2004), uso do Impactador em Cascata tipo Berner (seis estágios), perfazendo um total de 22 horas e 50 minutos de amostragem.

### 5.3 Validação do Método de Extração: Eficiência da Recuperação dos HPAs dos Filtros de Membrana em Policarbonato

Como descrito anteriormente, os filtros utilizados na coleta do material particulado foram os de membrana em policarbonato. Alguns autores como Miguel *et al* (2001), rotineiramente, coletam o material particulado contendo os HPAs em filtros de fibra de quartzo ou de vidro. Para a extração dos HPAs foram usadas misturas de solventes orgânicos como diclorometano e acetonitrila. Filtros de membrana em policarbonato são solúveis em solventes menos polares como o diclorometano, mesmo quando estes estão em pequenas proporções em uma mistura de solventes. Desta forma, no presente trabalho, foi utilizado apenas acetonitrila como solvente extrator, pois a partir de simples testes em laboratório, não foi possível visualizar a solubilização da membrana de policarbonato no solvente orgânico.

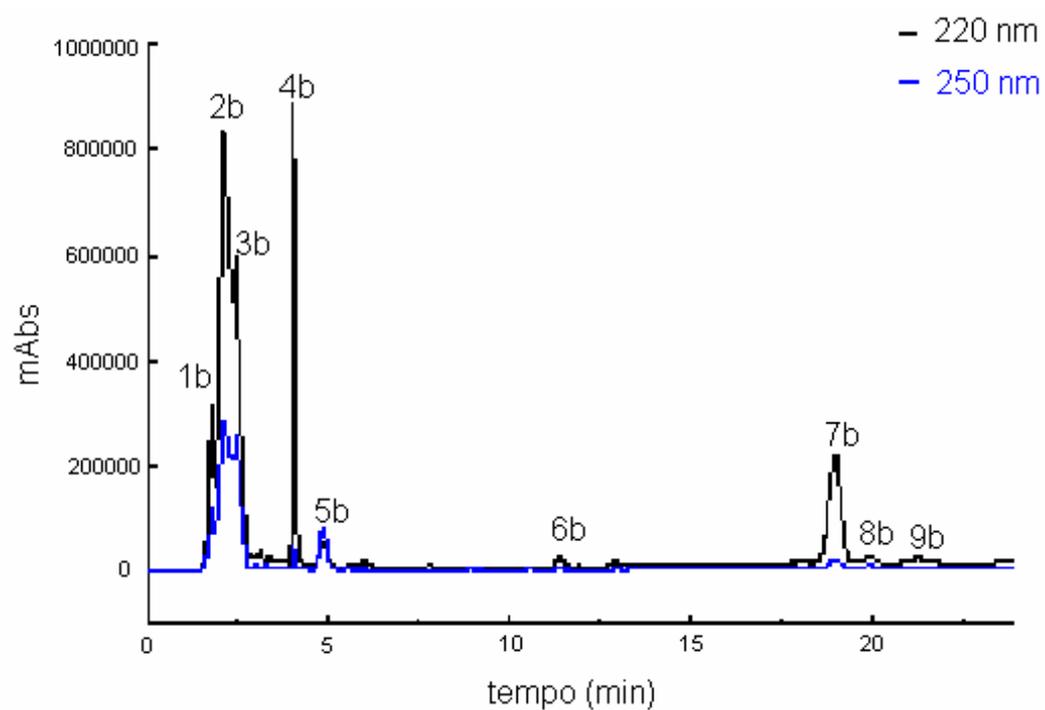
As áreas dos picos cromatográficos dos extratos foram comparadas às áreas dos picos cromatográficos do padrão e assim calculada a eficiência de recuperação para cada HPA (Tabela 13). A eficiência de recuperação média obtida para o tempo de 15 minutos de sonicação foi de 63,0% (variação de 45,0 a 89,0%), para 30 minutos (elevação da temperatura do banho de 8,3°C) a eficiência da recuperação média foi de 66,0% (31,0 a 93,0%) e para 24 minutos 48,0%. Como os resultados obtidos a 30 minutos de sonicação aproximaram-se aos obtidos por Escrivá *et al* (1994) em mesma metodologia de extração (recuperação média de 75% dos HPAs do material particulado coletados em filtros de papel), foi escolhido este tempo de sonicação (30 minutos) para extração dos HPAs do material particulado coletados nos filtros de membrana.

A Figura 10 apresenta o cromatograma (a 220nm e 250nm) referente ao extrato obtido de um filtro de membrana em policarbonato limpo submetido ao processo de extração com 30 minutos de sonicação. No cromatograma aparecem nove picos (1b a 9b) dos quais apenas um (com tempo de retenção 4,8 minutos) (pico 5b) poderia interferir na análise das amostras do ar ambiente. No caso, o naftaleno com tempo de retenção de 4,9 a 5,0 minutos poderia sofrer alguma interferência. Na Figura 11 estão sobrepostos os cromatogramas obtidos de uma solução padrão certificada (mistura de 16 HPAs, padrão 6) e de um extrato de um filtro de membrana em policarbonato estéril (branco), detectados em 220nm (Figura 11a) e em 250nm (Figura 11b). A partir dos cromatogramas foi verificado que a interferência seria mínima, pois o máximo de absorção do interferente (branco, pico 5b) ocorre a 250 nm (Figura 11b) contrário à

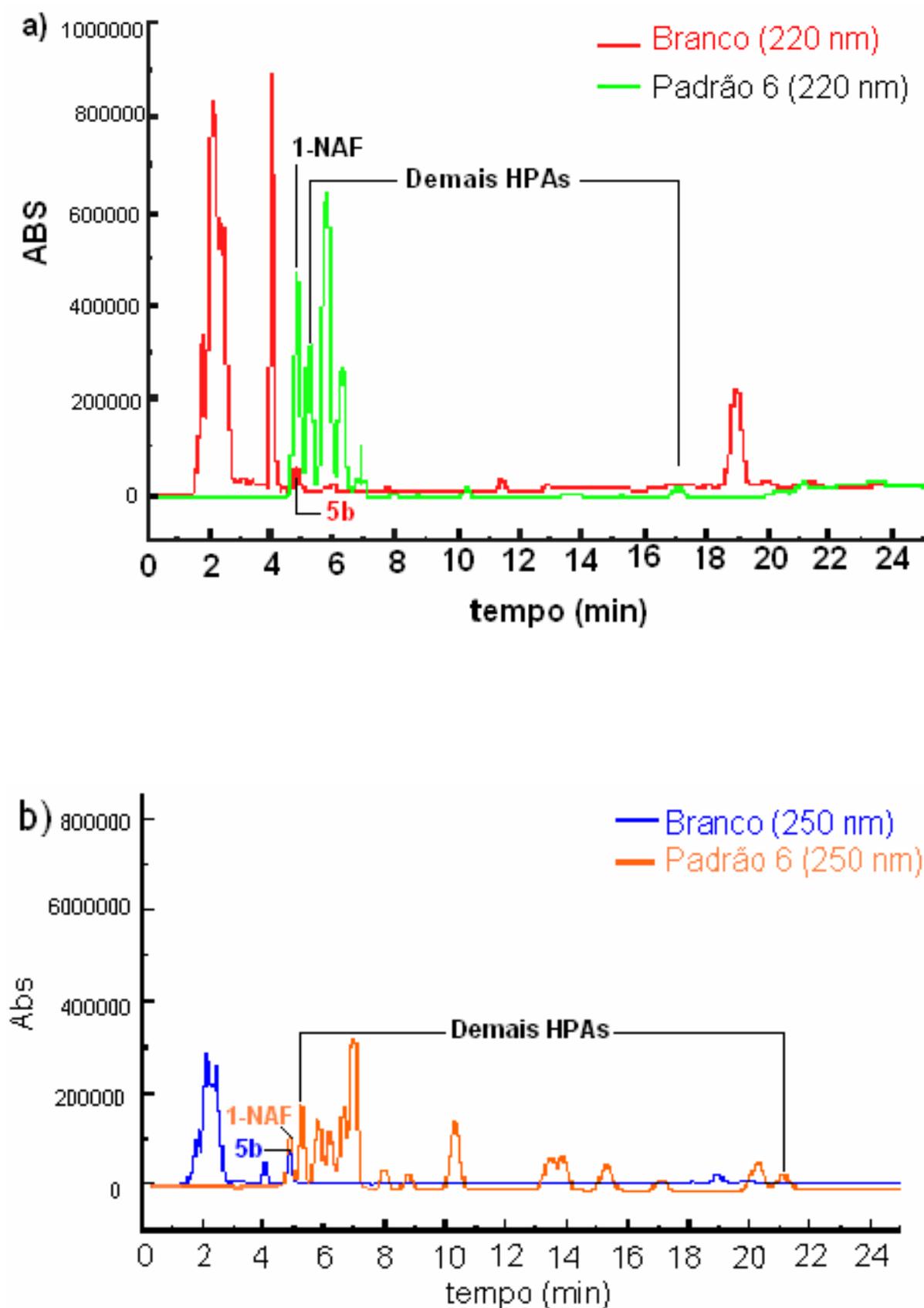
absorção do HPA (naftaleno, pico 1) que absorve muito pouco neste comprimento de onda. Como o pico cromatográfico referente ao naftaleno foi lido no  $\lambda_{\text{máx}}$  de 220 nm e por a área do pico interferente ser mínima neste comprimento de onda (Figura 11a), esta pôde ser subtraída dos valores das áreas dos picos (referentes ao naftaleno) das amostras ambientais.

**Tabela 13** - Eficiência de recuperação (e.r.,%) para cada HPA presente na mistura

<i>HPAs</i>	<i>e.r.(%) (n=3)</i>		
	<i>15 minutos</i>	<i>30 minutos</i>	<i>24 minutos</i>
Naftaleno	45,0 ± 3,7	30,7 ± 6,6	50,2 ± 0,4
Acenaftileno	51,4 ± 3,1	50,8 ± 8,9	49,9 ± 0,1
Acenafteno	51,7 ± 1,9	52,1 ± 7,0	47,9 ± 0,9
Fluoreno	52,2 ± 2,9	51,6 ± 8,6	50,7 ± 0,6
Fenantreno	54,7 ± 2,6	55,6 ± 6,2	48,9 ± 3,1
Antraceno	56,2 ± 2,7	56,9 ± 5,7	49,2 ± 0,9
Fluoranteno	55,6 ± 4,7	58,4 ± 7,1	48,9 ± 3,1
Pireno	59,1 ± 8,6	56,3 ± 5,8	50,7 ± 1,9
Benzo(a)antraceno	80,5 ± 4,0	82,4 ± 6,6	54,7 ± 1,9
Criseno	80,5 ± 4,0	82,4 ± 6,6	54,7 ± 1,9
Benzo(b)fluoranteno	89,1 ± 4,9	92,9 ± 8,8	44,9 ± 4,2
Benzo(k)fluoranteno	69,3 ± 3,43	88,9 ± 9,1	46,9 ± 1,6
Benzo(a)pireno	71,7 ± 4,08	74,4 ± 6,1	42,6 ± 2,1
Dibenzo(a,h)antraceno	61,0 ± 4,12	57,9 ± 6,9	43,9 ± 1,7
Benzo(g,h,i)perileno	83,6 ± 4,75	84,1 ± 4,8	36,7 ± 2,1
Indeno(1,2,3-CD)pireno	45,0 ± 10,54	80,4 ± 7,2	41,6 ± 5,6



**Figura 10** - Cromatogramas do extrato obtido de um filtro de membrana em policarbonato estéril a 220 nm e a 250 nm (teste em branco)

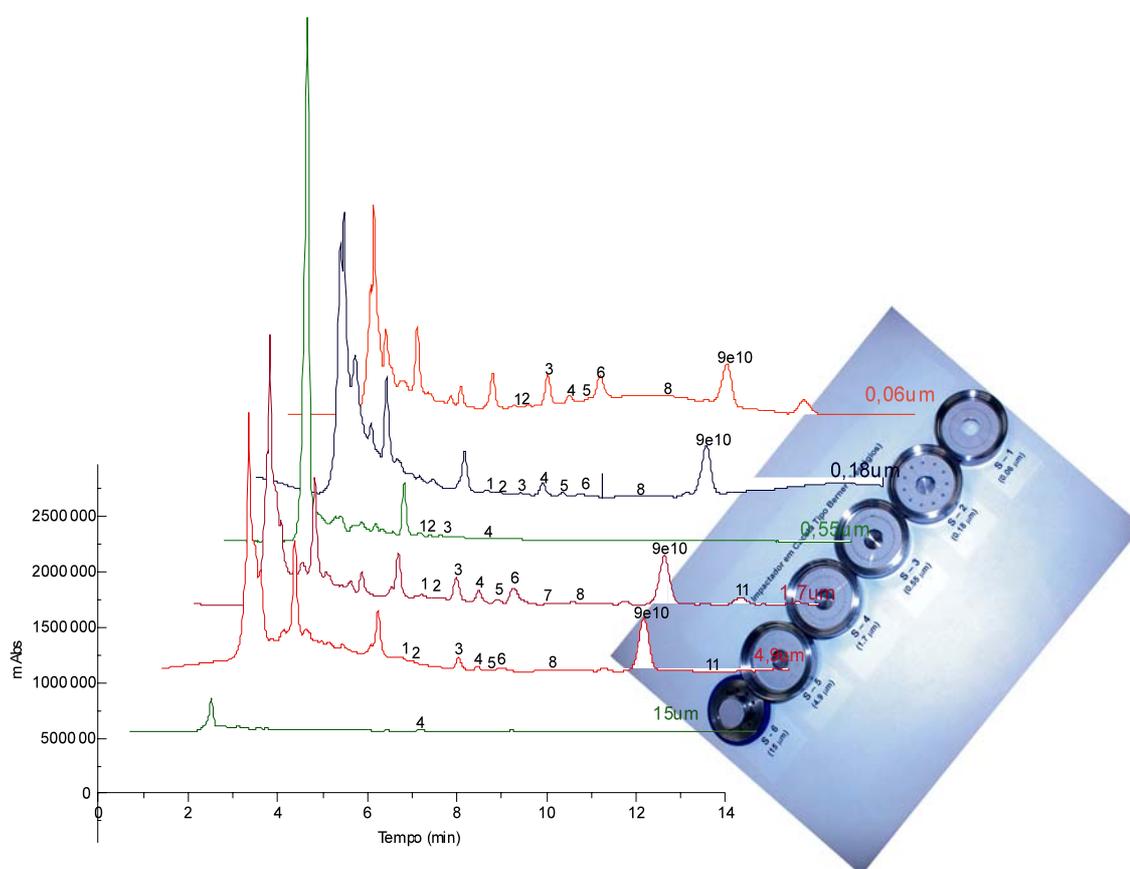


**Figura 11** – Cromatogramas sobrepostos, obtidos do extrato de um filtro de membrana em policarbonato estéril e de uma solução padrão certificada em 220 nm (a) e em 250 nm (b).

## 5.4 Concentração dos HPAs nas Amostras de Material Particulado

Após a coleta do material particulado no terminal de ônibus urbano da cidade de Londrina, cada filtro de membrana colocado em cada estágio do impactador foi submetido à extração ultrasônica e então identificados os HPAs presentes no material particulado por cromatografia líquida e detecção UV.

Exemplificando os demais dias de coletas, a Figura 12 mostra os cromatogramas dos extratos dos seis estágios do impactador coletadas no terminal de ônibus nos dias 23 e 24/05/2004. O volume total amostrado foi de 22,49 m<sup>3</sup> de ar em 24h11min.



**Figura 12** - Cromatogramas referentes aos extratos de seis amostras coletadas entre os dias 23-24/05/2004 (3º dia de coleta, representando os seis estágios do Impactador em Cascata tipo Berner). Picos cromatográficos: 1- naftaleno, 2- acenaftileno, 3- acenafteno, 4- fluoreno, 5- fenatreno, 6- antraceno, 7 – fluoranteno, 8 – pireno, 9 – benzo(a)antraceno, 10- criseno, 11- benzo(b)fluoranteno.

A Tabela 14 apresenta os limites de detecção do detector (em ng) aos respectivos comprimentos de onda de máxima absorção para onze HPAs (de NAF a BbF) e a massa

(em ng) de cada espécie HPA que esteve presente em menor concentração na fração particulada ao longo do período de amostragem (Tabelas 16 a 21). A partir dos valores apresentados na Tabela 14, foi possível verificar que as mínimas concentrações mássicas dos HPAs extraídos das frações particuladas das amostras de ar ambiente estavam superiores aos limites de detecção do detector para cada espécie. Neste caso, os HPAs não detectados (de benzo(k)fluoranteno a indeno(1,2,3-CD)pireno) poderiam estar em concentrações inferiores aos limites de detecção do detector ou ausentes na fração particulada.

Na Tabela 15 são apresentados dados referentes ao período de amostragem ( $A_1$ ,  $A_2$ ...). O volume médio de ar ambiente amostrado foi de  $21,68 \text{ m}^3$  ( $20,75$  a  $22,52 \text{ m}^3$ ). A massa total de HPA (em ng) por volume de ar amostrado (em  $\text{m}^3$ ) em cada coleta, variou entre  $232 \text{ ng.m}^{-3}$  no primeiro dia de amostragem ( $A_1$ ) e  $997 \text{ ng.m}^{-3}$  no quarto dia de amostragem ( $A_4$ ). Estes mesmos valores podem ser vistos, de forma mais específica, nas Tabelas 16 a 21 onde são apresentadas as concentrações diárias dos HPAs (em  $\text{ng.m}^{-3}$ ) presentes nos filtros de cada estágio do impactador (graficamente- ANEXO E).

**Tabela 14** – Valores mínimos das massas dos compostos HPAs extraídos do material particulado ao longo do período de amostragem e os limites de detecção do detector (ng) para cada espécie HPA encontrada nas frações particuladas das amostras de ar ambiente do terminal de ônibus urbano da cidade de Londrina, nos respectivos comprimentos de onda de máxima absorção ( $\lambda_{\text{máx}}$ ).

<b>HPA</b>	<b>Limite de detecção do detector (ng)</b>	<b><math>\lambda_{\text{máx}}</math> (nm)</b>	<b>Massa mínima do HPA (ng)</b>
1- Naftaleno	0,05	220	65,7
2- Acenaftileno	0,09	220	67,5
3- Acenafteno	0,05	220	21,2
4- Fluoreno	0,01	220	4,5
5- Fenantreno	0,05	250	42,5
6- Antraceno	0,01	250	21,19
7- Fluoranteno	0,09	235	67,47
8- Pireno	0,05	235	42,38
9- Benzo(a)antraceno	0,05	266	44,98
10- Criseno	0,05	266	44,98
11- Benzo(b)fluoranteno	0,09	254	269,88

**Tabela 15** – Dados referentes ao período de amostragem realizada no terminal de ônibus urbano em Londrina em maio de 2004.

<b>Amostra</b>	<b>Período de amostragem, maio 2004</b>	<b>Tempo de coleta</b>	<b>Temperatura média do ar</b>	<b>Volume de ar amostrado</b>	<b>Massa total de HPA/m<sup>3</sup> de ar amostrado</b>
<b>A<sub>1</sub></b>	21-22 (sexta-sábado)	22h50min	19,0 °C	21,24 m <sup>3</sup>	232 ng.m <sup>-3</sup>
<b>A<sub>2</sub></b>	22-23 (sábado-domingo)	22h19min	18,5 °C	20,75 m <sup>3</sup>	688 ng.m <sup>-3</sup>
<b>A<sub>3</sub></b>	23-24 (domingo-segunda)	24h11min	20,0 °C	22,49 m <sup>3</sup>	726 ng.m <sup>-3</sup>
<b>A<sub>4</sub></b>	24-25 (segunda-terça)	22h47min	18,5 °C	21,19 m <sup>3</sup>	997 ng.m <sup>-3</sup>
<b>A<sub>5</sub></b>	25-26 (terça-quarta)	24h13min	17,0 °C	22,52 m <sup>3</sup>	607 ng.m <sup>-3</sup>
<b>A<sub>6</sub></b>	26-27 (quarta-quinta)	23h33min	18,0 °C	21,90 m <sup>3</sup>	964 ng.m <sup>-3</sup>

**Tabela 16** – Concentrações em  $\text{ng m}^{-3}$  de cada HPA coletado no período de 21 a 22/05/2004 em cada estágio do Impactador em Cascata Berner.

Amostra	Estágio do Impactador (d.p.)	HPA	Concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Massa total de HPA ( $\text{ng m}^{-3}$ )
<b>A<sub>1</sub></b>  <b>21-22/05</b> <b>SEX-SAB</b>	1º estágio (0,06 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	6	21
		2-Acenaftileno	6	
		3-Acenafteno	2	
		4-Fluoreno	2	
		6-Antraceno	5	
	2º estágio (0,18 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	34	48
		2-Acenaftileno	6	
		3-Acenafteno	2	
		4-Fluoreno	2	
		6-Antraceno	4	
	3º estágio (0,55 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	23	47
		3-Acenafteno	9	
		4-Fluoreno	2	
		5-Fenantreno	2	
		6-Antraceno	11	
	4º estágio (1,7 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	23	51
		2-Acenaftileno	11	
		3-Acenafteno	6	
		4-Fluoreno	5	
		5-Fenantreno	2	
		6-Antraceno	4	
	5º estágio (4,9 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	29	49
		3-Acenafteno	6	
		4-Fluoreno	6	
5-Fenantreno		3		
6-Antraceno		5		
6º estágio (15 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	10	16	
	3-Acenafteno	2		
	4-Fluoreno	4		

**Tabela 17** – Concentrações em  $\text{ng m}^{-3}$  de cada HPA coletado no período de 22 a 23/05/2004) de cada estágio do Impactador em Cascata Berner.

Amostra	Estágio do Impactador (d.p.)	HPA	Concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Massa total de HPA ( $\text{ng m}^{-3}$ )
<b>A<sub>2</sub></b> <b>22-23/05</b> <b>SAB-DOM</b>	1º estágio (0,06 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	28	62
		3-Acenafteno	12	
		5-Fenantreno	5	
		6-Antraceno	10	
		7-Fluoranteno	7	
	2º estágio (0,18 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	33	183
		3-Acenafteno	42	
		4-Fluoreno	4	
		5-Fenantreno	84	
		6-Antraceno	2	
	3º estágio (0,55 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	63	155
		2-Acenaftileno	25	
		3-Acenafteno	21	
		5-Fenantreno	13	
		6-Antraceno	10	
	4º estágio (1,7 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	77	189
		2-Acenaftileno	33	
		3-Acenafteno	26	
		5-Fenatreno	13	
		6-Antraceno	17	
	5º estágio (4,9 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	6	77
		3-Acenafteno	27	
		4-Fluoreno	3	
		6-Antraceno	18	
7-Fluoranteno		23		
6º estágio (15 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	19	22	
	3-Acenafteno	2		
	4-Fluoreno	1		

**Tabela 18** – Concentrações em  $\text{ng m}^{-3}$  de cada HPA coletado no período de 23 a 24/05/2004 em cada estágio do Impactador em Cascata Berner.

Amostra	Estágio do Impactador (d.p.)	HPA	Concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Massa total de HPA ( $\text{ng m}^{-3}$ )
<b>A<sub>3</sub></b>  <b>23-24/05</b> <b>DOM-SEG</b>	1º estágio (0,06 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	3	57
		2-Acenaftileno	2	
		3-Acenafteno	17	
		4-Fluoreno	2	
		5-Fenantreno	8	
		6-Antraceno	19	
		8-Pireno	4	
		9-Benzo(a)antraceno e	2	
		10-Criseno		
		2º estágio (0,18 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	
	2-Acenaftileno		37	
	3-Acenafteno		1	
	4-Fluoreno		5	
	5-Fenantreno		12	
	6-Antraceno		2	
	8-Pireno		6	
	9-Benzo(a)antraceno e		3	
	10-Criseno			
	3º estágio (0,55 $\mu\text{m}$ )		1-Naftaleno	14
		2-Acenaftileno	6	
		3-Acenafteno	0,32	
		4-Fluoreno	1	
	4º estágio (1,7 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	43	214
		2-Acenaftileno	40	
		3-Acenafteno	22	
		4-Fluoreno	6	
		5-Fenantreno	16	
		6-Antraceno	18	
		7-Fluoranteno	3	
		8-Pireno	5	
9-Benzo(a)antraceno e		49		
10-Criseno				
11- benzo(b)fluoranteno		12		
5º estágio (4,9 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	138	364,2	
	2-Acenaftileno	122		
	3-Acenafteno	3		
	4-Fluoreno	0,20		
	5-Fenantreno	15		
	6-Antraceno	7		
	8-Pireno	13		
	9-Benzo(a)antraceno e	53		
	10-Criseno			
	11- benzo(b)fluoranteno	13		
	6º estágio (15 $\mu\text{m}$ )	4-Fluoreno		0,34

**Tabela 19** – Concentrações em  $\text{ng m}^{-3}$  de cada HPA coletado no período de 24 a 25/05/2004 em cada estágio do Impactador em Cascata Berner.

Amostra	Estágio do Impactador (d.p.)	HPA	Concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Massa total de HPA ( $\text{ng m}^{-3}$ )
<b>A<sub>4</sub></b> <b>24-25/05</b> <b>SEG-TER</b>	1º estágio (0,06 $\mu\text{m}$ )	3-Acenafteno	1	18
		4-Fluoreno	2	
		5-Fenantreno	3	
		6-Antraceno	1	
		9-Benzo(a)antraceno e	11	
		10-Criseno		
	2º estágio (0,18 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	101	223
		2-Acenaftileno	45	
		3-Acenafteno	23	
		4-Fluoreno	8	
		5-Fenantreno	13	
		6-Antraceno	1	
		8-Pireno	6	
		9-Benzo(a)antraceno e	26	
		10-Criseno		
		3º estágio (0,55 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	
	2-Acenaftileno		51	
	3-Acenafteno		36	
	4-Fluoreno		8	
	5-Fenantreno		21	
6-Antraceno	10			
8-Pireno	2			
9-Benzo(a)antraceno e	6			
10-Criseno				
4º estágio (1,7 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno		96	199
	2-Acenaftileno	11		
	3-Acenafteno	27		
	4-Fluoreno	5		
	5-Fenantreno	19		
	6-Antraceno	7		
	8-Pireno	7		
	9-Benzo(a)antraceno e	27		
	10-Criseno			
	5º estágio (4,9 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	111	
2-Acenaftileno		42		
3-Acenafteno		33		
4-Fluoreno		8		
5-Fenantreno		22		
6-Antraceno		9		
8-Pireno		16		
9-Benzo(a)antraceno e		32		
10-Criseno				
6º estágio (15 $\mu\text{m}$ )		1-Naftaleno	11	24
	3-Acenafteno	6		
	4-Fluoreno	3		
	5-Fenantreno	4		

**Tabela 20** – Concentrações em  $\text{ng m}^{-3}$  de cada HPA coletado no período de 25 a 26/05/2004) em cada estágio do Impactador em Cascata Berner.

Amostra	Estágio do Impactador (d.p.)	HPA	Concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Massa total de HPA ( $\text{ng m}^{-3}$ )	
<b>A<sub>5</sub></b> <b>25-26/05</b> <b>TER-QUA</b>	1º estágio (0,06 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	34	78	
		3-Acenafteno	5		
		4-Fluoreno	3		
		5-Fenantreno	6		
		9-Benzo(a)antraceno e	30		
		10-Criseno			
	2º estágio (0,18 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	23	75	
		3-Acenafteno	6		
		4-Fluoreno	3		
		5-Fenantreno	8		
		6-Antraceno	3		
		8-Pireno	4		
		9-Benzo(a)antraceno e	28		
		10-Criseno			
	3º estágio (0,55 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	101	198	
		2-Acenaftileno	7		
		3-Acenafteno	25		
		4-Fluoreno	7		
		5-Fenantreno	17		
		6-Antraceno	6		
		8-Pireno	8		
		9-Benzo(a)antraceno e	27		
		10-Criseno			
		4º estágio (1,7 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno		28
3-Acenafteno	13				
4-Fluoreno	5				
5-Fenantreno	13				
6-Antraceno	5				
8-Pireno	12				
9-Benzo(a)antraceno e	24				
10-Criseno					
5º estágio (4,9 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno		43	128	
	2-Acenaftileno		9		
	3-Acenafteno	14			
	4-Fluoreno	7			
	5-Fenantreno	15			
	6-Antraceno	2			
	8-Pireno	13			
	9-Benzo(a)antraceno e	25			
	10-Criseno				
	6º estágio (15 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	5		28
2-Acenaftileno		14			
4-Fluoreno		3			
5-Fenantreno		2			
9-Benzo(a)antraceno e		4			
10-Criseno					

**Tabela 21** – Concentrações em  $\text{ng m}^{-3}$  de cada HPA coletado no período de 26 a 27/05/2004 em cada estágio do Impactador em Cascata Berner.

Amostra	Estágio do Impactador (d.p.)	HPA	Concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Massa total de HPA ( $\text{ng m}^{-3}$ )		
<b>A<sub>6</sub></b> <b>26-27/05</b> <b>QUA-QUI</b>	1º estágio (0,06 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	33	122		
		3-Acenafteno	25			
		4-Fluoreno	5			
		5-Fenantreno	6			
		6-Antraceno	23			
		8-Pireno	4			
		9-Benzo(a)antraceno e 10-Criseno	26			
	2º estágio (0,18 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	91	147		
		3-Acenafteno	12			
		4-Fluoreno	7			
		5-Fenantreno	6			
		8-Pireno	6			
		9-Benzo(a)antraceno e 10-Criseno	25			
	3º estágio (0,55 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno	60	226		
		2-Acenaftileno	22			
		3-Acenafteno	42			
		4-Fluoreno	7			
		5-Fenantreno	17			
		6-Antraceno	37			
		8-Pireno	11			
		9-Benzo(a)antraceno e 10-Criseno	30			
		4º estágio (1,7 $\mu\text{m}$ )	1-Naftaleno		85	374
			2-Acenaftileno		212	
	4-Fluoreno		8			
	5-Fenantreno		15			
	6-Antraceno		35			
	8-Pireno		8			
	9-Benzo(a)antraceno e 10-Criseno		11			
	5º estágio (4,9 $\mu\text{m}$ )		1-Naftaleno	3	90	
			3-Acenafteno	29		
4-Fluoreno		8				
5-Fenantreno		12				
6-Antraceno		6				
7- fluoranteno		27				
8-Pireno		5				
6º estágio (15 $\mu\text{m}$ )		1-Naftaleno	5	5		

Em geral, os HPAs encontrados em cada fração particulada, estão em concentrações inferiores aos limites de exposição ocupacional padrão estabelecidos por OSHA (1998), onde os valores referenciais para estes hidrocarbonetos são  $10^3 \text{ mg m}^{-3}$  para o naftaleno e  $0,2 \text{ mg m}^{-3}$  para os demais HPAs (Tabela 5). No entanto, levando-se em consideração os padrões de qualidade do ar da ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) (Tabela 5) são considerados suspeitos carcinogênicos os HPAs benzo(a)antraceno, criseno e benzo(b)fluoranteno (Tabela 5). Benzo(b)fluoranteno foi encontrado somente no terceiro dia de coleta (Tabela 18) nas partículas de diâmetro médio aerodinâmico de  $1,7 \mu\text{m}$  ( $12 \text{ ng.m}^{-3}$ ) e  $4,9 \mu\text{m}$  ( $13 \text{ ng.m}^{-3}$ ). Estas partículas, quando inaladas, ficariam retidas na região intratorácica (brônquios terminais) sendo então os compostos absorvidos pelo organismo e região extratorácica (laringe), respectivamente (Figura 3).

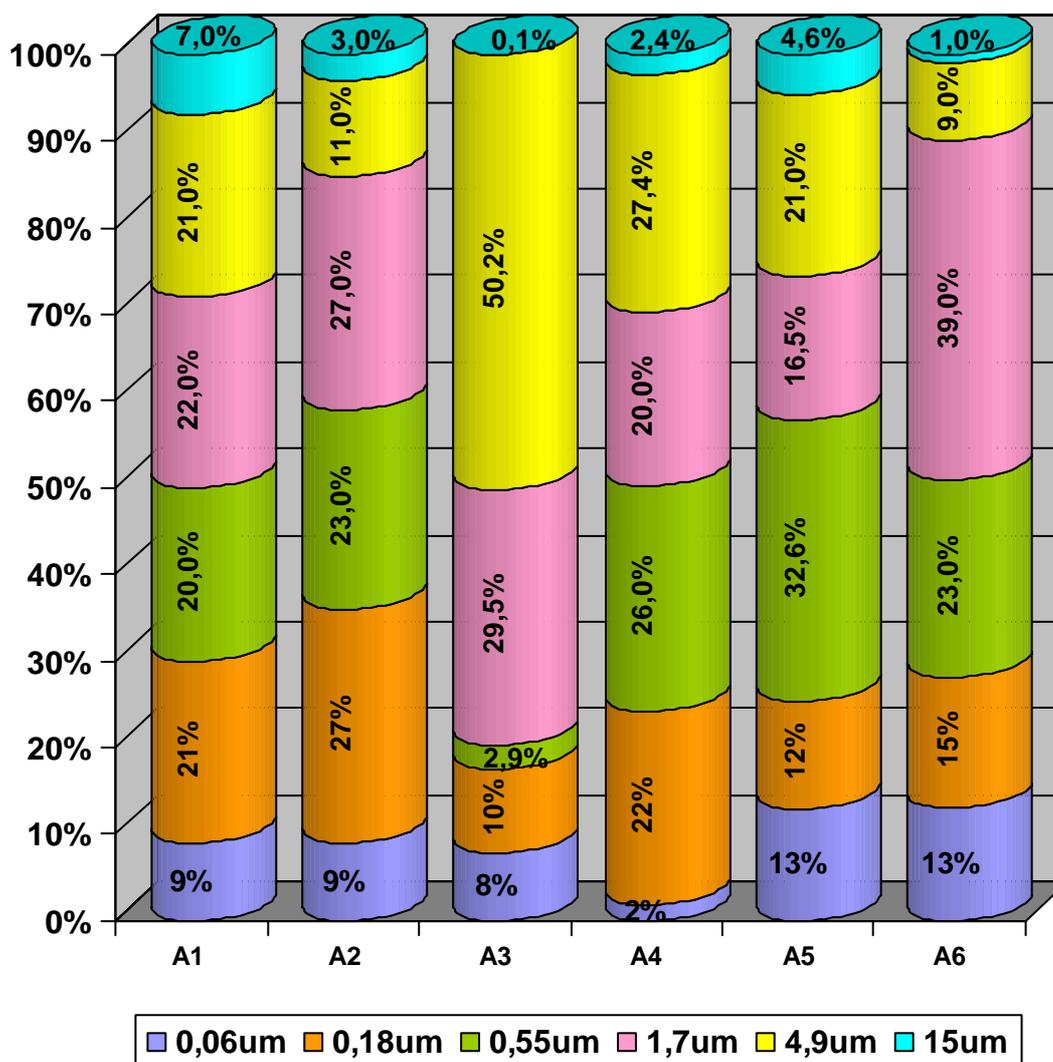
Benzo(a)antraceno e criseno foram encontrados no terceiro, quarto, quinto e sexto dia de coleta (Tabela 18 a 21). Suas concentrações variaram entre  $30 \text{ ng m}^{-3}$  nas partículas de diâmetro aerodinâmico médio de  $0,06 \mu\text{m}$  (Tabela 20),  $28 \text{ ng m}^{-3}$  nas partículas de  $0,18 \mu\text{m}$  (Tabela 20),  $30 \text{ ng m}^{-3}$  nas partículas de  $0,55 \mu\text{m}$  (Tabela 21),  $49 \text{ ng m}^{-3}$  nas partículas de  $1,7 \mu\text{m}$  (Tabela 18),  $53 \text{ ng m}^{-3}$  nas partículas de  $4,9 \mu\text{m}$  (Tab. 18) e  $4 \text{ ng m}^{-3}$  nas partículas de  $15 \mu\text{m}$  (Tabela 20). A menor concentração do suspeito carcinogênico estaria nas partículas de maior diâmetro aerodinâmico médio de  $15 \mu\text{m}$  ( $4 \text{ ng.m}^{-3}$ ), cujas partículas seriam dificilmente inaladas.

Pereira Netto *et al* (2000) relatou que além dos benzo(a)antraceno e criseno, fenantreno, fluoranteno e pireno são suspeitos em causar mutagenicidade de algumas células do corpo humano. Fenantreno foi encontrado em todos os dias de amostragem, fluoranteno apenas no segundo, terceiro e sexto dia de amostragem e o pireno só não foi encontrado no primeiro e segundo dias de amostragem. As maiores concentrações destes hidrocarbonetos variaram entre  $84 \text{ ng.m}^{-3}$  para o fenantreno em partículas de d.p. de  $0,18 \mu\text{m}$  no segundo dia de amostragem (Tabela 17),  $27 \text{ ng.m}^{-3}$  para o fluoranteno em partículas de d.p. de  $4,9 \mu\text{m}$  no sexto dia de amostragem (Tabela 21) e  $16 \text{ ng.m}^{-3}$  para o pireno também em partículas de d.p. de  $4,9 \mu\text{m}$  no quarto dia de amostragem (Tabela 19). Essas partículas se inaladas ficariam retidas no trato respiratório na laringe (para as partículas de d.p. de  $4,9 \mu\text{m}$ ) e alvéolos (para as partículas de  $0,18 \mu\text{m}$  de d.p.) onde está a maior concentração de fenantreno (encontrado no segundo dia de coleta).

Sabemos que partículas menores que  $2,5 \mu\text{m}$  de diâmetro têm um impacto maior sobre a saúde humana (Ohura *et al*, 2004) sendo a fração respirável as partículas de diâmetro aerodinâmico médio de  $0,5 \mu\text{m}$  ou menor (Peltonen *et al*, 1995; Pereira *et al*, 2002). Considera-se então, um fato preocupante a maior concentração do fenantreno ( $84 \text{ ng m}^{-3}$ ) em partículas de  $0,18 \mu\text{m}$ , benzo(a)antraceno e criseno ( $49 \text{ ng m}^{-3}$ ) em partículas de  $1,7 \mu\text{m}$ , as quais ficariam retidas no trato respiratório na região intratorácica (alvéolos e brônquios terminais, respectivamente), viabilizando o risco de enfermidades crônicas e do câncer de pulmão (Lopes *et al*, 1996) (Figura 3).

De mesmo modo, Lopes *et al* (1996), define que as partículas pequenas além de determinar o longo período de residência na atmosfera podem determinar a eficiência do processo de deposição no trato respiratório. A Figura 13 mostra o fracionamento das partículas e as porcentagens dos HPAs em cada fração coletada no decorrer do período de amostragem. A partir desta figura, nota-se que 27% dos HPAs estavam adsorvidos em partículas de  $0,18 \mu\text{m}$  de diâmetro (segundo dia de coleta,  $A_2$ ), 32% dos HPAs estavam adsorvidos nas partículas de  $0,55 \mu\text{m}$  (quinto dia de coleta,  $A_5$ ) e cerca de 39% dos HPAs adsorvidos nas partículas de  $1,7 \mu\text{m}$  (sexto dia de coleta,  $A_6$ ). No homem estas partículas contendo as substâncias tóxicas ficariam alojadas na região alveolar e bronquial, respectivamente, e dificilmente seriam expelidas (Figura 3).

No terceiro dia de coleta ( $A_3$ ) 50,17% dos HPAs estavam adsorvidos nas partículas de  $4,9 \mu\text{m}$ . Estas partículas ficariam alojadas na região extratorácica (laringe), sítio de defesa contra penetrações de partículas nas vias mais distantes, mas também susceptível a infecções e doenças respiratórias (Lopes *et al*, 1996).

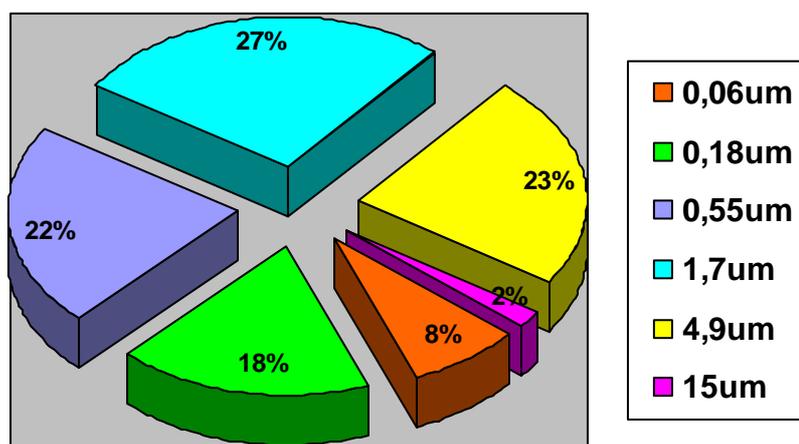


**Figura 13** – Visão geral do fracionamento das partículas e as porcentagens dos HPAs adsorvidos em cada fração de material particulado, no decorrer do período de amostragem (21-27/05/2004).

A Figura 14 apresenta uma visão geral do fracionamento das partículas e das concentrações (em porcentagem) dos HPAs em cada fração particulada, durante todo o período de amostragem. Nela, é possível visualizar que 27% dos HPAs foram encontrados nas partículas de 1,7 µm e apenas 2% em partículas de 15 µm. A Tabela 22 mostra os mesmos valores, além das concentrações gerais dos HPAs em cada estágio do impactador.

**Tabela 22** – Visão geral das concentrações ( $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) dos HPAs coletados durante o período de amostragem, em cada estágio do Impactador em Cascata tipo Berner e os respectivos percentuais (%).

Estágios do Impactador	Massa total (ng) de HPA/ $\text{m}^3$ de ar amostrado	Percentuais (%)
1º estágio (0,06 $\mu\text{m}$ )	358	8
2º estágio (0,18 $\mu\text{m}$ )	754	18
3º estágio (0,55 $\mu\text{m}$ )	907,32	22
4º estágio (1,7 $\mu\text{m}$ )	1127	27
5º estágio (4,9 $\mu\text{m}$ )	981,2	23
6º estágio (15 $\mu\text{m}$ )	95,34	2
<b>Total</b>	<b>41214</b>	<b>100</b>



**Figura 14** – Percentual dos HPAs em cada fração do material particulado coletado durante o período de amostragem.

Nos resultados apresentados foi enfatizada a presença dos HPAs no material particulado fracionado e sua atuação no trato respiratório. A seguir, são apresentadas as

Tabelas 23 a 28 que fornecem os valores das concentrações totais diárias de cada HPA coletado.

Pereira *et al* (2002) observou que HPAs com valores de pressão de vapor ( $\log p^{\circ}_L$  a 293 K) na faixa de 1,57 a 2,0 estão na maior parte na fase vapor (Tabela 2) e quando emitidos na fase particulada podem ligeiramente volatilizar-se. No decorrer do período de amostragem a temperatura do ambiente variou entre 17 e 20 °C. Através da correlação de Pearson, as variações das concentrações dos HPAs em função da temperatura ambiente apresentou coeficientes de correlação negativos. A comparação entre as concentrações dos HPAs e a variação de temperatura durante o período não deve ser aqui discutida como parâmetro para atribuição da influência da temperatura na adsorção ou absorção do HPA na fase particulada.

A diminuição em torno de 30% da concentração dos HPAs na fase particulada das amostras A<sub>2</sub> e A<sub>3</sub> (sáb.- dom., dom. – seg) (Tabelas 17 e 18 respectivamente) pôde ser atribuída à diminuição em ~33% do número de ônibus no final de semana, em relação à máxima concentração obtida nas Amostras A<sub>4</sub> e A<sub>6</sub> (Tabelas 19 e 21 respectivamente). A baixa concentração das amostras A<sub>1</sub> e A<sub>5</sub> não puderam ser explicadas (Tabelas 16 e 20 respectivamente).

**Tabela 23** – Concentração total ( $\text{ng m}^{-3}$ ) de cada HPA coletado no período de 21 a 22/05/2004) e as respectivas porcentagens em cada estágio do Impactador em Cascata.

Amostra e T (°C)	HPA	Concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Estágio do impactador (d.p, $\mu\text{m}$ )	Porcentagem do HPA (%)
<b>A<sub>1</sub></b> (21-22/05) SEX-SAB <b>19 °C</b>	1-Naftaleno	125	1° (0,06)	4,8
			2° (0,18)	27,2
			3° (0,55)	18,4
			4° (1,7)	18,4
			5° (4,9)	23,2
			6° (15)	8
	2-Acenaftileno	23	1° (0,06)	26,1
			2° (0,18)	26,1
			4° (1,7)	47,8
	3-Acenafteno	27	1° (0,06)	7,4
			2° (0,18)	7,4
			3° (0,55)	33,3
			4° (1,7)	22,2
			5° (4,9)	22,2
			6° (15)	7,5
	4-Fluoreno	21	1° (0,06)	9,5
			2° (0,18)	9,5
			3° (0,55)	9,5
			4° (1,7)	23,8
			5° (4,9)	28,6
			6° (15)	19,1
	5-Fenantreno	7	3° (0,55)	28,6
			4° (1,7)	28,6
			5° (4,9)	42,8
6-Antraceno	29	1° (0,06)	17,2	
		2° (0,18)	13,8	
		3° (0,55)	40	
		4° (1,7)	13,8	
		5° (4,9)	17,2	

**Tabela 24** – Concentração total (em  $\text{ng.m}^{-3}$ ) de cada HPA coletado no segundo dia de amostragem (22-23/05/2004) e as respectivas porcentagens em cada estágio do Impactador em Cascata tipo Berner.

Amostra e T (°C)	HPA	Concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Estágio do impactador (d.p, $\mu\text{m}$ )	Porcentagem do HPA (%)
A <sub>2</sub> (22-23/05) SAB-DOM 18,5 °C	1-Naftaleno	226	1° (0,06)	12,4
			2° (0,18)	14,6
			3° (0,55)	27,9
			4° (1,7)	34,1
			5° (4,9)	2,6
			6° (15)	8,4
	2-Acenaftileno	58	3° (0,55)	43,1
			4° (1,7)	56,9
	3-Acenafteno	130	1° (0,06)	9,2
			2° (0,18)	32,3
			3° (0,55)	16,2
			4° (1,7)	20
			5° (4,9)	20,8
			6° (15)	1,5
	4-Fluoreno	13	2° (0,18)	50
			5° (4,9)	37,5
			6° (15)	12,5
	5-Fenantreno	115	1° (0,06)	4,4
			2° (0,18)	7,3
			3° (0,55)	11,3
			4° (1,7)	11,3
	6-Antraceno	57	1° (0,06)	17,5
			2° (0,18)	3,5
			3° (0,55)	17,5
			4° (1,7)	29,9
			5° (4,9)	31,6
	7-Fluoranteno	94	1° (0,06)	7,4
			2° (0,18)	19,1
3° (0,55)			24,5	
4° (1,7)			24,5	
5° (4,9)			24,5	

**Tabela 25** – Concentração total (em  $\text{ng.m}^{-3}$ ) de cada HPA coletado no terceiro dia de amostragem (23-24/05/2004) e as respectivas porcentagens em cada estágio do Impactador em Cascata tipo Berner.

Amostra e T (°C)	HPA	Concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Estágio do impactador (d.p, $\mu\text{m}$ )	Porcentagem do HPA (%)
A <sub>3</sub> (23-24/05) DOM-SEG  20 °C	1-Naftaleno	201	1° (0,06)	1,5
			2° (0,18)	1,5
			3° (0,55)	6,9
			4° (1,7)	21,4
			5° (4,9)	68,7
	2-Acenaftileno	207	1° (0,06)	1
			2° (0,18)	17,9
			3° (0,55)	2,9
			4° (1,7)	19,3
			5° (4,9)	58,9
	3-Acenafteno	43,2	1° (0,06)	39,3
2° (0,18)			2,3	
3° (0,55)			0,7	
4° (1,7)			50,9	
5° (4,9)			6,8	
4-Fluoreno	14,6	1° (0,06)	14	
		2° (0,18)	34,2	
		3° (0,55)	7	
		4° (1,7)	41,1	
		5° (4,9)	1,4	
		6° (15)	2,3	
5-Fenantreno	51	1° (0,06)	5,7	
		2° (0,18)	23,5	
		4° (1,7)	31,4	
		5° (4,9)	29,4	
6-Antraceno	46	1° (0,06)	41,3	
		2° (0,18)	4,3	
		4° (1,7)	39,2	
		5° (4,9)	15,2	
7-Fluoranteno	3	4° (1,7)	100	
8-Pireno	28	1° (0,06)	14,3	
		2° (0,18)	21,4	
		4° (1,7)	17,9	
		5° (4,9)	46,4	
9-Benzo(a)antraceno e 10-Criseno	107	1° (0,06)	1,9	
		2° (0,18)	2,8	
		4° (1,7)	45,8	
		5° (4,9)	49,5	
11-Benzo(b)fluoranteno	25	4° (1,7)	48	
		5° (4,9)	52	

**Tabela 26** – Concentração total (em  $\text{ng.m}^{-3}$ ) de cada HPA coletado no quarto dia de amostragem (24-25/05/2004) e as respectivas porcentagens em cada estágio do Impactador em Cascata tipo Berner.

Amostra e T (°C)	HPA	Concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Estágio do impactador (d.p, $\mu\text{m}$ )	Porcentagem do HPA (%)
A <sub>4</sub> (24-25/05) SEG-TER 18,5 °C	1-Naftaleno	445	2° (0,18)	22,7
			3° (0,55)	28,3
			4° (1,7)	21,6
			5° (4,9)	24,9
			6° (15)	2,5
	2-Acenaftileno	149	2° (0,18)	30,2
			3° (0,55)	34,2
			4° (1,7)	7,4
			5° (4,9)	28,2
	3-Acenafteno	126	1° (0,06)	0,8
			2° (0,18)	18,3
			3° (0,55)	28,6
			4° (1,7)	21,4
			5° (4,9)	26,2
			6° (15)	4,7
	4-Fluoreno	34	1° (0,06)	5,9
			2° (0,18)	23,5
			3° (0,55)	23,5
			4° (1,7)	14,7
			5° (4,9)	23,5
			6° (15)	8,9
	5-Fenantreno	82	1° (0,06)	3,7
			2° (0,18)	15,9
			3° (0,55)	25,6
			4° (1,7)	23,2
			5° (4,9)	26,8
			6° (15)	4,8
	6-Antraceno	28	1° (0,06)	3,6
2° (0,18)			3,6	
3° (0,55)			35,7	
4° (1,7)			25	
5° (4,9)			32,1	
8-Pireno	31	2° (0,18)	19,4	
		3° (0,55)	6,4	
		4° (1,7)	22,6	
		5° (4,9)	51,6	
9-Benzo(a)antraceno e 10-Criseno	102	1° (0,06)	10,8	
		2° (0,18)	25,5	
		3° (0,55)	5,9	
		4° (1,7)	26,4	
		5° (4,9)	31,4	

**Tabela 27** – Concentração total (em  $\text{ng.m}^{-3}$ ) de cada HPA coletado no quinto dia de amostragem (25-26/05/2004) e as respectivas porcentagens em cada estágio do Impactador em Cascata tipo Berner.

Amostra e T (°C)	HPA	Concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Estágio do impactador (d.p, $\mu\text{m}$ )	Porcentagem do HPA (%)
A <sub>5</sub> (25-26/05) TER-QUA 17 °C	1-Naftaleno	234	1° (0,06)	14,5
			2° (0,18)	9,8
			3° (0,55)	43,2
			4° (1,7)	12
			5° (4,9)	18,4
			6° (15)	2,1
	2-Acenaftileno	30	3° (0,55)	23,3
			5° (4,9)	30
			6° (15)	46,7
	3-Acenafteno	63	1° (0,06)	7,9
			2° (0,18)	9,5
			3° (0,55)	39,7
			4° (1,7)	20,6
			5° (4,9)	22,3
	4-Fluoreno	28	1° (0,06)	10,7
			2° (0,18)	10,7
			3° (0,55)	25
			4° (1,7)	17,9
			5° (4,9)	25
			6° (15)	10,7
	5-Fenantreno	61	1° (0,06)	9,8
			2° (0,18)	13,1
			3° (0,55)	27,9
			4° (1,7)	21,3
			5° (4,9)	24,6
			6° (15)	3,3
	6-Antraceno	16	2° (0,18)	18,8
			3° (0,55)	37,5
4° (1,7)			31,3	
5° (4,9)			12,4	
8-Pireno	37	2° (0,18)	10,8	
		3° (0,55)	21,6	
		4° (1,7)	32,4	
		5° (4,9)	35,2	
9- Benzo(a)antraceno e 10-Criseno	138	1° (0,06)	21,7	
		2° (0,18)	20,3	
		3° (0,55)	19,6	
		4° (1,7)	17,4	
		5° (4,9)	18,1	
		6° (15)	2,9	

**Tabela 28** – Concentração total (em  $\text{ng.m}^{-3}$ ) de cada HPA coletado no sexto dia de amostragem (26-27/05/2004) e as respectivas porcentagens em cada estágio do Impactador em Cascata tipo Berner.

Amostra e T (°C)	HPA	Concentração ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Estágio do impactador (d.p, $\mu\text{m}$ )	Porcentagem do HPA (%)
A <sub>6</sub> (26-27/05) QUA-QUI  18 °C	1-Naftaleno	277	1° (0,06)	11,9
			2° (0,18)	32,9
			3° (0,55)	21,7
			4° (1,7)	30,6
			5° (4,9)	1,1
			6° (15)	1,8
	2-Acenaftileno	234	3° (0,55)	9,4
			4° (1,7)	90,6
	3-Acenafteno	108	1° (0,06)	23,1
			2° (0,18)	11,1
3° (0,55)			38,9	
5° (4,9)			26,9	
4-Fluoreno	35	1° (0,06)	14,2	
		2° (0,18)	20	
		3° (0,55)	20	
		4° (1,7)	22,9	
		5° (4,9)	22,9	
5-Fenantreno	56	1° (0,06)	10,7	
		2° (0,18)	10,7	
		3° (0,55)	30,4	
		4° (1,7)	26,8	
		5° (4,9)	21,4	
6-Antraceno	101	1° (0,06)	22,8	
		3° (0,55)	36,6	
		4° (1,7)	34,7	
		5° (4,9)	5,9	
7- Fluoranteno	27	5° (4,9)	100	
8-Pireno	34	1° (0,06)	11,7	
		2° (0,18)	17,6	
		3° (0,55)	32,4	
		4° (1,7)	23,5	
		5° (4,9)	14,7	
9- Benzo(a)antraceno e	92	1° (0,06)	28,3	
		2° (0,18)	27,2	
		3° (0,55)	32,6	
		4° (1,7)	11,9	
10-Criseno				

A influência da temperatura pode ser significativa na adsorção ou absorção de determinado HPA em frações particuladas específicas. Venkataraman *et al* (1999) verificou que a distribuição dos HPAs nas frações particuladas é influenciada, além da pressão de vapor de cada HPA, pela afinidade do HPA em adsorver ou absorver nas partículas, baseando-se em suas características físicas: tamanho e composição química.

Segundo o autor, enquanto todas as espécies HPA de emissões de combustão são associadas a partículas ultrafinas (0,01 a 0,1  $\mu\text{m}$ ), HPAs semi-voláteis (pressão de vapor maior), em particular, são predominantes em partículas finas (0,1 a 2  $\mu\text{m}$ ) onde há o processo de adsorção e absorção, resultando em uma volatilização cíclica das espécies e absorção dependendo da temperatura do ar ambiente e da volatilidade das espécies.

Complementando, Offenberg *et al* (2002) verificou que a partição de compostos de altas pressões de vapor, com valores de  $\log p_L^\ominus$  (293 K) na faixa de 1,57 a 2,06 (Tabela 2), é enriquecido nas partículas maiores, onde há o processo de absorção juntamente com o de adsorção (partículas finas: 0,1 a 2  $\mu\text{m}$ ). Enquanto que a distribuição de compostos de baixas pressões de vapor, com valores de  $\log p_L^\ominus$  (293 K) na faixa de 3,22 a 7,04 (Tabela 2), favorece a pequenas partículas, onde ocorre o processo de adsorção (partículas ultrafinas: 0,01 a 0,1  $\mu\text{m}$ ).

Benzo(a)antraceno ( $\log p_L^\ominus = -3,22$ ) e Criseno ( $\log p_L^\ominus = -3,97$ ), no quinto dia de coleta (Tabela 27) apresentaram-se em grande parte na fração particulada 0,06  $\mu\text{m}$  (fração ultrafina). As baixas pressões de vapor dos compostos foram favorecidas com a baixa temperatura média do ar de 17 °C, respeitando a literatura descrita por Offenberg *et al* (2002). No entanto, o mesmo não pôde ser observado nos terceiro ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) (Tabela 25) e quarto ( $T = 18,5^\circ\text{C}$ ) (Tabela 26) dias de amostragem, onde a maior concentração dos HPAs (BaA e CRI) estava em partículas de 4,9  $\mu\text{m}$  (partículas grossas). Talvez, neste caso, o aumento de temperatura para 20 °C, por exemplo no terceiro dia de amostragem, acarretou no aumento de pressão de vapor dos HPAs (BaA e CRI), refletindo assim na maior volatilização dos mesmos das partículas ultrafinas e menor volatilização destes das partículas onde pudesse haver multicamadas absorptivas (partículas grossas: 2,0-10  $\mu\text{m}$ ).

Os demais HPAs (NAF, ACE, ACF, FLU, FEN, ANT, FLT e PIR) com pressões de vapor ( $\log p_L^\ominus$  (293K) mais altas (faixa de 1,57 a 2,06) no decorrer do período de amostragem apresentaram-se preferencialmente nas partículas finas (0,18 a 1,7  $\mu\text{m}$ ). A

Tabela 27 (quinto dia de coleta,  $T = 17\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) por exemplo, mostra maior concentração do naftaleno, acenafteno, fenantreno e antraceno, nas partículas de  $0,55\text{ }\mu\text{m}$ . Esses resultados já eram esperados pelos autores citados, devido aos processos de adsorção e absorção, evitando a perda excessiva dos compostos HPAs de elevada pressão de vapor.

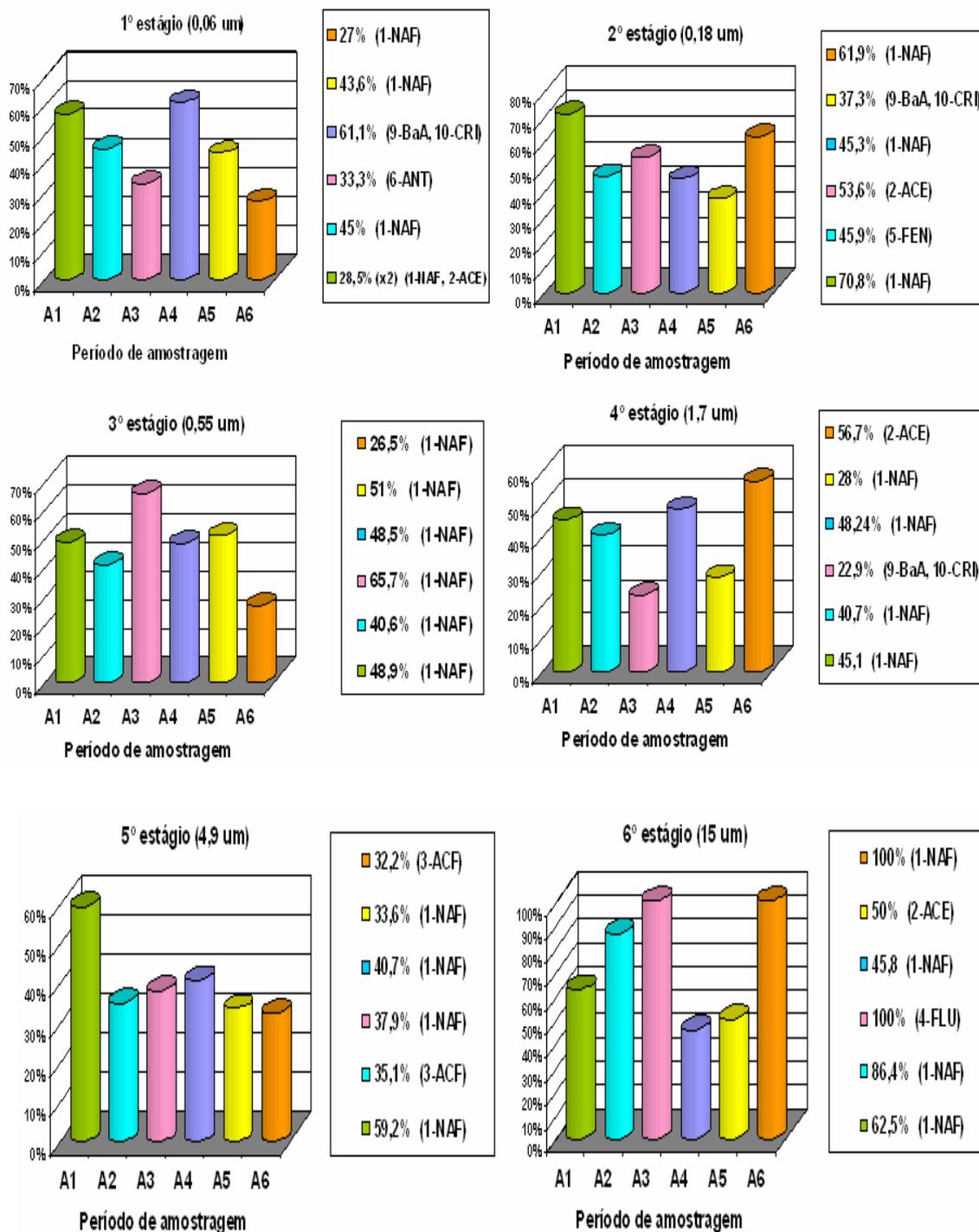
Em alguns casos, como no terceiro dia de coleta (Tabela 25), onde naftaleno, acenaftileno e pireno apresentaram-se principalmente nas partículas de  $4,9\text{ }\mu\text{m}$  (partículas grossas), pôde-se relacionar o processo à temperatura média diária maior ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) a qual promoveu a volatilização das espécies das partículas de menor diâmetro aerodinâmico.

A Figura 15 apresenta a distribuição percentual referente a cada estágio do impactador em cada dia de amostragem ( $A_1, A_2\dots$ ). São apresentadas a porcentagens dos HPAs que estiveram em maior concentração em cada estágio do impactador.

No primeiro estágio do impactador ( $0,06\text{ }\mu\text{m}$ ) (Figura 15), na maior parte dos dias há predominância dos compostos de elevada pressão de vapor, é caso de naftaleno ( $\log p_L^{\ominus} = 1,57$ ) e do antraceno ( $\log p_L^{\ominus} = -1,11$ ). Não se esperava encontrá-los preferencialmente nesta fração particulada, porém a concentração destes em cada dia de coleta não foi muito alta (27% NAF no sexto dia de coleta, 33,3% ANT no terceiro dia de coleta, por exemplo), contrário à concentração dos compostos benzo(a)antraceno e criseno (61,1% no quarto dia de coleta). Como esperado, estes compostos (BaA e CRI) preferencialmente, estariam adsorvidos nas partículas ultrafinas ( $0,06\text{ }\mu\text{m}$ ) já que são compostos com baixa pressão de vapor ( $\log p_L^{\ominus} = -3,22$  e  $-3,97$ , respectivamente) (Tabela 2).

Nos segundo ( $0,18\text{ }\mu\text{m}$ ), terceiro ( $0,55\text{ }\mu\text{m}$ ) e quarto ( $1,7\text{ }\mu\text{m}$ ) estágios do impactador (Figura 15), há predominância dos HPAs de elevada pressão de vapor ( $\log p_L^{\ominus}$  na faixa de 1,57 a -095) (Tabela 2). É o caso do naftaleno ( $\log p_L^{\ominus} = 1,57$ ) encontrado principalmente em partículas de  $0,18\text{ }\mu\text{m}$  (70,8%) no primeiro dia de amostragem e em partículas de  $0,55\text{ }\mu\text{m}$  (65,7%) no terceiro dia de amostragem e do acenaftileno ( $\log p_L^{\ominus} = 0,62$ ) encontrado principalmente nas partículas de  $1,7\text{ }\mu\text{m}$  (56,7%) no sexto dia de amostragem. A predominância destes, além das partículas finas ( $0,1$  a  $2\text{ }\mu\text{m}$ ) o que já era esperada, também esteve nas partículas grossas ( $2,0$  a  $10\text{ }\mu\text{m}$ ), com 59,2% de naftaleno presente nas partículas de  $4,9\text{ }\mu\text{m}$  (quinto estágio do

impactador e A<sub>1</sub>) e 100% de fluoreno e de naftaleno encontrados no sexto estágio do impactador (15 µm) no terceiro (A<sub>3</sub>) e sexto (A<sub>6</sub>) dias de amostragem, respectivamente.



**Figura 15** – Gráficos referentes aos estágios do Impactador em Cascata tipo Berner, onde é possível observar os valores percentuais dos HPA presentes em maiores concentrações nas respectivas fases particuladas durante o período de amostragem (21-27/05/2004).

Na Tabela 29 são comparadas as concentrações médias dos HPAs na fase particulada obtidas neste estudo com os resultados obtidos no ano de 2002 no mesmo local de amostragem (Tavares *et al*, 2004). Os HPAs foram coletados na fase vapor e analisados por cromatografia gasosa e detecção DIC.

**Tabela 29** – Concentrações médias ( $\text{ng.m}^{-3}$ ) de HPAs no terminal urbano de Londrina, em 2002 (fase vapor) e 2004 (fase particulada).

<i>HPA</i>	<i>Concentrações médias durante o período de amostragem (<math>\text{ng.m}^{-3}</math>)</i>	
	Fase vapor* (2002)	Fase particulada (2004)
1- Naftaleno	97,7	251,4
2- Acenaftileno	83	116,9
3- Acenafteno	61,4	82,9
4- Fluoreno	140,2	36,4
5- Fenantreno	348	47,5
6- Antraceno	31,1	46,2
7- Fluoranteno	37,9	41,33
8- Pireno	39,8	32,5
9- Benzo(a)antraceno	1,4	109,8
10- Criseno	3,8	
11- Benzo(b)fluoranteno	-	25

\* Fonte: Tavares *et al* (2004).

Estudos realizados em locais de tráfego urbano mostraram a predominância das espécies naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno (Khalili *et al*, 1995), fluoranteno, pireno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-CD)pireno (Grimalt *et al*, 1992), provindas da emissão de fontes móveis com motores a gasolina e diesel. Destes HPAs, Fang *et al* (2004) identificaram fluoreno, fenantreno e pireno como sendo preferencialmente de emissões de motores a diesel enquanto Tavares *et al* (2004) apontaram fenantreno, fluoreno e naftaleno como indicadores de emissões de motores a diesel.

Nas amostragens realizadas em 2002 no ar ambiente do terminal de ônibus urbano, em todas as amostras foram encontradas dez espécies de HPAs na fase vapor. A

predominância dos HPAs nesta fase foram de 2 a 4 anéis (de naftaleno a criseno), assim como as espécies encontradas na fase particulada (2004), além do benzo(b)fluoranteno (Tabela 29). Pôde-se, portanto, caracterizar as espécies comuns no ar ambiente do terminal de ônibus urbano de Londrina através dos resultados obtidos das amostragens realizadas nos anos de 2002 e 2004. A presença dos mesmos HPAs nas fases vapor e particulado caracteriza as emissões dos motores a diesel.

Em 2004, como pode ser observado através dos dados apresentados na Tabela 29, o naftaleno (concentração média de  $251,4 \text{ ng.m}^{-3}$ ) foi o HPA mais abundante nas amostras de material particulado. O segundo composto de maior concentração foi o acenaftileno ( $116,9 \text{ ng.m}^{-3}$ ), seguindo por benzo(a)antraceno e criseno ( $109,8 \text{ ng.m}^{-3}$ ). Devido à elevada massa molecular de benzo(a)antraceno (HPAs contendo de 5,6 e 7 anéis) e média massa molecular de criseno (HPAs contendo 4 anéis) (Lee *et al*, 2001) (Figura 1) já era esperada a elevada concentração destas espécies na fase particulada, pois a volatilidade dos HPAs diminui com o aumento da massa molecular (Pereira Netto *et al*, 2000). Naftaleno e acenaftileno normalmente não são encontrados em grande parte na fase particulada, pois se tratam de compostos de baixa massa molecular (HPAs contendo de 2 a 3 anéis – Figura 1) (Lee *et al*, 2001). No entanto, a elevada concentração do naftaleno e acenaftileno deve ser atribuída às emissões primárias no terminal urbano, local diretamente afetado pelo tráfego dos ônibus.

A elevada concentração de fenantreno ( $348 \text{ ng.m}^{-3}$ ) em 2002 (fase vapor) comparada às amostragens de 2004 ( $47,5 \text{ ng.m}^{-3}$  – fase particulada) (Tabela 29) pôde ser explicada, concentrações totais médias de HPAs voláteis e semivoláteis em ambientes urbanos são geralmente inferiores a  $100 \text{ ng.m}^{-3}$  (fase vapor) e mesmo em regiões remotas, o fenantreno pode aparecer na fase gasosa e em maior concentração comparado à massa total de HPAs determinada (Tavares *et al.*, 2004).

Pereira Netto *et al* (2000), em seus estudos, menciona que HPAs absorvidos diretamente da fase gasosa são rapidamente metabolizados e eliminados pelo organismo humano. Entretanto, quando associados a partículas respiráveis a eliminação é demorada, podendo levar semanas, o que poderia facilitar a absorção destes compostos pelo organismo. A concentração média dos HPAs na fase particulada coletados no terminal urbano de Londrina alcançou  $997 \text{ ng m}^{-3}$ . A distribuição dos HPAs nas fases gasosa e particulada depende do mecanismo do motor em funcionamento. Baixas rotações favorecem a emissão de partículas finas e ultrafinas (Zielinska *et al*, 2004). As

emissões no terminal urbano precisam ser consideradas pelo poder público e medidas e estratégias de controle devem ser adotadas para o bem estar dos usuários deste local.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi verificado o desempenho da cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), na separação individual dos HPAs coletados no ar ambiente (fase particulada) do terminal de ônibus urbano da cidade de Londrina, Paraná. Embora possa haver considerável diferença quanto à seletividade de colunas cromatográficas com fase reversa ( $C_{18}$ ) poliméricas na separação cromatográfica dos HPAs, neste estudo foi utilizada com êxito uma coluna cromatográfica com fase reversa ( $C_{18}$ ) monomérica para análise das amostras ambientais. O bom desempenho da coluna na resolução dos picos cromatográficos foi obtido mantendo-se constante a temperatura da coluna de 50°C e com uma mistura dos solventes acetonitrila/água (3:1) como fase móvel. Neste caso, almejava-se a separação dos acenafteno e fluoreno e dos benzo(a)antraceno e criseno, os quais normalmente não são possíveis em colunas cromatográficas de fase reversa monomérica. No entanto, a partir das condições cromatográficas estabelecidas, a separação de acenafteno e fluoreno foi realizada com sucesso.

A sensibilidade da técnica foi aumentada com o uso do detector de arranjo de fotodiodos (detecção ultravioleta) onde foram selecionados os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) de máxima absorção para cada espécie HPA. Como as espécies HPAs coletadas no material particulado das amostras de ar ambiente, estavam em concentrações superiores ao limite de detecção do detector nos respectivos comprimentos de onda de máxima absorção para cada HPA, qualificamos o detector como sensível, seletivo e hábil para detecção dos compostos de interesse.

O uso do Impactador em Cascata na coleta do material particulado foi de grande valor, pois o fracionamento das partículas na faixa de 0,06 a 15  $\mu\text{m}$  de diâmetros aerodinâmicos, permitiu a avaliação do impacto que o material particulado em combinação com os HPAs poderiam vir causar na saúde da população que freqüentava o local de amostragem. Em geral, 27% dos HPAs foram encontrados nas partículas de 1,7  $\mu\text{m}$  e apenas 2% em partículas de 15  $\mu\text{m}$ . Por entendermos que as pequenas partículas além de determinar o longo período de residência na atmosfera, poderiam determinar a eficiência do processo de deposição no trato respiratório concluímos então, que as partículas de 15  $\mu\text{m}$  de diâmetro dificilmente seriam inaladas, ficando retidas na via nasal, já as partículas de 1,7  $\mu\text{m}$  dificilmente seriam expelidas pelo organismo humano, já que ficariam retidas nos brônquios pulmonares, sendo portanto os HPAs retidos nesta fração particulada, absorvidos pelo organismo.

Mais especificamente, as partículas de diâmetro inferior a 10  $\mu\text{m}$  teriam um impacto maior sobre a saúde, sendo a fração respirável as partículas de diâmetro aerodinâmico médio de 0,5  $\mu\text{m}$  ou menor. Cerca de 27% dos HPAs estavam adsorvidos em partículas de 0,18  $\mu\text{m}$  de diâmetro (no segundo dia de coleta), 32% dos HPAs estavam adsorvidos em partículas de 0,55  $\mu\text{m}$  (no quinto dia de coleta) e 39% dos HPAs adsorvidos nas partículas de 1,7  $\mu\text{m}$  (no sexto dia de coleta).

Dos suspeitos carcinogênico (benzo(a)antraceno, criseno e Benzo(b)fluoranteno) grande atenção foi dada a benzo(a)antraceno e criseno, devido a elevada concentração dos compostos (49  $\text{ng.m}^{-3}$ ) nas partículas de 1,7  $\mu\text{m}$  e nas partículas de 4,9  $\mu\text{m}$  (53  $\text{ng.m}^{-3}$ ). Benzo(b)fluoranteno, foi encontrado somente no terceiro dia de coleta nas partículas de 1,7  $\mu\text{m}$  (12  $\text{ng.m}^{-3}$ ) e 4,9  $\mu\text{m}$  (13  $\text{ng.m}^{-3}$ ).

Não foi possível estabelecer uma correlação entre a temperatura média do ar ambiente com a adsorção ou absorção dos HPAs no material particulado. Porém, a influência da temperatura pôde ser significativa na adsorção ou absorção de determinadas espécies HPA em frações particuladas específicas. Em geral, HPAs com valores de  $\log p^{\ominus}_L$  (293 K) na faixa de 1,57 a -2,06 (de NAF a PIR), apresentaram-se preferencialmente nas partículas finas (0,1 a 2  $\mu\text{m}$ ). Enquanto que a distribuição de compostos de baixas pressões de vapor, com valores de  $\log p^{\ominus}_L$  (293 K) na faixa de -3,22 a -3,97 (benzo(a)antraceno e criseno), foi favorecida nas partículas ultrafinas (0,01 a 0,1  $\mu\text{m}$ ).

Fato incomum foi o uso do filtro de membrana em policarbonato na coleta do material particulado. Utilizando-se acetonitrila na extração dos HPAs dos filtros e a partir de um tempo de sonicação de 30 minutos, obtivemos uma recuperação média de 66% dos HPAs. Estes resultados aproximaram-se dos obtidos por Escrivá *et al* (1994) em mesma metodologia de extração viabilizando-se, portanto a continuidade de nosso estudo.

Dos extratos obtidos na extração dos HPAs do material particulado, foram encontradas onze espécies (NAF, CAE, CEF, FLU, FEN, ANT, FLT, PIR, BaA, CRI e BbF). A predominância dos HPAs nesta fase foram de 2 a 4 anéis (de naftaleno a criseno) e 5 anéis (benzo(b)fluoranteno). Exceto a benzo(b)fluoranteno, as mesmas espécies foram encontradas no ano de 2002, quando os HPAs foram analisados na fase vapor no mesmo local de amostragem.

Ao longo do período de amostragem, no ano de 2004 onde as espécies HPA foram analisadas na fase particulada, naftaleno foi o HPA mais abundante nas amostras coletadas (concentração média de  $251,4 \text{ ng.m}^{-3}$ ), o segundo composto de maior concentração foi acenaftileno ( $116,9 \text{ ng.m}^{-3}$ ), seguindo por benzo(a)antraceno e criseno ( $109,8 \text{ ng.m}^{-3}$ ).

Em geral, as concentrações dos HPAs encontradas em cada fração particulada, no terminal de ônibus urbano da cidade de Londrina, estão abaixo dos valores limites padrão de exposição ocupacional estabelecidos por OSHA (NIOSH, 1998). No entanto, em relação aos resultados obtidos no ano de 2002, vimos que a concentração média (em  $\text{ng.m}^{-3}$ ) de cerca de 73% das espécies aumentaram, junto com o aumento da frota de ônibus. Levando-se em consideração que as espécies analisadas no ano de 2004 estão adsorvidas no material particulado, e que a eliminação destas pelo organismo humano é lenta, viabilizando a absorção dos HPAs, é necessário providências. Relatos de pessoas expostas à poluição local (por cerca de oito horas diárias) retrataram insatisfação quanto ao ambiente de trabalho; reclamaram da falta de ventilação do local onde foram feitas às amostragens (pisos inferiores do terminal) e de problemas na saúde, tais como: dor de cabeça, irritação dos olhos e das mucosas das narinas e enjôo.

## 7 REFERÊNCIAS

- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs). Atlanta, 25 oct. 2004. Disponível em: <[www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts69.html](http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts69.html)> Acesso em: 20 janeiro 2005.
- BRASSEUR, Guy P.; ORLANDO, John J.; TYNDALL, Geoffrey S. Atmospheric Chemistry and Global Change. New York: Oxford, p. 117-126, 1999.
- CASTELLO, Gianrico; GERBINO, Tomaso C. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons with an ion-trp mass detector and comparison with other gas chromatographic and high-performance liquid chromatographic techniques. **Journal of Chromatography**, Gaithersburg, n. 642, p. 351-357, 1993.
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. Ar, Emissão Veicular. São Paulo, 2003. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/emissoes/introducao2.asp>> Acesso em: 10 outubro 2004.
- DENNIS, M. John; MASSEY, Robert C.; McWEENY, David J. Comparison of a capillary gas chromatographic and a high-performance liquid chromatographic method of analysis for polycyclic aromatic hydrocarbons in food. **Journal of Chromatography**, Gaithersburg, n. 285, p. 127-133, 1984.
- ENERGÉTICA. Amostrador de bioaerossóis de 6 estágios. **Energética**: qualidade do ar, Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: <[http://www.energetica.com.ar/comprov\\_indene\\_bioaerossóis\\_6est.htm](http://www.energetica.com.ar/comprov_indene_bioaerossóis_6est.htm)> Acesso em: dezembro 2004.
- ESCRIVÁ, C.; VIANA, E.; MOLTÓ, J.C.; PICÓ, Y.; MAÑES, J. Comparison of four methods for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates. **Journal of Chromatography A**, Valência, n. 676, p. 375-388, 1994.
- FANG, Guor-Cheng; WU, Yuh-Shen; CHEN, Ming-Hsiang; HO, Tse-Tsung; HUANG, Shih-Han; RAU, Jui-Yeh. Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002-2003. **Atmospheric Environment**, Califórnia, v. 38, p. 3385-3391, 2004.
- FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA DE MEIO AMBIENTE. Qualidade do ar. Rio de Janeiro, p. 1-6, 24 jun 2005. Disponível em: <[http://www.feema.rj.gov.br/qualidade\\_do\\_ar.htm](http://www.feema.rj.gov.br/qualidade_do_ar.htm)>. Acesso em: 25 junho 2005.
- GODOI, Ana F. L.; RAVINDRA, Khaiwal; GODOI, Ricardo H. M.; ANDRADE, Sandro J.; SILVA, Mary Santiago-; VAECK, Luc Van; GRIEKEN, René Van. Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. **Journal of Chromatography A**, Finland, n. 1027, p. 49-53, 2004.
- GONZÁLEZ, Venerando; PINO, Verônica; AYALA, Juan H.; AFONSO, Ana M. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments by high-

performance liquid chromatography after microwave-assisted extraction with micellar media. **Journal of Chromatography A**, Finland, n. 869, p. 515-522, 2000.

GRIMALT, Joan O.; CANTON, Lourdes. Gas chromatographic - mass spectrometric characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in polluted coastal sediments. **Journal of Chromatography**, Gaithersburg, n. 607, p. 279-286, 1992.

HLAVAY, József; KISS, Gyula; GELENCSÉR, András; KRIVÁCSY, Zoltán. Occurrence and determination of organic pollutants in aerosol, precipitation, and sediment samples collected at Lake Balaton. **Journal of Chromatography A**, Finland, n. 774, p. 349-361, 1997.

KHALILI, Nasrin R.; SCHEFF, Peter A.; HOLSEN, Thomas M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. **Atmospheric Environment**, Chicago, v. 29, p. 533-542, 1995.

LABUNSKA, I.; STRINGER, R.; BRIGDEN, K. Poluição por metais e compostos orgânicos associada à unidade da Bayer em Belford Roxo. Rio de Janeiro, p. 43, dez. 2000. (Greenpeace – Nota técnica dos Laboratórios de Pesquisa do Greenpeace). Disponível em: <[http://www.greenpeace.org.br/toxicos/pdf/bayer\\_relatorio.pdf](http://www.greenpeace.org.br/toxicos/pdf/bayer_relatorio.pdf)> Acesso em : 11 novembro 2004.

LEE, Wen-Jhy; LIOW, Ming-Chu; TSAI, Perng-Jy; HSIEH, Lien-Te. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from medical waste incinerators. **Atmospheric Environment**, Califórnia, v. 36, p. 781-790, 2001.

LONDRINA. Prefeitura municipal. Projeto PSIU: relatório da secretaria de planejamento e fazenda. Londrina, 30 abr. 2002. Disponível em: <<http://ns.londrina.pr.gov.br/cidade/londados.php3>> Acesso em : 20 fevereiro 2004.

LOPES, Wilson A.; ANDRADE, Jailson B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 5, 1996.

MARTINIS, Bruno S. de; OKAMOTO, Robert A.; KADO, Norman Y.; GUNDEL, Lara A.; CARVALHO, Lílian R.F. Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM<sub>10</sub> collected in São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, Califórnia, v.36, p. 307-314, 2002.

MIÈGE, C.; DUGAY, J.; HENNION, M.-C. Optimization and validation of solvent and supercritical-fluid extractions for trace-determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludges by liquid chromatography coupled to diode-array and fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**, Paris, n. 823, p. 219-230, 1998.

MIGUEL, Antonio H.; EIGUREN-FERNANDEZ, Arantzazu; JAQUES, Peter A.; FROINES, John R.; GRANT, Bill L.; MAYO, Paul; SIOUTAS, Constantinos. Seasonal variation of the particle size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and of major aerosol species in Claremont, California. **Atmospheric Environment**, California, v. 38, p. 3241-3251, 2004.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. **Method 5506**: polinuclear aromatic hydrocarbons by HPLC. NIOSH, n.3, p. 1-9, jan 1998. Disponível em: < <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/5506.pdf>>. Acesso em: 10 out. 2004.

OFFENBERG, John H.; BAKER, Joel E. The influence of aerosol size and organic carbon content on gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Atmospheric Environment**, California, n. 36, p. 1205-1220, 2002.

OHURA, Takeshi; AMAGAI, Takashi; SUGIYAMA, Tomohiko; FUSAYA, Masahiro; MATSUSHITA, Hidetsuru. **Atmospheric Environment**, n. 38, p. 2045-2054, 2004.

PELTONEN, Kimmo; KULJUKKA, Terhi. Air sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Chromatography A**, Finlang, n. 710, p. 93-108, 1995.

PEREIRA NETTO, Annibal D.; MOREIRA, Josino C.; DIAS, Ana Elisa X. O.; ARBILLA, Graciela; FERREIRA, Luiz Filipe V.; OLIVEIRA, Anabela S.; BAREK, Jiri. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**, São Paulo, v.23, n. 6, 2000.

PEREIRA, P. Pedro Afonso; MIGUEL, Antônio H.; ANDRADE, Jailson B. Determination of 16 Priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in Particulate Matter by HRGC-MS after Extraction by Sonication. **Analytical Sciences**, Califórnia, v. 17, p.1-3, oct. 2001.

PEREIRA, Pedro Afonso de P.; ANDRADE, Jailson B. de; MIGUEL, Antônio H. Measurements of semivolatile and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in a bus station and an urban tunnel in Salvador, Brazil. **Journal Environmental Monitoring**, Los Angeles, p. 558-561, 2002.

QUINN, James S.; SOMERS, Christopher M. Somers; MCCARRY, Brian E.; MALEK, Farideh. Reduction of Particulate Air Pollution Lowers the Risk of Heritable Mutations in Mice. **Science**, Canadá, v. 304, p. 1008-1010, 14 may 2004.

TAVARES, Moacir Jr.; PINTO, Jurandir P.; SOUZA, Alexandre L.; SCARMÍNIO, Ieda S., SOLCI, Maria Cristina. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel engine in a bus station, Londrina, Brasil. **Atmospheric Environment**, Califórnia, v. 38, n. 30, p. 5039-5044, sep. 2004.

VASCONCELLOS, Pérola de Castro; ARTAXO, Paulo Eduardo; CICCIOLO, Paulo; CECINATO, Ângelo; BRANCALEONI, Enzo; FRATTONI, Massimiliano. **Química Nova**, São Paulo, v. 21. n. 4, p. 385-393, 1998.

VENKATARAMAN, Chandra; THOMAS, Salimol; KULKARNI, Pramod. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons gás/particle parttioning to urban aerosols. **Journal of Aerosol Science**, Mumbai, V. 30, p. 759-770, 1999.

WISE, Stephen A.; SANDER, Lane C.; MAY, Willie E. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by liquid chromatography. **Journal of Chromatography**, Gaithersburg, n. 642, p. 329-349, 1993.

ZIELINSKA, B., SAGABIEL, J., ARNOTT, W.P., ROGERS, C.F., KELLY, K.E., WAGNER, D.A.A, LIGHTY, J.S., SAROFIM, A.F., PALMER, G. Phase and size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel and gasoline vehicle emissions. **Environment Science and Technology**, V 38. 2557-2567, 2004.

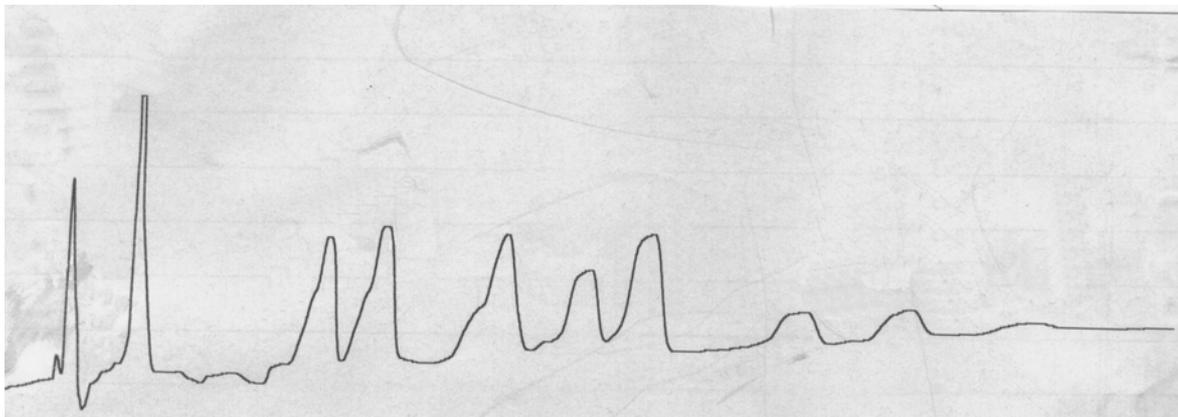
**8 ANEXOS**

**ANEXO A – Cromatogramas referentes aos experimentos realizados para seleção da temperatura da coluna cromatográfica**

● **Cromatógrafo Líquido utilizado para os testes cromatográficos:** SYCAM, equipado com detector linear UV/VIS 200, forno para coluna SYCAM S 3111 e bomba SYCAM S 1100.

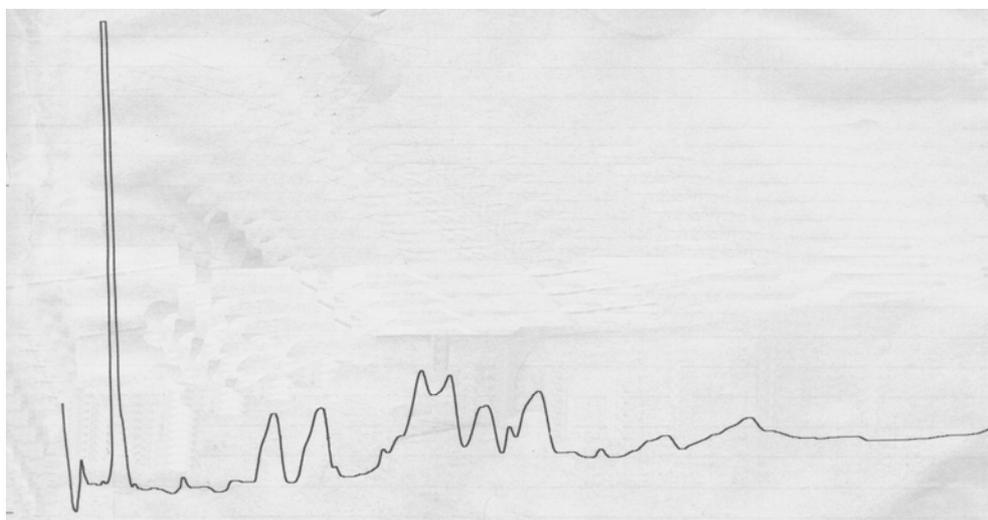
**1. Temperatura: 35 °C**

● **Diluição da mistura padrão:** 1 $\mu$ L padrão certificado em 499  $\mu$ L de solvente orgânico.



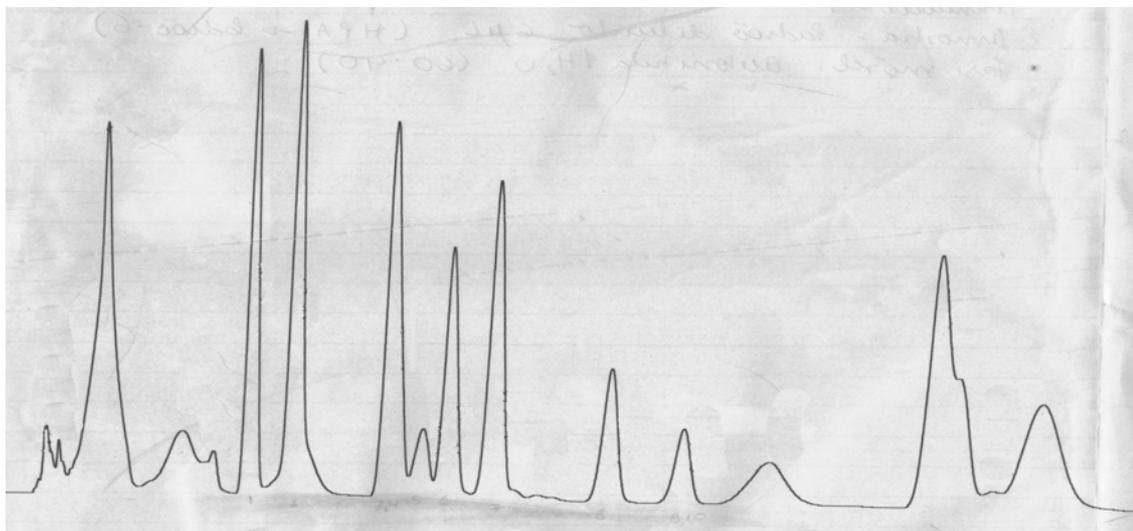
**2. Temperatura: 40 °C**

● **Diluição da mistura padrão:** 1 $\mu$ L padrão certificado em 499  $\mu$ L de solvente orgânico.



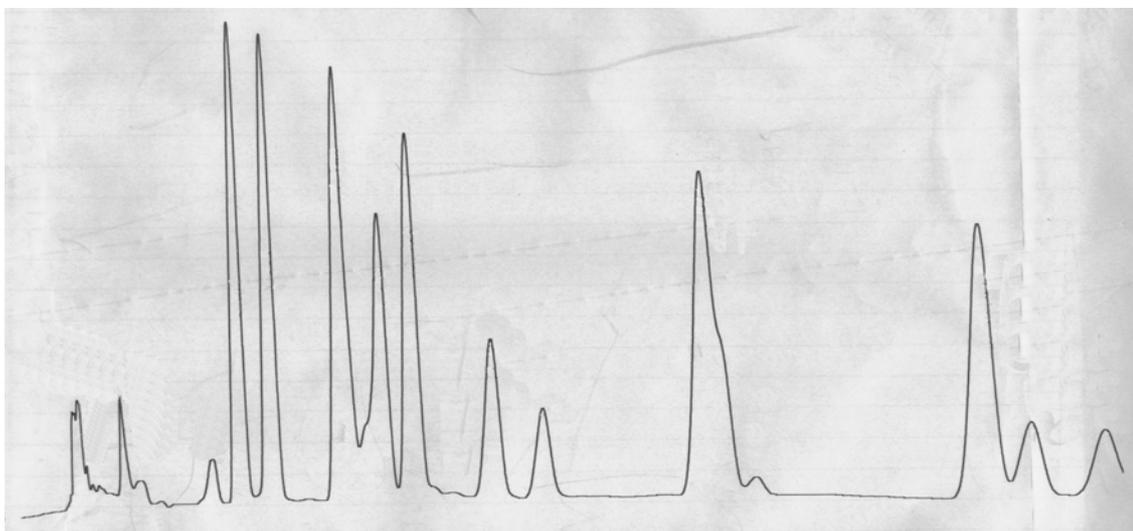
### 3. Temperatura: 50 °C

- **Diluição da mistura padrão:** 2  $\mu\text{L}$  padrão certificado em 498  $\mu\text{L}$  de solvente orgânico



### 4. Temperatura: 70 °C

- **Diluição da mistura padrão:** 2  $\mu\text{L}$  padrão certificado em 498  $\mu\text{L}$  de solvente orgânico



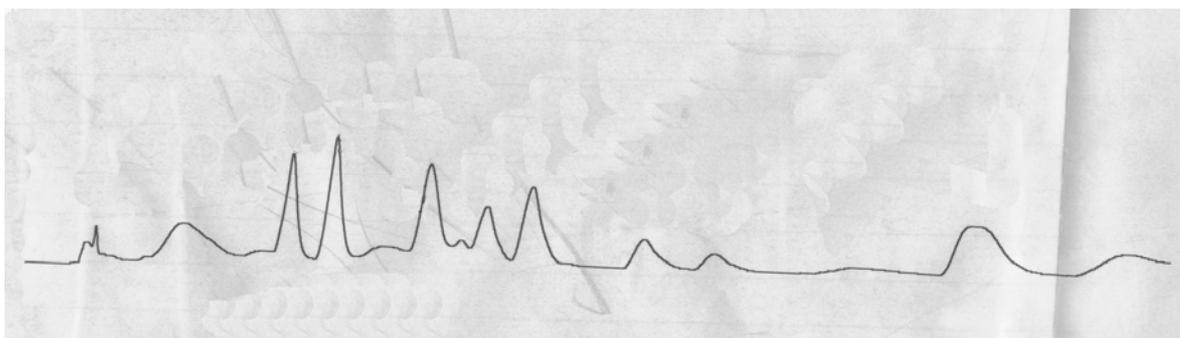
**ANEXO B – Cromatogramas referentes aos experimentos para seleção da fase  
móvel**

● **Cromatógrafo Líquido utilizado para os testes cromatográficos:** SYCAM, equipado com detector linear UV/VIS 200, forno para coluna SYCAM S 3111 e bomba SYCAM S 1100.

**1. Fase móvel:** acetonitrila/água (60:40)

● **Diluição da mistura padrão:** 1  $\mu\text{L}$  padrão certificado em 999  $\mu\text{L}$  de acetonitrila.

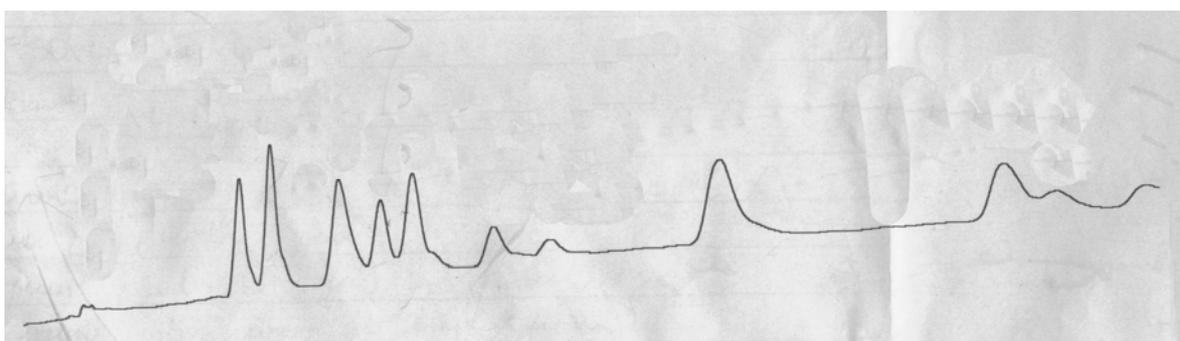
● **Temperatura:** 50 °C



**2. Fase móvel:** acetonitrila/água (65:35)

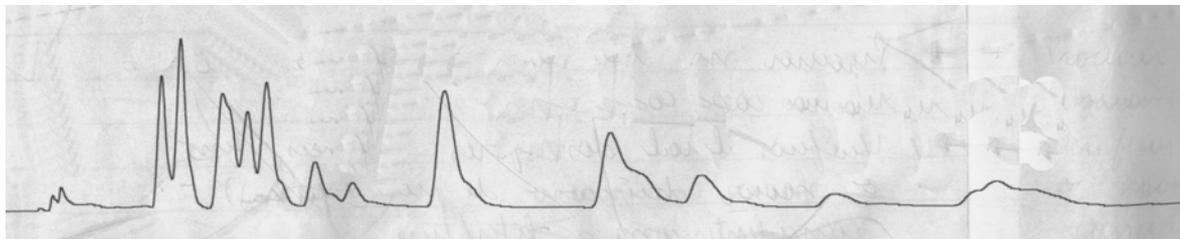
● **Diluição da mistura padrão:** 1  $\mu\text{L}$  padrão certificado em 999  $\mu\text{L}$  de acetonitrila.

● **Temperatura:** 50 °C



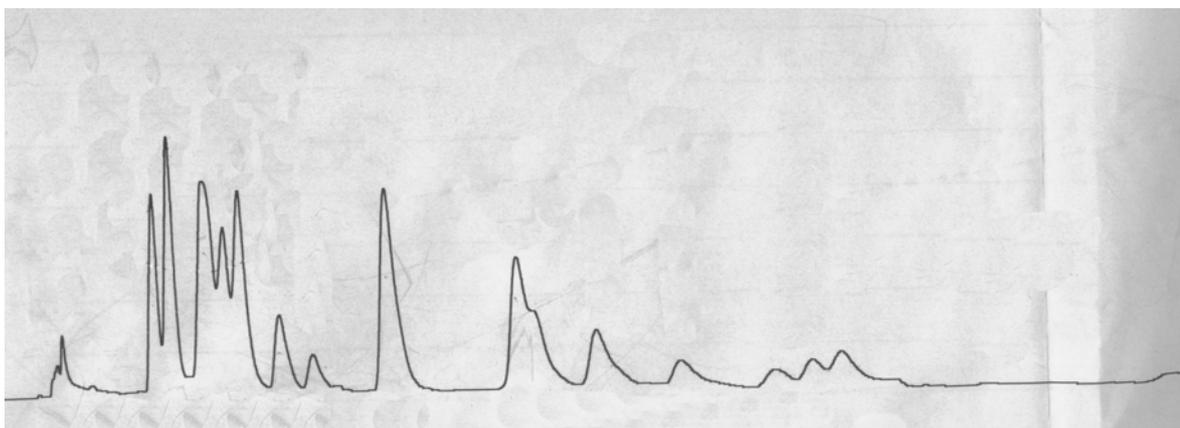
**3. Fase móvel: acetonitrila/água (70:30)**

- **Diluição da mistura padrão:** 1  $\mu\text{L}$  padrão certificado em 999  $\mu\text{L}$  de acetonitrila.
- **Temperatura:** 50 °C



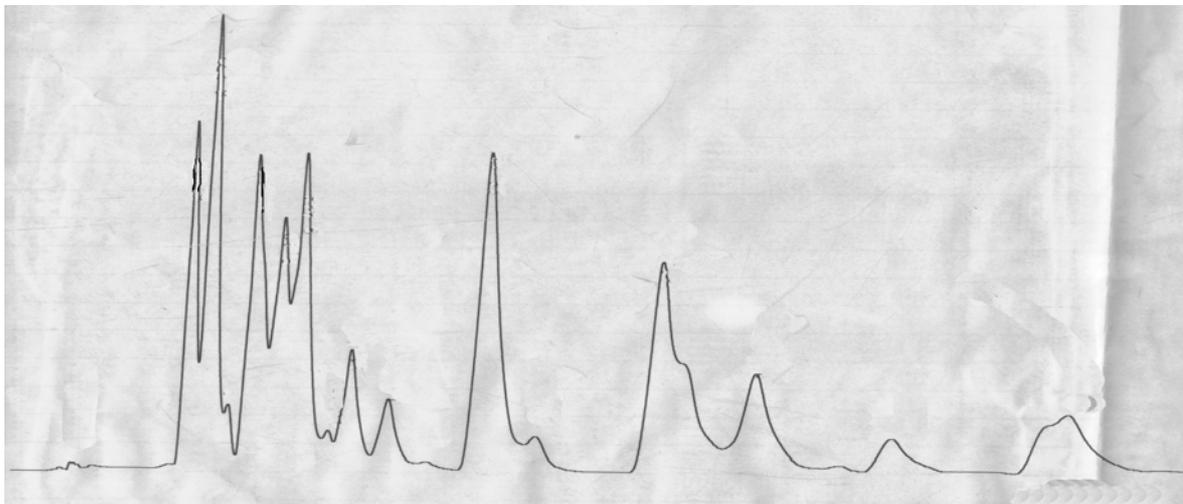
**4. Fase móvel: acetonitrila/água (75:25)**

- **Diluição da mistura padrão:** 1  $\mu\text{L}$  padrão certificado em 999  $\mu\text{L}$  de acetonitrila.
- **Temperatura:** 50 °C



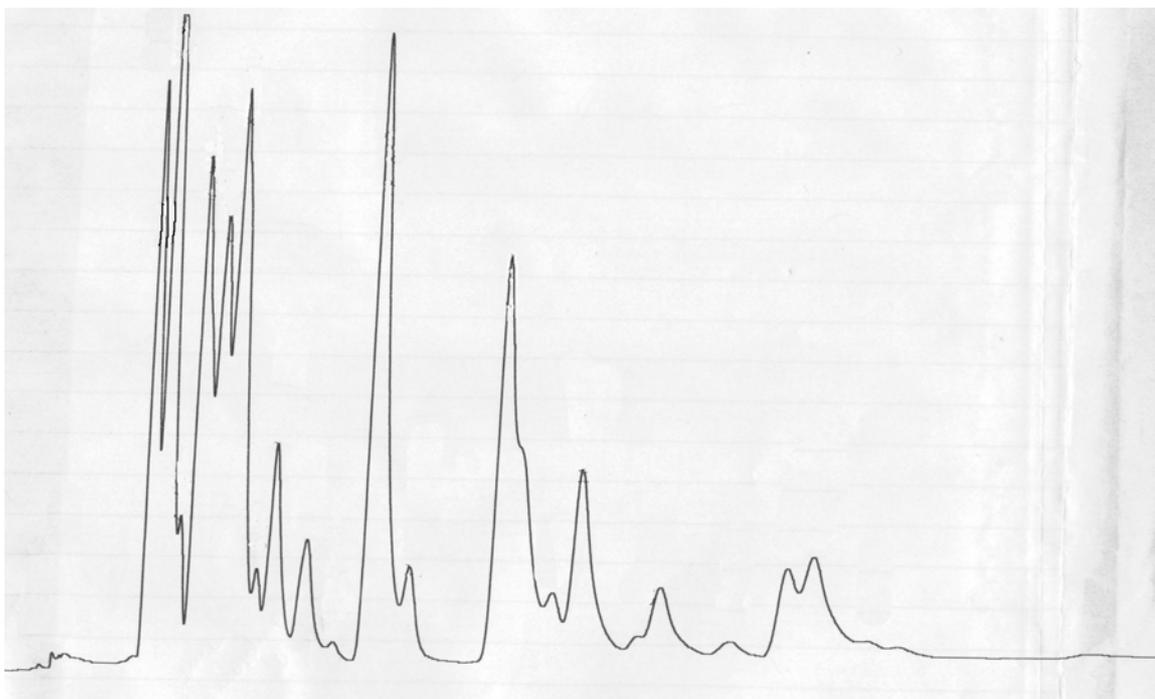
**5. Fase móvel: acetonitrila/água (70:30)**

- **Diluição da mistura padrão:** 5  $\mu\text{L}$  padrão certificado em 995  $\mu\text{L}$  de acetonitrila.
- **Temperatura:** 50 °C



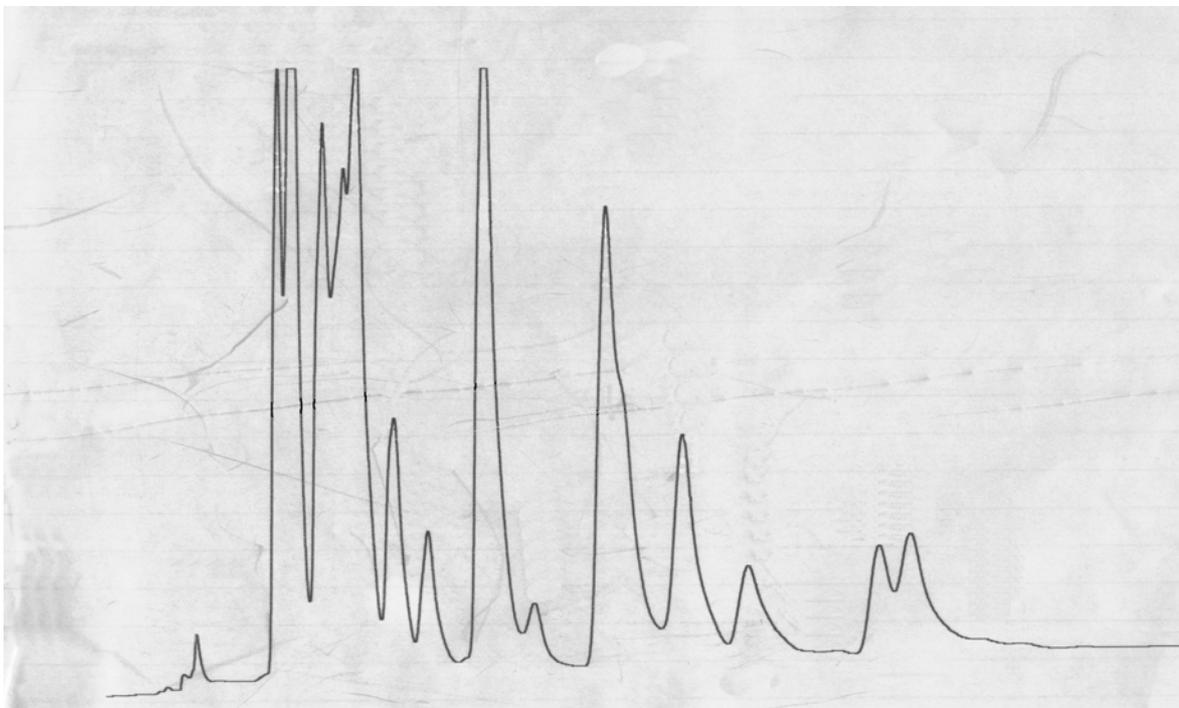
**6. Fase móvel: acetonitrila/água (75:25)**

- **Diluição da mistura padrão:** 5  $\mu\text{L}$  padrão certificado em 995  $\mu\text{L}$  de acetonitrila.
- **Temperatura:** 50 °C



7. Fase móvel: acetonitrila/água (78:22)

- Diluição da mistura padrão: 5  $\mu\text{L}$  padrão certificado em 995  $\mu\text{L}$  de acetonitrila.
- Temperatura: 50  $^{\circ}\text{C}$



**ANEXO C – Certificado de análise da mistura padrão dos 16 HPAs**

# Certificate of Analysis

DESCRIPTION: EPA 610 Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix

CATALOG NO.: 48743

MFG DATE: Jun-2004

LOT NO.: LB20875

EXPIRATION DATE: Jun-2007

SOLVENT: METHANOL:METHYLENE CHLORIDE (1:1)

ANALYTE (1)	CAS NUMBER	PERCENT PURITY (2)	WEIGHT (3)	ANALYTICAL (4)	STD DEV	SUPELCO LOT NO
ACENAPHTHENE	83-32-9	99.8	1000	988	+/- 2.7	LB00490
ACENAPHTHYLENE	208-96-8	99.9	2000	1972	+/- 7.6	LB07910
ANTHRACENE	120-12-7	99.8	100.0	98.6	+/- 0.34	LB14401
BENZO (A) ANTHRACENE	56-55-3	97.9 (a)	99.9	102.0	+/- 0.78	LB19246
BENZO (A) PYRENE	50-32-8	99.9 (a)	100.0	96.3	+/- 0.58	LB20298
BENZO (B) FLUORANTHENE	205-99-2	99.9	200.2	197.3	+/- 0.97	LA94245
BENZO (G,H,I) PERYLENE	191-24-2	99.7	200.0	197.0	+/- 0.14	LB00514
BENZO (K) FLUORANTHENE	207-08-9	99.5	100.0	99.1	+/- 0.51	LA96760
CHRYSENE	218-01-9	99.0	100.4	99.1	+/- 0.28	LA38984
DIBENZ (A,H) ANTHRACENE	53-70-3	99.6	199.8	197.1	+/- 0.37	LB07166
FLUORANTHENE	206-44-0	98.2	199.8	197.1	+/- 0.72	LA88185
FLUORENE	86-73-7	98.6	200.2	197.7	+/- 0.44	LB04916
INDENO (1,2,3-CD) PYRENE	193-39-5	99.9	100.0	98.8	+/- 0.66	LB07167
NAPHTHALENE	91-20-3	99.9	1000	982	+/- 4.7	LB02429
PHENANTHRENE	85-01-8	99.9	100.0	98.7	+/- 0.40	LB04592
PYRENE	129-00-0	96.6	99.9	102.0	+/- 0.15	LA74472

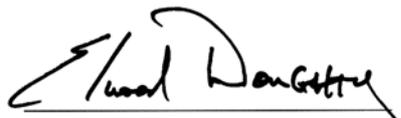
(1) Listed in alphabetical order.

(2) Determined by capillary GC-FID, unless otherwise noted.

a) HPLC UV-254NM

(3) NIST traceable weights are used to verify balance calibration with the preparation of each lot. Concentration of analyte in solution is ug/ml +/- 0.5%, based upon balance and Class A volumetric glassware. Weights are corrected for analytes less than 98% pure.

(4) Determined by chromatographic analysis against an independently prepared reference lot. Mean of replicate injections.



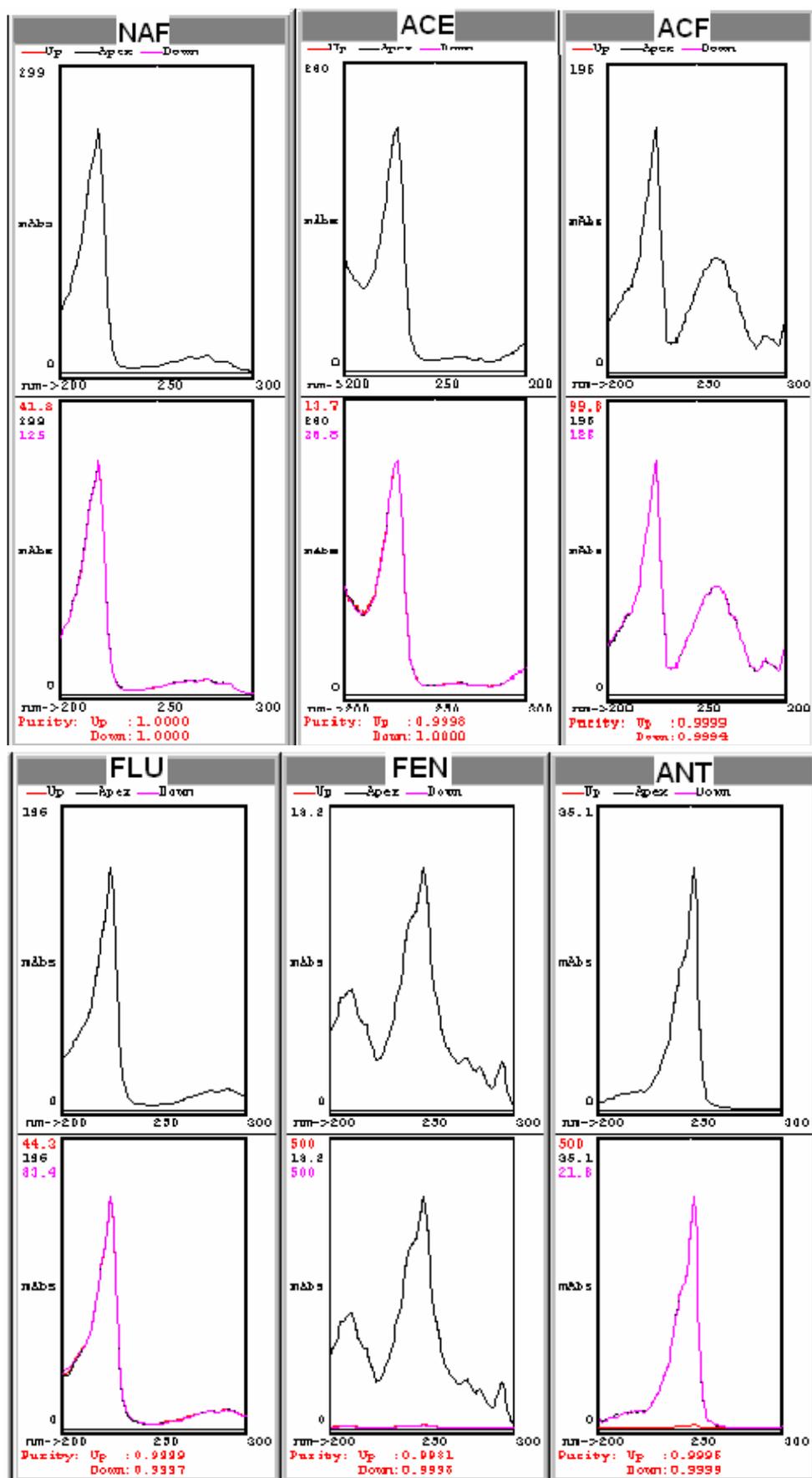
Elwood Doughty  
Quality Control Supervisor

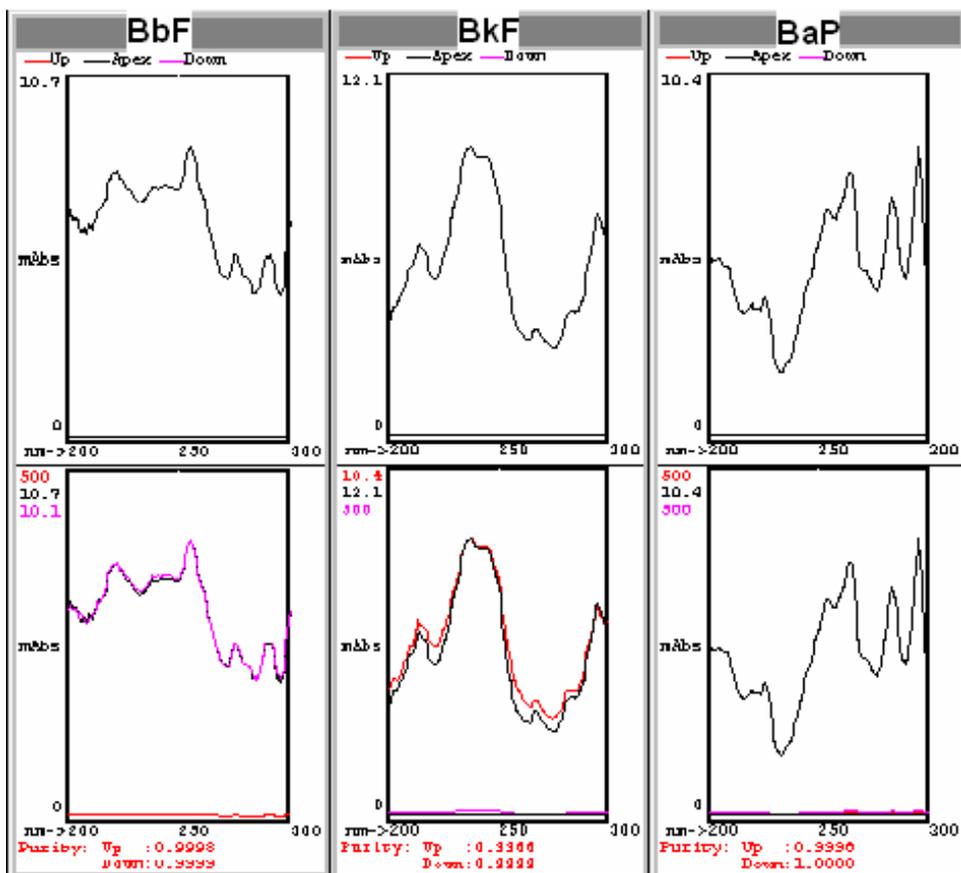
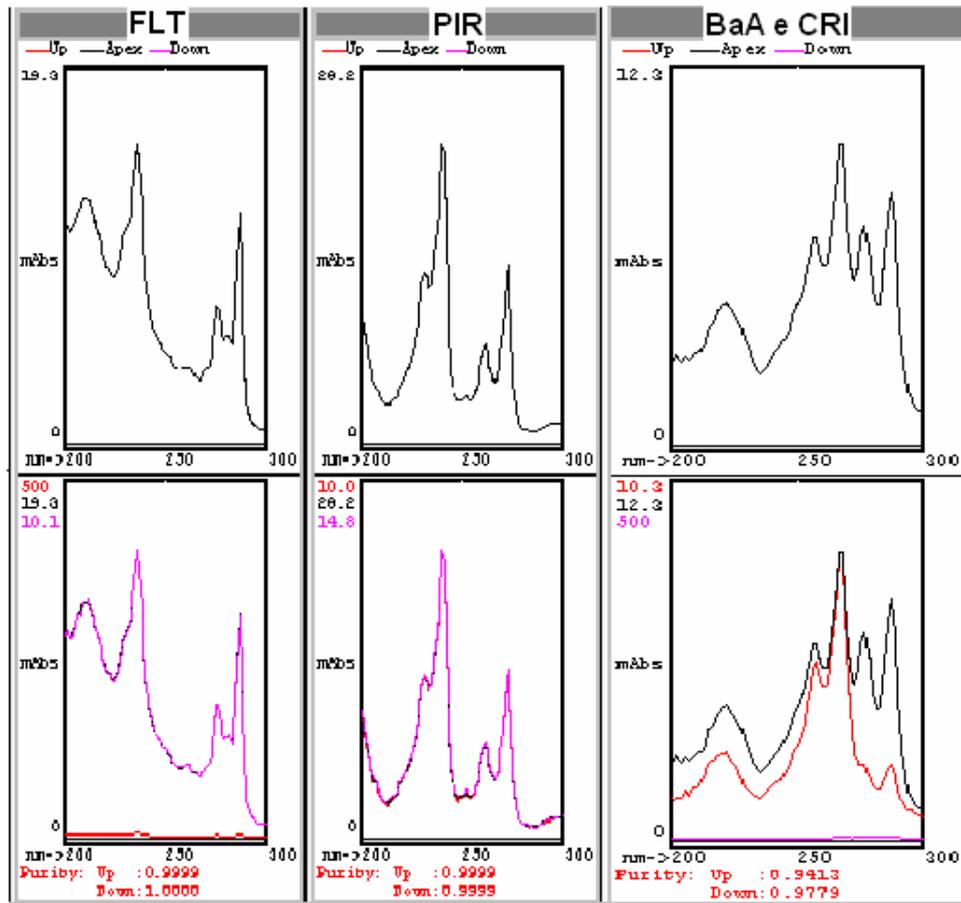
Supelco warrants that its products conform to the information contained in this publication. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. Please see the latest catalog or order invoice and packing slip for additional terms and conditions of sale.

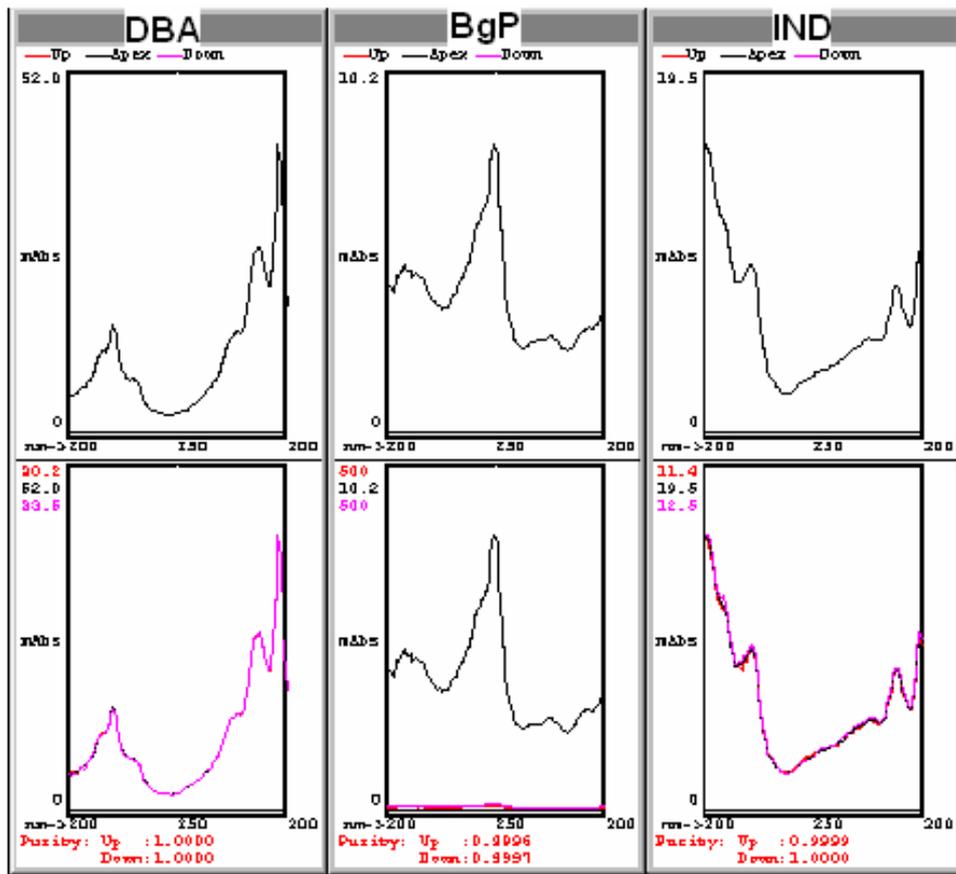
**SUPELCO**

595 North Harrison Road  
Bellefonte, PA 16823-0048 USA  
Phone (814) 359-3441

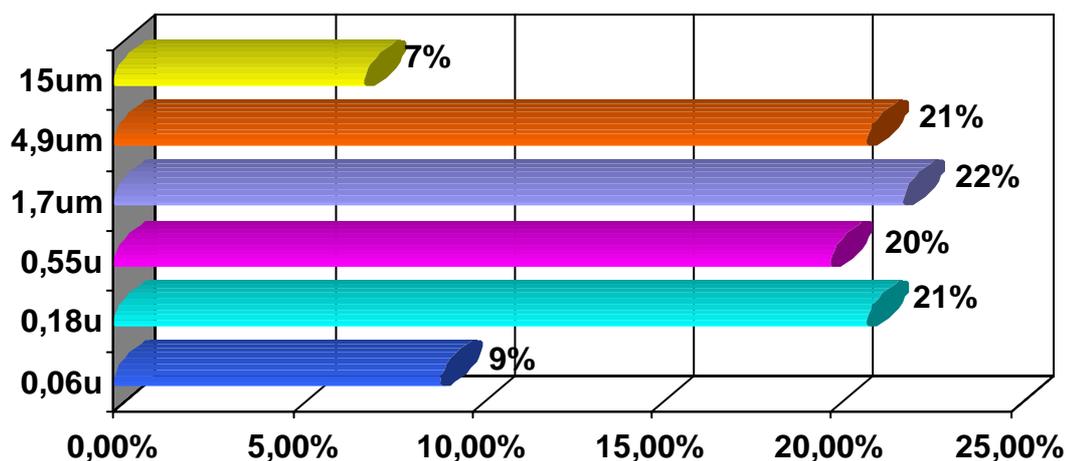
**ANEXO D – Espectros de absorção dos 16 HPAs e a pureza dos picos cromatográficos referentes a cada composto**



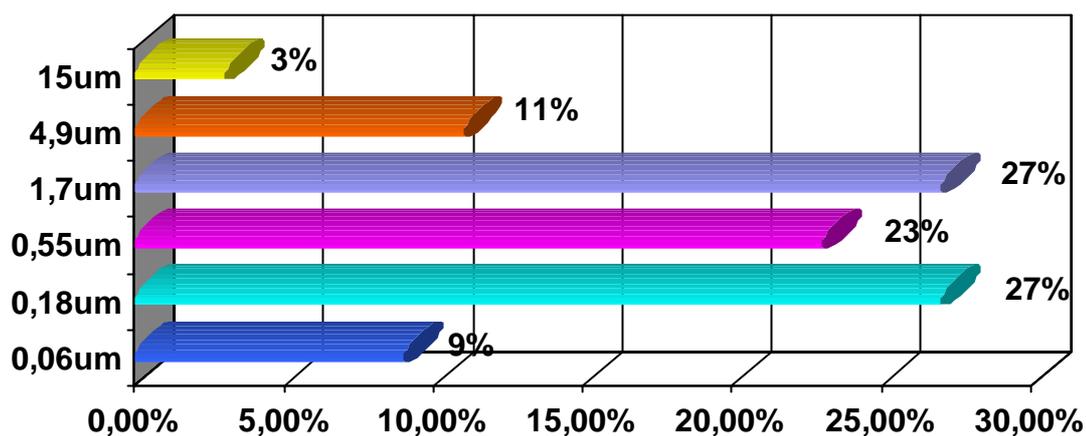




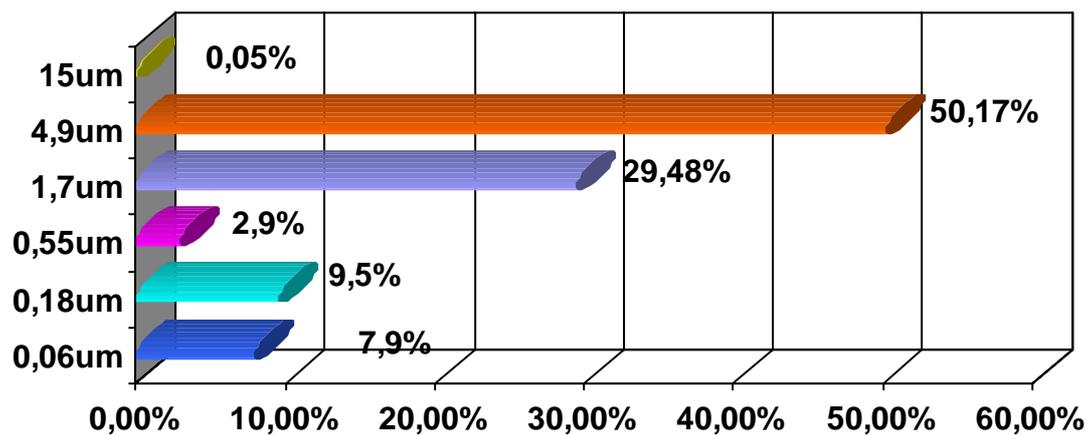
**ANEXO E – Concentrações diárias dos HPAs coletados nos filtros de membrana em policarbonato, colocados em cada estágio do Impactador em Cascata tipo Berner (Valores expressos em porcentagens e graficamente)**



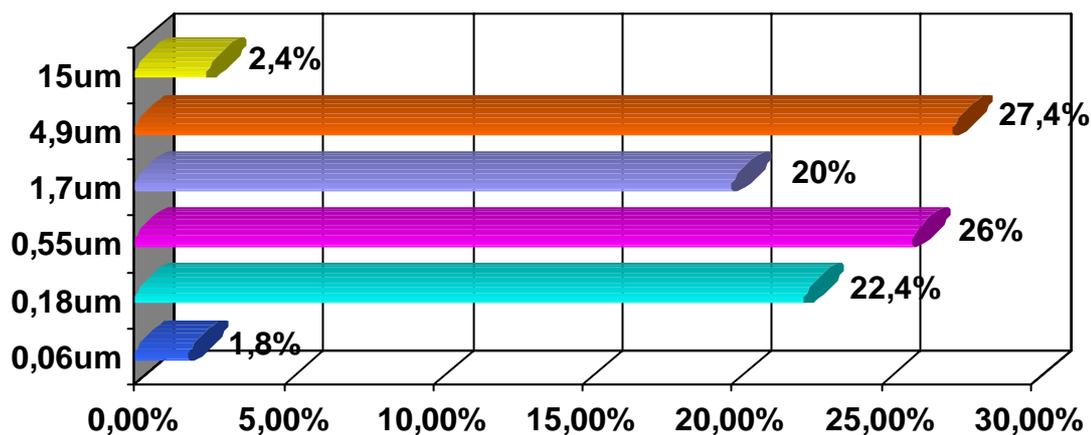
Fracionamento das partículas e as porcentagens dos HPAs adsorvidos em cada fração de material particulado, primeiro dia de coleta (21-22/05/2004).



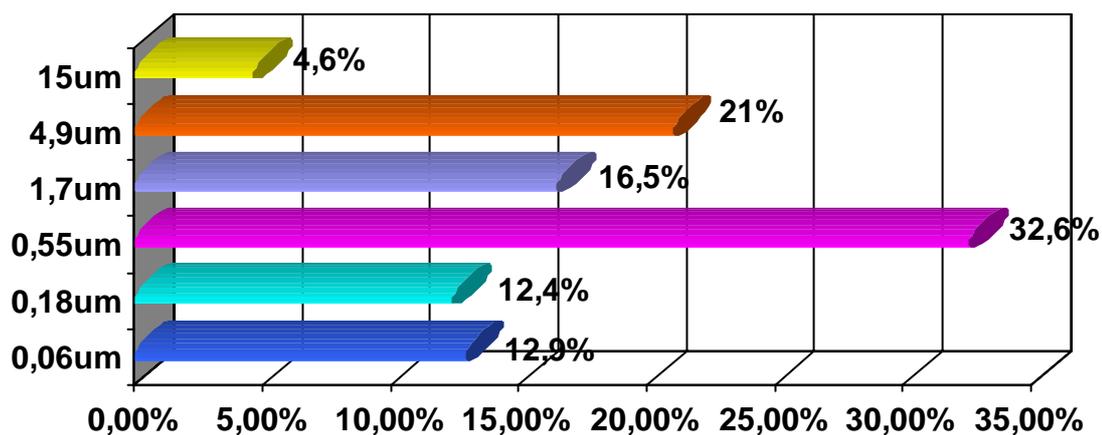
Fracionamento das partículas e as porcentagens dos HPAs adsorvidos em cada fração de material particulado, segundo dia de coleta (22-23/05/2004).



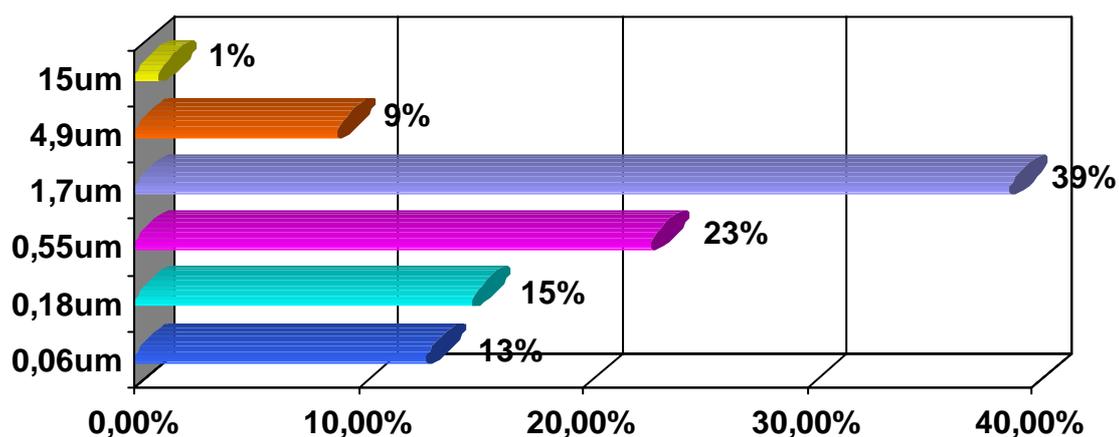
Fracionamento das partículas e as porcentagens dos HPAs adsorvidos em cada fração de material particulado, terceiro dia de coleta (23-24/05/2004).



Fracionamento das partículas e as porcentagens dos HPAs adsorvidos em cada fração de material particulado, quarto dia de coleta (24-25/05/2004).



Fracionamento das partículas e as porcentagens dos HPAs adsorvidos em cada fração de material particulado, quinto dia de coleta (25-26/05/2004).



Fracionamento das partículas e as porcentagens dos HPAs adsorvidos em cada fração de material particulado, sexto dia de coleta (26-27/05/2004).

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)