

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
CAMPUS DE ARARAQUARA**



**FLAVIO SOARES SILVA**

Influência da queima da palha de cana de açúcar na constituição do material particulado atmosférico (MP<sub>2,5</sub> e MP<sub>10</sub>) e as suas implicações potenciais sobre a saúde humana

**ARARAQUARA-SP  
2011**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
CAMPUS DE ARARAQUARA**

**FLAVIO SOARES SILVA**

Influência da queima da palha de cana de açúcar na constituição do material particulado atmosférico ( $MP_{2,5}$  e  $MP_{10}$ ) e as suas implicações potenciais sobre a saúde humana

**Tese apresentada ao Instituto de Química,  
Universidade Estadual Paulista Júlio de  
Mesquita Filho - UNESP, como parte dos  
requisitos para a obtenção do título de Doutor  
em Química.**

**ORIENTADORA: PROF<sup>a</sup> DR<sup>a</sup> MARY ROSA RODRIGUES DE MARCHI  
ARARAQUARA**

**2011**

## FICHA CATALOGRÁFICA

S586i      **Silva, Flavio Soares**  
**Influência da queima da palha de cana de açúcar na  
constituição do material particulado atmosférico (MP<sub>2,5</sub> e  
MP<sub>10</sub>) e as suas implicações potenciais sobre a saúde humana /  
Flavio Soares Silva. – Araraquara : [s.n], 2011  
141 f. : il.**

**Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química  
Orientador: Mary Rosa Rodrigues de Marchi**

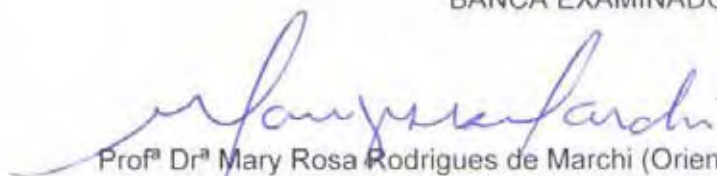
**1. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 2. HPAs.  
3. Composição elementar. 4. Risco de câncer. I. Título.**

FLAVIO SOARES SILVA

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 25 de fevereiro de 2011.

BANCA EXAMINADORA



Profª Drª Mary Rosa Rodrigues de Marchi (Orientadora)  
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



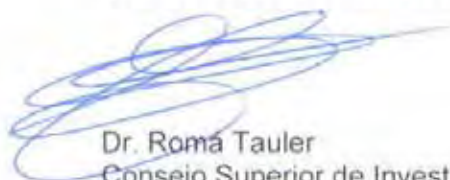
Profª Drª Christine-Laure Marie Bourote  
Escola de Artes, Ciências e Humanidades – USP, São Paulo



Prof. Dr. Annibal Duarte Pereira Netto  
Instituto de Química – UFF, Niterói



Profª Drª Nilva Ré Poppi  
Universidade Federal do Mato Grosso do Sul - UFMS, Campo Grande



Dr. Romá Tauler  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas - CSIC, Barcelona - Espanha

## DADOS CURRICULARES DO AUTOR

### Dados Pessoais

**Nome:** Flavio Soares Silva

**Nome em citações bibliográficas:** SILVA, F.S.

**E-mail:** flavio\_ss\_ss@yahoo.com.br

### Formação Acadêmica/Titulação

#### **2007-2011 Doutorado em Química Analítica**

Universidade Estadual Paulista Júlio de

Mesquita Filho – Instituto de Química – UNESP, Campus Araraquara – SP

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Mary Rosa Rodrigues de Marchi

#### **2007-2010 Graduação em Química - Licenciatura**

Universidade Estadual Paulista Júlio de

Mesquita Filho – Instituto de Química – UNESP, Campus Araraquara – SP

#### **2005-2006 Mestrado em Química Analítica**

Universidade Estadual Paulista Júlio de

Mesquita Filho – Instituto de Química – UNESP, Campus Araraquara – SP

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Mary Rosa Rodrigues de Marchi

Título da dissertação: Otimização e validação de método para análise de HPAs em rapadura.

#### **2001-2004 Graduação em Química - Bacharelado**

Universidade Estadual Paulista Júlio de

Mesquita Filho – Instituto de Química – UNESP, Campus Araraquara – SP

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Mary Rosa Rodrigues de Marchi

Título do Trabalho de Conclusão de Curso/Monografia: Otimização e validação de método para análise de amitraz em mel utilizando GC/TSD.

### Atuação Profissional

**08/2009 – 12/2010** Bolsista didático nas disciplinas de Química Analítica Qualitativa, Química Analítica Quantitativa e Métodos Instrumentais de Análise para turmas de Graduação em Química e Farmácia-Bioquímica na Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho – Instituto de Química – UNESP, Campus Araraquara – SP.

**01/2005 – 03/2005** - Analista no Instituto de Pesquisa Tecnológica e Controle de Qualidade (INTECQ), São José do Rio Preto/SP.

**05/2005 – 06/2006** – Químico na Solução Ambiental, Análises e Consultoria (SAAC), São Carlos/SP.

## Produção Bibliográfica

### Artigos completos publicados em periódicos

**SILVA, F. S.;** MARCHI, M. R. R. Validação de método analítico para análise de amitraz em mel utilizando GC/TSD. **Eclética Química** (Aceito).

**SILVA, F. S.;** CRISTALE, J.; RIBEIRO, M. L.; MARCHI, M. R. R. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in raw cane sugar (rapadura) in Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, DOI: 10.1016/j.jfca.2010.08.012.

**SILVA, F. S.;** CRISTALE, J.; ANDRÉ, P. A.; SALDIVA, P. H. N.; MARCHI, M. R. R. PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>: the influence of sugarcane burning on potential cancer risk. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 5133- 5138, 2010.

ANDRADE, S. J.; CRISTALE, J.; **SILVA, F. S.;** ZOCOLO, G. J.; MARCHI, M. R. R. Contribution of Sugar-cane Harvesting Season to Atmospheric Contamination by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Araraquara City, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 2913-2919, 2010.

BRITO, J. M.; BELOTTI, L.; TOLEDO, A. C.; ANTONANGELO, L.; **SILVA, F. S.;** ALEMANY, A.; ANDRE, P. A.; SALDIVA, P. H.N.; RIVERO, D. H. R. F. Acute cardiovascular and inflammatory toxicity induced by inhalation of diesel and biodiesel particles. **Toxicological Sciences**, v. 116, n. 1, p. 67–78, 2010.

CRISTALE, J.; **SILVA, F. S.;** MARCHI, M. R. R. Desenvolvimento e aplicação de método GC-MS/MS para análise simultânea de 17 HPAs em material particulado atmosférico. **Eclética Química**, v. 33, p. 69-78, 2008.

FRANCISCO JR, W. E.; ROMANATO, M. C.; RUIZ, M.; OLIVEIRA, L. A. A.; SCONTRI, A.; FERNANDES, A. S.; SANTOS, F. R. O.; FERREIRA, F. O.; GARCIA, F.; GONÇALVES, F. A. C.; OLIVEIRA, F. C. M.; **SILVA, F. S.;** AMBRÓSIO JR, J. R.; DELMONDE, M. V. F.; ALVES, M. A. Um Projeto de Extensão Universitária na Pesquisa do Ensino de Química. **Enciclopédia biosfera**, v. 5, p. 1-8, 2004.

### Artigos submetidos

ALMEIDA, S.; LIMA, E. N.; CRESPI\*, M. S.; RIBEIRO, C. A.; MARCHI, M. R. R.; SOUZA J. B. G.; ZOCOLO G. J.; **SILVA F. S.** Identification of organic compounds in solid waste leachate in Brazilian cities. **Journal of Chromatography (Submetido)**.

### Trabalhos Publicados em anais de Congressos

**SILVA, F. S.;** BRITO, J. M.; ANDRE, P. A.; SALDIVA, P. H. N.; MARCHI, M. R. R. HPAs em PM<sub>2,5</sub> proveniente da combustão de diesel, biodiesel e mistura de biodiesel/diesel In: SIMCRO-2010 - Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins, Campos do Jordão/SP, Sessão D-116, 2010.

**SILVA, F. S.;** UZAN, V.; FIGIERE, M.; MARCHI, M. R. R.; VARANDA, E. A. Investigation about estrogenic activity of organic extract of atmospheric particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) from Araraquara city, Southeast Brazil In: XII International Congress of Toxicology. 19-23 July 2010 Barcelona, Spain. Toxicology Letters, Abstract Adenda, P202-066, p. 25, 2010.

**SILVA, F. S.;** CRISTALE, J.; SALDIVA, P. H. N.; MARCHI, M. R. R. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in atmospheric particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) in the Araraquara city (SE, Brazil): Influence of sugar cane burning on potential cancer risk In: XII International Congress of Toxicology 19-23 July 2010 Barcelona, Spain. Toxicology Letters, Abstract Adenda, P104-045, p. 12, 2010.

**SILVA, F. S.;** CRISTALE, J.; MARCHI, M. R. R.; SALDIVA, P. H. N. Perfil de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em material particulado atmosférico (PM<sub>2,5</sub>), em período de entre safra e safra de cana de açúcar, na cidade de Araraquara-SP In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Fortaleza-CE, AB-207, 2009.

**SILVA, F. S.;** CHIARADIA, J. R.; MARCHI, M. R. R. Método cromatográfico (GC-TSD) para análise de pesticidas organofosforados no ar In: 31a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, Águas de Lindoia. Livro de resumos, ANA-127, 2008.

**SILVA, F. S.;** CRISTALE, J.; MARCHI, M. R. R. Optimization of k, a and N for enhanced resolution of 16 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by high performance liquid chromatography-fluorescence detection In: 12 Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas (COLACRO), Florianópolis-SC, resumo 534, 2008.

**SILVA, F. S.;** CRISTALE, J.; MARCHI, M. R. R. HPAs in sugarcane candy (rapadura): method validation and data for this popular Brazilian product In: Congresso Latino-Americano de Cromatografia e Técnicas Relacionadas (COLACRO), Florianópolis-SC, resumo 570, 2008.

**SILVA, F. S.;** CRISTALE, J.; CHIARADIA, J. R.; MARCHI, M. R. R. Perfil de HPAs no material particulado atmosférico (PM<sub>2,5</sub>) em uma cidade de porte médio do Estado de São Paulo, Brasil In: Perfil de HPAs no material particulado atmosférico (PM<sub>2,5</sub>) em uma cidade de porte médio do Estado de São Paulo, Brasil. In: AIDIS - XXXI Congresso Interamericano de Ingenieria Sanitaria y Ambiental, Santiago-Chile, CD-ROM, 2008.

**SILVA, F. S.;** MARCHI, M. R. R. Otimização e validação de método para a determinação de HPAs em rapadura. In: IV Congreso Argentino y II Iberoamericano de Química Analítica, Buenos Aires-Argentina, CD-ROM, 2007.

### Co-orientações

- Jéssica Ribeiro Chiaradia e Aline Varella Rodrigues (bolsista Fapesp-IC) no projeto: “Otimização e validação de método para pesticidas organofosforados e carbamatos no ar”, projeto em conjunto com a Fundacentro/MTb.

- Juliana Vendramini de Paula Oliveira no projeto: “Otimização e validação de método para análise de nicotina no ar, coletado através de amostradores passivos”, projeto em conjunto com a FMUSP.

- Renato Miami Gonçalves no projeto: “Otimização e validação de método para extração de benzo[a]pireno de material particulado atmosférico”.

- Mariana Rosa Pereira (bolsista Fapesp-IC) no projeto: “Caracterização de lodo de ETE quanto a hormônios estrogênicos: comparação de dois processos de tratamento de esgoto”

- Ana Karla Agner na análise de pesticidas em água e sedimento de reservatório, projeto conjunto com a SANEPAR, Curitiba

- Milena Luizete (bolsista Fapesp-IC) no desenvolvimento do projeto: “Caracterização da composição orgânica do material particulado ( $PM_{2,5}$ ) proveniente da exaustão de motores a diesel e biodiesel”, projeto em conjunto com a FMUSP.



## DEDICATÓRIA

Primeiramente a JESUS, que propiciou estar aqui.

A Mel que me ensinou a acreditar em DEUS e no AMOR.

À minha querida mãe Elza, pai José Fernandes, Tia Rosa, Tio Bijuca, Tia Milinha, Tia Fia, Tio Pedro, Tia Lena, Tio Zé e a todos que serviram de base para a minha vida.

Ao meu querido irmão Fábio Henrique Silva (*in memoriam*), que me ensinou muito, e que gostaria muito que ele estivesse presente neste momento tão especial.

## AGRADECIMENTOS

À Prof<sup>a</sup> Mary, que me aceitou para trabalhar em 2001 e me reaceitou também em 2003, 2005 e 2006 de novo, no qual vários momentos que sai do grupo e quis voltar, sempre deixou as portas abertas, também pelo incentivo, apoio e competência na orientação.

A minha esposa Mel pela presença permanente na minha vida.

À CAPES, CNPq, FAPESP e à FACTE pelo apoio financeiro na execução deste projeto.

Aos docentes, bibliotecárias, SAEPE e todos os funcionários do Instituto de Química da UNESP/CAr pelo competência e auxílio nos trabalhos realizados.

A banca examinadora desta tese de doutorado pelos comentários/sugestões que auxiliaram na melhoria da apresentação deste texto.

À Prof<sup>a</sup> Mary, Prof<sup>a</sup> Marisa, ao Prof Anchieta, Prof<sup>a</sup> Valnice, Prof Nelson, Prof<sup>a</sup> Pilar, Prof. Júlio, Prof<sup>a</sup> Hideko, Prof<sup>a</sup> Helena, Prof. Clóvis, Prof. Massao que me passaram experiências no ensino para poder atuar como bolsista didático no IQ, onde esta atividade foi realizada com grande satisfação.

A Prof<sup>a</sup> Eliana Varanda, Prof<sup>a</sup> Christiane e as alunas Vanessa, Isabel, Mariana da Faculdade de Ciência Farmacêuticas pelo trabalho em conjunto e aprendizagem.

Ao Prof. Ferraud e Prof. Tauler que me ensinaram a utilizar ferramentas de estatística multivariada.

A todos da minha família e da família da Mel (Elza, José Fernandes, Rosalina, Marilene, Bijuca, Vinícius, José Agenor, Joselena, Jessica, Ângela, Alberto Espanhol (*in memoriam*), Giu, Murilo, Isabel, Mário, Maria, Altino, Thales, Geraldo e todos ...)

Obrigado ao Grupo Gresco e não-Gresco, Araketu, Alex, Aline, Ana Flávia, Ana Paula, Ana Karla, Andréia, Carolina, Claudia, Claudiam, Daniela, Dayana, Débora, Délia, Diógenes, Douglas, Eduardo, Emerson, Eric, Evaneide, Favoreto, Felipe, Fernandinho, Jéssica, Gildo, Gisele, Guilherme, Janaína, João Batista, Joyce, Juliana, Juliano, Karina, Katia, Kellrye, Laudicéia, Lilian, Luciano, Lucy, Marcos, Magnão, Mariana, Milena, Nathalie, Paulo Alexandre, Pedro, Pipoca, Renata, Renato, Ricardo, Sandrão, Sara, Sônia, Stephane, Tanabi, Zé. Esqueci de alguém? Se sim, me perdoem.

Ao meu grande amigo português José Antônio, pela alegria que traz, pelo carinho em acompanhar todos os momentos da minha vida e que tornamos praticamente irmãos. Adoooooreeeeeiiii. Ao amigo Jorge Raposo que teve presente nas jornadas do dia a dia. A Dona Marilei por ter desempenhado o seu trabalho de técnica do nosso laboratório.

A todas as pessoas que contribuíram para o meu crescimento pessoal e profissional.

MUITO OBRIGADO!

**Deus tem controle sobre todas as variáveis dependentes e independentes naquilo em que o ser humano é incapaz de fazer. Mas não move uma variável naquilo que a capacidade humana pode resolver.**

## RESUMO

No Brasil, a queima da cana de açúcar é utilizada para facilitar a colheita, mas este procedimento causa grande poluição ambiental devido a quantidade de fuligem lançada na atmosfera. O material particulado (MP) emitido contém inúmeros contaminantes, tais como: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e elementos. A cidade de Araraquara/SP possui cerca de 200.000 habitantes e é cercada por plantações de cana de açúcar, sendo que a prática de queimada é constante no período da safra (abril-novembro, todos os anos). Neste trabalho, determinou-se a concentração elementar e de HPAs em MP na cidade de Araraquara durante o período da safra (S) e da entre safra (E) da cana de açúcar. Foram coletadas 60 amostras (E) e 220 amostras (S) para a análise de HPAs, e 10 amostras (E) e 10 amostras (S) para a análise elementar. As amostras foram coletadas utilizando um amostrador dicotômico (vazão: 10 L min<sup>-1</sup>, 24 h) com filtros de PTFE (37 mm, 2 µm de tamanho de poro). Para a análise de HPAs, dez filtros de PTFE contendo o MP foram extraídos em banho de ultrassom com acetona/*n*-hexano (1:1 v/v), sendo que as análises foram efetuadas por HPLC/FLD. A análise elementar foi efetuada por fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF), sem tratamento prévio das amostras. A concentração mediana de HPAs totais foi de 1,9 ng m<sup>-3</sup> (E) e 6,2 ng m<sup>-3</sup> (S). A concentração mediana de benzo[a]pireno, HPA considerado carcinogênico, foi de 0,026 ng m<sup>-3</sup> e 0,15 ng m<sup>-3</sup> para os períodos de E e S, respectivamente. O risco potencial de câncer associado à exposição a HPAs por inalação, foi estimado com base na concentração de benzo[a]pireno equivalente (BaP<sub>eq</sub>), onde a toxicidade de uma mistura de HPAs é definida pela concentração de cada substância multiplicada pelo seu fator de equivalência de toxicidade relativa (FET). Os valores medianos encontrados para BaP<sub>eq</sub> foram 0,8 e 1,3 ng m<sup>-3</sup> para os períodos de E e S, respectivamente. A análise elementar, utilizando-se o Fator de Enriquecimento (FE) indicou que K, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, S e Cl foram altamente enriquecidos (FE>10) em relação as suas razões crustais (para Al). Considerando que a concentração de BaP<sub>eq</sub> máxima admissível pela OMS, no ar atmosférico é de 1 ng m<sup>-3</sup>, os dados obtidos sugerem um cenário preocupante quanto a exposição humana a HPAs em cidades cercadas por plantações de cana de açúcar, onde o processo de queima é muito utilizado. Adicionalmente, empregando-se ferramentas de análise estatística multivariada (HCA e PCA) aplicadas aos dados de HPAs e de composição elementar, foi possível identificar que a fonte do MP coletado é a queimada de cana de açúcar.

**Palavras chaves:** Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, HPAs, queima de cana de açúcar, composição elementar, MP, risco de câncer, HPLC/FLD, EDXRF.

## ABSTRACT

In Brazil, the sugar cane crops are burned to facilitate the harvesting, this procedure causes environmental pollution from the large amounts of soot that are released into the atmosphere. This particulate matter (MP) contains numerous contaminants such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and metals. The city of Araraquara, located at central area from São Paulo State, has around 200,000 inhabitants and is surrounded by sugarcane plantations (46,994 ha of total cultivated area, in the harvest 2008/2009). In this study, PAHs concentrations and elemental composition in the MP were determined in Araraquara city during the sugarcane harvesting (HV) and non-harvesting (NHV) seasons. 60 samples were collected during the NHV and 220 samples during the HV seasons for the analysis of PAHs. 10 samples were collected during the NHV and 10 samples during the HV season for the analysis of Si, K, Ca, Ti, V, Fe, Sr, Cr, Ni, Mn, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Sb, Al, S and Cl. The samples were collected using a dichotomous sampler (10 L min<sup>-1</sup>, 24 h) with PTFE filters. Ten filters sets were extracted (ultrasonic bath with hexane/acetone (1:1 v/v)) and analyzed by HPLC/FLD for the analysis of PAHs. Information concerning the bulk elemental concentration was provided by energy-dispersive x-ray fluorescence (EDXRF). The median concentration for total PAHs was 1.9 ng m<sup>-3</sup> (NHV) and 6.2 ng m<sup>-3</sup> (HV). Benzo[a]pyrene median concentration was 0.026 ng m<sup>-3</sup> and 0.15 ng m<sup>-3</sup> for the NHV and HV seasons, respectively. The potential cancer risk associated to inhalation exposure was estimated based on the benzo[a]pyrene toxic equivalence (BaP<sub>eq</sub>), where the overall toxicity of a PAH mixture is defined by the concentration of each compound multiplied by its relative toxic equivalency factor (FET). BaP<sub>eq</sub> average values were 0,8 and 1.3 ng m<sup>-3</sup> for NHV and HV season, respectively. Enrichment Factor (EF) analysis indicated that K, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, S and Cl were highly enriched (EF>10) relative to their crustal ratios (to Al). Considering the maximum permissible BaP<sub>eq</sub> in ambient air is 1 ng m<sup>-3</sup>, related to the increasing of carcinogenic risk, our data suggest a worrying PAH human exposure scenario in cities surrounded by sugarcane crops where the burning process is used.

**Keywords:** Polycyclic aromatic hydrocarbons, sugar cane burning, elemental composition, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>, cancer risk, HPLC/FLD, EDXRF.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: As principais regiões da atmosfera terrestre.	23
Figura 2: Classificação dos aerossóis de acordo com o tamanho das partículas.	25
Figura 3: Sistema respiratório humano, indicando os locais de deposição preferencial de partículas de acordo com o diâmetro aerodinâmico.	27
Figura 4: Proposta hipotética de síntese do Benzo[a]pireno (7) a partir do acetileno (1).	28
Figura 5: Condensação de HPAs contendo poucos anéis aromáticos formando HPAs com massas molares mais elevadas.	29
Figura 6: Estruturas químicas dos 17 HPAs considerados prioritários pelo NIOSH.	30
Figura 7: Distribuição dos HPAs na atmosfera.	32
Figura 8: Proposta de rota reacional para formação do 2-nitrofluoranteno a partir do fluoranteno na atmosfera.	33
Figura 9: Formação do metabólito mais importante do BaP que se liga a guanina do DNA.	34
Figura 10: Região K do BaA que possui alta densidade eletrônica.	35
Figura 11: Processo de alteração endócrina. (a) Resposta natural, (b) Efeito agonístico e (c) Efeito antagonístico.	36
Figura 12: Áreas de crescimento de cana de açúcar no Brasil.	55
Figura 13: Localização do ponto de amostragem de MP.	63
Figura 14: (A) Componentes do coletor de material particulado, composto por (1) impactador, (2) válvula agulha, (3) bomba de vácuo, (4) totalizador de vazão e (5) medidor de vazão, (B) componentes do impactador e disco suporte do filtro coletor.	64
Figura 15: Filtro de PTFE, utilizado nas amostragens.	65
Figura 16: Cromatograma (HPLC/FLD) da limpeza de vidraria, para ambos os sistemas.	69
Figura 17: Efeito da temperatura na resolução dos analitos.	71
Figura 18: Curva de linearidade para o Fen no sistema LC920, lci - limite de confiança inferior; lcs - limite de confiança superior.	73
Figura 19: Curva analítica para o Fen.	73
Figura 20: Cromatograma referente ao branco do filtro de PTFE (Lote: 43242).	75
Figura 21: Cromatograma obtido utilizando outro lote (20581) de filtros de PTFE.	76
Figura 22: Cromatogramas (HPLC/FLD) de extrato de um filtro utilizado na época de entre safra, sendo os extratos finais concentrados a 1000 e 500 µL.	76

Figura 23: Cromatogramas (HPLC/FLD) de extrato de conjunto de filtros (5 e 10 unidades) utilizado na época de entre safra, sendo os extratos finais concentrados a 500 µL.	77
Figura 24: Cromatogramas (HPLC/FLD) para amostras coletadas em S e E.	83
Figura 25: Concentrações medianas, 25-75% de percentil e mínimos e máximos de HPAs ( $\text{ng m}^{-3}$ ) encontrados no período de entre safra (A) e safra (B).	86
Figura 26: Total de focos no Brasil nos anos de 2002, 2007 e 2009.	87
Figura 27: Comparação das concentrações relativas do fenantreno obtidas neste trabalho e as reportadas por Andrade e Cristale. E (entre safra); S (safra); Tamanho da partícula ( $\text{MP}_{2,5}$ ; $\text{MP}_{10}$ e PTS), anos (2002-2004; 2007; 2008-2009).	88
Figura 28: Concentrações relativas obtidas por Magalhães e este trabalho (2008-2009).	89
Figura 29: Distribuição dos HPAs no $\text{MP}_{2,5}$ (mediana) por número de anéis aromáticos no período da entre safra (A) e safra (B) nos anos de 2008-2009.	91
Figura 30: Distribuição de HPAs conforme o número de anéis aromáticos nos períodos de 2002-2004 e 2007. A - Entre safra e B - Safra.	91
Figura 31: Variação da concentração de BaP equivalente, precipitação acumulada e número de focos de queima durante o período amostrado. O traço horizontal cinza indica o limite máximo preconizado para $\text{BaP}_{\text{eq}}$ .	93
Figura 32: Análise de agrupamento (HCA) das concentrações de HPAs obtidas nos períodos de safra (S) e entre safra (E).	94
Figura 33: Precipitação, focos de queimadas e concentração de HPAs totais ( $\text{ng m}^{-3}$ ) em $\text{MP}_{2,5}$ coletado em Araraquara (SP).	95
Figura 34: Gráfico biplot para os períodos de safra e entre safra da cana de açúcar e os componentes principais correspondendo aos HPAs.	97
Figura 35: Utilização de razões de diagnóstico para inferir fontes de emissão de acordo com o modelo proposto por Yunker. (A) Este trabalho; (B) Andrade e (C) Cristale.	99
Figura 36: Espectro típico obtido através da técnica de fluorescência de raios-X.	102
Figura 37: Boxplot de Whiskers relacionando as concentrações encontradas dos diversos elementos nos períodos de entre safra (A) e safra (B).	107
Figura 38: Elementos analisados e seus respectivos fatores de enriquecimento nos diferentes períodos amostrados (entre safra e safra). Al foi utilizado como elemento de referência.	108
Figura 39: HCA das amostras estudadas. G1-Grupo 1, G2-Grupo 2 e G3-Grupo 3.	109

Figura 40: HCA nas variáveis estudadas. E1-Elementos 1;E2-Elementos 2; E3- Elementos 3.	110
Figura 41: Autovalores da matriz de correlação.	111
Figura 42: Curvas analíticas dos HPAs estudados.	124



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades das partículas de 0,1-2,5 µm e de 2,5-10 µm no meio ambiente.	26
Tabela 2: Emissão de substâncias em diferentes estágios de combustão de biomassa.	28
Tabela 3: Algumas características físicas e químicas dos HPAs prioritários.	31
Tabela 4: Classificação dos HPAs segundo os grupos de potencial carcinogênico.	34
Tabela 5: Fatores de equivalência de toxicidade (FET) propostos para HPAs individuais.	37
Tabela 6: Níveis de BaP encontrados em amostras ambientais e biológicas.	38
Tabela 7: Taxas de emissão de HPAs de várias fontes.	39
Tabela 8: Razões de diagnóstico para HPAs como indicadores de fontes de emissão.	40
Tabela 9: Os padrões de qualidade do ar para as diferentes espécies estipuladas nos padrões brasileiros de qualidade do ar.	42
Tabela 10: Máximo permitido para emissão por veículos automotores no Brasil.	43
Tabela 11: Valores limites e orientativos (guia) para BaP no ar em diversos países.	44
Tabela 12: Sumário de alguns artigos da literatura que apresentam a análise de HPAs em MP.	47
Tabela 13: Concentração elementar em MP atmosférico em diversas localidades.	49
Tabela 14: Utilização dos valores de cargas em PCA para determinação de fontes emissoras.	52
Tabela 15: Definição de parâmetros analíticos utilizados na validação de um método analítico.	53
Tabela 16: Estimativa de emissões de material particulado, a partir de fontes de poluição do ar no município de Araraquara em 2009.	57
Tabela 17: Concentrações de cada HPA na solução estoque em acetonitrila.	61
Tabela 18: Condições analíticas otimizadas para determinação de HPAs por HPLC/FLD.	62
Tabela 19: Comprimentos de onda de excitação e emissão otimizados para a detecção dos HPAs no detector de fluorescência.	69
Tabela 20: Comparação entre a repetibilidade dos tempos de retenção nos sistemas LC920 e Pro-Star (n=7).	70
Tabela 21: Planejamento fatorial completo para estudo de como os fatores PMT e tamanho da fenda (slit) afetam na resposta dos HPAs.	72
Tabela 22: Equações das curvas analíticas, R <sup>2</sup> e limites de detecção (L.D) dos HPAs.	74
Tabela 23: Resultados obtidos para o estudo de recuperação utilizando-se filtros amostrados (entre safra) enriquecidos com os analitos.	79
Tabela 24: Recuperações médias (%) obtidas para o MRC.	81
Tabela 25: Concentrações dos HPAs (mediana; média geométrica; intervalo de concentrações) obtidas neste trabalho.	82

Tabela 26: Concentrações medianas de HPAs ( $\text{ng m}^{-3}$ ) para diversas localidades brasileiras.	84
Tabela 27: Cargas dos fatores extraídos dos componentes principais.	96
Tabela 28: Razões moleculares utilizadas para inferir fontes de emissão de HPAs.	98
Tabela 29: Fontes de emissão de HPAs correspondentes às razões de diagnóstico.	98
Tabela 30: Razões moleculares entre os HPAs com suas respectivas fontes de emissão.	100
Tabela 31: Limites de detecção e avaliação da precisão e exatidão das medidas de EDXRF em amostra de material de referência certificado 2783 da NIST (material particulado atmosférico) ( $n=6$ , $P=0,95$ ).	103
Tabela 32: Concentrações em ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) de diversos elementos nas amostras coletadas durante o período de entre safra (E) e safra (S), também são apresentados dados de temperatura média ( $T_m$ - °C) e pluviosidade (mm).	104
Tabela 33: Valores de referência para o cálculo do fator de enriquecimento.	107
Tabela 34: Valores das cargas das respectivas componentes principais (CPs).	111
Tabela 35: Comparação dos valores obtidos neste trabalho com os de Godoi.	113

**LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS**

ACN - acetonitrila

Ace - acenafteno

Aci - acenaftileno

Ant - antraceno

ASE - Accelerated Solvent Extraction (extração acelerada com solvente)

BaA - benz[a]antraceno

BaP - benzo[a]pireno

BaP<sub>eq</sub> - benzo[a]pireno equivalente

BbF - benzo[b]fluoranteno

BeP - benzo[e]pireno

BghiP - benzo[g,h,i]perileno

BkF - benzo[k]fluoranteno

°C - grau Celsius

Cri - criseno

CV - coeficiente de variação

DahA - dibenzo[a,h]antraceno

DCM - diclorometano

E - amostras coletadas na época da entre safra da cana de açúcar

EPA - Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)

Fen - fenantreno

FET - Toxic Equivalent Factor (fator de equivalência tóxico)

FID - Flame Ionisation Detector (detector de ionização em chama)

FLD - Fluorescence Detector (detector de fluorescência)

Flu - fluoreno

Flt - fluoranteno

FM - fórmula molecular

FRX - fluorescência de raio X

g - grama

GC - cromatografia a gás

HCA - Hierarchical Cluster Analysis (análise hierárquica por agrupamentos)

HPAs - hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

HPLC - High Performance Liquid Chromatography (cromatografia líquida de alta

performance)

Ind - indeno[1,2,3-cd]pireno

m - metro

MM – massa molar

µg - micrograma

MP - material particulado

MRC - material de referência certificado

MS - Mass Spectrometry Detector (detector de espectrometria de massas)

Naf - naftaleno

ng - nanograma

NIOSH - National Institute of Occupational Safety and Health (Instituto Nacional de Saúde e Segurança Ocupacional dos Estados Unidos)

OSHA - Occupational Safety and Health Administration (Secretaria de Estado da Saúde e Segurança Ocupacional dos Estados Unidos)

PCA - Principal Component Analysis (análise de componentes principais)

PE - ponto de ebulição

PF - ponto de fusão

PMT - photomultiplier tension (voltagem da fotomultiplicadora)

PTFE - politetrafluoretileno

PTS - partículas totais em suspensão

Pir - pireno

RD - Razão de Diagnóstico

S - amostras coletadas na época da safra da cana de açúcar

t<sub>R</sub> - tempo de retenção

UV/Vis - ultra violeta – visível

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>23</b>
1.1	Material Particulado Atmosférico	24
1.2	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)	27
1.2.1	Formação dos HPAs	27
1.2.2	Propriedades Físico-Químicas	30
1.2.3	Toxicidade dos HPAs	33
1.2.4	Avaliação de Risco (Benzo[a]pireno equivalente - BaP <sub>eq</sub> )	36
1.2.5	Distribuição e fontes dos HPAs no meio ambiente	38
1.2.6	Razões de diagnóstico	39
1.2.7	Legislação	41
1.2.8	Análise de HPAs	44
1.3	Análise elementar	48
1.4	Análise multivariada	50
1.5	Validação analítica	52
1.6	Araraquara e a poluição do ar	55
1.7	Apresentação do tema de estudo	57
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>59</b>
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>60</b>
3.1	Solventes e Padrões	60
3.2	Equipamentos	60
3.3	Limpeza da vidraria	60
3.4	Preparação das soluções padrão	61
3.5	Otimização das condições cromatográficas	61
3.6	Amostragem	62
3.7	Análise de HPAs	65
3.8	Análise Elementar	67

3.9	Tratamento estatístico dos dados	67
3.9.1	Teste t (Student)	67
3.9.2	HCA e PCA	68
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>68</b>
4.1	Limpeza da vidraria	68
4.2	Otimização das condições operacionais do sistema LC 920	69
4.3	Avaliação da resposta do sistema LC920	72
4.4	Otimização e avaliação do método	75
4.5	Estudo de recuperação do método	77
4.6	Análise de HPAs	81
4.7	HPAs e risco de câncer em Araraquara	90
4.8	Análise dos dados, para atribuição de fontes dos HPAs	94
4.8.1	HCA e PCA	94
4.9	Razões de diagnóstico	97
4.10	Análise elementar	101
4.11	HCA e PCA nos resultados de análise elementar	108
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>114</b>
	Destinação dos resíduos químicos	116

## 1 INTRODUÇÃO

A atmosfera terrestre é constituída principalmente de  $N_2$  (78%),  $O_2$  (21%), Argônio (0,9%),  $CO_2$  (0,03%) e outros (0,07%), estes gases ficam retidos por causa da força gravitacional e magnética que envolve a Terra<sup>1</sup>. Ela protege a Terra e todas as suas formas de vida de radiações extremamente energéticas, além de ser o compartimento de deposição e acumulação de gases (e de partículas) como o  $CO_2$  e o  $O_2$ , produtos dos processos respiratório e fotossintético de plantas terrestres e aquáticas, macro e micrófitas, e de substâncias nitrogenadas essenciais à vida na Terra, sintetizadas por organismos (bactérias e plantas) a partir de  $N_2$  atmosférico. Ela também se constitui em um componente fundamental do Ciclo Hidrológico, pois age como um gigantesco condensador que transporta água dos oceanos aos continentes<sup>2</sup>. A estrutura das regiões da atmosfera quase sempre é definida de acordo com as variações da temperatura com a altitude. A Figura 1 apresenta essas regiões com as suas principais espécies químicas e temperaturas típicas, sendo que a troposfera é a região que ocorre os principais processos meteorológicos e de poluição atmosférica<sup>2</sup>.

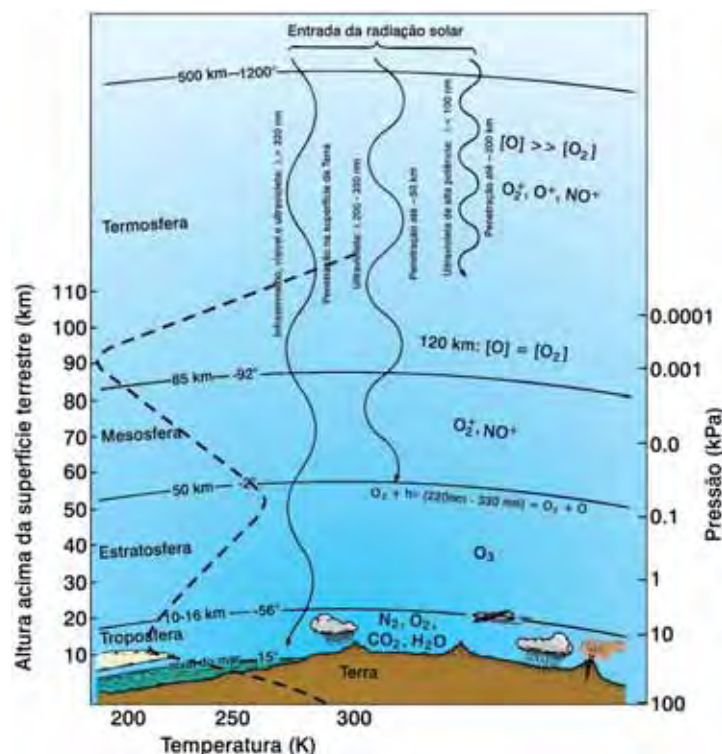


Figura 1: As principais regiões da atmosfera terrestre<sup>2</sup>.

O Brasil, tanto por suas dimensões continentais como pelas suas características de desenvolvimento industrial e agrícola, apresenta situações onde o risco à saúde humana frente à

contaminação atmosférica, pois podem, em alguns cenários<sup>3</sup>, representar um risco significativo de agravo à saúde, que merece uma avaliação responsável e a proposição de medidas corretivas e preventivas.

Tanto em países em desenvolvimento quanto em países desenvolvidos, as regiões metropolitanas têm apresentado crescimento acelerado, principalmente, a partir do início do século XX<sup>4</sup>. Esse crescimento tem sido acompanhado pela contaminação dos compartimentos ambientais e, principalmente, pela contaminação do ar<sup>5,6</sup>, constituindo uma das mais graves ameaças à qualidade de vida de seus habitantes.

Dentre os parâmetros de qualidade do ar que tem merecido maior atenção dos países e portanto incorporados à legislação ambiental, estão alguns contaminantes gasosos ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$ ) e o material particulado em suspensão na atmosfera (PTS e  $\text{MP}_{10}$ ).

### **1.1 Material Particulado Atmosférico**

As principais fontes de emissão de material particulado para a atmosfera são: emissões veiculares<sup>7</sup>, industriais<sup>8</sup>, queima de biomassa<sup>9</sup>, ressuspensão de poeira do solo<sup>10</sup>, entre outros. Estas partículas podem carregar diversas substâncias tóxicas que, em contato com o sistema respiratório, podem produzir vários efeitos deletérios sobre a saúde, como o agravamento e desenvolvimento de doenças respiratórias, cardiovasculares e até neoplasias<sup>5</sup>.

No ar atmosférico está presente o aerossol, que é considerado um sistema disperso de partículas líquidas e sólidas de vários tamanhos suspensas em um gás<sup>11</sup>. A combustão incompleta é uma grande fonte de gases e aerossóis, os quais contêm muitas substâncias orgânicas tóxicas, inclusive diversas são cancerígenas e mutagênicas<sup>3,7</sup>. A análise do aerossol é considerada de suma importância em estudos atmosféricos, devido aos possíveis efeitos à saúde humana, principalmente se as partículas são inaláveis, ou seja, menores que  $10 \mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{10}$ ).

As partículas podem ser classificadas de acordo com a faixa de diâmetro aerodinâmico, as vezes denominado também de moda. Embora esta classificação possa ter ligeiras distinções para vários autores, de modo geral é feita de acordo com o diagrama apresentado na Figura 2.



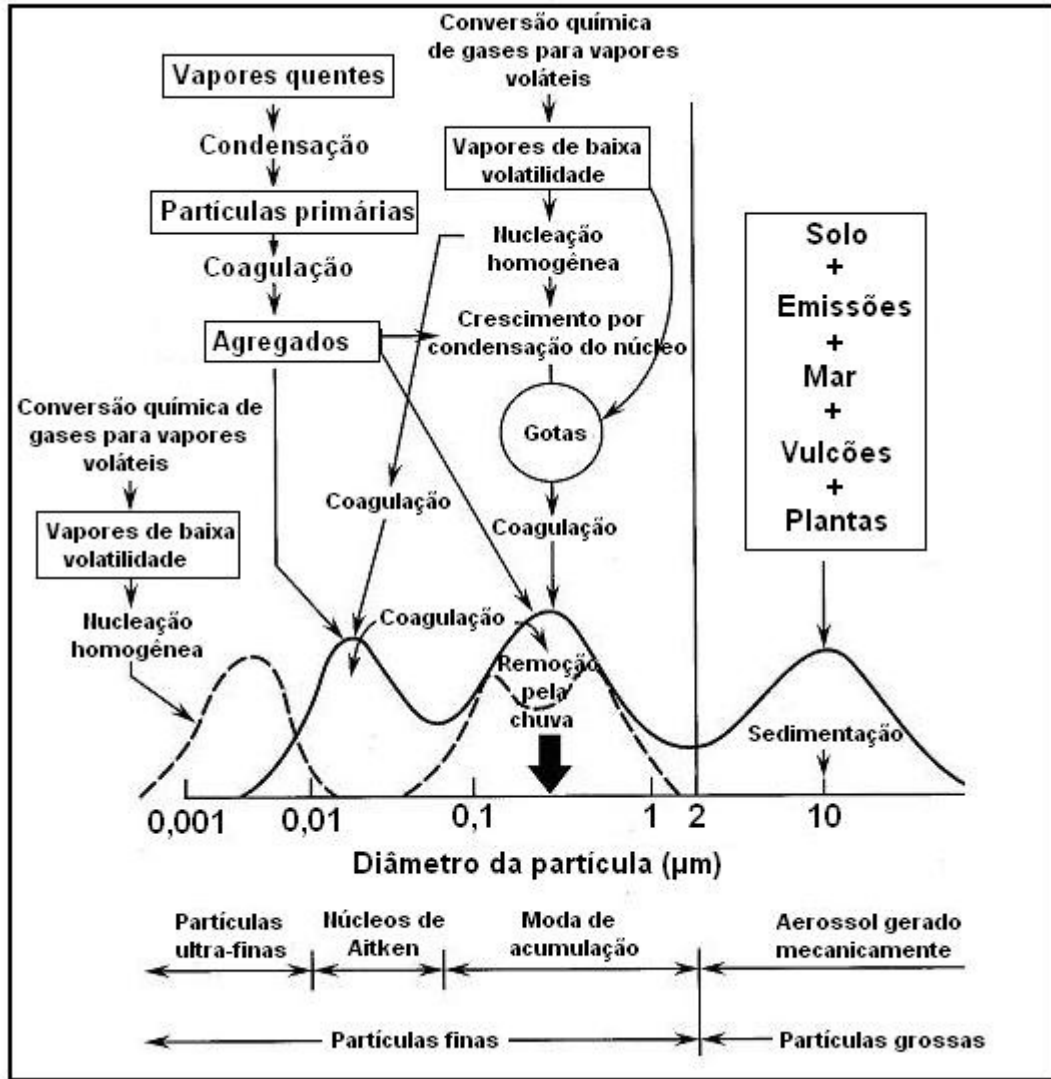


Figura 2: Classificação dos aerossóis de acordo com o tamanhos das partículas<sup>12</sup>.

De modo qualitativo, as partículas individuais podem ser classificadas como finas (< 2,5 µm) ou grossas (>2,5 µm). As partículas grossas tendem a sedimentar enquanto as partículas finas podem ser transportadas pelo ar durante dias ou até mesmo semanas, dependendo do diâmetro aerodinâmico e turbulência do ar<sup>13,14</sup>. Enquanto que as partículas grossas são formadas por processos mecânicos, o material particulado fino forma-se principalmente por reações químicas e pela coagulação de partículas ainda menores, incluindo moléculas gasosas (Tabela 1)<sup>15</sup>.

Tabela 1: Propriedades das partículas de 0,1-2,5 µm e de 2,5-10 µm no meio ambiente<sup>14</sup>.

Propriedade	Partículas de 0,1-2,5 µm	Partículas de 2,5-10 µm
Formado a partir de:	Gases	Partículas grandes/gotículas
Processos de formação	Reações químicas; nucleação; condensação; coagulação.	Ruptura mecânica.
Composição (exemplos)	Sulfatos, nitratos, amônio, Carbono elementar; Substâncias orgânicas: (HPAs e outros); metais (chumbo, cádmio, vanádio, níquel, ferro, cobre, zinco, manganês) Água	Suspensão do solo, carvão e óleo, cinzas, óxidos metálicos (Si, Al, Ti, Fe); CaCO <sub>3</sub> , sais do mar, NaCl; pólen, esporos de fungos, fragmentos de plantas/animais; desgaste de pneus.
Solubilidade	Em grande parte solúvel e higroscópicas.	Pouco solúvel e não-higroscópicas.
Fontes	Combustão de carvão, petróleo, gasolina, diesel, madeira; transformações químicas de NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> e Substâncias orgânicas, incluindo espécies biogênicas (terpenos, etc) a alta temperatura, processos de fundições, siderúrgicas, entre outras.	Ressuspensão de poeira do solo e de ruas, fontes biológicas, fontes provenientes de construção e demolição; combustão de petróleo e carvão; Spray oceânico.
Tempos de permanência na atmosfera	Dias a semanas.	Minutos a horas.
Distância de viagem	Centenas de milhares de quilômetros.	De um a dezenas de quilômetros.

O aerossol atmosférico é o poluente mais consistentemente associado aos efeitos adversos sobre a saúde da população, sob a denominação geral de material particulado (MP), sendo constituído de poeiras, fumaças e todo tipo de material sólido e líquido que se mantém suspenso na atmosfera por causa de seu pequeno tamanho<sup>16</sup>.

Danos a saúde estão diretamente associado ao tamanho das partículas, sendo que quanto menores, mais relevantes são os efeitos provocados<sup>7</sup>. As partículas inaláveis finas, devido ao seu pequeníssimo tamanho, podem atingir os alvéolos pulmonares, já as grossas ficam retidas na parte superior do sistema respiratório (Figura 3).

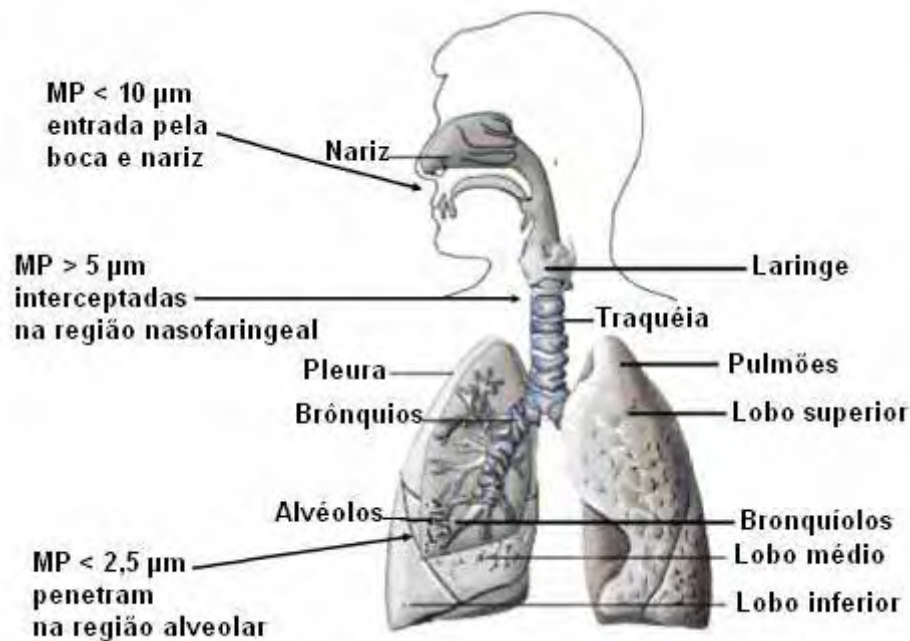


Figura 3: Sistema respiratório humano, indicando os locais de deposição preferencial de partículas de acordo com o diâmetro aerodinâmico<sup>17</sup>.

A atmosfera constitui um importante meio de transporte e depósito para as substâncias orgânicas emitidos por fontes poluidoras. O potencial tóxico dessas partículas em suspensão na atmosfera dependerá da sua composição química e do grau de retenção dessas partículas na principal via de ingresso, a via respiratória<sup>5,6</sup>.

Os processos de combustão de material orgânico são os maiores geradores de MP fino, sendo que dentre os constituintes orgânicos, destacam-se os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, tanto pela frequência em que são encontrados neste material, quanto pela toxicidade inerente a estas substâncias.

## 1.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

### 1.2.1 Formação dos HPAs

Os HPAs são uma classe de substâncias constituídas de átomos de carbono e hidrogênio, que contém dois ou mais anéis aromáticos condensados. Estas substâncias são formadas principalmente em processos de combustão incompleta, a altas temperaturas (>350°C) envolvendo dois processos principais que são a pirólise e a pirossíntese<sup>18</sup>.

**Pirólise:** quebra parcial de substâncias orgânicas em moléculas menores instáveis em altas temperaturas.

**Pirossíntese:** os fragmentos formados na pirólise, na maioria radicais, recombina-se para formar os HPAs que são relativamente estáveis.

A formação pirolítica dos HPAs é bastante complexa e variável, dependendo de fatores como pressão, temperatura, atmosfera oxidante/reutora e combustível<sup>19,20</sup>.

A combustão ocorre em três principais etapas denominadas de ignição (“ignition”), queima (“flaming”) e latência (“smoldering”)<sup>6</sup>. A ignição é a etapa inicial, e apresenta poucas chamas, seguida da etapa de queima, onde a combustão ocorre com maior eficiência. Na queima ocorre a emissão de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub> (Tabela 2).

Tabela 2: Emissão de substâncias em diferentes estágios de combustão de biomassa<sup>6</sup>.

Queima	Queima/Latência	Latência
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	Etino (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	Monóxido de carbono (CO)
Dióxido de enxofre (SO <sub>2</sub> )	Cianogênio (NCCN)	Metano (CH <sub>4</sub> )
Óxido nítrico (NO)		Hidrocarbonetos (HC, HPA);
Óxido nitroso (N <sub>2</sub> O)		Amônia (NH <sub>3</sub> );
Nitrogênio		Cianeto de hidrogênio (CH <sub>3</sub> CN),
Partículas com alta % de carbono elementar		aminas, aminoácidos, Cloreto de metila (CH <sub>3</sub> Cl) e substâncias sulfuradas.

A etapa de latência ocorre na ausência de chama, sendo um processo auto-sustentável, é nesta etapa que há emissão de substâncias parcialmente oxidadas como: CO, CH<sub>4</sub>, Hidrocarbonetos, amins e outros. Na transição da etapa de queima para a etapa de latência (queima/latência) ocorre a formação de etino (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) e cianogênio (NCCN)<sup>6</sup>. O etino sofre polimerização levando a formação dos HPAs<sup>18</sup>, como apresentado na Figura 4.

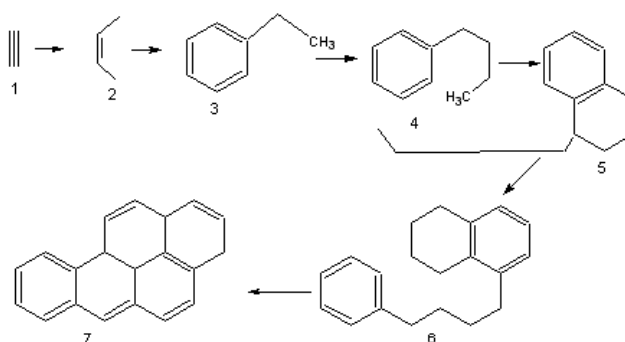


Figura 4: Proposta hipotética de síntese do Benzo[a]pireno (7) a partir do acetileno (1)<sup>18</sup>.

Já os HPAs de elevada massa molar (por exemplo: com até 24 anéis aromáticos) são gerados através de reações de condensação. Moléculas de HPAs de menor número de anéis perdem átomos de hidrogênio e reagem com outros anéis aromáticos, formando HPAs de alta

massa molar e com maior número de anéis aromáticos (Figura 5)<sup>21</sup>.

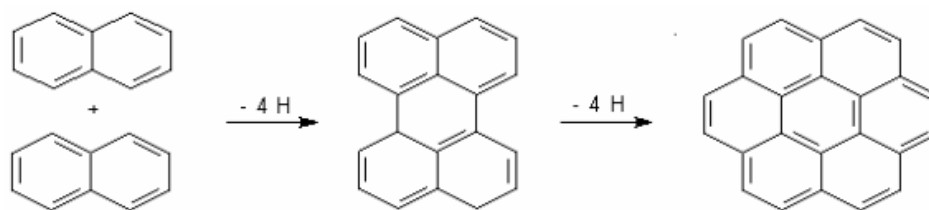


Figura 5: Condensação de HPAs contendo poucos anéis aromáticos formando HPAs com massas molares mais elevadas<sup>21</sup>.

As plantas de uma forma geral, possuem inúmeros constituintes, entre os quais podemos citar a celulose, lignina, glicose, manose, galactose, xilose, taninos, terpenos e outras substâncias que compõem as paredes celulares das plantas<sup>22</sup>. Na combustão do material vegetal, estes constituintes sofrem uma série de reações químicas como: hidrólise, oxidação, desidratação, pirólise e pirossíntese formando muitas substâncias.

Na literatura a queima de biomassa vegetal abordada maciçamente é a queima de madeira. Por exemplo, Edye e Richards<sup>23</sup> condensaram a  $-50^{\circ}\text{C}$  a fumaça proveniente da combustão das espécies *pinus ponderosa* e *populus trichocarpa*, extraíram com DCM e analisaram o extrato por GC/MS. Dentre as substâncias detectadas destaca-se a presença de substâncias aromáticas como: fenol, o-cresol, m,p-cresol, ácido benzóico e naftaleno. Talvez a presença dos demais HPAs não foram detectadas por apresentarem concentrações abaixo do limite de detecção.

Uma revisão abrangente sobre marcadores biológicos provenientes da combustão incompleta de biomassa vegetal de várias etiologias foi elaborada por Simoneit<sup>24</sup>. Segundo este autor, durante a queima incompleta de gramíneas há emissão de principalmente fenantreno, fluoranteno e Pireno na fração correspondendo aos HPAs e ácidos alcanóicos. Oros e colaboradores<sup>25</sup> determinaram os produtos de emissão de queima de cana de açúcar, *Saccharum officinarum*, na região de metropolitana de Kuala Lumpur na Malásia e apresentaram concordância com os dados obtidos por Simoneit<sup>24</sup>, encontrando principalmente Fen, Flu e Pir em concentrações mais elevadas e Ant e HPAs alquilados em concentrações menores. A caracterização química das emissões resultantes da combustão pode variar dependendo da composição do combustível (incluindo a espécie da planta)<sup>24</sup>, das condições de queima além da distância entre a queima e o ponto de amostragem, pois podem ocorrer reações químicas entre as substâncias emitidas e outras substâncias presentes na atmosfera.

## 1.2.2 Propriedades Físico-Químicas

Muitos são os HPAs que podem ser formados nos processos de combustão, destes, 16 são considerados prioritários para investigação ambiental pela Agencia Norte Americana de Proteção Ambiental (US EPA), por suas características de ocorrência e toxicidade<sup>26</sup>. Na lista de HPAs prioritários do Instituto Nacional de Saúde e Segurança Ocupacional (NIOSH), também dos EUA, o benzo(e)pireno é acrescentado à lista da EPA. Na Figura 6 está apresentada a estrutura dos 17 HPAs considerados prioritários pelo NIOSH<sup>27</sup>.

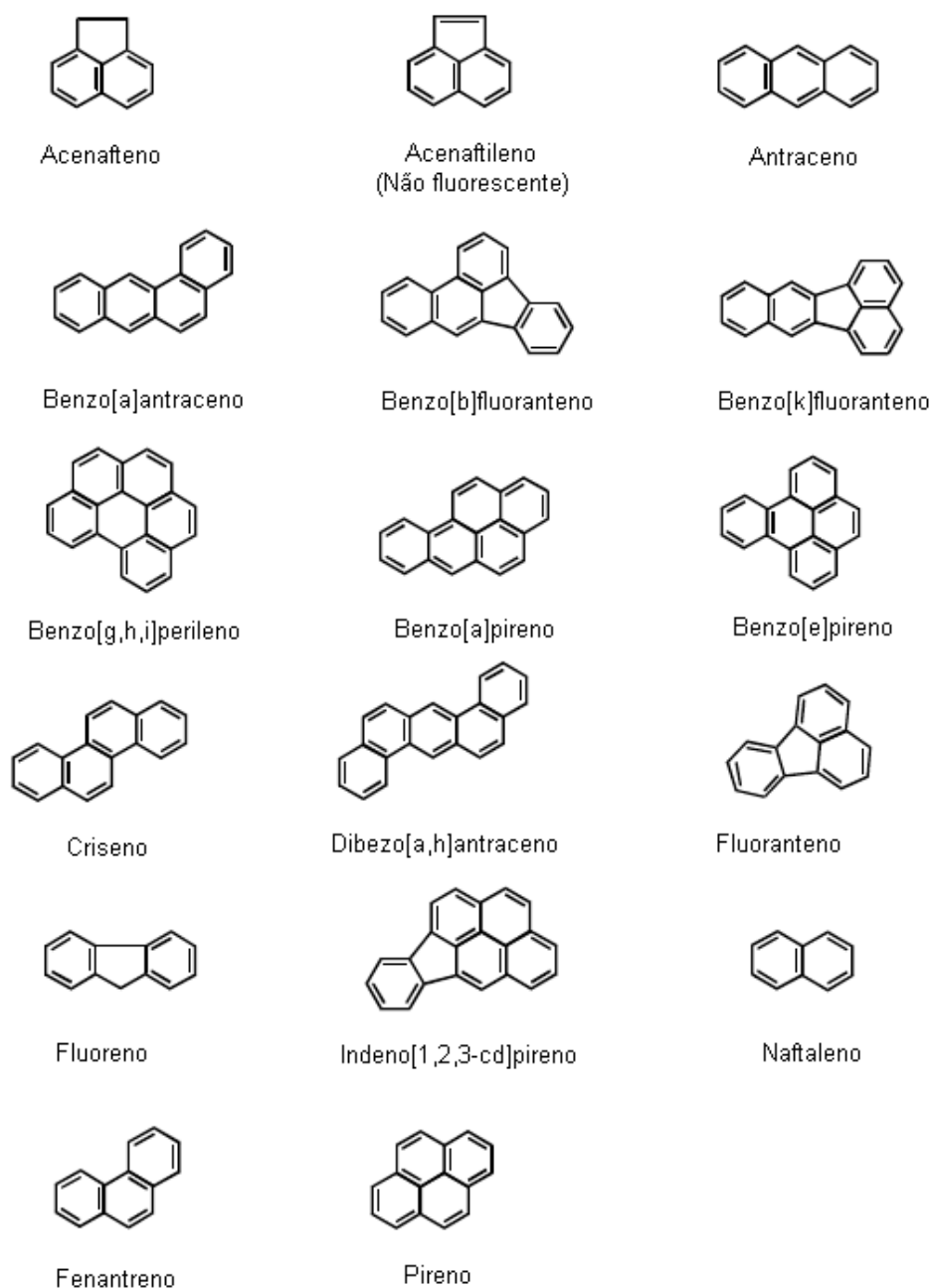


Figura 6: Estruturas químicas dos 17 HPAs considerados prioritários pelo NIOSH<sup>27</sup>.

As propriedades físico-químicas são de grande importância para o entendimento do comportamento ambiental e biológico dos HPAs. Os HPAs são pouco solúveis em meio aquoso, sendo que a solubilidade em água e a volatilidade diminuem com o aumento da massa molar<sup>28</sup>. Na Tabela 3, estão apresentadas algumas das propriedades físico-químicas destas substâncias.

Tabela 3: Algumas características físicas e químicas dos HPAs prioritários<sup>28</sup>.

HPA	FM	MM	Abreviação	PF/ <sup>o</sup> C	PE/ <sup>o</sup> C	Sinônimos
Naftaleno	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128,17	Naf	80,2	218	Nafteno
Acenaftileno	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152,20	Aci	92,5	280	Acenaftaleno
Acenafteno	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154,21	Ace	93,4	279	
Fluoreno	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166,22	Flu	115	295	
Fenantreno	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,23	Fen	99,2	340	
Antraceno	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178,23	Ant	215	340	
Fluoranteno	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,26	Flt	108	384	Benzo[j,k]fluoreno
Pireno	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202,26	Pir	151	404	Benzo[d,e,f]fenantreno
Benzo[a]antraceno	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,29	BaA	167	435	1,2-benzantraceno benzo[b]fenantreno; 2,3-benzofenantreno; tetrafeno
Criseno	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228,29	Cri	258	448	1,2-benzofenantreno benzo[a]fenantreno
Benzo[b]fluoranteno	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,32	BbF	168	-	Benzo[e]acefenantrileno 3,4-benzofluoranteno; 2,3- benzofluoranteno
Benzo[k]fluoranteno	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,32	BkF	217	480	11,12-benzofluoranteno
Benzo[a]pireno	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252,32	BaP	177	495	3,4-benzopireno 6,7-benzopireno
Dibenzo(a,h)antraceno	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278,35	DahA	270	524	1,2,5,6-dibenzantraceno
Benzo[g,h,i]perileno	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276,34	BghiP	278	545	1,12-benzoperileno
Indeno(1,2,3-cd)pireno	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276,34	Ind	164	536	2,3-fenilenopireno

FM- Fórmula Molecular; MM- Massa Molar (g/mol); PE- Ponto de Ebulição; PF- Ponto de Fusão.

Em virtude das propriedades físico-químicas dos HPAs, estas moléculas podem estar presentes tanto na fase vapor como sorvidas no material particulado atmosférico<sup>29</sup>, como apresentado na Figura 7, podendo ser absorvidos pela pele, por ingestão ou por inalação, sendo rapidamente distribuídos pelo organismo<sup>30</sup>.

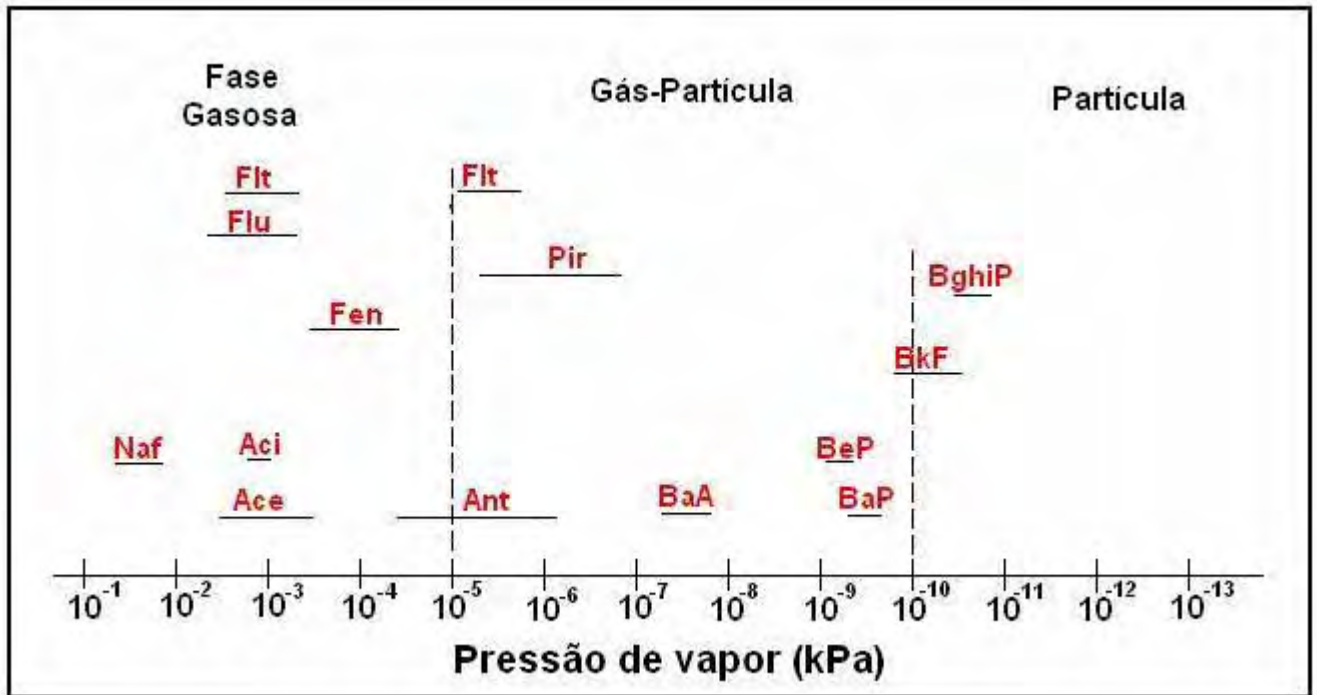


Figura 7: Distribuição dos HPA's na atmosfera<sup>31</sup>. Adaptado Lane, D. A.<sup>31</sup>.

O transporte, a deposição e a transformação química das substâncias orgânicas semivoláteis são controlados pela partição entre a fase gasosa/particulada<sup>32</sup>. A concentração de cada HPA, em ambas as fases, é função de sua volatilidade e afinidade pela superfície do material particulado<sup>30</sup>. A deposição seca e úmida são os principais processos físicos de remoção dos HPA's da atmosfera. Estes processos dependem das características físicas e do tamanho das partículas, o que também influi diretamente no transporte atmosférico<sup>28</sup>.

Os HPA's podem reagir quimicamente com radicais presentes na atmosfera, resultando em derivados com poder mutagênico/carcinogênico superior aos próprios HPA's, como os nitro-HPA's e os oxi-HPA's<sup>33</sup>, conforme ilustrado na Figura 8.



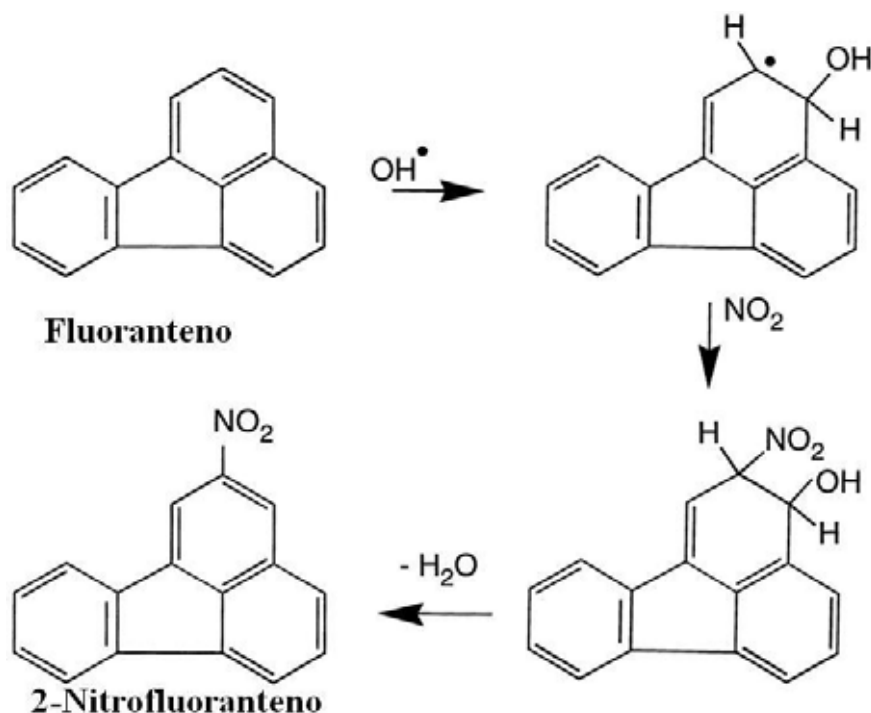


Figura 8: Proposta de rota reacional para formação do 2-nitrofluoranteno a partir do fluoranteno na atmosfera<sup>33</sup>.

### 1.2.3 Toxicidade dos HPAs

Em 1776, na cidade de Londres, John Percival Pott associou a alta incidência de câncer escrotal com a exposição a fuligem a que os limpadores de chaminés estavam sujeitos<sup>34</sup>. Foi somente em 1915, que foram desenvolvidos experimentos para a indução de câncer pela exposição de coelhos a carvão, por longos períodos. Em 1930, o câncer foi induzido através da aplicação do DahA<sup>35</sup> na pele de camundongos. Décadas depois, extratos contendo fuligem de motores de aviação, onde foram detectados a presença de BaP, foram aplicados na pele de ratos e foi observado o desenvolvimento de tumores malignos<sup>36</sup>.

O monitoramento de HPAs na atmosfera é de grande importância, por serem substâncias consideradas carcinogênicas e/ou mutagênicas, principalmente os de 4-6 anéis. A atividade carcinogênica de uma substância particular é dependente de diversos fatores estruturais da molécula como forma, tamanho, fatores estéricos e potencial de ionização<sup>18</sup>. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC - International Agency for Research on Câncer (IARC)<sup>37</sup> classifica, em grupos, agentes químicos segundo o seu potencial carcinogênico:

- **Grupo 1:** a substância é carcinogênica para humanos;
- **Grupo 2A:** a substância é provavelmente carcinogênica para humanos;
- **Grupo 2B:** a substância é possivelmente carcinogênica para humanos;

- **Grupo 3:** não classificado quanto a carcinogenicidade para humanos;
- **Grupo 4:** provavelmente não carcinogênico para humanos;

A Tabela 4 apresenta as características carcinogênicas e mutagênicas de alguns HPAs que foram estudados neste trabalho, segundo a IARC<sup>38</sup>, dos 17 HPAs prioritários apenas o Aci pela IARC.

Tabela 4: Classificação dos HPAs segundo os grupos de potencial carcinogênico<sup>38</sup>.

Grupo 1	Grupo 2 A	Grupo 2 B	Grupo 3
BaP	DahA	BaA BbF BkF Cri Ind Naf	Ant Ace Flt Flu Fen Pir BeP BghiP

Sabe-se que os HPAs não são moléculas carcinogênicas diretas, sofrem reações de oxidação no organismo levando a epóxidos que possuem uma maior reatividade ligando-se ao DNA (Figura 9)<sup>40</sup>.

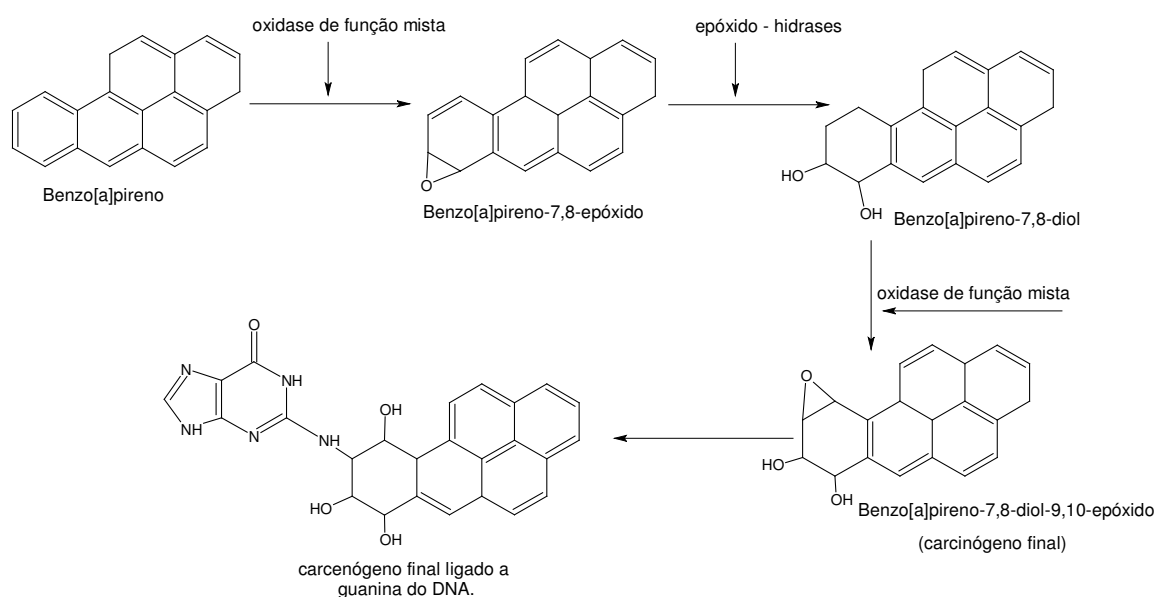


Figura 9: Formação do metabólito mais importante do BaP que se liga a guanina do DNA<sup>40</sup>.

Os HPAs são metabolizados pelo sistema oxidase microsossal da via metabólica sendo catalisada principalmente pelo citocromo P<sub>450</sub> que introduz grupos dióis e epóxidos nos anéis aromáticos, resultando em metabólitos mutagênicos<sup>39</sup>. Estas substâncias ligam-se ao DNA, por meio de uma ligação covalente entre o carbono benzílico do grupo epóxido e os sítios nucleófilos básicos do DNA (nitrogênio das bases pirimídicas dos ácidos nucléicos). Presume ser este o início do evento carcinogênico<sup>40</sup>. A atividade carcinogênica dos HPAs, tem sido reportadas para as substâncias contendo de três a seis anéis, e parece estar relacionada a uma região que possui alta densidade eletrônica, chamada de região K ou baía<sup>18</sup>.

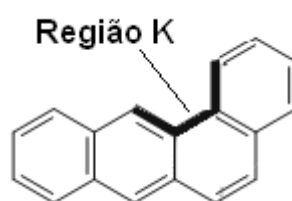


Figura 10: Região K do BaA que possui alta densidade eletrônica<sup>18</sup>.

Segundo o Relatório Mundial sobre Câncer, publicado pela OMS em 2010, a incidência de câncer poderá aumentar para 15 milhões de novos casos até 2020<sup>41</sup>. A alta taxa de mortalidade (cerca de 6,5 milhões de pessoas morrem de câncer anualmente) e o fato de que os tratamentos para estas doenças são dispendiosos, demorados e normalmente trazem muito sofrimento aos doentes, expõem claramente os benefícios potenciais que o entendimento, a avaliação e o controle da exposição humana a substâncias que possuam atividade carcinogênica/mutagênica podem trazer, particularmente quando sabe-se que a grande maioria dos cânceres resulta de interações genéticas e ambientais, sendo as causas externas (ambientais), em conjunção com fatores de suscetibilidade adquirida, as mais importantes<sup>30</sup>.

Algumas publicações sugerem que HPAs contendo 4 e 5 anéis pode interagir como alterador endócrino<sup>42</sup>. Os alteradores endócrinos, de uma forma geral, interagem nos organismos como hormônios receptores, alterando o processo de resposta natural do sistema endócrino. Os tipos de processos envolvidos estão apresentados na Figura 11. As substâncias com estas propriedades podem unir ao receptor e ativar uma resposta (efeito agonístico), agindo como um hormônio mímico, ou inibir uma resposta (efeito antagonístico)<sup>43</sup>.

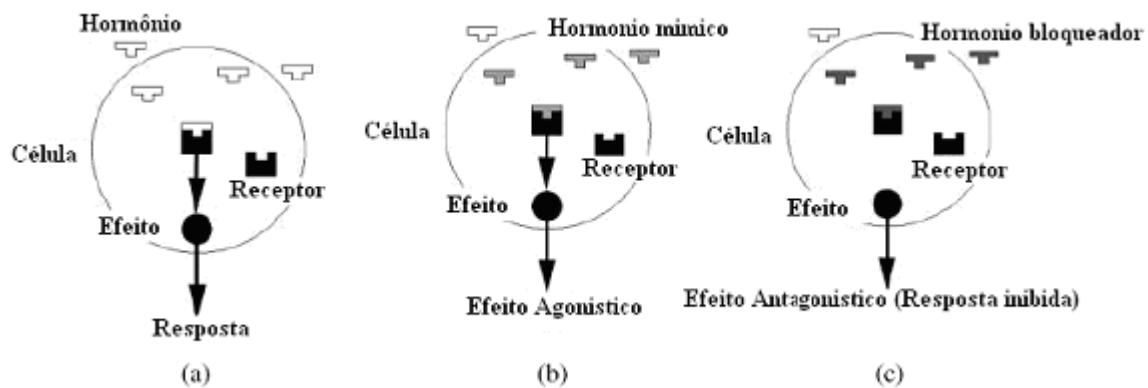


Figura 11: Processo de alteração endócrina. (a) Resposta natural, (b) Efeito agonístico e (c) Efeito antagonístico. Fonte: Birkett<sup>44</sup>.

Clemons e colaboradores<sup>45</sup> utilizaram frações apolares obtidas de MP<sub>10</sub> coletado na cidade de Toronto, Ontário, Canadá, em ensaios *in vitro* e atribuíram a significativa atividade estrogênica observada aos HPAs: BaP, Cri e BaA. É importante notar que no material particulado pode haver HPAs heterocíclicos, ou seja, contendo átomos como O, N ou S e substituídos, contendo grupos nitro, oxi e alquilas nos anéis aromáticos, que também podem atuar como alteradores endócrinos<sup>45</sup>.

#### 1.2.4 Avaliação de Risco (Benzo[a]pireno equivalente - BaP<sub>eq</sub>)

A avaliação de risco é utilizada para caracterizar a natureza e magnitude dos riscos à saúde humana (habitantes, trabalhadores, etc) e receptores ecológicos (aves, peixes, etc.), a partir de contaminantes químicos e outros estressores, que podem estar presentes no meio ambiente<sup>46</sup>. Esta avaliação da exposição é então combinada com informação sobre a toxicidade intrínseca da substância química (ou seja, a resposta esperada para um dado nível de exposição) para prever a probabilidade, a natureza e a magnitude dos efeitos adversos que podem ocorrer<sup>46</sup>.

Especificamente quanto aos HPAs, a abordagem adotada pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) em 1980, para a avaliação de risco foi aplicar um fator de equivalência tóxico (FET) em relação ao benzo[a]pireno (BaP<sub>eq</sub>) e separar os HPAs em duas classes: carcinogênicos (FET = 1) e não-carcinogênicos (FET = 0), onde a toxicidade total da mistura de HPAs é definida pela concentração de cada HPA multiplicado pelo seu fator de equivalência tóxico (FET) relativo ao benzo[a]pireno (BaP<sub>eq</sub>)<sup>47</sup>.

Estudos posteriores<sup>47,48</sup> fornecem informações a respeito dos FETs de maneira mais precisa, estes valores estão apresentados na Tabela 5. Embora seja uma abordagem que possibilita uma visão panorâmica geral do risco associado a exposição a HPAs, cabe salientar

que tem limitações principalmente baseadas no fato de que são considerados apenas 16 HPAs não substituídos, quando é sabido que os nitro ou oxi-PAHs podem ter características mutagênicas e carcinogênicas mais acentuadas que seus precursores.

Tabela 5: Fatores de equivalência de toxicidade (FET) propostos para HPAs individuais<sup>47,48</sup>.

HPA	EPA (1984)	Chu e Chen (1984)	Clement (1986)	Nisbet e Lagoy (1992)	Liao e Chiang (2006)
Naf	0	ND	ND	0,001	0,001
Ace	0	ND	ND	0,001	0,001
Aci	0	ND	ND	0,001	0,001
Flu	0	ND	ND	0,001	0,001
Fen	0	ND	ND	0,001	0,001
Ant	0	ND	0,32	0,01	0,01
Flt	0	ND	ND	0,001	0,001
Pir	0	ND	0,081	0,001	0,001
Cri	1	0,001	0,0044	0,01	0,01
BaA	1	0,013	0,145	0,1	0,1
BkF	1	0,004	0,066	0,1	0,1
BaP	1	1	1	1	1
Ind	1	0,017	0,232	0,1	0,1
DahA	1	0,69	1,1	1	1
BghiP	0	ND	0,022	0,01	0,01
BeP	ND	ND	ND	ND	0,01

ND – Não Determinado.

A avaliação de risco associada ao material particulado atmosférico em relação aos HPAs pode ser estimada em termos de  $BaP_{eq}$ . Omar e colaboradores<sup>49</sup> determinaram a quantidade de  $BaP_{eq}$  na cidade de Kuala Lumpur na Malásia, e obtiveram valores que variaram de 0,002-0,434  $ng\ m^{-3}$ . Jung e colaboradores<sup>50</sup> avaliaram a concentração de  $BaP_{eq}$  (de 8 HPAs) no interior ( $0,460 \pm 0,365\ ng\ m^{-3}$ ) e no exterior ( $0,558 \pm 0,407\ ng\ m^{-3}$ ) das residências da cidade de Nova York em período que são utilizados os sistemas de calefação. Os valores obtidos por estes autores foram inferiores aos limites estabelecidos por alguns países europeus ( $0,7-1,3\ ng\ m^{-3}$ )<sup>49</sup>. Barbosa e colaboradores<sup>51</sup> determinaram  $BaP_{eq}$  tanto na fase gasosa ( $60\ ng\ m^{-3}$ ) como particulada ( $300\ ng\ m^{-3}$ ) provenientes da produção de carvão vegetal, os altos valores encontrados pode ser atribuídos a proximidade entre a emissão do forno de queima da madeira e o ponto amostral.

Embora os potenciais tóxicos e mutagênicos terem sido amplamente estudados em experimentos *in vitro*<sup>52</sup> e em animais<sup>53</sup>, é uma tarefa complexa a comparação de efeitos de toxicidade dos HPAs com relação aos seres humanos, sendo ainda mais desafiadora a tarefa de

inferir os efeitos tóxicos de misturas destas substâncias, uma vez que a probabilidade de exposição a um só HPA é extremamente baixa. Na literatura (Tabela 5), encontram-se diferentes FETs dependendo do ensaio realizado (ex: ensaios em células humanas, ensaios de mutagenicidade em pele de rato), isto pode resultar em uma abordagem de subestimação ou superestimação do poder mutagênico individual. É importante levar em consideração testes epidemiológicos e claro associados a outras substâncias químicas em que os seres humanos podem estar em contato (múltiplas vias de exposição: inalação, dérmica e oral), além da idade, sexo, pré-disposição genética, atividade física, nutrição entre outros fatores que podem ter importante influencia na avaliação de risco.

### 1.2.5 Distribuição e fontes dos HPAs no meio ambiente

Devido aos inúmeros HPAs existentes e devido a sua estabilidade termodinâmica, os HPAs são amplamente distribuídos no meio ambiente, sendo encontrados no ar, no solo, na água, nas plantas, e também nos alimentos<sup>54</sup>. A Tabela 6 apresenta uma visão geral das concentrações de BaP determinadas em diferentes matrizes.

Tabela 6: Níveis de BaP encontrados em amostras ambientais e biológicas<sup>54</sup>.

Amostra	Intervalo de concentração [BaP]
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>

Os HPAs podem ser emitidos para a atmosfera por fontes naturais ou antrópicas. As emissões naturais são representadas principalmente por incêndios espontâneos de florestas, erupções vulcânicas<sup>55</sup> e afloramentos petrolíferos<sup>56</sup>. As emissões de origem humana (antrópicas) originam-se de muitos processos como queima de biomassa<sup>3,6</sup>, exaustão de motores a diesel, biodiesel<sup>7</sup> e gasolina<sup>57</sup>, produção de alumínio, carvão, coque de fundição de ferro, produção de aço, destilação do alcatrão, extração de xisto betuminoso, pavimentação de rodovias, produção de eletrodos de carbono, chaminés<sup>58</sup> e queima de produtos de tabaco<sup>59</sup>. Outro aporte antrópico dos HPAs ao meio ambiente diz respeito aos acidentes ambientais envolvendo o vazamento de petróleo como o que ocorreu recentemente na plataforma de Deepwater Horizon no Golfo do México nos Estados Unidos, que provocou o maior acidente ambiental da história dos Estados

Unidos<sup>60</sup>.

Embora as fontes de emissão de HPAs sejam principalmente antrópicas<sup>61, 62</sup>,

As taxas de emissões são úteis para estimativa da quantidade de poluentes lançados para a atmosfera para estabelecer políticas nacionais e internacionais de proteção ambiental assim como estratégias e legislações.

As taxas de emissão de HPAs de várias fontes estão listadas na Tabela 7.

Tabela 7: Taxas de emissão de HPAs de várias fontes<sup>63</sup>.

Fontes	Taxa de emissão	Observação
<b>Domésticas</b>		pg kg <sup>-1</sup> de gás natural
Gás Natural	1-2000 pg kg <sup>-1</sup>	queimado.
Queima de madeira	1,6-8,2 µg kg <sup>-1</sup>	BaP
<b>Móveis</b>		Veículos de passeio com
Motor a gasolina	0,7 - 8,1 µg kg <sup>-1</sup>	conversor catalítico
Motor a diesel	14,3 µg kg <sup>-1</sup>	Caminhões
Aeronaves	1,24 mg Kg <sup>-1</sup>	Aterrissagem (BaP)
<b>Industrial</b>		
Complexo Industrial	2-16 µg kg <sup>-1</sup>	BaP
<b>Agricultura</b>		
Queima a céu aberto (resíduos de vegetação)	240-571 mg kg <sup>-1</sup>	Simulação em túnel de vento

No Brasil, estudos relacionados à HPAs têm sido desenvolvidos principalmente em centros urbanos (São Paulo/SP<sup>64</sup>, Rio de Janeiro/RJ<sup>65</sup>, Salvador/BA<sup>66</sup>, Porto Alegre/RS<sup>67</sup>) cuja principal fonte de emissão é a queima de combustíveis fósseis. Também tem sido reportado dados de queima de biomassa (florestas<sup>64,68</sup>, cana de açúcar<sup>3,69,70,71</sup> e madeira<sup>51,72</sup>).

### 1.2.6 Razões de diagnóstico

As relações entre as concentrações de certos HPAs, também conhecido como razões de diagnóstico (RD), podem ser utilizadas para estabelecer as possíveis fontes de emissão predominantes numa região<sup>63</sup>. Por exemplo, uma RD muito utilizada é a relação das concentrações dos isômeros antraceno e fenantreno de acordo com:  $[Ant]/([Ant]+[Fen])^{73}$ . Se o valor for menor que 0,1, indica que é proveniente de combustível fóssil não queimado

(considerado como fonte petrogênica), caso esta relação seja maior que 0,1 a fonte é considerada pirogênica. Desta mesma maneira, muitos outros trabalhos sugerem fontes de emissão em função da razão entre determinadas substâncias, como apresentado Tabela 8.

Tabela 8: Razões de diagnóstico para HPAs como indicadores de fontes de emissão<sup>63,73</sup>.

Razões de diagnóstico	Valor	Fonte atribuída
[Ant]/([Ant]+[Fen])	<0,1	Petrogênica
	>0,1	Pirogênica
[Ind]/([Ind]+[BghiP])	0,18	Veículos leves
	0,37	Diesel
	0,56	Carvão
	0,62	Queima de madeira
[Flu]/([Flu]+[Pir])	0,35-0,70	Emissão de diesel
	>0,5	Diesel
[BaP]/([BaP]+[Cri])	<0,5	Gasolina
	0,5	Diesel
[B[b]F/B[k]F]	0,73	Gasolina
	>0,5	Diesel

Quando as razões de diagnóstico são utilizadas para inferir fontes de contaminação, presume-se que as substâncias isômeras (ex: Ant e Fen) possuem diluições semelhantes durante o transporte, e conseqüentemente, a razão entre as duas espécies irão permanecer constante<sup>74</sup>. No entanto, esta suposição nem sempre é válida porque, muitas vezes as propriedades físico-químicas dos HPAs isômeros não são idênticas. Por exemplo, no caso de Ant e Fen, possuem ponto de ebulição (340 °C) similar, porém as solubilidades em água são diferentes (Ant: 0,076 mg L<sup>-1</sup> e Fen: 1,18 mg L<sup>-1</sup>), o mesmo ocorrendo com as pressões de vapor (Ant: 2,0.10<sup>-4</sup> Pa e Fen: 1,8.10<sup>-2</sup> Pa a 25 °C)<sup>73</sup>. Conseqüentemente, mudanças nestas razões são muito prováveis. Por exemplo, Grimmer e colaboradores<sup>75</sup> reportam que quando a relação de concentrações das substâncias Ind/Ind+BghiP é igual a 0,62 indica queima de madeira, enquanto que Kavouras e colaboradores<sup>76</sup> reportam que quando esta mesma relação situa-se em um intervalo de 0,35-0,70 caracteriza emissão pela combustão de diesel. Os trabalhos publicados muitas vezes não citam a distância entre ponto de amostragem e a fonte emissora, sendo este um importante fator, visto que reações químicas podem ocorrer entre os HPAs e substâncias presentes na atmosfera.



### 1.2.7 Legislação

No Brasil, a Resolução CONAMA Nº 3 de 28/06/1990 considera como poluente atmosférico, “qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em 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 à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade”<sup>77</sup>.

Esta Resolução estabelece os padrões nacionais de qualidade do ar, ampliando o número de parâmetros anteriormente regulamentados através da Portaria GM n. 0231 de 27 de abril de 1976. Os diferentes parâmetros estipulados nos padrões nacionais de qualidade do ar são: fumaça, material particulado total, partículas inaláveis, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO e O<sub>3</sub> (Tabela 9).

Padrões primários são as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população e os padrões secundários são as concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral<sup>77</sup>. É descrito na literatura<sup>5</sup> que o aumento de partículas inaláveis está correlacionado com o aumento da terapia de inalação nos hospitais. Entretanto, tendo em vista apenas este fator, era de se esperar que os valores de padrões primários e secundários para as partículas inaláveis fossem diferentes, no entanto como pode ser visto na Tabela 9, no Brasil não há diferença entre ambos os padrões para MP<sub>10</sub> havendo esta distinção apenas para partículas totais em suspensão. Também não existem no país, limites estabelecidos para MP<sub>2,5</sub> sendo que estas partículas são de maior interesse a saúde humana, pois podem chegar aos alvéolos pulmonares<sup>17</sup>.

Tabela 9: Os padrões de qualidade do ar para as diferentes espécies estipuladas nos padrões brasileiros de qualidade do ar<sup>77</sup>.

Poluente	Tempo de amostragem	Padrão primário ( $\mu\text{ m}^{-3}$ )	Padrão secundário ( $\mu\text{ m}^{-3}$ )
Partículas totais	24 h (1)	240	150
em suspensão	MGA (2)	80	60
SO <sub>2</sub>	24 h	365	100
	MAA (3)	80	40
CO	1 h (1)	40.000	40.000
	8 h	35 ppm	35 ppm
O <sub>3</sub>	1 h (1)	160	160
Fumaça	24 h (1)	150	100
	MAA (3)	60	40
Partículas inaláveis (MP <sub>10</sub> )	24 h (1)	150	150
	MAA (3)	50	50
NO <sub>2</sub>	1 h (1)	320	190
	MAA (3)	100	100

(1) não deve ser excedido mais que uma vez ao ano;

(2) MGA - média geométrica anual;

(3) MAA - média aritmética anual.

A EPA, dos Estados Unidos, estabelece nos Padrões Nacionais para Qualidade do Ar<sup>78</sup>, para MP<sub>10</sub> um máximo de 150  $\mu\text{g m}^{-3}$  (24 horas) e média anual máxima de 50  $\mu\text{g m}^{-3}$ . Em 1997, esta mesma agência<sup>78</sup> regulamentou os níveis máximos para MP<sub>2,5</sub>, sendo de 15  $\mu\text{g m}^{-3}$  para a média anual e de 65  $\mu\text{g m}^{-3}$  para 24 horas. A OMS<sup>79</sup> (Organização Mundial da Saúde) recomenda para MP<sub>10</sub> o valor máximo para média anual de 50  $\mu\text{g m}^{-3}$  como média anual.

A concentração mássica do material particulado, sem considerar a sua composição, fornece uma avaliação parcial dos possíveis efeitos deste poluente sobre a saúde humana, sendo importante quantificar as inúmeras substâncias orgânicas e inorgânicas associadas a este material, além de associar a estes, testes de mutagenicidade e carcinogenicidade.

Ainda em termos de legislação visando o controle da qualidade do ar, no Brasil, a Resolução CONAMA n. 18 de maio de 1986, apresenta o PROCONVE<sup>80,81</sup> ou Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores que estabelece os limites máximos de emissão de monóxido de carbono, óxido de nitrogênio, hidrocarbonetos totais, hidrocarbonetos não metano, aldeídos e material particulado para motores de veículos novos, bem como as regras e exigências para o licenciamento, para fabricação de uma configuração de veículo ou motor e para a verificação da produção. Esta resolução estabelece valores máximos de emissão

de gases de escapamento (Tabela 10), além disso, prevê o recolhimento do veículo, caso este, se apresente em desacordo com esta legislação.

Tabela 10: Máximo permitido para emissão por veículos automotores no Brasil<sup>80</sup>.

<b>Substância</b>	Resolução CONAMA n° 18 (1986) (veículos leves) g km <sup>-1</sup>	Resolução CONAMA n° 10 (1989) (veículos a diesel) g kWh <sup>-1</sup>
Monóxido de carbono	2,0	11,20
Hidrocarbonetos	0,3	2,80
Óxidos de nitrogênio	0,6	14,40
Aldeídos	0,03	0,15
Material particulado	0,05	0,7

Inúmeras substâncias são emitidas através da combustão de combustíveis fósseis, como demonstrado por Rogge e colaboradores<sup>82</sup>, que quantificaram em emissões veiculares mais de 100 substâncias orgânicas, incluindo n-alcanos, ácidos alcanóicos, ácidos benzóicos, benzaldeídos, HPAs, oxi-HPAs, esteranos, triterpanos entre outros. Estes autores compararam a utilização de veículos dotados de catalizadores e sem catalizadores e observaram uma redução de 96% dos HPAs emitidos.

Nos EUA, a Agência de Segurança e Saúde Ocupacional (OSHA - Occupational Safety and Health Administration) estabelece como limite máximo, a concentração de 0,2 mg m<sup>-3</sup> para alguns HPAs no ar de ambientes de trabalho, como BaA; BbF, BaP e Cri<sup>27</sup>. Por outro lado, a União Européia<sup>83</sup> estabelece o valor de 1 ng m<sup>-3</sup> de BaP como concentração média anual na fração de MP<sub>10</sub>, e que também deverão ser monitorados pelo menos os HPAs: BaA, BbF, BkF, Ind e DahA neste material.

Não existem limites máximos permitidos em legislações ambientais internacionais, no entanto, muitos países sugerem valores limites e orientativos para BaP no ar (Tabela 11).

Tabela 11: Valores limites e orientativos (guia) para BaP no ar em diversos países<sup>63</sup>.

País	Valor limite (ng m <sup>-3</sup> )	Valor guia, média anual (ng m <sup>-3</sup> )
Austrália	-	1,0
Bélgica	1,0	0,5
Croácia	2,0	0,1
Alemanha	-	10,0
Índia	-	5,0
França	0,7	0,1
Itália	1,0	-
Suécia	-	0,1
Reino Unido	-	0,25
Organização Mundial da Saúde	-	1,0
União Européia	-	1,0

Enquanto que alguns países sugerem valores guia para a qualidade de ar baseado apenas no BaP, a Organização Mundial da Saúde (OMS) preconiza a utilização de BaP<sub>eq</sub> com o valor guia de 1 ng m<sup>-3</sup> no ar atmosférico<sup>84</sup>. Kalf e colaboradores<sup>85</sup> sugerem que deve-se levar em consideração o equilíbrio entre os diferentes compartimentos ambientais (água, ar e solo) e os efeitos (*end points*) sobre o homem e a biota para o estabelecimento dos limites máximos permitidos. Estes autores fazem um levantamento de inúmeros dados de ocorrência de HPAs e de estudos epidemiológicos e toxicológicos, congregando-os em um complexo emaranhado de modelos de avaliação de risco, que consideram as características físico-químicas das substâncias, chegam a proposta de valores limites máximos permitidos para estas substâncias em solo e sedimento. Não há estudo ou proposta similar para atmosfera.

No Brasil, não há limites para a concentração de HPAs na atmosfera ou em ambientes de trabalho, tampouco existe uma estratégia recomendada para o monitoramento destas substâncias no ar.

### 1.2.8 Análise de HPAs

A presença de HPAs na atmosfera tem sido investigada principalmente em MP<sub>2,5</sub>, MP<sub>10</sub> e PTS<sup>86,87,88</sup>.

Os métodos de amostragem podem ser classificados como ativos e passivos ou como de alto ou baixo volume de ar. As amostragens ativas ou denominada também de dinâmica são aqueles em que as substâncias de interesse são aspiradas com o auxílio de uma bomba e ficam sorvidas em um sistema que pode ser composto de filtros, soluções absorvedoras entre outros<sup>88</sup>. Já no método passivo não há utilização de bombas, havendo apenas o processo de difusão dos analitos para o meio sorvente<sup>89</sup>.

Na etapa de amostragem, para determinação de HPAs em material particulado atmosférico, tem sido utilizados dispositivos que fazem a seleção das partículas de acordo com a faixa de seus diâmetros aerodinâmicos. Estes dispositivos, podem ser do tipo impactadores em cascata ou amostradores dicotômicos, sendo acoplados a uma bomba que possui vazão constante, que pode ser de baixo volume (ex: 1 L min<sup>-1</sup>) ou alto volume (ex: 1000 L min<sup>-1</sup>)<sup>90,91</sup>. Os filtros mais utilizados para a amostragem dos HPAs são de fibras de vidro, fibras de quartzo e Teflon<sup>®92</sup>.

Hart e Pankow<sup>93</sup> comparam as concentrações de 8 HPAs em filtros de fibras de quartzo e em filtros de Teflon<sup>®</sup>. Estes autores concluíram que nos filtros de quartzo ocorre a adsorção de gases e reações químicas, sendo os filtros de TEFLON<sup>®</sup> mais inertes. Apesar do Teflon<sup>®</sup> ser um material mais inerte, é importante notar que o material particulado atmosférico contém inúmeras substâncias que podem interagir entre si, causando artefatos químicos, podendo diminuir a quantidade de HPAs amostrados, além de introduzir substâncias que poderão interferir nas determinações cromatográficas.

Para extração dos HPAs do material particulado, são encontradas diversas técnicas como: soxhlet<sup>94</sup>, ultrassonicação<sup>32</sup>, extração por solvente pressurizado<sup>26</sup>, extração com fluido supercrítico, microondas dentre outras<sup>95</sup>. Os principais solventes utilizados para a extração dos HPAs são: acetonitrila (ACN)<sup>96</sup>, acetona, diclorometano (DCM) além de mistura de solventes, *n*-hexano:acetona (1:1), DCM:acetona (1:1), éter de petróleo:acetona (1:1), DCM:*n*-hexano (1:1), acetona:ciclohexano (1:1) com boas recuperações dos analitos (60-120%)<sup>97</sup>. A eficiência da extração depende da natureza da matriz, ou seja, o grau de interação entre os analitos e os componentes da matriz, assim como a quantidade de solvente, número de extrações, tempo, temperatura e outros parâmetros experimentais. Os métodos de extração por soxhlet agredem o meio-ambiente, pois consomem grandes volumes de solventes além de longo tempo de extração (chegando a demorar 48 horas).

As extrações por fluido supercrítico, extração por solvente pressurizado e extração por microondas são realizadas com o sistema sob pressão e/ou temperatura, tendo como vantagem uma extração mais eficiente e mais rápida, estes métodos são ambientalmente mais amigáveis por consumirem menor volume de solventes. Entretanto, os equipamentos necessários para

realizar estas extrações possuem alto custo. A extração por ultrassonicação, usa a vibração ultrassônica para proporcionar um maior contato entre o solvente e a amostra. Esta técnica é relativamente rápida, eficiente e possui baixo custo em relação ao equipamento<sup>98</sup>.

Os HPAs podem ser quantificados utilizando cromatografia a gás (GC) com detector de espectrometria de massas (MS)<sup>99</sup>, ou detector de ionização em chama (FID)<sup>100</sup>, e também por cromatografia líquida com detecção por ultravioleta (UV)<sup>101</sup>, fluorescência (FLD)<sup>102</sup> e espectrometria de massas (MS)<sup>103</sup>.

A técnica de HPLC/FLD é mais adequada para a análise de HPAs devido à alta seletividade e aos baixos limites de quantificação obtidos, sendo estes, importantes parâmetros para a determinação em níveis de concentração extremamente baixos (na ordem de  $\text{ng m}^{-3}$ ) para amostras ambientais. Os solventes mais utilizados como fase móvel para HPLC na determinação de HPAs são acetonitrila:água. Os valores de comprimentos de onda utilizados no HPLC/FLD, variam muito entre os trabalhos científicos, sendo que a agência norte-americana, NIOSH recomenda como comprimento de onda 340 nm excitação ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) e 425 nm ( $\lambda_{\text{em}}$ ) de emissão<sup>27</sup>, enquanto que a EPA<sup>104</sup> preconiza 280 nm ( $\lambda_{\text{ex}}$ ) e 389 nm ( $\lambda_{\text{em}}$ ). Os limites de detecção variam muito entre os trabalhos da literatura, isto pode ser devido a diferentes comprimentos de onda de excitação e emissão, temperatura, composição da fase móvel além do que a intensidade de fluorescência é dependente da potência de radiação da fonte luminosa<sup>105</sup>, e esta é dependente do tempo de uso da lâmpada.

Escrivá e colaboradores<sup>106</sup>, em 1994, estudaram a determinação de HPAs em material particulado atmosférico utilizando diferentes sistemas cromatográficos: HPLC/UV, HPLC/FLD, GC-FID e GC-MS. Os limites de detecção instrumentais para o HPLC/FLD variaram de 0,01-2 ng e se mostraram menores que para o HPLC/UV (1,6-23 ng) sendo comparáveis ao encontrado no sistema GC-MS/SIM (0,01-0,1 ng), embora esta comparação seja interessante com o avanço tecnológico pode ser que a mesma comparação não seja verdadeira hoje. De fato, por exemplo, Silva e colaboradores<sup>3</sup> reportam limites de detecção para o HPLC/FLD (colocar referencias inclusive do cancer) de 0,0032-0,48 ng.

A comparação entre as concentrações de HPAs em MP relatadas na literatura, muitas vezes é difícil por causa de muitos fatores como: método de amostragem, tamanho de partícula, técnica de análise e principalmente devido a variabilidade nas concentrações encontradas no material particulado. Também é importante ressaltar que muitos trabalhos não trazem informações sobre o controle de qualidade utilizado para garantir a confiabilidade das análises. Na Tabela 12 são apresentados métodos para determinação de HPAs em material particulado atmosférico, bem como as concentrações encontradas em diversas localidades.

Tabela 12: Sumário de alguns artigos da literatura que apresentam a análise de HPAs em MP.

Número de HPAs analisados	Localização	Cenário	MP	Método de extração	Técnica de análise	Detector	Concentração (ng m <sup>-3</sup> )	Período de amostragem	Referência
13	Araraquara/SP-Brasil	Queima de cana de açúcar	MP <sub>10</sub>	Ultrassom com DCM:Metanol (4:1)	HPLC	FLD	E-0,070-1,3 <sup>a</sup> S-0,050-2,4 <sup>a</sup>	24 h	28
15	Campos dos Goytacazes/RJ-Brasil	Queima de cana de açúcar	MP <sub>2,5</sub>	Ultrassom com DCM:Metanol (9:1)	GC	MS	0,01-98,26 <sup>b,c</sup>	24 h	107
14	Mata Atlântica, Piracicaba e São Paulo - Brasil	Emissão petrogênica e biogênica	MP <sub>10</sub>	Soxhlet com DCM (24h)	GC	FID	3,4 – 26 <sup>c</sup>	24 e 48 h	64
17	Seul - Coreia	Zona urbana	PTS	Ultrassom com DCM	GC	MS	27±28 <sup>d</sup>	24 h	108
16	Beijing - China	Queima de carvão	MP <sub>10</sub>	ASE	HPLC	FLD	178 ± 240 <sup>d</sup>	24 h	109
16	Elche - Espanha	Zona urbana	MP <sub>2,5</sub> e MP <sub>10</sub>	Dessorção Térmica	GC	MS	0,020 – 0,95 <sup>c</sup>	-	110
16	Atenas - Grécia	Tráfego veicular	MP <sub>2,5</sub> e MP <sub>10</sub>	Ultrassom com DCM	HPLC	UV	185 ± 20,6 <sup>d</sup>	24 h	111
15	Lancaster - Inglaterra	Zona urbana, rural e industrial	PTS	Diálise em hexano (48h)	GC	MS	0,5-5840 <sup>a,c</sup>	3 dias	112
16	Singapura	Cozinha comercial	MP <sub>2,5</sub>	Extração assistida com microondas (acetona: <i>n</i> -hexano)	GC	MS	0,91-3,6 <sup>c</sup>	24 h	113
17	Helsinki - Finlândia	Ferrovias e rodovias	PTS	Extração com fluido supercrítico	HPLC-GC	MS	0,81-5,68 <sup>c</sup>	24 h	114

<sup>a</sup> Intervalo de concentrações médias de HPAs individuais;

<sup>b</sup> média das concentrações;

<sup>c</sup> Intervalo do somatório das concentrações de HPAs;

<sup>d</sup> média e desvio padrão.

A técnica de micro extração em fase sólida (SPME) tem sido utilizada para extrair HPAs de material particulado atmosférico. Vaz, J. M. (2003)<sup>115</sup> determinou HPAs em MP<sub>10</sub> coletado por Hi-Vol (900 L min<sup>-1</sup>), utilizando extração com fibra de polidimetilsiloxano (100 µm) em meio aquoso contendo 20% de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> juntamente com o material particulado atmosférico coletado (150 mg), sendo a análise efetuada por GC/MS-SIM. Este autor reporta recuperações de 50-120% para os HPAs de 2-4 anéis aromáticos e de 41 a 47% para Ace e BaA. O artigo não traz informações sobre a estratégia para avaliar a confiabilidade analítica tais como: o uso de surrogates ou padrões internos.

### 1.3 Análise elementar

O material particulado fino apresenta elevada área superficial que aumenta assim sua capacidade de adsorver metais tóxicos. Metais contidos no MP podem se ligar aos tecidos dos pulmões durante o processo respiratório causando risco a saúde<sup>116</sup>. Emissões antropogênicas como queima de combustíveis fósseis e queima de palha de cana de açúcar podem causar o aumento da concentração dos metais nas partículas atmosféricas acima dos níveis naturais<sup>117</sup>. A poeira suspensa das ruas e rodovias contribuem principalmente para aumento de óxidos de alumínio, silício, cálcio, titânio, ferro e outros no MP, dependendo da área de estudo<sup>66</sup>.

Devido a isto, muitos trabalhos envolvendo a determinação de diversos elementos em material particulado têm sido publicados (Tabela 13). Pereira e colaboradores<sup>118</sup> avaliaram a presença de metais em diversas frações de poeiras atmosféricas em Salvador-BA e encontraram os metais Fe, Zn e Cu em maior quantidade, cujas fontes foram atribuídas às atividades de mineração e tráfego veicular. Godoi e colaboradores<sup>117</sup> analisaram 16 elementos em material particulado total no período da safra de cana de açúcar em Araraquara-SP e identificaram a presença de três principais grupos: o primeiro constituído de Al, Si, Ti, Fe e Ca representando ressuspensão de partículas do solo. O segundo grupo representado por P, S e Cl indicando a presença de componentes de aerossol bioinorgânicos e o terceiro grupo caracterizado pela presença de Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn que são elementos essenciais presentes em fluídos de plantas superiores.



Tabela 13: Concentração elementar em material particulado atmosférico em diversas localidades.

Local	MP	Concentrações (ng m <sup>-3</sup> )														Referência	
		Ca	V	K	Al	Pb	Mn	Fe	Zn	Cu	Cr	Ti	Ni	Cd	Cl		S
Araraquara/SP <sup>a</sup> (Queima de cana de açúcar)	MP <sub>10</sub>	800	30	1100	2620	10	30	3570	50	10	0	560	10	-	130	550	117
Salvador/BA <sup>b,c</sup> (Área urbana – estação de ônibus)	MP <sub>10</sub>	-	-	-	-	-	9,68	149	5,78	1,87	-	-	-	-	-	-	118
Santa Cruz/RJ <sup>b</sup> (Área Industrial)	PTS 0	2377	-	48	5774	101	1216	38903	2120	335	421	-	0,5	0,9	0,9	-	66
Rio de Janeiro/RJ <sup>b</sup> (Área urbana - Centro)	PTS	2204	-	610	475	15	24	1213	628	71	2,1	-	3,1	0,3	-	-	119
Rio de Janeiro/RJ <sup>b</sup> (Área urbana – Baixada Fluminense)	PTS	1110	-	747	697	12	22	981	810	55	1,7	-	0,3	0,5	-	-	120
Antártica <sup>b</sup> (Área Remota)	PTS	-	0,04	-	1,9	0,04	-	-	0,13	0,14	0,11	-	0,08	0,01	-	-	121
Limites preconizados	ASTDR	-	-	-	-	1500	500	-	-	-	100	-	0,24	6,37	-	-	66
	WHO	-	-	-	-	500	150	-	-	-	1100	-	0,38	5	-	-	66

<sup>a</sup> valores medianos;<sup>b</sup> valores médios;

- Não analisado;

- ASTDR = Agência de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (Agency for Toxic Substances and Disease Registry);

- WHO = Organização Mundial da Saúde (World Health Organization);

Vasconcellos e colaboradores<sup>122</sup> investigaram a presença de íons inorgânicos solúveis em água e de metais totais existentes no material particulado atmosférico de três cidades do estado de São Paulo (São Paulo, Araraquara e Piracicaba). Este estudo utilizou na amostragem Hi-Vol com coletor de MP<sub>10</sub> nas cidades de São Paulo e Araraquara e PTS em Piracicaba, os autores compararam os resultados das três cidades apesar da diferença no diâmetro aerodinâmico, isto pode levar a resultados distorcidos, pois no PTS a quantidade de MP é maior que a fração de MP<sub>10</sub>. As amostras foram coletadas durante 15 dias (julho/2003) na época da safra da cana de açúcar em Araraquara e Piracicaba. Nestas cidades, os íons encontrados em maior concentração foram NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup>, sendo atribuídos a emissão veicular e a queima de biomassa. Também foi encontrado altas concentrações de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Cl<sup>-</sup> em Piracicaba, sendo atribuído a ressuspensão do solo.

Em um outro trabalho, Vasconcellos e colaboradores<sup>64</sup> determinaram íons solúveis e substâncias orgânicas em MP<sub>10</sub> nas cidade de Piracicaba nas épocas de agosto/2007 e novembro/2008, desta vez coletando MP<sub>10</sub> através de Hi-Vol. Os autores encontraram boa correlação (R=0,7) entre o íon potássio e levoglucosano (que é uma substância formada a partir da pirólise de carboidratos, tais como amido e celulose), indicando que a possível fonte seria a emissão de queima de biomassa. Os resultados apresentados neste trabalho tiveram concentrações menores (cerca de 20 µg m<sup>-3</sup>) que os valores encontrados no ano de 2003, isto faz sentido pois PTS contém maior número de partículas.

Cabe ressaltar que o trabalho aqui apresentado se diferencia dos demais principalmente pelo tamanho da partícula estudada (MP<sub>2,5</sub>) e pela comparação dos períodos amostrados (entre safra e safra).

#### 1.4 Análise multivariada

Quando um fenômeno químico depende de muitas variáveis, se torna necessário conhecer a totalidade destas informações fornecida pelo conjunto das variáveis. As relações existentes entre as variáveis podem ter efeitos antagônicos ou sinérgicos de efeito mútuo<sup>123</sup>. Devido a isto, torna-se imprescindível o uso de ferramentas estatísticas multivariadas. A análise multivariada corresponde a um grande número de métodos e técnicas que utilizam simultaneamente todas as variáveis na interpretação teórica do conjunto de dados obtidos<sup>66,120</sup>. Dentre as diversas técnicas quimiométricas encontradas na literatura, as mais utilizadas são análise hierárquica por agrupamento (HCA) e a

análise de componentes principais (PCA).

A análise exploratória por HCA faz a classificação de diferentes amostras em grupos, de modo que o grau de associação entre duas amostras seja máximo quando estes pertencem ao mesmo grupo, ou mínimo se forem de grupos diferentes<sup>124</sup>. A análise de agrupamentos pode ser utilizada para estudar um grande banco de dados de resultados e descobrir estruturas sem fornecer a razão da existência de tal agrupamento. Machado e colaboradores<sup>125</sup> aplicaram HCA, a fim de obter correlações entre os diversos HPAs determinados em MP<sub>10</sub> em uma rodoviária da cidade do Rio de Janeiro, e obtiveram alta correlação de Pir e Flt, indicando que a fonte destas substâncias é proveniente principalmente de emissão de diesel.

Uma das técnicas de análises multivariadas mais utilizadas em ciências atmosféricas é a análise de componentes principais (PCA), pois simplifica a interpretação de sistemas complexos e transforma uma grande quantidade de dados variados em uma pequena quantidade de combinações lineares, denominadas de fatores que descrevem a variabilidade dos dados originais<sup>123,124</sup>. Neste método, variáveis com características similares são agrupadas em fatores, que podem ser utilizados na atribuição de fontes de emissão.

Os componentes principais gerados pela PCA, fornecem a porcentagem máxima da variância total do conjunto de dados que são utilizados como fatores. O valor da carga ("loading"), determina os HPAs mais representativos de cada fator, e geralmente escolhe-se o valor  $>0,5$ <sup>123</sup>.

Quitério e colaboradores<sup>65</sup>, utilizaram a análise de PCA, em estudo desenvolvido na cidade do Rio de Janeiro (bairro de Bonsucesso) para a determinação de fontes de contaminação por HPAs, e encontraram que 45,1% da variabilidade dos dados se deve ao fator 1, que contém altos pesos para Fen, Pir e Flu, que associaram a emissão de diesel e altos pesos para Cri e Ind, que indicaram a emissão de combustão a gasolina. PCA foi aplicado por Andrade e colaboradores<sup>69</sup>, que encontraram 35,9% de variabilidade para o fator 1 correspondendo as substâncias Fen, Flu, Pir, BbF e BkF, associando Fen, Flu e Pir à queima de biomassa, de acordo com Simoneit<sup>24</sup>. Exemplos de estudos que utilizaram-se da ferramenta de PCA estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Utilização dos valores de cargas em PCA para determinação de fontes emissoras.

<b>Substâncias com altos valores de cargas (&gt;0,5)</b>	<b>Fonte emissora</b>	<b>Referência</b>
BaA, BaP, BbF, BghiP e Ind	Combustão de gasolina	126
Flt, Fen, Ant e Pir	Diesel	49
Flt, Pir, BbF, BkF	Diesel	127
Aci, Flu, Ant,	Queima de madeira	128
Aci, Flu, Ant, Pir, Cri	Incineração de óleo	128
Ca, Mo, Mn, Fe, Zn Cu e Ni	Fabricação de aço	66
Mn, Zn, Fe, Al, and Ni	Ressuspensão de poeira de solo	129
V e Ni	Óleo combustível	129

A grande vantagem da utilização de PCA é que não é necessário ter um conhecimento detalhado das fontes e caracterização das fontes emissoras<sup>130</sup>.

### 1.5 Validação analítica

A validação deve garantir, que o método atenda às exigências das aplicações analíticas, assegurando a confiabilidade dos resultados.

No desenvolvimento de um método analítico, a validação é uma etapa de importância fundamental, para garantir que o mesmo seja confiável. Os parâmetros de desempenho analítico utilizados são: seletividade, linearidade, intervalo de trabalho, sensibilidade, exatidão (recuperação), precisão, limites de detecção e quantificação. Na Tabela 15, estão compiladas as definições destes termos<sup>20,131</sup>.

É importante, ainda, salientar que os limites de detecção e de quantificação, podem ser calculados para a resposta do sistema analítico ou para o método como um todo. No primeiro caso os limites são chamados de instrumentais ou do equipamento. Os limites de detecção e quantificação instrumentais podem ser calculados de três maneiras: método visual, método relação sinal/ruído (normalmente três vezes) e o método baseado em parâmetros da curva analítica<sup>132</sup>.

Tabela 15: Definição de parâmetros analíticos utilizados na validação de um método analítico<sup>20</sup>.

Parâmetro	Definição
<i>Selevidade/especificidade:</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capacidade de o método detectar o analito de interesse na presença de outros componentes da matriz.</li> </ul>
<i>Linearidade:</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capacidade do método gerar resultados proporcionais à concentração do analito.</li> </ul>
<i>Intervalo de Trabalho:</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faixa entre o menor e o maior valor de concentração que permite a quantificação do analito com precisão, exatidão e linearidade aceitáveis.</li> </ul>
<i>Sensibilidade:</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capacidade de um método em distinguir, com determinado nível de confiança, duas concentrações próximas.</li> </ul>
<i>Exatidão:</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Concordância entre o valor real do analito na amostra e o estimado pelo processo analítico.</li> </ul>
<i>Precisão:</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Parâmetro que avalia a proximidade entre várias medidas efetuadas em uma mesma amostra, geralmente é expressa como o desvio padrão ou coeficiente de variação de uma série de medidas.</li> </ul>
<i>Limite de detecção (LD):</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada.</li> </ul>
<i>Limite de quantificação (LQ):</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Menor concentração do analito que pode ser quantificada com exatidão e precisão aceitável, sob as condições experimentais estabelecidas.</li> </ul>

No método visual para determinação do LD, realiza-se a análise de amostras contendo baixas concentrações conhecidas da espécie de interesse. Considera-se o LD como sendo a menor concentração que pode ser detectada e que seja distinta do ruído<sup>133</sup>. No método da relação sinal-ruído é feita a comparação entre a resposta (sinal) obtido para amostras contendo baixas concentrações conhecidas da substância de interesse e uma amostra testemunha (matriz isenta da substância de interesse). Assim, é estabelecida uma concentração mínima na qual a substância pode ser detectada, considera-se aceitável uma relação sinal-ruído de 3:1 ou 2:1<sup>132</sup>.

Estes dois métodos são muito utilizados pela sua rapidez, mas apresentam como desvantagem o fato de basearem-se em parâmetros qualitativos. Já o método baseado em parâmetros da curva analítica determina o LD através da equação:

$$LD = 3,3 \times (s/S)$$

Onde  $s$  é o desvio padrão da equação da curva analítica e  $S$  é a sensibilidade, ou seja, o coeficiente angular da curva analítica<sup>132</sup>. Para métodos cromatográficos, para os

quais a resposta do sistema analítico não depende apenas do detector, mas também da eficiência da separação, muitas vezes a utilização da curva analítica para o estabelecimento dos limites (LD e LQ) do sistema analítico mostra-se não fidedigna.

Outra maneira de calcular o LD e LQ é pelo Teste de Huber, que segundo Valente<sup>134,135</sup>, é considerado um método de estatística robusta. Os dados experimentais estão sujeitos a erros originários de diversas fontes, as quais podem resultar em “outliers”, ou seja, valores denominados “anômalos”, que devem ser removidos para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos<sup>134</sup>. A regra de eliminação de “outliers” pelo teste de Huber é realizada da seguinte maneira: calcula-se a mediana ( $x_{\text{mediana}}$ ) dos valores obtidos para as análises em replicata da amostra ( $x_1, x_2, \dots, x_n$ ), os resíduos ( $u_1 = |r_1|, |r_2|, \dots, u_n = |r_n|$ ) e a mediana dos resíduos absolutos ( $u_{\text{mediana}}$ ). A partir disso, são considerados anômalos todos os valores  $x_i$  que satisfizerem a seguinte condição:

$$|x_i - x_{\text{mediana}}| \geq k \cdot u_{\text{mediana}}$$

O parâmetro  $k$  é arbitrário, varia de 1 a 8, de forma que é sugerido que ele seja escolhido após simulações experimentais e interpretação das sucessivas rejeições obtidas<sup>134</sup>. Na prática, quanto maior for o valor de  $k$  mais permissivo é o critério de linearidade adotado, uma vez que amplia o intervalo de confiança.

O limite de detecção do método pode ser calculado a partir da precisão encontrada para amostras enriquecidas, na menor concentração ensaiada, de acordo com o proposto por Thier e Zeumer<sup>136</sup>.

$$LD = \frac{2 \times t_{f,95} \times \sigma_{\text{com}}}{S} \sigma_{\text{com}} = \sqrt{\frac{(m-1)\sigma_A^2 + (n-1)\sigma_B^2}{m+n-2}}$$

sendo:  $\sigma_A$  - desvio padrão estimado a partir do estudo de recuperação com o menor nível de fortificação.

$\sigma_B$  - desvio padrão obtido com a aplicação do método à amostra controle.

$m$  - número de repetições da aplicação do método à amostra com menor nível de fortificação.

$n$  - número de repetições da aplicação do método à amostra controle.

$f$  - número de graus de liberdade, estimado por  $m + n - 2$ .

$S$  - sensibilidade do método analítico, estimado pela média das concentrações obtidas no estudo de recuperação e pelo menor nível de fortificação.

O limite de quantificação do método será equivalente à menor concentração da amostra enriquecida, que em estudo de recuperação apresentar recuperação entre 70-120% e CV menor do que 20%<sup>136</sup>.

Apesar da inquestionável importância do uso de métodos validados e da apresentação das estratégias para controle de qualidade analítico, na literatura são raros os trabalhos da área ambiental que trazem estas informações.

## 1.6 Araraquara e a poluição do ar

A cidade de Araraquara situa-se na região central do Estado de São Paulo (21°47'31" de latitude e 48°10'52" de longitude) e distante 254 km da cidade de São Paulo (capital). Possui uma área próxima de 1000 km<sup>2</sup>, com altitudes variando de 600 a 715 metros (média de 646 metros)<sup>137</sup>.

Na região de Araraquara, a cultura do café predominou até o ano de 1930. A partir desse período, a cultura do café foi sendo substituída pela cultura da cana de açúcar e laranja. A partir da década de 1970, devido ao programa Pró-Álcool, a cultura de cana de açúcar teve um grande crescimento<sup>28</sup>.

Atualmente em Araraquara predomina a cultura de cana de açúcar (Figura 12), tornando-a uma área propícia para avaliação da degradação ambiental causada pela queimada utilizada no manejo agrícola nesta cultura<sup>138</sup>.



Figura 12: Áreas de crescimento de cana de açúcar no Brasil. (Adaptada de [http://www.ibge.gov.br/mapas\\_ibge/tem\\_agricultura.php](http://www.ibge.gov.br/mapas_ibge/tem_agricultura.php)).

A queima da cana de açúcar é utilizada para aumentar a concentração de sacarose por tonelada de cana devido à evaporação da água. A colheita também é facilitada, aumentando-se em cerca de 10 vezes o rendimento do corte manual, além de afastar animais peçonhentos<sup>139</sup>. A ampliação da área destinada ao cultivo de cana de açúcar associada à prática da queimada sugere que a quantidade de material particulado (MP) suspenso na atmosfera deve crescer gradativamente. No Estado de São Paulo, o período da safra de cana de açúcar estende-se de maio a novembro de cada ano, e

neste período é registrado aumento de terapia de inalação nos hospitais de Araraquara<sup>5</sup>. O MP emitido pela queima da palha da cana de açúcar alcança os centros urbanos levando consigo substâncias potencialmente perigosas para a saúde humana<sup>3</sup>.

No ano de 2002, o Governo Estadual editou a Lei 11.941/2002 que estabeleceu prazos escalonados para a erradicação da queima: 2021 (áreas mecanizáveis) e 2031 (áreas não mecanizáveis)<sup>140</sup>. Em 2007, visando à proteção ambiental, a Secretaria Estadual de Meio Ambiente, Agricultura e Abastecimento e a União da Indústria da Cana de Açúcar (UNICA) firmaram o Protocolo Agroambiental que reduziu para 2014 e 2017 o término da queima para áreas mecanizáveis e não mecanizáveis, respectivamente<sup>140</sup>. Araraquara, em 2010, 40% da área plantada com cana de açúcar contava com colheita mecanizada (dado obtido na Casa da Agricultura de Araraquara).

No Relatório de Qualidade do Ar do Estado de São Paulo, ano base 2009, não foram observadas não conformidades em relação aos padrões de qualidade do ar para os poluentes monitorados (partículas inaláveis < 10 µm, partículas totais em suspensão, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, CO e O<sub>3</sub>) na estação da cidade de Araraquara/SP<sup>137</sup>. A estação de monitoramento da CETESB está localizada na Praça Maestro José Tescaria, no centro da cidade. Tendo em vista que há apenas um ponto de amostragem na cidade, torna-se necessário avaliar também perímetros da cidade cuja proximidade das plantações de cana de açúcar é maior, visto que são importantes fontes emissoras.

Araraquara possui cerca de 202 mil habitantes, 116 mil veículos e aproximadamente 460 indústrias. A Tabela 16 resume as estimativas de emissão de material particulado pelas principais fontes em Araraquara<sup>137</sup>.



Tabela 16: Estimativa de emissões de material particulado, a partir de fontes de poluição do ar no município de Araraquara em 2009<sup>137</sup>.

Fonte de emissão		Material particulado emitido (tonelada/ano)
Móveis (escapamento/cárter)	Álcool + Flex	-
	Gasolina <sup>a</sup>	0,04
	Diesel <sup>b</sup>	0,20
	Pneus	0,15
Fixas	Usina Maringá Ind. e Com. Ltda.	744,72
	Usina da Barra S/A Açúcar e Álcool Filial Tamoio	1420,98
	Usina Zanin Açúcar e Álcool Ltda.	500,08
	Sucocitrico Cutrale Ltda.	141,08
	Cervejaria Kaiser Brasil S/A	26,27
	Santa Cruz S/A Açúcar e Álcool <sup>c</sup>	532,66

<sup>a</sup> gasolina: contendo 22% de álcool anidro e 350 ppm de enxofre (massa)

<sup>b</sup> diesel: teor de enxofre de 0,16% (massa)

<sup>c</sup> Usina pertencente ao município de Américo Brasiliense, mas que está próxima a cidade de Araraquara, e que pode contribuir para o a quantidade de material particulado.

## 1.7 Apresentação do tema de estudo

No grupo de pesquisa coordenado pela orientadora desta tese, já haviam sido estudados os HPAs provenientes da queima de cana de açúcar em material particulado sedimentável depositado sobre o solo<sup>139</sup>; material particulado < 10 µm coletado com amostrador de grande volume<sup>28</sup> e em material particulado total, coletado com amostrador de baixa vazão (2 L min<sup>-1</sup>) no interior de uma residência<sup>20</sup>.

O grupo de pesquisa coordenado pelo Prof. Dr. Paulo H. N. Saldiva iniciou em 2007 um projeto para avaliação dos efeitos à saúde que poderiam ser produzidos pela exposição humana a diversos processos de queima de biomassa (Edital 18/2006-CNPq-CTSaúde – “Avaliação da toxicidade da poluição por material particulado gerado por diferentes fontes emissoras: proposição de estudos clínicos e experimentais”), sendo que o grupo da orientadora foi convidado a participar deste projeto. Na região centro-norte do Estado de São Paulo, estavam incluídas duas cidades: Ribeirão Preto e Araraquara. Em Ribeirão Preto os estudos incluíam a determinação do MP<sub>2,5</sub> e sua correlação com efeitos

genéticos na produção de óxido nítrico em população exposta a fuligem de cana. Em Araraquara, os estudos incluíam a análise de HPAs em  $MP_{2,5}$  e a avaliação do potencial genotóxico (mutagênese, carcinogênese e apoptose) e estrogênico deste material, em testes *in vivo* e *in vitro*. As análises químicas (HPAs em  $MP_{2,5}$ ), deveriam responder a duas questões principais: 1) qual a origem dos HPAs determinados? A queima de biomassa vegetal (palha da cana) e/ou de combustível fóssil (diesel), pois o tráfego de caminhões aumenta muito na região na época da safra da cana de açúcar; 2) haveria incremento do risco de câncer na época da safra de cana, considerando-se os HPAs determinados? A avaliação em conjunto dos dados químicos com os dos testes biológicos também deveriam responder qual o peso dos HPAs nos *end points* estudados.

## 2 OBJETIVOS

O Brasil é o maior produtor mundial de etanol combustível, se por um lado este é um fato que nos coloca em lugar de destaque frente as demais nações, por contarmos com uma fonte energética diferenciada, por outro lado, o atendimento à demanda crescente deste combustível requer o aumento da produção de cana de açúcar, o que tem sido obtido pelo aumento da área plantada. Dentre os impactos ambientais e à saúde pública que esta monocultura possa causar, ainda pouco se sabe sobre os efeitos potenciais da queima da cana-de-açúcar, sendo que os estudos efetuados até o momento incluem apenas a constatação da prevalência de doenças respiratórias em indivíduos residentes nas proximidades destas plantações.

Assim sendo, o objetivo geral deste trabalho foi contribuir com um estudo mais abrangente sobre os efeitos sobre a saúde humana da poluição em regiões canavieiras onde a queimada de cana de açúcar é utilizada.

Como objetivos específicos destacam-se:

- ❖ Otimizar e validar método para determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) em material particulado fino (MP<sub>2,5</sub>).
- ❖ Avaliar se haveria incremento do risco de cancer na época de safra, em relação à entre safra, aplicando método proposto pela OMS considerando apenas os HPAs no MP.
- ❖ Avaliar a concentração de elementos (Si, K, Ca, Ti, V, Fe, Sr, Cr, Ni, Mn, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Sb, Al, S e Cl) no material particulado atmosférico menor que 2,5 µm nos períodos de entre safra e safra da cana de açúcar.
- ❖ Aplicar técnicas multivariadas à base de dados obtidos, para estimar quais seriam as fontes emissoras de maior peso.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Solventes e Padrões

- Padrões sólidos individuais de HPAs (Pureza > 98%) obtidos do laboratório Dr. Ehrenstorfer GmbH (Augsburg, Alemanha) com exceção do BkF e BghiP (Pureza>99%) que foram fornecidos pela Sigma-Aldrich Brasil Ltda;

- Acetonitrila (grau HPLC, Mallinckrodt Chemicals);
- Diclorometano (grau HPLC, Mallinckrodt Chemicals);
- *n*-Hexano (grau HPLC, Mallinckrodt Chemicals);
- Acetona (grau HPLC, Mallinckrodt Chemicals);
- Água ultrapura obtida do sistema MILI-Q (Millipore);

#### 3.2 Equipamentos

- Balança Mettler Toledo AG245;  $\pm 0,1$  mg;
- Banho de ultrassom THORNTON (40 kHz, 20 L);
- Espectrômetro de energia dispersiva, HE-P-EDXRF, marca PANanalytical equipado com tubo de raios-X de 600 W como fonte de excitação, e geometria tridimensional definida por 3 eixos ortogonais;
- Cromatografo a líquido (Varian) LC920, equipado com autosampler, detector de fluorescência, bomba ternária e coluna cromatográfica SUPELCOSIL LC PAH (250 mm x 4,6 mm x 5  $\mu$ m), SUPELCO e forno para colunas.
- Cromatografo a líquido (Varian) Pro Star, equipado com autosampler 4000, detector de fluorescência 360, bomba ternária e coluna cromatográfica SUPELCOSIL LC PAH (250 mm x 4,6 mm x 5  $\mu$ m).

#### 3.3 Limpeza da vidraria

O material utilizado foi imerso em solução de extran 5% (MA-01-neutro, Merck) e após aproximadamente 12 horas foi enxaguado em água corrente. A secagem da vidraria e de outros materiais foi realizada em estufa à temperatura de aproximadamente 90 °C,

sendo o material volumétrico seco à temperatura ambiente protegido da poeira.

Para avaliação da limpeza da vidraria, foi utilizado o mesmo procedimento de extração da amostra, descrito no item 3.7, porém sem adição de amostra.

### 3.4 Preparação das soluções padrão

A solução-padrão estoque foi preparada a partir dos padrões sólidos, considerando-se a diferença de fator de resposta dos HPAs no detector de fluorescência, de acordo com estudos realizados anteriormente neste grupo de pesquisa<sup>28,69</sup>. As concentrações de cada analito nesta solução estoque estão apresentadas na Tabela 17.

As soluções padrão de trabalho foram obtidas por diluição (v/v) da solução padrão estoque. Para a construção das curvas analíticas foram utilizadas soluções padrão, em concentrações entre 0,15 e 25 ng/mL.

Tabela 17: Concentrações de cada HPA na solução estoque em acetonitrila.

Padrão	HPA	Concentração na solução estoque ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
P1	Naf	1018
P2	Ace	916
P3	Flu	1078
P4	Fen	1100
P5	Ant	32
P6	Flt	2960
P7	Pir	262
P8	BaA	190
P9	Cri	780
P10	BeP	532
P11	BbF	322
P12	BkF	48
P13	BaP	234
P14	DahA	3952
P15	BghiP	3945
P16	Ind	3644

### 3.5 Otimização das condições cromatográficas

Neste trabalho optou-se por utilizar a técnica HPLC/FLD na quantificação dos HPAs. No início do desenvolvimento deste trabalho utilizou-se o sistema Varian Pro Star, que apresentou avarias irrecuperáveis ao final do 1º ano do projeto, sendo necessário re-

otimizar as condições cromatográficas para uso do sistema LC920. As condições cromatográficas iniciais para análise por HPLC/FLD (Varian Pro Star) foram otimizadas na dissertação de mestrado do autor desta tese<sup>141,142</sup> seguindo os parâmetros preconizados por Snyder<sup>143</sup>, ou seja, considerou-se  $k'$  (fator capacidade),  $\alpha$  (seletividade) e  $N$  (número de pratos teóricos) independentes entre si. Na Tabela 18 são apresentadas as condições de análise otimizadas anteriormente.

Tabela 18: Condições analíticas otimizadas para determinação de HPAs por HPLC/FLD.

Parâmetro	Condição otimizada
Coluna	SUPELCOSIL LC PAH (250mm x 4,6mm x 5 $\mu$ m)
Vazão	1,5 mL min <sup>-1</sup>
Composição da fase móvel	Acetonitrila: Água com a seguinte força eluotrópica: 60% ACN (5 min)-----20 min-----100% (15 min).
Comprimentos de onda (excitação e emissão)	220 – 322 nm (Naf, Ace e Flu) 240 – 398 nm (Fen ao BghiP) 300 – 498 nm (Ind)

Para proceder a otimização da separação dos HPAs no sistema LC920, partiu-se das condições estabelecidas para o sistema ProStar (Tabela 18), sendo que os principais parâmetros otimizados foram: programação dos comprimentos de onda de excitação e emissão, voltagem da fotomultiplicadora (PMT), a fenda de passagem da luz (slit) e a temperatura da coluna.

### 3.6 Amostragem

A amostragem do material particulado atmosférico tanto para a análise de HPAs quanto para a análise de elementos se deu nas dependências do Instituto de Química/UNESP (Figura 13). A amostragem foi realizada em frente ao Departamento de Química Analítica, sendo que o amostrador foi colocado a uma altura de 2 metros do solo, para minimizar a coleta de material proveniente da ressuspensão de solo. O local de amostragem também proporcionava um ângulo sólido livre de 45° ao redor do amostrador, para evitar obstáculos (árvores, edificações, etc) que pudessem alterar a trajetória das correntes de ar e causar artefatos de amostragem no material particulado. Este ponto amostral está situado a aproximadamente 5 km dos canais mais próximos e a 15 m de uma via de tráfego baixo (Rua Prof. Francisco Degni) e a cerca de 150 m da

rodovia Washington Luiz, como ilustrado pela Figura 13.

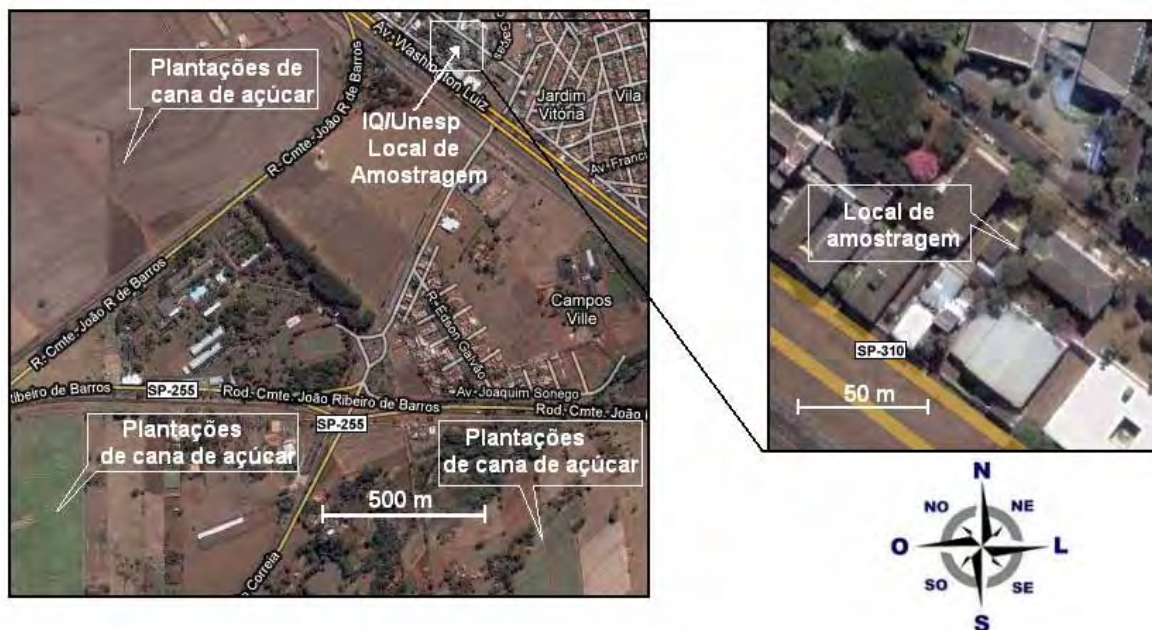


Figura 13: Localização do ponto de amostragem de MP. Fonte: Google Earth.

O amostrador dicotômico utilizado está apresentado na Figura 14, sendo capaz de coletar tanto partículas  $< 2,5 \mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{2,5}$ ) quanto  $< 10 \mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{10}$ ), dependendo do corpo impactador utilizado (Figura 14). Ao atravessar o coletor (item 1 da Figura 14), ocorre a separação do material particulado em suspensão no ar em duas partes: fração maior e a fração de interesse. A fração maior é coletada em um disco metálico poroso (impactador), previamente impregnado com óleo mineral, enquanto que a fração mais fina ( $\text{MP}_{2,5}$  ou  $\text{MP}_{10}$ ), desvia do disco metálico poroso e é posteriormente coletada no filtro de PTFE. A bomba de vácuo (item 3) acoplada ao amostrador é do tipo diafragma, isenta de óleo, fabricada pela GAST<sup>144</sup>.

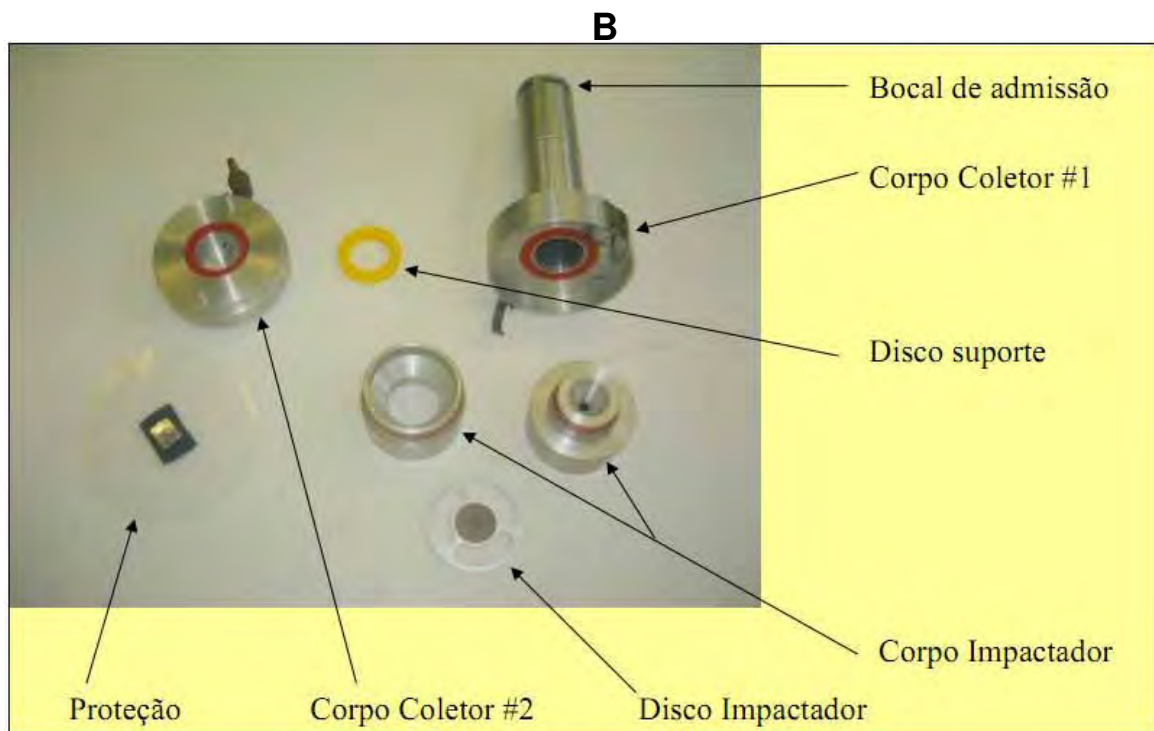
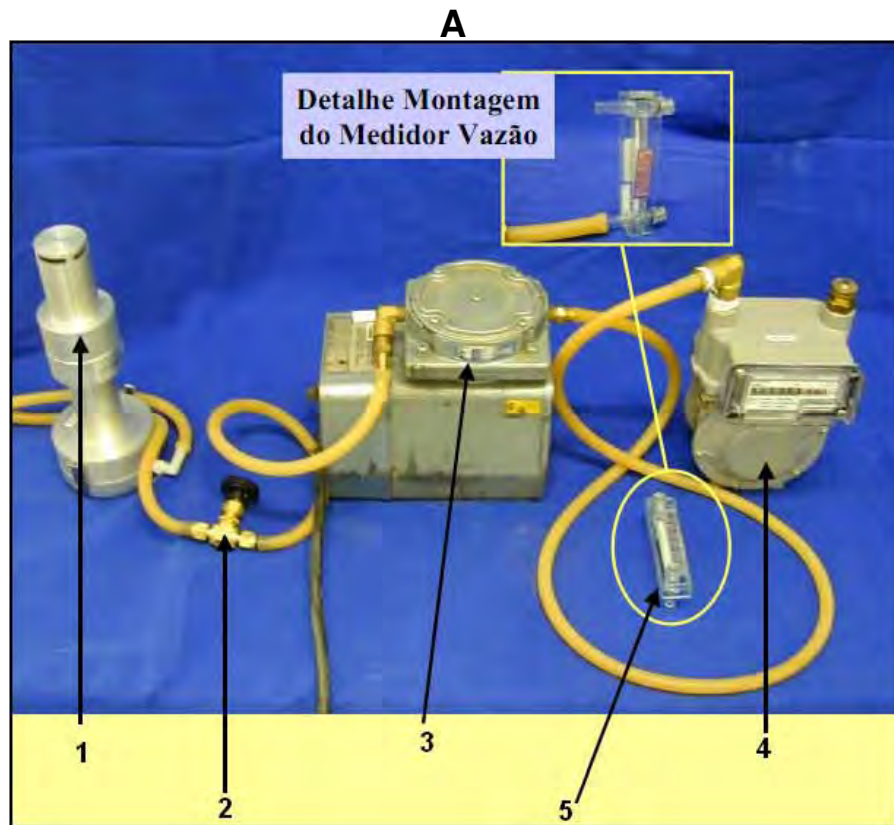


Figura 14: (A) Componentes do coletor de material particulado, composto por (1) impactador, (2) válvula agulha, (3) bomba de vácuo, (4) totalizador de vazão e (5) medidor de vazão, (B) componentes do impactador e disco suporte do filtro coletor. Fonte: Manual de instalação e manutenção do amostrador tipo “havard”, versão 2: 05.MAI.2008.



O amostrador operou com uma vazão de  $10 \text{ L min}^{-1}$ , e as coletas foram realizadas a cada 24 horas com filtro de politetrafluoretileno (PTFE) (37 mm,  $2 \mu\text{m}$  de tamanho de poro, Pall Corporation), ilustrado na Figura 15. Após a coleta os filtros foram envoltos em papel alumínio e armazenados a  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  até a análise.



Figura 15: Filtro de PTFE, utilizado nas amostragens.

Foram coletados 220 filtros para análise de HPAs na safra e 60 na entre safra. Para análise elementar foram coletados 10 filtros na safra e 10 na entre safra. Todos os filtros foram coletados entre 2008-2009.

### 3.7 Análise de HPAs

Em trabalhos anteriores deste grupo de pesquisa, utilizavam-se da mistura diclorometano:metanol (4:1) em banho ultrassônico para determinação de HPAs em MP<sup>28</sup>. Procurando a utilização de solventes menos impactantes ao ambiente e à saúde, Cristale<sup>20</sup>, do mesmo grupo de pesquisa, avaliou o desempenho da extração utilizando mistura *n*-hexano:acetona (1:1, v/v) na extração de HPAs de material particulado coletado no interior de residências. Este sistema extrator apresentou o mesmo desempenho da mistura contendo o solvente clorado, tanto sobre o material amostrado quanto sobre material de referência certificado<sup>96</sup>.

Os filtros de PTFE, contendo o material particulado atmosférico, foram extraídos com três porções de 30 mL do solvente extrator (*n*-hexano:acetona (1:1, v/v)) em banho ultrassônico por 10 minutos. O sistema foi coberto com papel alumínio para evitar contato com a luz, pois os HPAs são degradados com a radiação ultravioleta.

Após essa etapa, o extrato foi concentrado até cerca de 2 mL em rotaevaporador a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . O extrato concentrado foi transferido quantitativamente para um frasco âmbar de 2

mL e seco com fluxo brando de nitrogênio. O resíduo foi redissolvido em 500 µL de acetonitrila e analisado por HPLC/FLD. Este método foi utilizado neste trabalho, no entanto, foi necessário estabelecer o número adequado de filtros que deveriam ser extraídos em conjunto para que fossem atingidos os padrões de qualidade analítica requeridos.

Os analitos de interesse foram identificados segundo os respectivos tempos de retenção. Para maior confiabilidade na identificação os padrões foram injetados 7 vezes para estabelecimento do tempo de retenção médio e o desvio padrão.

A quantificação dos HPAs foi realizada empregando-se o método do padrão externo. Curvas analíticas (área analito vs concentração analito) com pelo menos 5 pontos foram construídas separadamente para cada analito de interesse presente na mistura, respeitando a linearidade da resposta do detector, sendo que o intervalo de linearidade foi obtido pelo estudo da curva de linearidade (Área/Concentração vs concentração)<sup>132</sup>. As injeções das amostras foram realizadas em triplicatas, com injeções intercaladas das soluções dos padrões e de solvente (acetonitrila), tomando sempre o cuidado de evitar a contaminação cruzada.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do sistema analítico foram determinados de acordo com o Teste de Huber<sup>134,135</sup>, utilizando o valor de  $k=5$ , pois forneceu uma diminuição expressiva do desvio padrão entre as triplicatas das medidas realizadas para a mistura padrão.

Foram construídos gráficos (área/concentração vs concentração) em que os limites de confiança (superior e inferior) foram colocados, para cada HPA. Estes limites foram calculados de acordo com a expressão:

$$X_{\text{mediana}} \pm k \cdot u_{\text{mediana}}$$

Os cálculos dos limites de detecção e de quantificação do método foram estabelecidos considerando-se a precisão e exatidão a partir de amostras fortificadas (filtros contendo MP e adicionados dos padrões) e material de referência certificado (MRC 1649a). Para fortificação dos filtros PFTE foram tomados conjuntos de dez filtros coletados no período da entre safra, pois é neste período que há mínima quantidade de HPAs no MP e estes foram divididos pela metade, onde, uma parte foi fortificada com concentrações correspondendo ao início, meio e fim da curva analítica com 50 µL solução padrão dos HPAs, cuja concentração variou de 0,40-25 µg mL, e a outra parte do filtro não foi fortificada para descontar os valores de HPAs existentes no filtro (amostra testemunha), os padrões ficaram em contato com o filtro contendo MP durante 12 horas

sob refrigeração e protegidos da luz para que os analitos interagissem com os constituintes da matriz.

O material de referência certificado (MRC) pela NIST (1649a), proveniente de Washington, DC, USA, foi coletado durante o período de um ano (1976) e não corresponde ao mesmo material particulado amostrado neste trabalho, porém este MRC permite avaliar se o método de análise está adequado. Para a extração do MRC foram tomadas porções de 5, 10 e 20 mg em triplicata, que foram submetidas ao procedimento de extração descrito neste item.

O número de ensaios varia segundo a legislação ou diretriz adotada. Adotou-se o protocolo preconizado pela ICH para validação de métodos analíticos, que estabelece um mínimo de nove determinações envolvendo triplicatas de três diferentes níveis de concentração<sup>145</sup>.

### 3.8 Análise Elementar

Para a análise dos elementos, os filtros de PTFE coletados foram acondicionados em placa de Petri (49 x 13 mm), cobertos com papel alumínio e encaminhados para o Trace Center Analysis, situado na Universidade de Antuérpia-Bélgica, para análise por EDXRF. As medidas foram realizadas neste equipamento com geometria de polarização tridimensional com 13 alvos secundários (W, CeO<sub>2</sub>, CsI, Ag, Mo, Zr, KBr, Ge, Co, Fe, Ti, CaF<sub>2</sub>, Al) e dois alvos Barkla (B<sub>4</sub>C e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A radiação característica de raios X foi detectada por um detector Ge (PAN 32) com uma largura à meia altura de resolução de 165 eV, realizando análise quantitativa não-destrutiva dos elementos iniciando do Al. Para avaliação da exatidão e precisão dos dados gerados pelo EDXRF foi utilizado material de referência certificado 2783 do Instituto Norte-Americano de Padrões e Tecnologia (NIST)<sup>146</sup>. Os dados obtidos pela técnica de fluorescência de raios-X foram utilizados para quantificar os elementos diretamente nas amostras, sem prévio tratamento.

### 3.9 Tratamento estatístico dos dados

#### 3.9.1 Teste t (Student)

Para comparação entre duas médias foi utilizado o teste de hipóteses, mais especificamente o teste *t-Student*<sup>105</sup>. Trata-se de uma situação em que se comparam

duas médias de dois conjuntos de amostras diferentes, como por exemplo, comparar se as concentrações determinadas no ano de 2004 é estatisticamente diferente das concentrações encontradas no ano de 2009 com 95% de confiança. Foram utilizadas as seguintes equações:

$$(\mu_A - \mu_B) = (\bar{x}_A - \bar{x}_B) \pm t_v s \sqrt{\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_B}} \quad \text{onde} \quad s^2 = \frac{(N_A - 1)s_A^2 + (N_B - 1)s_B^2}{(N_A - 1) + (N_B - 1)}$$

onde  $\mu_A$  e  $\mu_B$  = médias amostrais da amostra A e B,  $x_A$  e  $x_B$  = diferença média entre os conjuntos de dados A e B,  $t_v$  - valor tabelado de acordo com o grau de liberdade e a confiabilidade desejada na tabela de *t-student*,  $s$  = desvio padrão,  $N_A$  e  $N_B$  = número de observações em A e B,  $s_A^2$  e  $s_B^2$ , variância de A e de B.

### 3.9.2 HCA e PCA

Para as análises multivariadas de HCA e PCA, utilizou-se os softwares Statistica 7.0 e Matlab 6.0. Em HCA, foram utilizadas matrizes de dados normalizados e aplicação do método de Ward com distância Euclidiana. Na PCA, o número de fatores extraídos das variáveis foram analisados de acordo com o critério de Kaiser<sup>147</sup>. Este critério retém somente fatores com autovalores > 1. A análise multivariada foi efetuada sob a supervisão do Dr. Romà Tauler, especialista em Quimiometria, do Consejo Superior de Investigaciones Científicas em Barcelona-Espanha.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Limpeza da vidraria

O cromatograma apresentado na Figura 16, indica que o procedimento de lavagem da vidraria era adequado, uma vez que não apresenta picos interferentes nos mesmos tempos de retenção dos analitos.

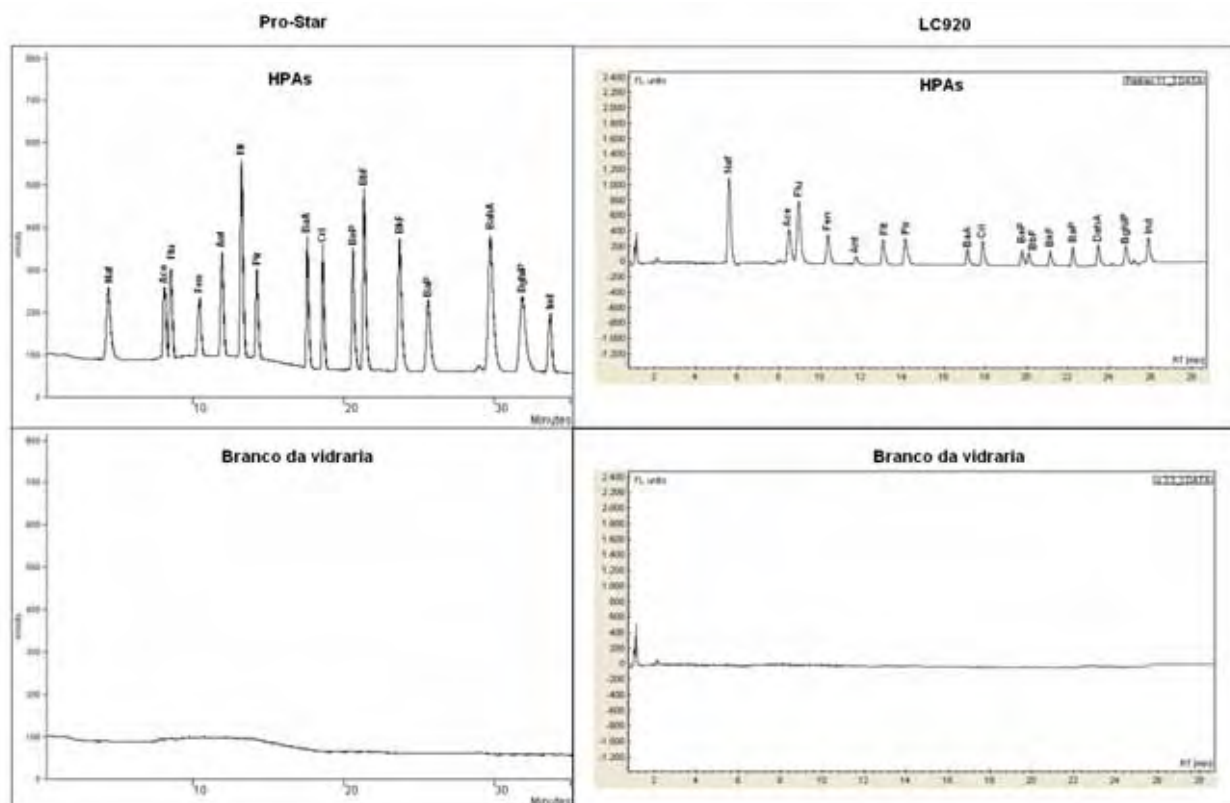


Figura 16: Cromatograma (HPLC/FLD) referente à limpeza da vidraria, para ambos os sistemas utilizados.

#### 4.2 Otimização das condições operacionais do sistema LC 920

Para a otimização, foi utilizado o sistema eluente acetonitrila-água, em gradiente: acetonitrila: 60% (5 min)-----20 min-----100% (15 min); vazão de 1,5 mL min<sup>-1</sup> e coluna Supelcosil LC PAH (250mm x 4,6mm x 5 mm). Esta condição de eluição foi a mesma utilizada no sistema Pro-Star com apenas modificações nos tempos de mudança dos comprimentos de onda de excitação e emissão para detecção dos analitos (Tabela 19).

Tabela 19: Comprimentos de onda de excitação e emissão otimizados para a detecção dos HPAs no detector de fluorescência.

Tempo (min)	$\lambda$ excitação (nm)	$\lambda$ emissão (nm)
0,0	220	322
9,5	240	398
25,5	300	498

A resolução entre os HPAs apresentou-se semelhante ao antigo sistema Pro-Star ( $R_s > 1,6$ ). A diferença notada entre os diferentes sistemas de HPLC, foi que o sistema LC920 apresentou ótimo coeficiente de variação no tempo de retenção ( $CV < 0,28\%$ ,  $n=7$ ) em comparação com o antigo sistema (Pro-Star) que fornecia um CV de 0,6-1%

Tabela 20: Comparação entre a repetibilidade dos tempos de retenção nos sistemas LC920 e Pro-Star ( $n=7$ ).

HPAs	Coeficiente de variação	Coeficiente de variação do
	do $t_R$ (%) LC920	$t_R$ (%) Pro-Star
Naf	0,28	1,08
Ace	0,22	0,87
Flu	0,25	0,89
Fen	0,18	0,84
Ant	0,19	0,76
Flt	0,11	0,79
Pir	0,09	0,67
BaA	0,10	0,61
Cri	0,07	0,66
BeP	0,08	0,73
BbF	0,07	0,64
BkF	0,09	0,72
BaP	0,10	0,67
DahA	0,07	0,69
BghiP	0,10	0,62
Ind	0,09	0,70

O baixo CV para o sistema LC920 ocorreu provavelmente devido a presença no forno de coluna, pois mantinha a temperatura sempre constante ( $T = 25^\circ\text{C}$ ), evitando variação na viscosidade da fase móvel entre as injeções. As análises foram efetuadas com a temperatura do forno a  $25^\circ\text{C}$ , pois observou-se que um aumento de temperatura prejudica a resolução cromatográfica entre alguns dos analitos de interesse (Figura 17).

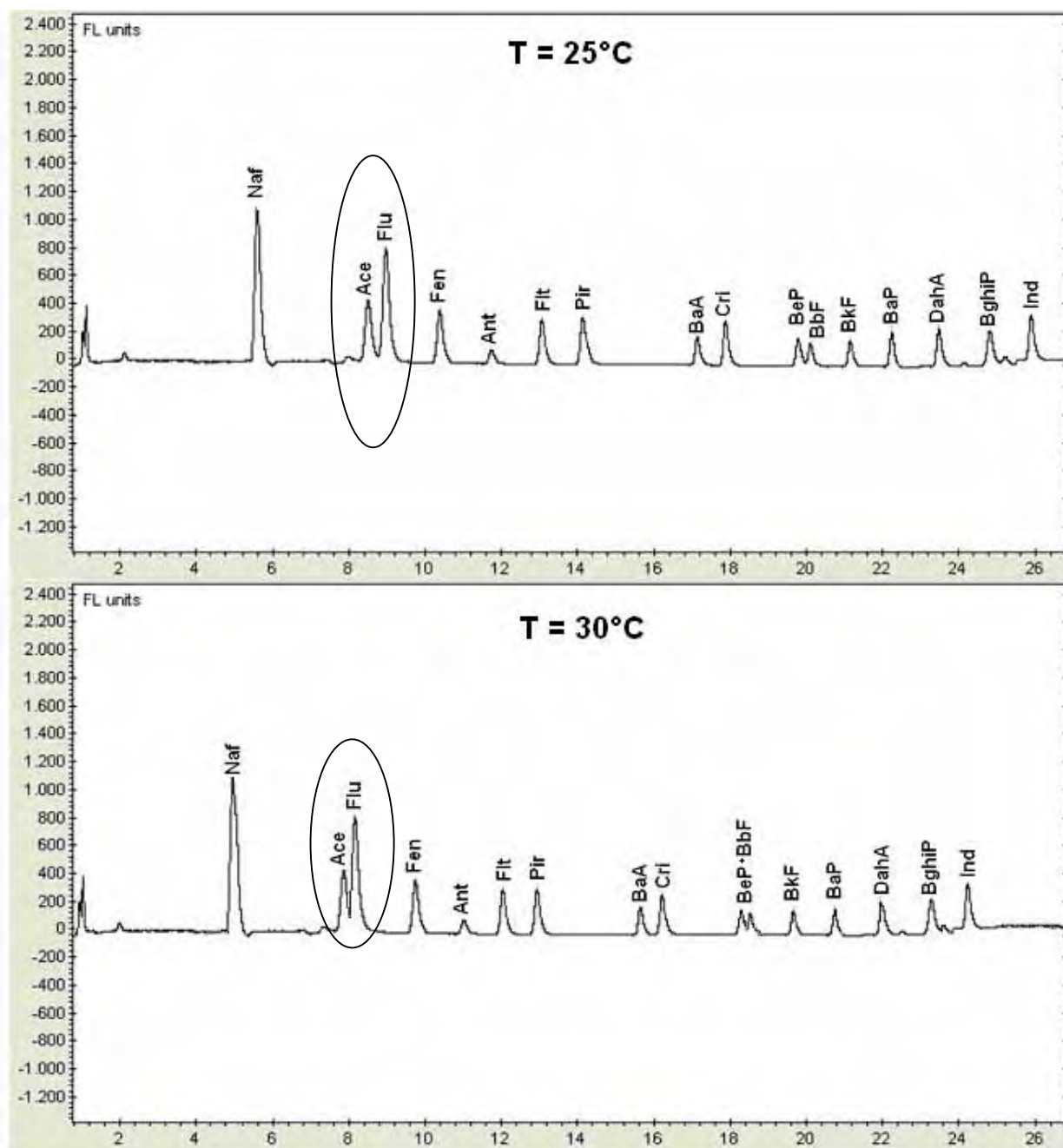


Figura 17: Efeito da temperatura na resolução dos analitos.

Um planejamento fatorial completo (Tabela 21) foi efetuado para avaliar a influência dos parâmetros da PMT e tamanho da fenda na resposta do detector de fluorescência (soma da área média dos HPAs).

Tabela 21: Planejamento fatorial completo para estudo de como os fatores PMT e tamanho da fenda (slit) afetam na resposta dos HPAs.

Ensaio	PMT <sup>#</sup>	Fenda (nm)	Resposta
1	Alta	15	28,6
2	Média	30	9,8
3	Alta	30	68,2
4*	Média	15	4,6

\* Condição "default" do equipamento.

<sup>#</sup> PMT – Unidade adimensional que diz respeito a sensibilidade à luz da fotomultiplicadora.

De acordo com a Tabela 21, quando utilizada a voltagem PMT média e ampliada a fenda (slit) a resposta média dos HPAs passa de 4,6 para 9,8, ocorrendo portanto um aumento de 121% na resposta do sistema, isto era esperado que acontecesse pois quanto maior o tamanho da abertura de passagem da radiação, melhor a detectabilidade. Quando a voltagem PMT é alta (ensaios 1 e 4), a resposta aumenta 621%. E ao compararmos a condição de fábrica do equipamento (PMT=médio e slit=15nm) com a condição otimizada (PMT=alta e slit=30 nm) há um aumento de 15 vezes na resposta do sistema de detecção.

Cabe ressaltar que as condições otimizadas não correspondem a máxima condição de operação do equipamento, que incluiria PMT mais alta (highest). Sabendo-se que a utilização da lâmpada de Xe na condição de máxima voltagem diminui o tempo de vida útil da mesma, procurou-se trabalhar em uma condição que propiciasse um ganho satisfatório de detectabilidade sem que com isso o tempo de vida útil da lâmpada diminuísse.

### 4.3 Avaliação da resposta do sistema LC920

As curvas de linearidade foram construídas plotando-se o fator de resposta (área média/concentração) vs concentração. As áreas médias/concentração foram ordenadas e a mediana (md) foi determinada, o limite de confiança inferior (lci) e superior (lcs) foram determinados para cada HPA, de acordo com o preconizado pelo teste de Huber<sup>134</sup>. Considerou-se como faixa linear a região em que os pontos encontram-se entre os limites inferior e superior fixados, como exemplificado na Figura 18. A faixa de trabalho corresponde ao intervalo entre o valor superior e inferior da substância em exame, que atenda aos requisitos de precisão e exatidão.



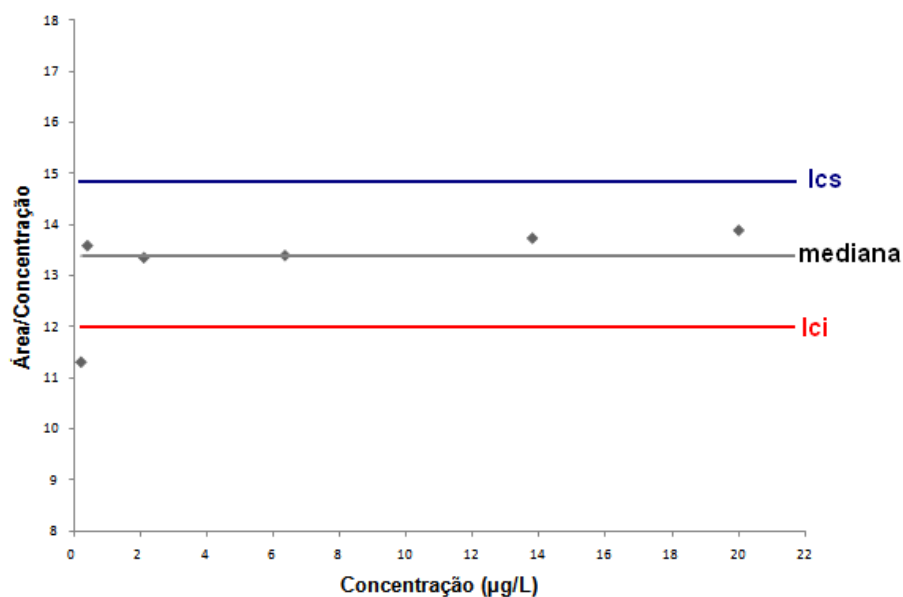


Figura 18: Curva de linearidade para o Fen no sistema LC920, lci - limite de confiança inferior; lcs - limite de confiança superior.

A curva de linearidade do Fen, por exemplo, ilustra que o sistema analítico nas condições otimizadas fornece resultados diretamente proporcionais à concentração dos analitos em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação<sup>148</sup>, no qual foi construída a curva analítica (Figura 19). As demais curvas dos HPAs então no anexo.

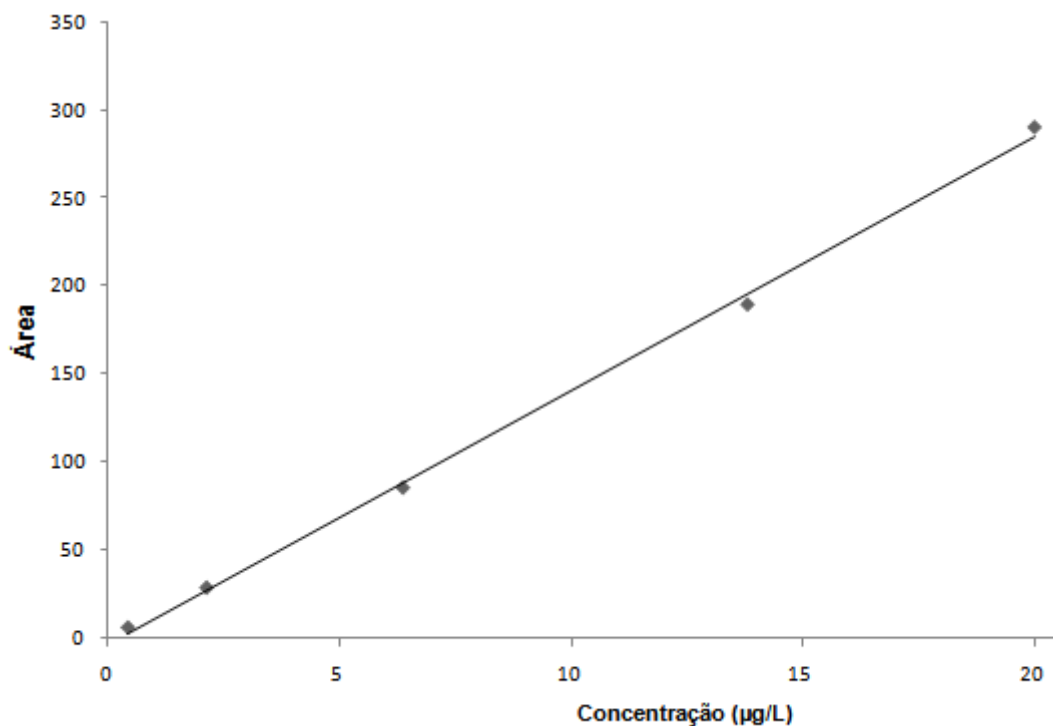


Figura 19: Curva analítica para o Fen.

O sistema LC920 apresentou-se melhor que o sistema Pro-Star em detectabilidade (limites de detecção), assim como em repetibilidade, com a grande vantagem de possibilitar a programação dos comprimentos de ondas de excitação e de emissão durante a corrida cromatográfica pelo software Galaxie 1.9.

Na Tabela 22 estão apresentados as equações das curvas analíticas, os respectivos coeficientes de correlação ( $R^2$ ), assim como a comparação entre os limites de detecção, calculados conforme o teste de Huber<sup>134</sup>, para cada HPA em ambos os sistemas de HPLC (LC920 e Pro-Star).

Tabela 22: Equações das curvas analíticas,  $R^2$  e limites de detecção (L.D) dos HPAs.

HPAs	Equação das curvas analíticas (LC920)	Faixa de aplicação (LC920) ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$R^2$	LD LC920 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	LD Pro-Star ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Naf	Y= 25,13x-3,41	0,50-12	0,9997	0,11	0,45
Ace	Y= 40,24x-2,17	0,30-7,0	0,9984	0,07	0,56
Flu	Y= 20,73x+0,13	0,13-10	0,9998	0,13	0,68
Fen	Y= 15,26x-0,88	0,40-20	0,9999	0,23	0,83
Ant	Y= 38,51x-1,34	0,10-10	0,9935	0,10	0,63
Flt	Y= 7,91x-0,51	0,30-20	0,9983	0,27	2,13
Pir	Y= 13,21x-1,18	0,50-25	0,9948	0,22	0,52
BaA	Y= 7,57x+0,39	0,40-20	0,9941	0,22	0,41
Cri	Y= 7,17x-0,58	0,40-20	0,9972	0,32	1,12
BeP	Y= 2,89x-0,81	0,50-20	0,9931	0,32	0,35
BbF	Y= 3,12 x-0,64	0,50-20	0,9963	0,27	0,36
BkF	Y= 32,13x+0,93	0,080-4,0	0,9953	0,04	0,73
BaP	Y= 7,58x-0,90	1,0-25	0,9962	0,10	0,49
DahA	Y= 18,59x-1,19	0,10-10	0,9919	0,04	2,56
BghiP	Y= 16,27x-2,23	0,15-15	0,9823	0,14	5,45
Ind	Y= 30,56x-2,45	0,30-5,4	0,9781	0,06	2,45

As curvas analíticas apresentaram coeficientes de determinação acima de 0,97, indicando alta correlação entre a resposta do sistema (área) com a concentração, pois quanto mais próximo de 1, menor a dispersão do conjunto de pontos experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados. Um coeficiente de correlação maior que 0,90 é considerado como evidência de um ajuste dos dados para a

linha de regressão<sup>131</sup>. A ANVISA recomenda um coeficiente de correlação igual a 0,99 e o INMETRO um valor acima de 0,90<sup>132</sup>.

#### 4.4 Otimização e avaliação do método

Primeiramente os filtros não amostrados (brancos) foram extraídos para avaliação da presença de possíveis interferentes. As análises foram realizadas em triplicatas de 5 filtros. Cada conjunto de filtros foi submetido ao procedimento descrito no item 3.7 para estudo de possíveis interferências na resposta cromatográfica que poderia prejudicar na determinação analítica. A Figura 20 apresenta o cromatograma obtido para um destes extratos.

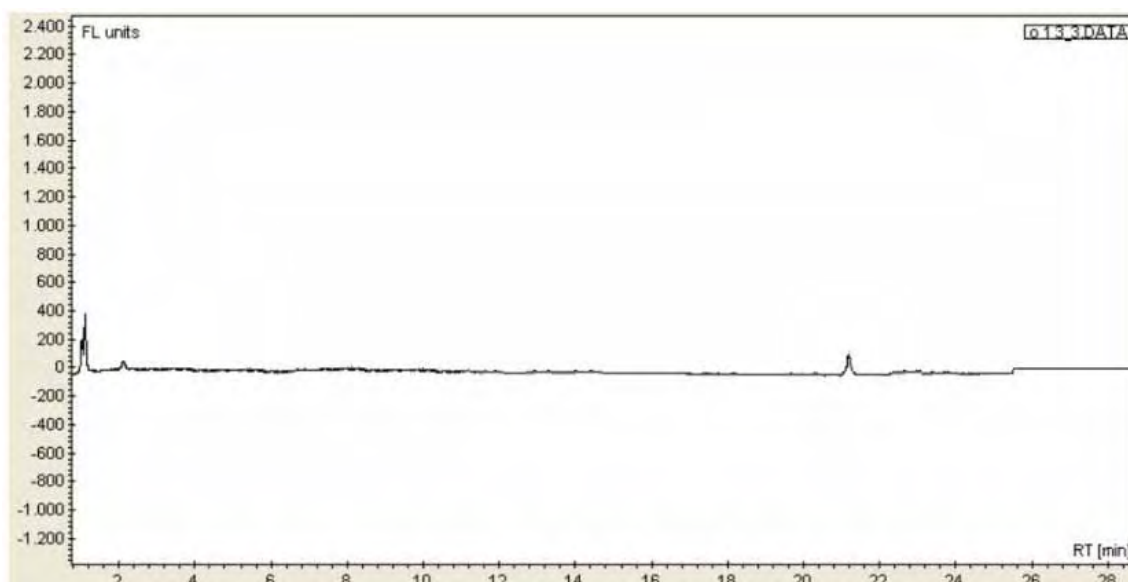


Figura 20: Cromatograma referente ao branco do filtro de PTFE (Lote: 43242).

Observou-se um sinal analítico correspondendo ao mesmo tempo de retenção do BkF. Foram também avaliados os brancos dos solventes e da vidraria, confirmando-se que o pico era proveniente do filtro.

Ao analisar outro lote de filtros de PTFE, observou-se que o pico cromatográfico coincidente com o BkF não era detectado (Figura 21). Todos os lotes de filtros foram avaliados da mesma maneira antes de iniciar a amostragem.

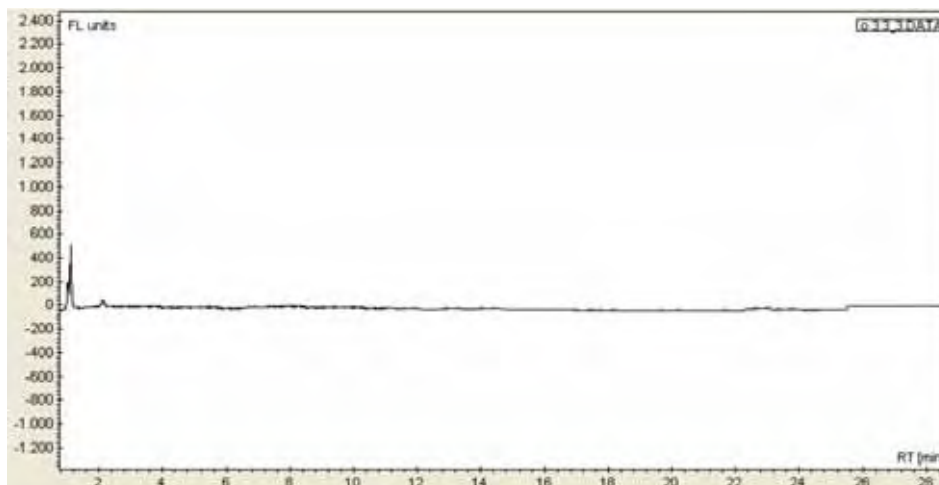


Figura 21: Cromatograma obtido utilizando outro lote (20581) de filtros de PTFE.

Foi realizado um estudo para verificar se a quantidade de HPAs presentes no extrato de apenas um filtro de período de entre safra contendo o material particulado era coerente com o intervalo de resposta linear do sistema cromatográfico. Utilizando-se amostras coletadas na época de entre safra, os filtros foram submetidos (individualmente) ao procedimento de extração descrito anteriormente, sendo que foram avaliados os cromatogramas obtidos para extratos finais avolumados a 1000 e 500  $\mu\text{L}$  (Figura 22).

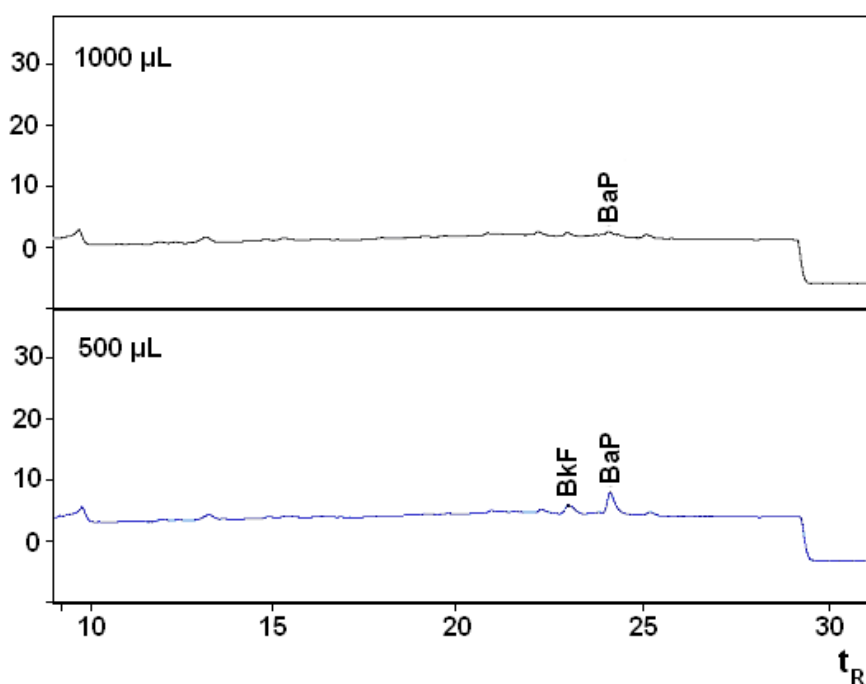


Figura 22: Cromatogramas (HPLC/FLD) de extrato de um filtro utilizado na época de entre safra, sendo os extratos finais concentrados a 1000 e 500  $\mu\text{L}$ .

No sentido de obter maior número de picos relativos aos HPAs, foram realizadas extrações envolvendo 5 e 10 filtros, sendo que o volume final do extrato foi mantido em 500  $\mu$ L (Figura 23).

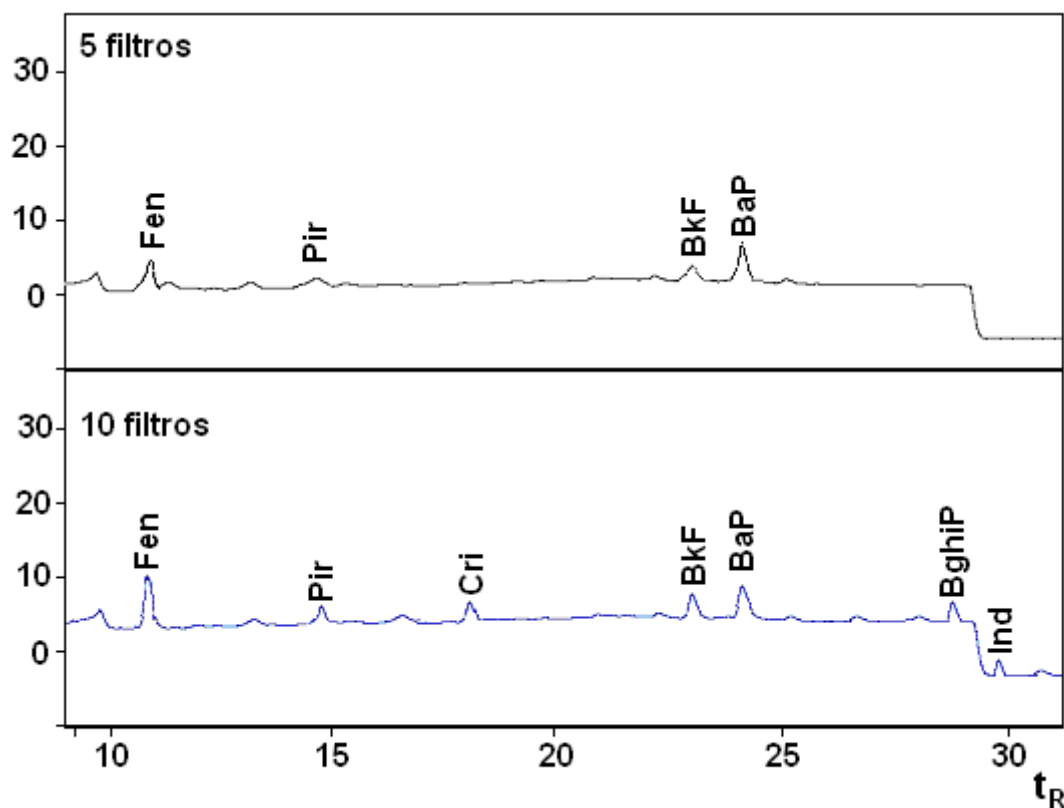


Figura 23: Cromatogramas (HPLC/FLD) de extrato de conjunto de filtros (5 e 10 unidades) utilizado na época de entre safra, sendo os extratos finais concentrados a 500  $\mu$ L.

Os melhores resultados encontrados foram obtidos com a utilização de 10 filtros, pois atinge-se o limite de quantificação de maior número de HPAs ( $n=7$ ) em comparação com a utilização de 5 filtros ( $n=4$ ). Portanto estabeleceu-se que as extrações seriam realizadas com conjunto de 10 filtros.

#### 4.5 Estudo de recuperação do método

Este método foi validado utilizando-se tanto filtros de PTFE contendo o MP fortificados com padrões quanto através de material de referência certificado. O procedimento de fortificação foi efetuado dividindo-se em duas partes os filtros contendo MP, coletado na época da entre safra, sendo que uma parte foi fortificada com concentrações correspondendo ao início, meio e fim da curva analítica. O limite de quantificação do método (Tabela 23) foi estimado a partir dos resultados obtidos no

estudo de recuperação, sendo representado pelo menor nível de fortificação para o qual a recuperação esteve entre 50 e 150% com coeficiente de variação (CV) menor do que 20% para a triplicata<sup>145</sup>. Para melhor entendimento do limite de quantificação, considerou-se um volume amostrado de 14,4 m<sup>3</sup>, correspondente a amostragem de 24 h a uma vazão de 10 L min<sup>-1</sup>.

Os resultados obtidos no estudo de recuperação e os limites de quantificação do método estão apresentados na Tabela 23. A precisão do método, estimada pelo CV obtido no ensaio de recuperação, esteve abaixo de 13,4%, para os três níveis de fortificação estudados, com exceção para Naf, Ace e Flu que apresentaram altos valores de CV (>39%), provavelmente este comportamento se deva a volatilização destes analitos, já que possuem alta pressão de vapor. Estes resultados mostraram-se adequados para a maioria dos analitos, pois consideram-se aceitáveis coeficientes de variação de até 20% para os níveis de concentração estudados.

A exatidão do método, representada pela recuperação obtida, variou de 47 a 82% (recuperação média, para todos os níveis de fortificação) indicando que os dados estão próximos do intervalo preconizado pelo ICH (International Conference on Harmonisation) que reporta como recuperações aceitáveis o intervalo de 50 a 150%<sup>145</sup>.

Tabela 23: Resultados obtidos para o estudo de recuperação utilizando-se filtros amostrados (entre safra) enriquecidos com os analitos.

HPA	Nível 1			Nível 2			Nível 3			LQm (ng/m <sup>3</sup> ) *
	massa (ng)/filtro	Rec (%)	CV (%)	massa (ng)/filtro	Rec (%)	CV (%)	massa (ng)/filtro	Rec (%)	CV (%)	
Naf	0,45	48	74	2,3	42	65	45	51	69	*
Ace	0,30	55	53	1,5	48	39	30	52	46	*
Flu	0,10	59	47	0,5	52	62	10	51	52	*
Fen	0,35	69	11	1,8	73	13	20	78	8	0,024
Ant	0,030	74	9	0,17	76	10	3,4	73	7	0,0021
Filt	0,88	65	7	4,4	71	12	88	72	9	0,061
Pir	0,30	69	8	1,5	78	11	30	74	9	0,021
BaA	0,23	58	8	1,1	68	12	23	67	11	0,016
Cri	0,23	78	10	1,2	83	10	23	75	11	0,016
BeP	0,62	74	12	3,1	71	9	62	69	10	0,043
BbF	0,10	58	10	0,48	62	9	9,5	67	10	0,0069
BkF	0,052	71	11	0,25	70	6	4,9	71	8	0,0036
BaP	0,10	52	9	0,50	54	10	10	59	7	0,0069
DahA	2,9	74	9	14	72	11	29	70	8	0,20
BghiP	4,7	74	10	24	70	11	47	71	9	0,32
Ind	0,57	78	11	2,8	88	12	56	81	10	0,040

- Níveis de fortificação expressos como massa adicionada por filtro;

- LQm (limite de quantificação do método) calculado considerando-se o menor nível de fortificação que apresentou recuperação entre 50-120% e CV < 20%. Considerou-se o volume amostrado de 14,4 m<sup>3</sup>.

- \* Devido ao alto CV (>39%), os analitos (Naf, Ace e Flu) não foram determinados

A limitação do estudo de recuperação a partir de amostras fortificadas com padrões dos analitos de interesse é que na amostra fortificada a substância adicionada não apresenta necessariamente o mesmo grau de interação com a matriz que a substância “nativa” da matriz, podendo ocorrer uma superestimativa da exatidão e precisão do método. Assim sendo, é recomendável a utilização de materiais de referência certificados, que representam o mesmo tipo de matriz que contém naturalmente os analitos de interesse.

Para material particulado atmosférico o único MRC disponível comercialmente e que apresenta valores certificados para os 16 HPAs considerados prioritários é o 1649a fornecido pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia dos Estados Unidos (NIST)<sup>96</sup>.

Trata-se de material particulado de atmosfera urbana, para o qual é fornecido um certificado de análise (obtido por programas interlaboratoriais), que inclui o valor de concentração (e respectivas incertezas) de várias substâncias presentes (25 HPAs, 6 nitro-HPAs, 35 PCBs e 8 pesticidas clorados).

Para avaliação do MRC, foi necessário estabelecer a massa a ser extraída. Ao observar o procedimento para certificação<sup>96</sup> e re-certificação<sup>149</sup> do MRC, observou-se que a massa utilizada para a determinação é de 1000 mg. Eiguren-Fernandez e Miguel<sup>150</sup> utilizaram 50 mg do MRC para demonstrar que é possível quantificar HPAs em amostras de MP<sub>2,5</sub> a um nível de pg m<sup>-3</sup> através da técnica de HPLC/FLD. Cristale<sup>20</sup> utilizou massa de 10 mg conseguindo alcançar também estes níveis de detecção. Neste trabalho, conseguiu-se utilizar uma massa ainda menor (5 mg), além de avaliar a precisão e exatidão de diferentes massas (5, 10 e 20 mg) de MRC (Figura 25).

Na análise do material de referência obteve-se recuperações com coeficientes de variação adequados (<14,6%) e recuperações maiores que 50% exceto para o BaP que foi de cerca de 40%, isto talvez seja explicado por não ter sido usado DCM, que é mais seletivo para substâncias aromáticas. Por exemplo, Lima e Pereira-Netto<sup>152</sup> obtiveram melhor recuperabilidade do BaP (média de 64%), utilizando ultrassom com DCM (5 x 5 mL, 20 min.), enquanto que Delgado-Saborit e colaboradores<sup>151</sup> conseguiram atingir 98,4% de recuperação do BaP utilizando ASE com 10 mL de DCM.



Tabela 24: Recuperações médias (%) obtidas para o MRC.

HPA	Valor certificado  (mg/kg)	Massa de MRC utilizada						Recuperações reportadas na literatura <sup>152</sup>	
		5 mg		10 mg		20 mg		Rec (%)	CV(%)
		Rec (%)	CV (%)	Rec (%)	CV (%)	Rec (%)	CV (%)		
Fen	4,14	87	10	83	13	89	12	89	8
Ant	0,432	89	13	93	12	87	15	99	7
Pir	5,29	77	9	74	12	80	11	95	9
BaA	2,208	74	11	71	15	79	9	105	8
Cri	3,049	75	12	79	11	81	7	84	5
BeP	3,09	71	8	77	7	81	9	93	6
BkF	1,913	61	10	68	8	73	11	85	8
BaP	2,509	37	11	39	7	35	8	64	5
DahA	0,288	58	12	62	6	67	7	-	-
Flt	6,45	71	10	70	10	71	12	84	9
Ind	3,18	52	15	54	12	49	13	94	10
BghiP	4,01	63	12	64	11	64	10	89	8

#### 4.6 Análise de HPAs

Os quatro HPAs mais abundantes no período da entre safra (MP<sub>2,5</sub>) foram: BeP, BbF, BghiP e Ind, que representaram 75% da concentração dos 13 HPAs analisados. No período da safra de cana de açúcar (MP<sub>2,5</sub>) os 5 HPAs mais abundantes (representando 70% da concentração) foram: Fen, Pir, BbF, BghiP e Ind.

Na Tabela 25 estão apresentados as medianas, médias geométricas assim como o intervalo de concentrações obtidas para MP<sub>2,5</sub>, MP<sub>10</sub>, nos períodos da entre safra (E) e safra (S) nos anos de 2008 e 2009.

Tabela 25: Concentrações dos HPAs, em  $\text{ng m}^{-3}$  (mediana; média geométrica; intervalo de concentrações) obtidas neste trabalho.

HPAs	2008 / MP <sub>2,5</sub>												2009																						
	E (n=20)						S (n=170)						E (n=20)						S (n=30)																
	Mediana	Média geométrica	Intervalo	Mediana	Média geométrica	Intervalo	Mediana	Média geométrica	Intervalo	Mediana	Média geométrica	Intervalo	Mediana	Média geométrica	Intervalo	Mediana	Média geométrica	Intervalo	Mediana	Média geométrica	Intervalo	Mediana	Média geométrica	Intervalo											
Fen	0,036	0,034	0,024-0,048	0,39	0,31	0,24-0,54	0,046	0,030-0,061	0,12	0,090	0,080-0,24	0,19	0,13	0,053-0,33	0,47	0,36	0,17-0,77	0,040	0,035	0,020-0,060	0,070	0,062	0,049-0,091	0,093	0,050-0,18	0,090	0,063	0,040-0,10	0,041	0,040	0,033-0,049	0,050	0,047	0,034-0,066	
Ant	0,049	0,043	0,026-0,072	0,18	0,16	0,12-1,0	0,054	0,0090-0,098	0,89	0,74	0,34-2,3	0,60	0,56	0,39-0,81	1,7	1,4	0,69-2,7	0,049	0,043	0,015-0,077	0,38	0,31	0,019-0,65	0,11	0,070-0,14	0,19	0,16	0,12-0,41	0,18	0,16	0,096-0,25	0,43	0,37	0,21-0,65	
Pir	0,032	0,027	0,015-0,049	0,12	0,095	0,075-1,7	0,023	0,015-0,030	0,093	0,068	0,040-0,93	0,039	0,035	0,021-0,057	0,15	0,14	0,083-0,22	0,049	0,048	0,037-0,061	0,29	0,20	0,019-0,53	0,090	0,060-0,12	0,34	0,24	0,050-0,62	0,15	0,14	0,089-0,22	0,44	0,39	0,23-0,65	
BaA	0,049	0,048	0,037-0,061	0,29	0,20	0,019-0,53	0,090	0,060-0,12	0,34	0,24	0,050-0,62	0,15	0,14	0,089-0,22	0,44	0,39	0,23-0,65	0,070	0,065	0,044-0,096	0,41	0,28	0,014-3,1	0,098	0,065-0,13	0,41	0,27	0,010-0,83	0,18	0,16	0,10-0,25	0,52	0,31	0,10-0,93	
Cri	0,11	0,097	0,063-0,15	0,27	0,17	0,0052-1,1	0,045	0,030-0,060	0,23	0,15	0,020-0,61	0,14	0,12	0,070-0,20	0,51	0,49	0,37-0,65	0,025	0,022	0,014-0,036	0,36	0,24	0,020-1,5	0,023	0,012-0,034	0,18	0,11	0,0050-0,39	0,070	0,059	0,032-0,11	0,24	0,18	0,087-0,38	
BeP	0,070	0,065	0,044-0,096	0,41	0,28	0,014-3,1	0,098	0,065-0,13	0,41	0,27	0,010-0,83	0,18	0,16	0,10-0,25	0,52	0,31	0,10-0,93	0,019	0,018	0,013-0,026	0,19	0,17	0,010-0,83	0,017	0,0070-0,027	0,12	0,07	0,0030-0,12	0,041	0,035	0,019-0,063	0,14	0,12	0,070-0,21	
BbF	0,025	0,022	0,014-0,036	0,36	0,24	0,020-1,5	0,023	0,012-0,034	0,18	0,11	0,0050-0,39	0,070	0,059	0,032-0,11	0,24	0,18	0,087-0,38	0,14	0,13	0,072-0,22	0,16	0,14	0,0050-0,84	0,12	0,098-0,13	0,21	0,16	0,034-0,32	0,16	0,14	0,079-0,24	0,15	0,11	0,045-0,25	
BaP	0,46	0,32	0,13-0,79	0,56	0,31	0,0030-7,7	0,13	0,0010-0,26	0,14	0,13	0,12-2,9	0,53	0,39	0,17-0,88	1,6	1,3	0,68-2,6	0,019	0,018	0,013-0,026	0,19	0,17	0,010-0,83	0,017	0,0070-0,027	0,12	0,07	0,0030-0,12	0,041	0,035	0,019-0,063	0,14	0,12	0,070-0,21	
DahA	0,10	0,055	0,016-0,19	2,9	2,2	0,15-6,2	0,14	0,0010-0,28	0,32	0,24	0,19-2,5	1,3	0,91	0,39-2,1	2,4	1,9	0,95-3,9	BghiP	0,46	0,32	0,13-0,79	0,56	0,31	0,0030-7,7	0,13	0,0010-0,26	0,14	0,13	0,12-2,9	0,53	0,39	0,17-0,88	1,6	1,3	0,68-2,6
Ind	0,10	0,055	0,016-0,19	2,9	2,2	0,15-6,2	0,14	0,0010-0,28	0,32	0,24	0,19-2,5	1,3	0,91	0,39-2,1	2,4	1,9	0,95-3,9	Ind	0,10	0,055	0,016-0,19	2,9	2,2	0,15-6,2	0,14	0,0010-0,28	0,32	0,24	0,19-2,5	1,3	0,91	0,39-2,1	2,4	1,9	0,95-3,9

E – Entre saíra; S – Saíra;

n – número de amostras;

MP<sub>2,5</sub> – Material particulado < 2,5  $\mu\text{m}$ ; MP<sub>10</sub> – Material particulado < 10  $\mu\text{m}$ .

A direção predominante do vento não é um dado relevante para este estudo, visto que o local de amostragem é cercado por plantações de cana de açúcar a uma distância de 5 km (aproximadamente). Os eventos de queima de cana de açúcar ocorrem aleatoriamente no campo, e, portanto, quase todos os dias de amostragem (exceto dias chuvosos), houve queima em todas as direções a partir do local de amostragem<sup>69</sup>.

Observaram-se diferenças quali (número de HPAs) e quantitativas (concentrações de HPAs), para as amostras de entre safra e safra, neste trabalho. As amostras da época da safra apresentam um maior número de picos em relação às da entre safra. Os HPAs presentes nas duas épocas têm suas concentrações incrementadas na safra, como exemplificado pela Figura 24.

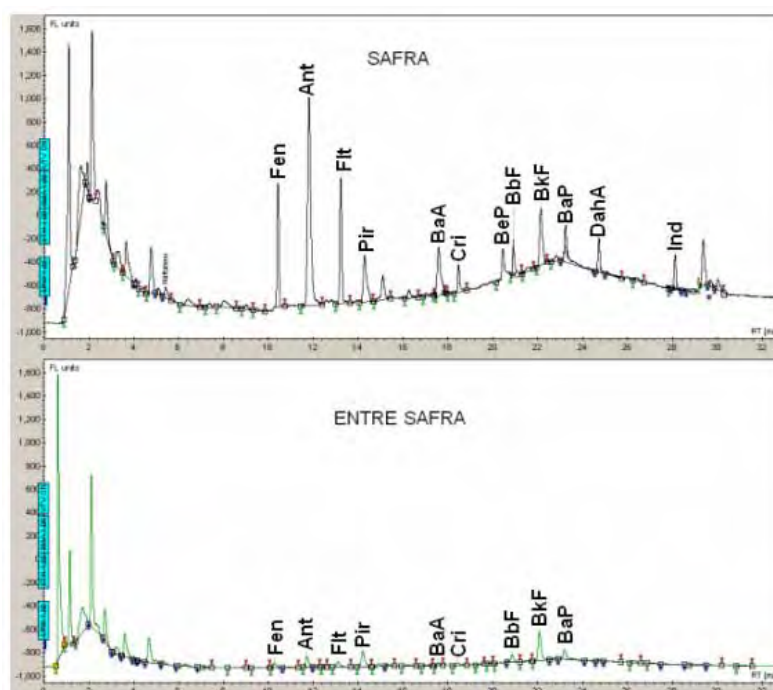


Figura 24: Cromatogramas (HPLC/FLD) para amostras coletadas nos períodos da safra e entre safra de cana de açúcar.

A Tabela 26 sumariza os dados obtidos neste trabalho, ao mesmo tempo em que os compara com dados obtidos em Araraquara em trabalhos realizados anteriormente neste grupo de pesquisa e para outras localidades principalmente no Brasil.

Tabela 26: Concentrações medianas de HPAs ( $\text{ng m}^{-3}$ ) para diversas localidades brasileiras.

HPA	Araraquara <sup>1</sup> (MP <sub>2,5</sub> ) 2008/2009		Araraquara <sup>1</sup> (MP <sub>10</sub> ) 2009		Araraquara <sup>2</sup> (MP <sub>10</sub> ) 2002-2004		Araraquara <sup>3</sup> (PTS) 2007	
	E	S	E	S	E	S	E	S
Fen	0,036	0,39	0,19	0,47	0,70	4,0	1,1	3,1
Ant	0,040	0,070	0,041	0,050	0,010	0,030	0,030	0,20
Fit	< LQ	0,18	0,60	1,7	0,70	3,2	0,10	4,9
Pir	0,046	0,38	0,18	0,43	0,080	0,36	0,70	2,9
BaA	0,032	0,12	0,039	0,15	0,020	0,13	0,040	0,80
Cri	0,049	0,29	0,15	0,44	0,10	0,60	0,020	0,80
BeP	0,11	0,27	0,14	0,51	0,10	0,70	0,10	3,1
BbF	0,070	0,41	0,18	0,52	0,10	0,43	0,050	0,60
BkF	0,025	0,36	0,070	0,24	0,030	0,070	0,040	0,30
BaP	0,019	0,19	0,041	0,14	0,10	0,50	0,060	0,30
DahA	< LQ	0,16	0,16	0,15	< LQ	< LQ	< LQ	1,1
BghiP	0,46	0,56	0,53	1,7	< LQ	2,1	< LQ	4,0
Ind	0,10	2,9	1,3	2,4	< LQ	0,30	< LQ	0,70
<b>ΣHPAs</b>	<b>1,0</b>	<b>6,3</b>	<b>3,6</b>	<b>8,9</b>	<b>2,3</b>	<b>11</b>	<b>8,2</b>	<b>23</b>

- abaixo do limite de detecção.

1. Este trabalho. Amostrador dicotômico localizado no Instituto de Química/Unesp na cidade de Araraquara, SP. Amostragem de material particulado atmosférico MP<sub>2,5</sub>  $\mu\text{m}$  entre nos anos de 2008/2009.

2. Amostrador "Hi-Vol" localizado no Instituto de Química/Unesp na cidade de Araraquara, SP. Amostragem de material particulado atmosférico MP<sub>10</sub>  $\mu\text{m}$  entre nos anos de 2002/2004<sup>28</sup>.

3. Amostrador "Low-Vol", capaz de coletar PTS, localizado dentro de uma casa (*indoor*) próximo ao Instituto de Química/Unesp na cidade de Araraquara, SP no ano de 2007<sup>20</sup>.

Tabela 26: (Continuação)

HPA	Campos dos Goytacazes/RJ <sup>4</sup> , PTS		São Paulo, SP <sup>5</sup> (Hi-vol, PTS)			São Paulo, SP <sup>6</sup>		São Paulo, SP <sup>7</sup>	Hong Kong <sup>8</sup> China
	E	S	(a)	(b)	(c)	MP 2,5	MP 2,5-10		
Fen	0,0010	0,0050	0,054	0,023	0,010	0,18	0,47	11	0,42
Ant	0,0010	0,0010	0,031	0,024	0,0070	na	na	2,5	0,010
Fit	0,0030	0,016	0,15	0,074	0,094	0,68	0,14	8,0	3,58
Pir	0,0060	0,021	0,18	0,079	0,11	0,52	0,20	12,7	3,94
BaA	0,0020	0,025	0,26	0,40	0,13	0,46	0,59	4,3	0,42
Cri	0,0010	0,049	0,43	0,040	0,29	0,51	0,46	7,0	1,66
BeP	na	na	0,25	0,33	0,23	0,52	0,6	2,8	<LQ
BbF	0,0050	0,30	0,30	0,40	0,38	1,23	1,64	12,8	2,85
BkF	0,0010	0,28	0,058	0,11	0,071	0,76	0,91	(BeAc + BkF)	0,14
BaP	0,0010	0,10	0,17	0,28	0,13	0,57	1,32	2,7	1,85
DahA	0,0010	0,064	0,76	0,062	0,11	na	na	0,20	4,71
BghiP	0,0010	0,42	0,33	0,43	0,15	2,47	1,73	3,0	0,27
Ind	0,0010	0,28	0,44	0,49	0,21	2,56	4,71	3,2	0,44
<b>ΣHPAS</b>	<b>0,0023</b>	<b>1,56</b>	<b>3,36</b>	<b>2,63</b>	<b>1,85</b>	<b>10,46</b>	<b>12,77</b>	<b>70,2</b>	<b>20,3</b>

na – não analisado.

4. Amostrador "Hi-Vol" localizado na Universidade Estadual do Norte Fluminense na cidade dos Campos dos Goytacazes, RJ (463.535 habitantes). Amostragem de PTS durante 2006/2007<sup>153</sup>.

5. Amostrador "Hi-Vol" localizado em: (a) Água Funda, sudeste da cidade de São Paulo; (b) Cidade Universitária, 2 Km de uma importante via de tráfego, a Marginal Tietê; (c) Cotia, município próximo a São Paulo, área Florestal. Amostragem apenas de material particulado, entre agosto e setembro de 2000<sup>154</sup>.

6. Amostrador dicotômico, capaz de separar MP 10 e MP 2,5 – 10, localizado na cidade universitária da USP. Amostragem apenas de material particulado entre julho e agosto de 2002<sup>155</sup>.

7. Amostrador "Hi-Vol" com dispositivo capaz de coletar partículas = 10 micrometros, localizado em área residencial/comercial, onde ocorre denso tráfego de veículos. Amostragem apenas de material particulado, entre fevereiro e maio de 1994<sup>156</sup>.

8. Amostrador "Hi-Vol" com dispositivo capaz de coletar MP2,5, localizado em uma região de alto tráfego veicular (Hung Hom) na cidade de Hong Kong (7 milhões de habitantes) durante 2000/2001<sup>126</sup>.

Apesar de estar representado na Tabela 26 os valores das medianas, os dados obtidos neste trabalho apresentaram grande dispersão. Para uma melhor representação, a Figura 25 apresenta além das medianas, os valores de mínimo, de máximo e percentis (25-75%) encontrados no período da entre safra e safra da cana de açúcar para cada HPA analisado.

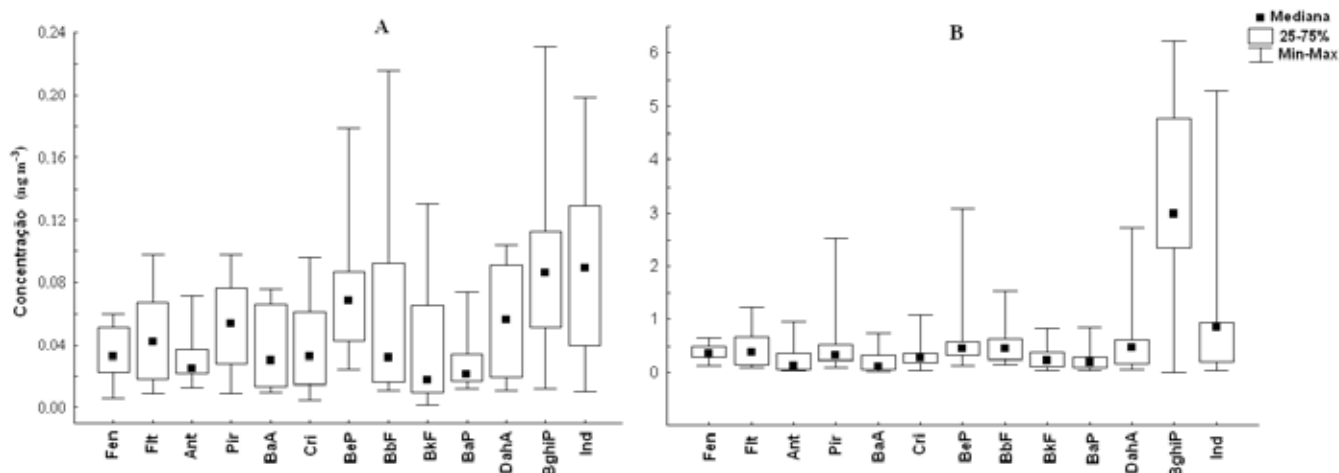


Figura 25: Concentrações medianas, 25-75% de percentil e mínimos e máximos de HPAs ( $\text{ng m}^{-3}$ ) encontrados no período de entre safra (A) e safra (B).

Cristale<sup>20</sup> determinou HPAs no interior de uma residência próximo ao ponto amostral deste trabalho, sendo que as concentrações de HPAs chegaram a ser 3 vezes maiores no período da safra que o material particulado ( $\text{MP}_{2,5}$  e  $\text{MP}_{10}$ ) coletado no ar exterior deste trabalho (safra). Isto provavelmente ocorreu devido a atmosfera possuir maior capacidade de diluição dos analitos, devido ao deslocamento de massas de ar que são mais intensas do que o interior da residência. Os níveis de HPAs totais no período da safra foram 6,3 e 8,9  $\text{ng m}^{-3}$  para  $\text{MP}_{2,5}$  e  $\text{MP}_{10}$ , respectivamente. Estes valores são menores que as concentrações de  $\text{MP}_{10}$  obtidas nos anos de 2002-2004 (11  $\text{ng m}^{-3}$ ) no mesmo ponto de amostragem por Andrade<sup>28</sup>. Tanto no trabalho de Cristale<sup>20</sup> como no de Andrade<sup>28</sup>, as concentrações de Fen foram cerca de 10 vezes maior que no trabalho aqui reportado. Comparando em termos de concentração relativa (Figura 27), observa-se uma diminuição da % Fen ao longo dos anos, como Fen está ligado a queima de biomassa<sup>24</sup> talvez isto se deva a diminuição dos focos de queimada (Figura 26)<sup>157</sup> e à mecanização que vem sendo cada vez mais adotada<sup>140</sup>.

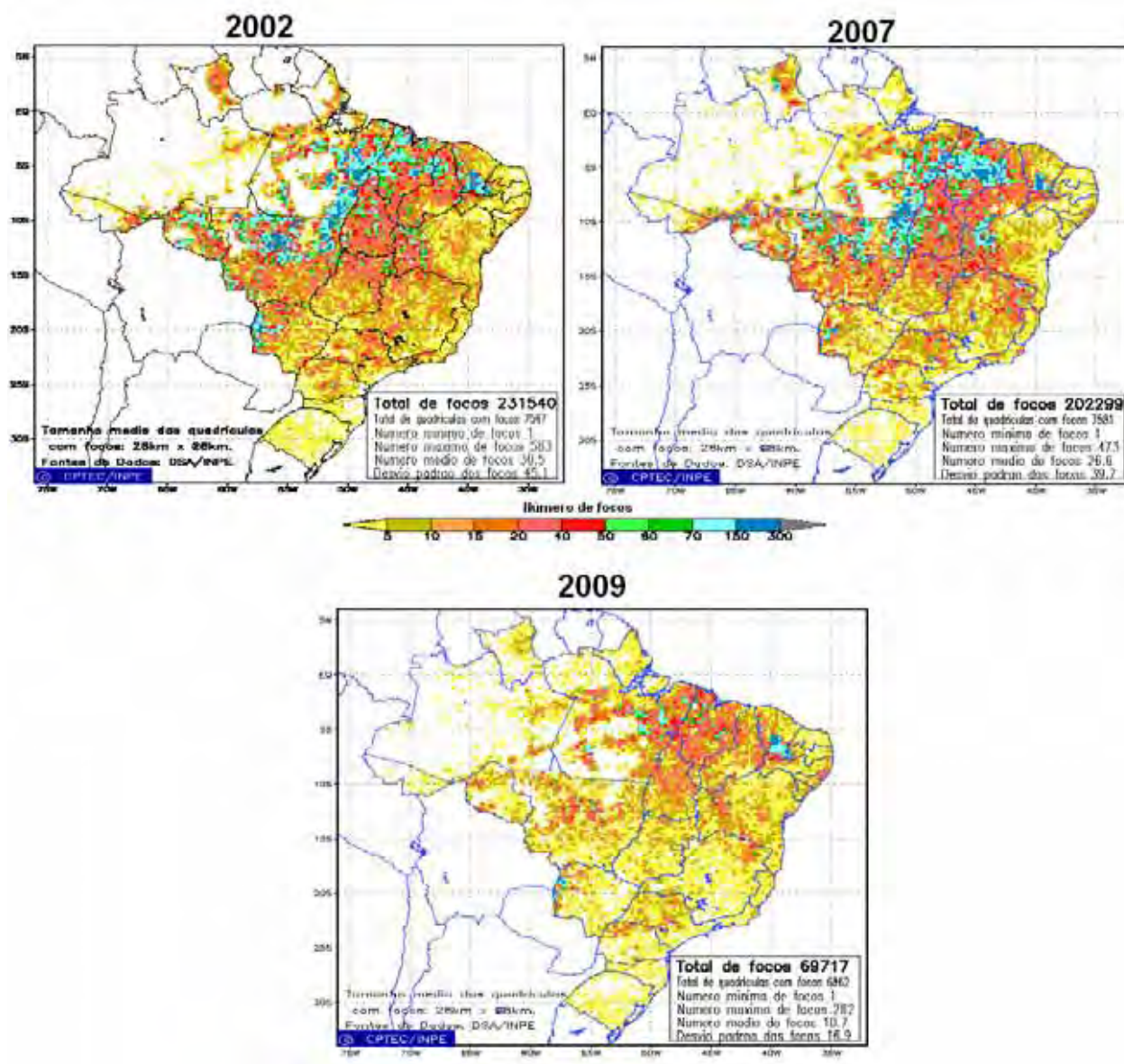


Figura 26: Total de focos no Brasil nos anos de 2002, 2007 e 2009. Fonte: INPE: <http://sigma.cptec.inpe.br/queimadas/queimamensaltotal1.html?id=mm#>

Já no período da entre safra de 2002-2004 ( $\Sigma$ HPAs = 2,3 ng m<sup>-3</sup>), observa-se que houve um aumento na concentração em MP<sub>10</sub> no ano de 2009 de 40% ( $\Sigma$ HPAs = 3,6 ng m<sup>-3</sup>), talvez devido ao aumento da emissão veicular, uma vez que a frota vem crescendo a cada ano.

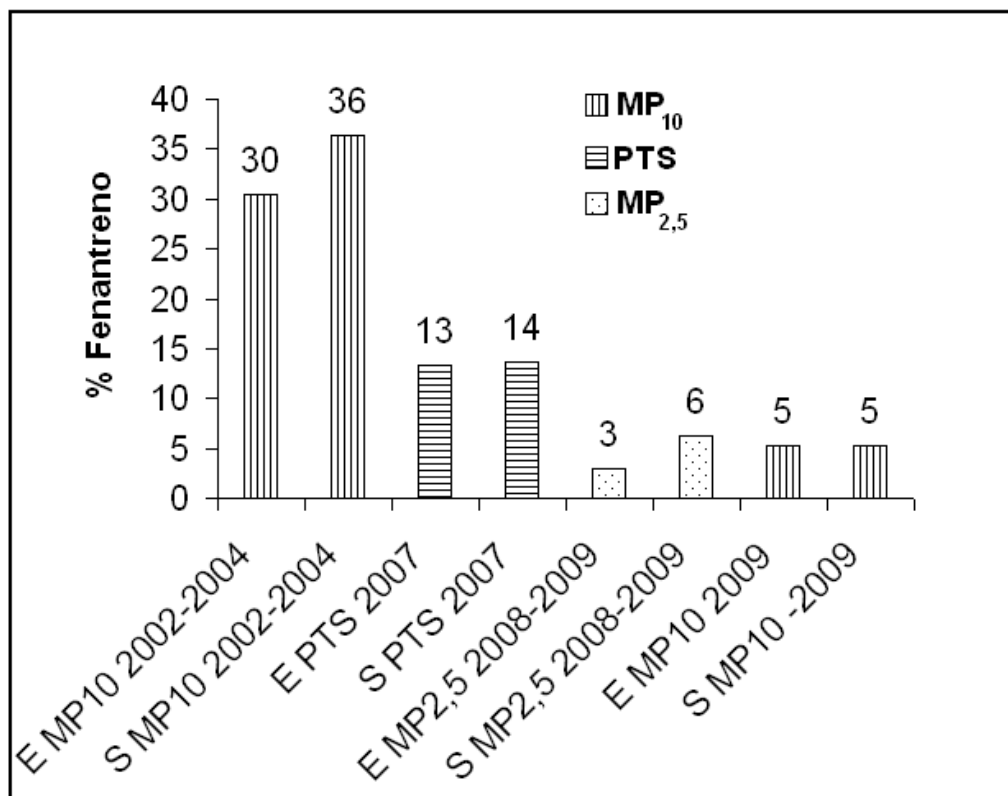


Figura 27: Comparação das concentrações relativas do fenantreno obtidas neste trabalho e as reportadas por Andrade<sup>28</sup> e Cristale<sup>20</sup>. E (entre safra); S (safra); Tamanho da partícula (MP<sub>2,5</sub>; MP<sub>10</sub> e PTS), anos (2002-2004; 2007; 2008-2009).

A concentração relativa de Fen encontrada no período da safra em Campos dos Goytacazes/RJ foi abaixo que 0,4%, sendo que a somatória de HPAs foi de  $1,56 \text{ ng m}^{-3}$  que correspondeu a concentrações do período da entre safra ( $1,0\text{-}3,6 \text{ ng m}^{-3}$ ) reportadas no presente trabalho, isto talvez se deva a baixa representatividade do número de amostras analisadas ( $n=2$ ) no Rio de Janeiro<sup>153</sup>.

As concentrações de HPAs totais encontradas em cidades onde não há queima de cana de açúcar como Água Funda e Cotia/SP ( $1,85\text{-}3,36 \text{ ng m}^{-3}$ ) foram da mesma ordem de grandeza que aos encontrados neste trabalho no período da entre safra ( $<3,6 \text{ ng m}^{-3}$ ) em Araraquara. Por outro lado, os valores encontrados para a época de safra ( $\Sigma\text{HPA } 6,9$  e  $8,9 \text{ ng m}^{-3}$ ) foram menores que os valores reportados para grandes cidades como São Paulo ( $70,2 \text{ ng m}^{-3}$ )<sup>156</sup> e Hong Kong ( $20,3 \text{ ng m}^{-3}$ )<sup>126</sup>, sendo entretanto mais elevados do que os encontrados na cidade do Rio de Janeiro ( $2,2 \text{ ng m}^{-3}$ )<sup>65</sup>.

Comparando os valores obtidos para BaP com os limites estabelecidos por diversos países e pela OMS (Tabela 11), estes situaram-se sempre abaixo dos limites estabelecidos.

Magalhães e colaboradores<sup>70</sup> determinaram HPAs na cidade de Araraquara em 15



amostras de material particulado atmosférico ( $MP_{10}$ ) no período da safra e 10 amostras no período da entre safra do ano de 2003, por cromatografia gasosa com detecção de ionização em chama (GC-FID). Comparando as concentrações encontradas nesta tese com o de Magalhães<sup>70</sup>, observou-se que as concentrações relativas de Fen e Pir aumentaram da entre safra para a safra nos anos 2003 e 2008-2009. Em 2003 a concentração relativa de Ant diminuiu enquanto que nos anos de 2008-2009 aumentou (Figura 28). Cabe ressaltar que a técnica utilizada para a quantificação dos HPAs em 2003, GC-FID, é uma técnica não-seletiva, enquanto que a utilizada neste trabalho é altamente seletiva (HPLC/FLD). O citado trabalho também não reporta os parâmetros de controle de qualidade das análises efetuadas.

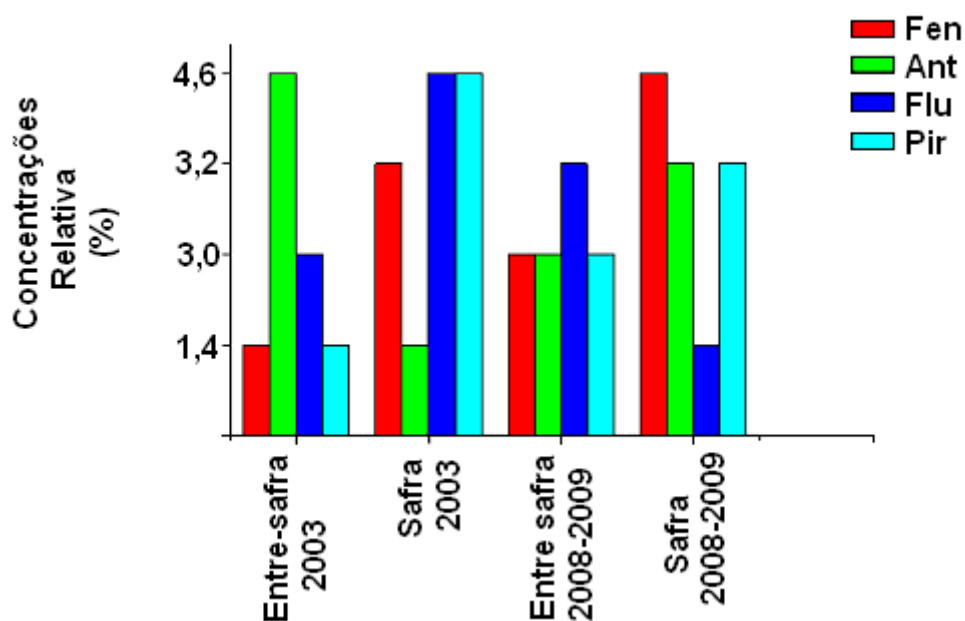


Figura 28: Concentrações relativas obtidas por Magalhães<sup>70</sup> e este trabalho (2008-2009).

Maioli e colaboradores<sup>153</sup> determinaram 16 HPAs em PTS nas cidades de Maceió (AL) e Campos dos Goytacazes (RJ), cujo cenário é de queima de cana de açúcar. Estes pesquisadores encontraram que na cidade de Campos dos Goytacazes, concentrações de HPAs totais foi em média 6 vezes maior no período da safra (S: 0,119-0,163 e E: 0,023-0,025  $ng\ m^{-3}$ ), enquanto que em Maceió a  $\Sigma$ HPAs foi cerca de 4 vezes menor no período da safra (0,191-0,338 (S) e 0,402-1,591 (E)  $ng\ m^{-3}$ ). Talvez Maceió tenha fornecido resultados contraditórios com o esperado devido ao aerosol oceânico presente na cidade, os autores não explicam o motivo de tal comportamento. O  $\Sigma$ HPAs encontrados na safra de Araraquara (2008-2009) variaram de 3,3 a 8,9  $ng\ m^{-3}$ , valores

maiores em uma ordem de grandeza que o trabalho Maioli<sup>153</sup>, porém em consonância com dados da literatura<sup>65,69</sup>. Talvez devido a pequena quantidade de amostras coletadas por Maioli<sup>153</sup> (n=4 para safra e n=6 para a entre safra) os dados não são representativos para uma comparação efetiva.

Oros e colaboradores<sup>25</sup> determinaram HPAs em MP < 2 µm proveniente da emissão da queima controlada, em condições de chama (flaming) e latência (smoldering), da cana de açúcar, *Saccharum officinarum*, coletadas na região de metropolitana de Kuala Lumpur na Malásia. Este autores encontraram altas concentrações de Fen (86 ng g<sup>-1</sup>), Flu (86 ng g<sup>-1</sup>) e Pir (76 ng g<sup>-1</sup>) e menores concentrações de Ant (26 ng g<sup>-1</sup>), apresentando concordância com os dados obtidos por Simoneit<sup>24</sup>. Andrade e colaboradores, determinaram HPAs em MP<sub>10</sub> em período de safra na cidade de Araraquara e os dados corroboram com Simoneit<sup>24</sup> e Oros<sup>25</sup>. Estes autores<sup>24,25</sup> obtiveram altas concentrações de Fen (4,03 ng m<sup>-3</sup>), Flt (3,22 ng m<sup>-3</sup>) e Pir (0,38 ng m<sup>-3</sup>). Os dados apresentados neste trabalho (ng m<sup>-3</sup>) também apresentaram altas concentrações de Fen (0,12-0,47), Flt (0,18-1,7) e Pir (0,19-0,43), indicando que estas substâncias são provenientes da queima de cana de açúcar.

Os HPAs de alta massa molar como o Ind teve um aumento de pelo menos duas vezes no período da safra indicando que há também contribuição de queima de combustível fóssil como diesel<sup>63</sup>.

#### 4.7 HPAs e risco de câncer em Araraquara

Os HPAs podem ser classificados de acordo com o número de anéis como: Naf, Ace e Flu (2 anéis); Ant, Fen (3 anéis); BaA, Flt, Cri e Pir (4 anéis); BbF, BkF, DahA, BeP, BaP (5 anéis), BghiP e Ind (6 anéis). Os HPAs contendo de 4 a 6 anéis são considerados genotóxicos<sup>49</sup>. A Figura 29 mostra a distribuição dos HPAs conforme o número de anéis, para as amostras analisadas neste trabalho.

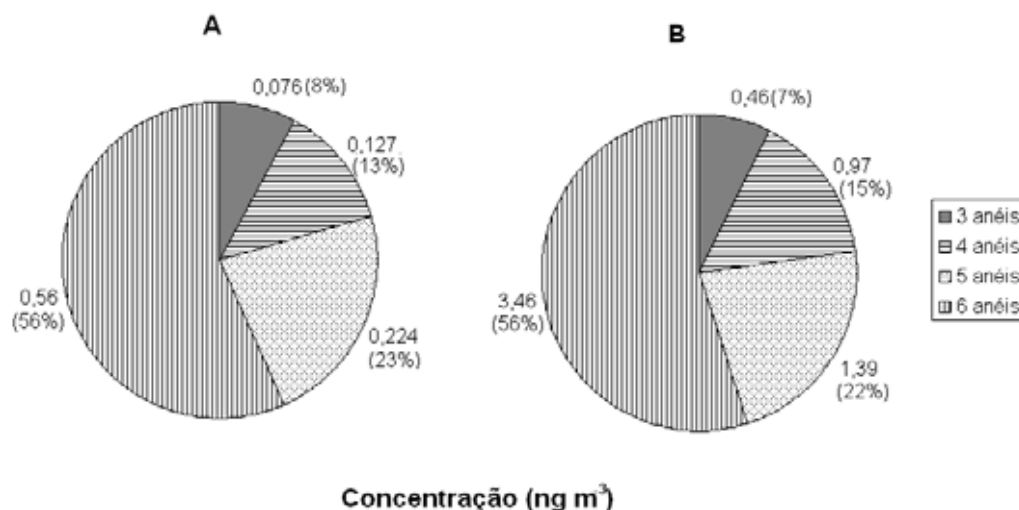


Figura 29: Distribuição dos HPAs no MP<sub>2,5</sub> (mediana) por número de anéis aromáticos no período da entre safra (A) e safra (B) nos anos de 2008-2009.

Observa-se que no período da safra há maior contribuição em quantidade dos HPAs genotóxicos (HPAs de 4 a 6 anéis aromáticos), indicando maior contaminação no período de queima da palha de cana de açúcar.

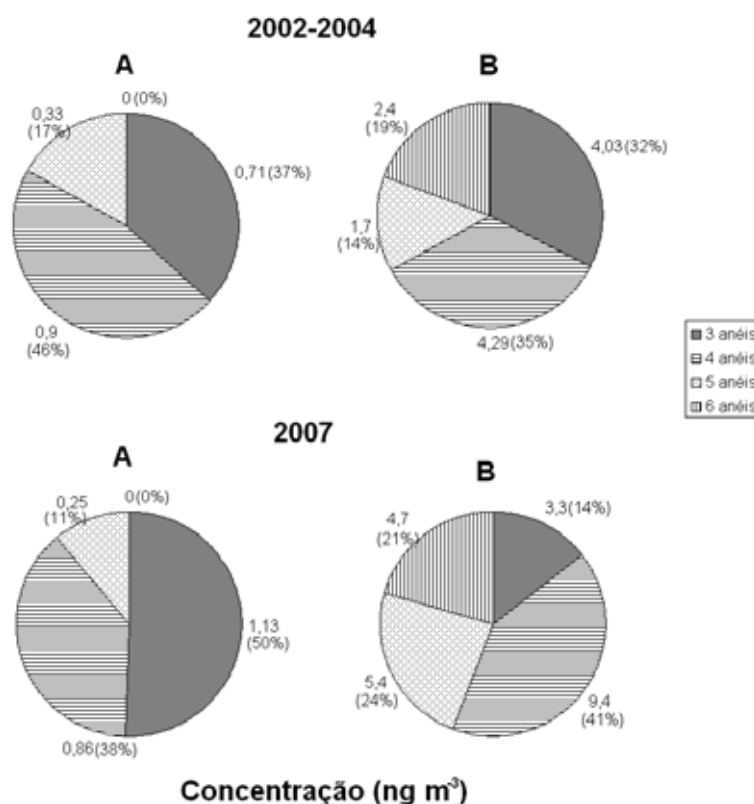


Figura 30: Distribuição de HPAs conforme o número de anéis aromáticos nos períodos de 2002-2004<sup>28</sup> e 2007<sup>20</sup>. A – Entre safra e B- Safra.

Observa-se tanto no trabalho de Andrade<sup>28</sup> quanto no de Cristale<sup>20</sup> (Figura 30) que no período da entre safra não há contribuição de HPAs de 6 anéis (BghiP e Ind), entretanto, no período da safra estes HPAs contribuem em torno de 20% da concentração total de HPAs. Os HPAs (BghiP e Ind) de alta massa molar estão relacionados com a emissão de diesel<sup>29</sup>, que deve ser mais representativa na época da safra, por causa do aumento do tráfego de caminhões para o transporte da cana do campo até às usinas.

Os HPAs considerados carcinogênicos/mutagênicos são: BaA, BbF, BkF, BaP, Pir, DahA e Flt<sup>158</sup>. O somatório das concentrações medianas destes HPAs no período da safra ( $3,3 \text{ ng m}^{-3}$ ) chega a ser 8 vezes maior que na entre safra ( $0,4 \text{ ng m}^{-3}$ ) de cana de açúcar. Esta somatória é 4 vezes maior no mesmo período da safra que na cidade de Campos dos Goytacazes/RJ ( $0,8 \text{ ng m}^{-3}$ ) e Rio de Janeiro/RJ ( $0,9 \text{ ng m}^{-3}$ ). As concentrações de HPAs carcinogênicos/mutagênicos no período da safra obtidos por Andrade<sup>28</sup> ( $4,7 \text{ ng m}^{-3}$ ) e Cristale<sup>20</sup> ( $11 \text{ ng m}^{-3}$ ) na cidade de Araraquara superaram os valores encontrados neste trabalho. O somatório destas substâncias em localidades de denso tráfego de veículos como na cidade de São Paulo<sup>156</sup> ( $40 \text{ ng m}^{-3}$ ) e Hong Kong<sup>126</sup> ( $17 \text{ ng m}^{-3}$ ) superaram em 12 e 5 vezes, respectivamente, ao obtido no período da safra de Araraquara. Não há limites recomendados para o somatório de HPAs carcinogênicos/mutagênicos.

As agências EPA e IARC sugerem para a avaliação de risco de câncer, a utilização do benzo[a]pireno equivalente ( $\text{BaP}_{\text{eq}}$ )<sup>47,51</sup>, onde a toxicidade do material particulado atmosférico é estimada pelo cálculo da soma dos produtos da concentração de cada HPA multiplicado pelo seu fator de equivalência tóxico (FET) relativo ao benzo[a]pireno<sup>47</sup>.

Devido ao potencial carcinogênico/mutagênico dos HPAs, tem sido propostos limites para o  $\text{BaP}_{\text{eq}}$  total em zonas urbanas. Sloof e colaboradores<sup>49</sup> propuseram um máximo permitido de  $1 \text{ ng m}^{-3}$  de  $\text{BaP}_{\text{eq}}$ , considerando como risco aceitável de aumento da prevalência de câncer de 1 em 1 milhão. Em alguns países europeus este valor é de 0,7 a  $1,3 \text{ ng m}^{-3}$  de  $\text{BaP}_{\text{eq}}$  na atmosfera<sup>49</sup>. Os níveis de  $\text{BaP}_{\text{eq}}$  encontrados neste trabalho variaram de 0,21 a  $1,4 \text{ ng m}^{-3}$ , sendo que as concentrações relativas aos meses de maio/2008 e 2009 e junho/2008 ultrapassaram o limite preconizado<sup>49</sup> de  $1 \text{ ng m}^{-3}$  (Figura 31).

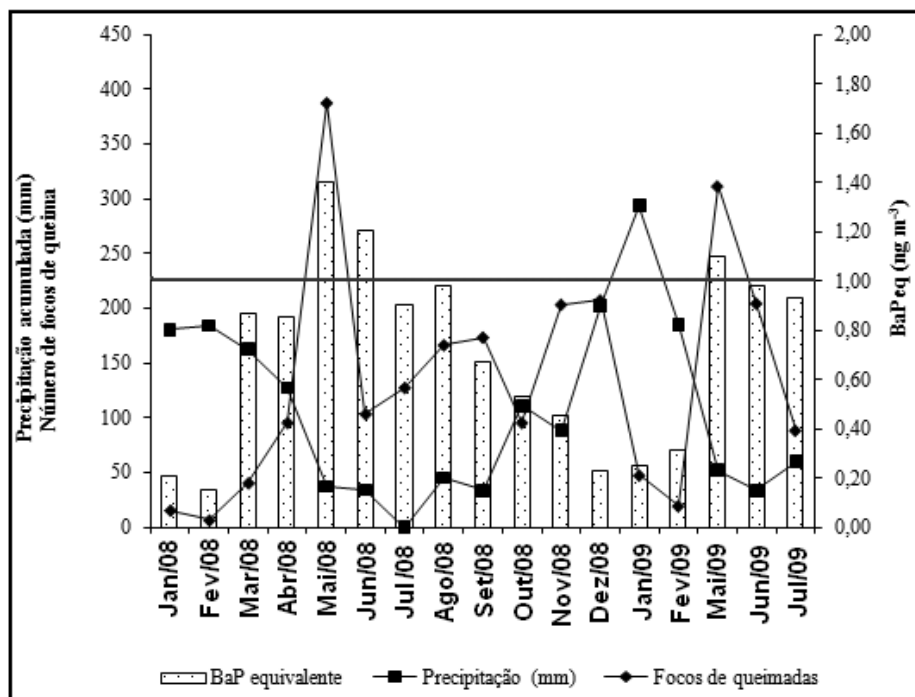


Figura 31: Variação da concentração de BaP equivalente, precipitação acumulada e número de focos de queima durante o período amostrado. O traço horizontal cinza indica o limite máximo preconizado para BaP<sub>eq</sub>.

A concentração de BaP<sub>eq</sub> apresentou correlação positiva com o número de focos de queimada e negativa com a precipitação acumulada. Os níveis BaP<sub>eq</sub> atingidos na safra (1,4 ng m<sup>-3</sup>) foram similares ao observado na cidade de São Paulo<sup>154</sup> (1,6 ng m<sup>-3</sup>) e maior do que na cidade do Rio de Janeiro<sup>65</sup> (0,92 ng m<sup>-3</sup>). A determinação de BaP<sub>eq</sub> em uma região caracterizada por plantações de cana de açúcar na cidade de Kuala Lumpur na Malásia<sup>49</sup> forneceu valores que chegaram a 0,43 ng m<sup>-3</sup>, enquanto que em Nova York<sup>50</sup> este valor chegou a 0,558 ng m<sup>-3</sup>.

É importante notar que apesar de estabelecido o limite de 1 ng m<sup>-3</sup> não há considerações a respeito da incerteza deste valor, já que são encontrados diferentes FETs na literatura (dependendo do ensaio realizado), isto pode resultar em uma abordagem de subestimação ou superestimação do poder carcinogênico individual, sendo imprescindível estudos epidemiológicos da população.

## 4.8 Análise dos dados, para atribuição de fontes dos HPAs

### 4.8.1 HCA e PCA

Diversos trabalhos na literatura, que avaliaram os HPAs presentes na atmosfera em regiões de plantio de cana de açúcar, indicam que o aumento de HPAs na época de safra pode ser devido ao incremento do tráfego de caminhões para transporte da cana entre o campo e as Usinas<sup>70,159</sup>. Em artigo recentemente publicado por este grupo de pesquisa<sup>69</sup>, demonstrou-se que a origem predominante dos HPAs em MP<sub>10</sub> coletado com Hi-Vol é a queima da cana de açúcar.

Como neste trabalho foi analisado outro extrato do MP (> 2,5 µm), foram aplicadas ferramentas de estatística multivariada para avaliar se a fonte seria a mesma do MP<sub>10</sub>.

Na análise hierárquica por agrupamento (HCA) dos dados correspondendo às concentrações de HPAs nos períodos de entre safra e safra esperava-se a formação de dois grupos (entre safra e safra), porém ao realizar a análise observou-se a formação de três distintos grupos, apresentados na Figura 32.

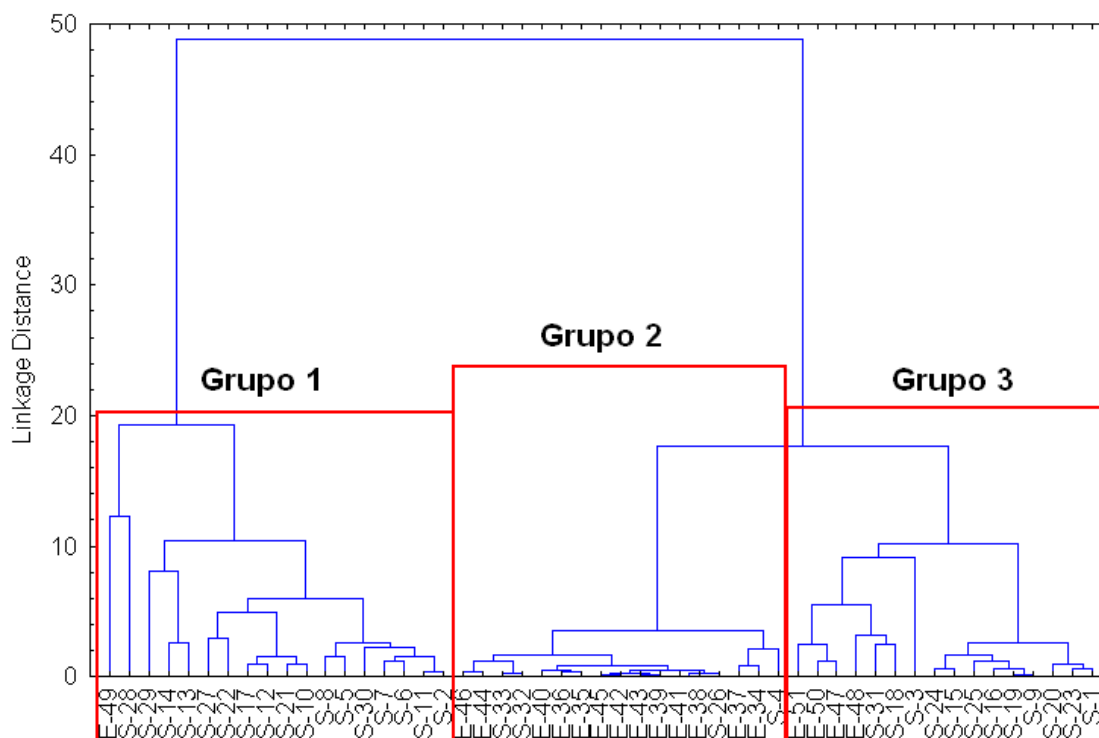


Figura 32: Análise de agrupamento (HCA) das concentrações de HPAs obtidas nos períodos de safra (S) e entre safra (E).

Buscando no banco de dados, observou-se que os grupos 1 e 2 correspondem principalmente as amostras de safra e entre safra, respectivamente. Já o grupo 3 era constituído por muitas amostras correspondendo ao período de safra e algumas correspondendo ao período da entre safra, todas apresentando baixas concentrações de HPAs. Ao correlacionar a data de amostragem com as condições climáticas, observou-se que o terceiro grupo incluía as amostras coletadas em dias chuvosos em ambos os períodos.

A Figura 33 mostra dois comportamentos diferentes: correlação positiva entre as concentrações de HPAs e o número de focos de queimadas ocorridas no Estado de São Paulo, e correlação negativa entre as concentrações de HPAs e a precipitação acumulada na cidade de Araraquara<sup>160</sup>.

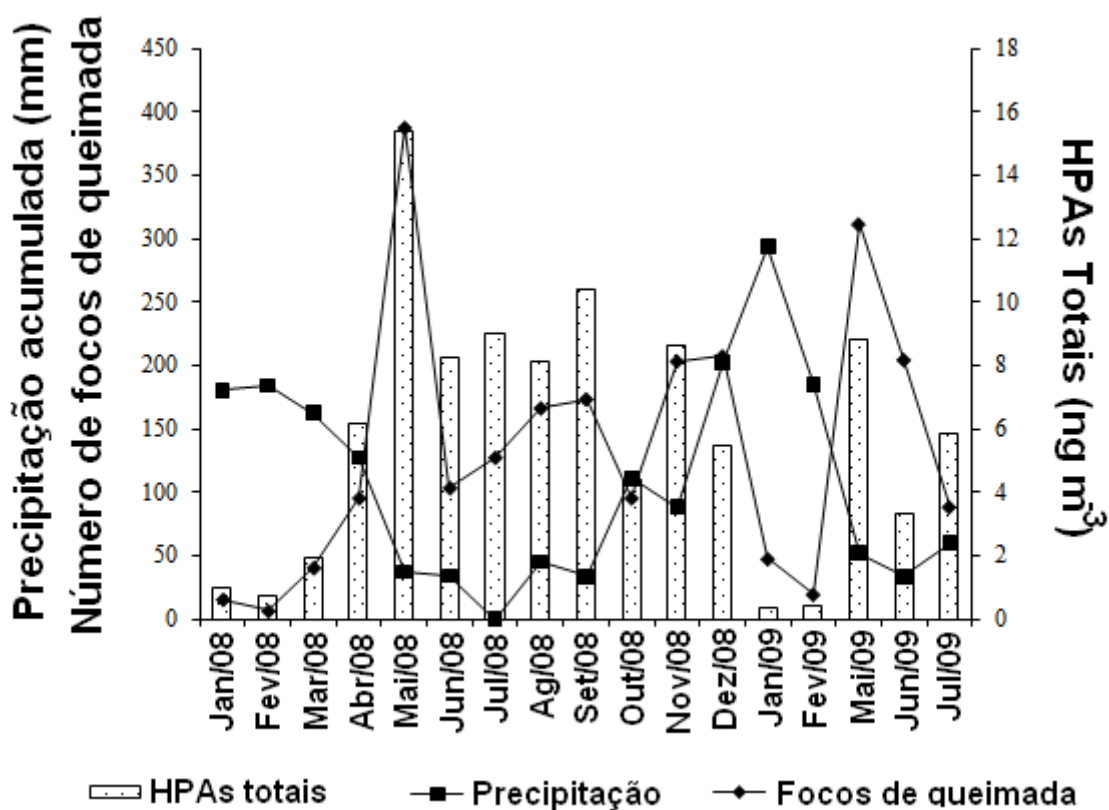


Figura 33: Precipitação, focos de queimadas e concentração de HPAs totais (ng m<sup>-3</sup>) em MP<sub>2,5</sub> coletado em Araraquara (SP).

Wang e colaboradores<sup>161</sup> reportaram que as concentrações de HPAs na água da chuva de Monte Taishan, na China, têm correlação significativa com a intensidade da chuva corroborando com os dados obtidos neste trabalho, que também apontam para o efeito do “rain off”.

Devido à influência dos eventos de precipitação, os dados do grupo 3 da análise por HCA foram excluídos da análise de componentes principais (PCA), que foi realizada somente com os dados dos grupos 1 e 2. Na análise por PCA, três componentes principais (PC1, PC2 e PC3) foram responsáveis por 80,1% da variância total dos dados.

A PC1 e PC2 representam 68,6% da variância total, enquanto PC3 explica 11,5% da variação observada. A Tabela 1 mostra as cargas dos fatores mais importantes para cada componente principal.

Tabela 27: Cargas dos fatores extraídos dos componentes principais.

HPA	PC 1	PC 2	PC 3
Fen	<b>0,91</b>	-0,24	-0,03
Ant	0,16	0,06	0,15
Flt	<b>0,85</b>	0,15	0,07
Pir	<b>0,76</b>	0,59	-0,17
BaA	0,41	<b>0,77</b>	-0,06
Cri	0,17	-0,34	0,12
BbF	0,44	<b>-0,81</b>	-0,65
BkF	0,37	<b>-0,73</b>	-0,04
BaP	0,43	-0,61	0,24
BeP	0,57	-0,54	0,34
DahA	0,29	-0,09	0,55
BghiP	0,53	-0,47	-0,62
Ind	0,18	-0,58	-0,07

Valores com módulos superior a 0,7 estão em negrito.

A PC1 explicou 53,6% da variância dos dados. As substâncias que apresentaram carga alta ( $> 0,7$ ) foram: Fen, Flt, e Pir. De acordo com Simoneit<sup>24</sup>, há uma maior contribuição destas substâncias em associação com a queima de gramíneas, portanto PC1 foi associada principalmente com a queima da cana de açúcar.

Em PC2, os HPAs que apresentaram alta carga foram: BaA, BkF e BbF. Estes HPAs são considerados marcadores de emissões veiculares<sup>162,163</sup>, assim PC2 foi associada principalmente com as emissões de combustíveis fósseis (gasolina e diesel), explicando 15% da variância dos dados. A PC3 explicou 11,5% da variância total. Devido à baixa carga não foi possível associar este componente com uma fonte específica. Como parte da análise estatística foi utilizado um gráfico biplot (Figura 34) para apresentar a posição de amostras de safra/entre safra com os HPAs de maiores cargas.



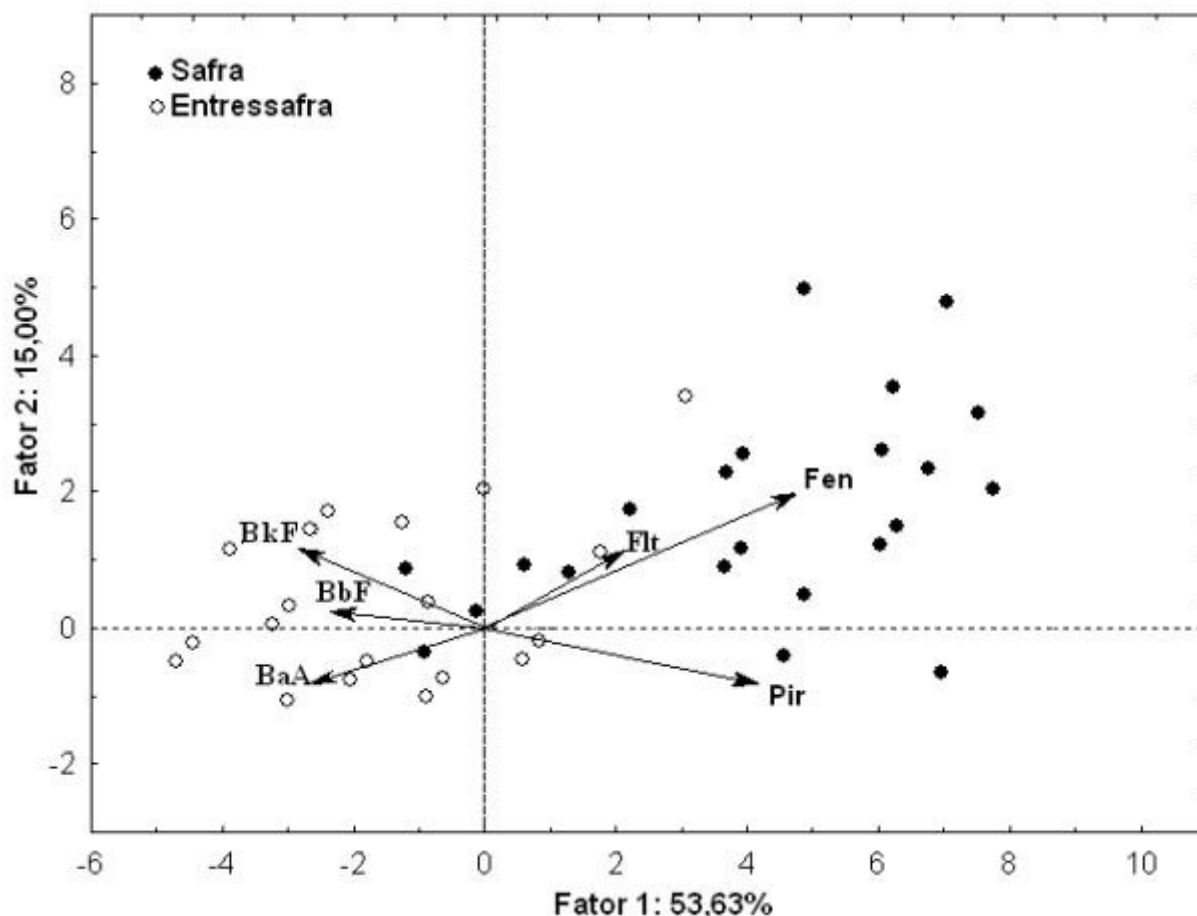


Figura 34: Gráfico biplot para os períodos de safra e entre safra da cana de açúcar e os componentes principais correspondendo aos HPAs.

Nota-se que na Figura 34, os eixos das componentes principais que possuem maior variabilidade correspondente as amostras da entre safra são Flt, Fen e Pir (predominantes em queima de biomassa)<sup>24</sup>, enquanto que na safra foram BkF, BbF e BaA (predominantes na queima de combustíveis fósseis<sup>162</sup>).

#### 4.9 Razões de diagnóstico

A diversidade de fontes que emitem os HPAs podem ser caracterizadas pelas razões de diagnóstico<sup>63</sup>. São utilizadas as razões entre moléculas isômeras de HPAs para minimizar os efeitos de volatilidade, solubilidade em água, adsorção, etc<sup>74</sup>. Yunker e colaboradores<sup>164</sup>, em um trabalho de revisão reuniram resultados de 35 outros trabalhos. Alguns destes resultados estão apresentados na Tabela 28.

Tabela 28: Razões moleculares utilizadas para inferir fontes de emissão de HPAs<sup>20,164</sup>.

	[Ant]/[Naf]+[Fen]	[Flt]/[Flt]+[Pir]	[BaA]/[BaA]+[Cri]	[Ind]/[Ind]+[BghiP]
<b>Combustível fóssil não queimado</b>				
Óleo diesel	0,09±0,05	0,26±0,16	0,35±0,24	0,40±0,18
Querosene	0,04	0,6	0,35	0,48
Petróleo	0,07	0,22±0,07	0,12±0,06	0,09
Óleo Lubrificante	-	0,29	0,10	0,12
Carvão	0,20±0,13	-	-	-
Asfalto	-	-	0,50	0,52±0,54
<b>Combustão</b>				
Lignina e carvão	0,08	0,72	0,44	0,57
Carvão betuminoso	0,33	0,53±0,05	0,34	0,48
Coque	-	0,57±0,03	0,43±0,04	0,52±0,04
Fuligem de madeira	0,26	0,50	0,43-0,49	0,55
Gramíneas	0,17±0,04	0,58±0,04	0,46±0,02	0,58±0,10
Gasolina	0,11	0,44	0,33-0,38	0,09-0,22
Querosene	0,14±0,02	0,50	0,37	0,37
Diesel	0,11±0,05	0,39±0,11	0,38±0,11	0,35±0,10
Petróleo	0,22	0,44±0,02	0,49±0,01	0,47±0,01

Yunker e colaboradores<sup>164</sup> propuseram um modelo para inferir a possível fonte de HPAs baseado nas seguintes relações moleculares: [Ant]/[Ant]+[Fen], [Flt]/[Flt]+[Pir], [BaA]/[BaA]+[Cri] e [Ind]/[Ind]+[BghiP]. Estas relações estão apresentadas na Tabela 29.

Tabela 29: Fontes de emissão de HPAs correspondentes às razões de diagnóstico<sup>20,164</sup>.

Razão de diagnóstico	Combustível fóssil (não queimado)	Combustível fóssil (queimado)	Combustão de gramíneas, madeira e carvão	Combustão <sup>a</sup>
[Ant]/[Ant]+[Fen]	<0,10	-	-	>0,10
[Flt]/[Flt]+[Pir]	<0,40	0,40-0,50	>0,50	
[BaA]/[BaA]+[Cri]	<0,20	0,20-0,35	0,20-0,35	>0,35
[Ind]/[Ind]+[BghiP]	<0,20	0,20-0,50	>0,50	>0,50

<sup>a</sup> Abrange a queima de combustível fóssil, gramíneas, madeira e carvão.

Este modelo, permite prever se a emissão dos HPAs é proveniente de combustível fóssil (não queimado), combustível fóssil queimado (emissão veicular de gasolina e diesel), combustão de gramíneas, madeira e carvão, enquanto que o processo de combustão envolve a queima de combustível fóssil, gramíneas, madeira e carvão.

O modelo proposto por Yunker e colaboradores<sup>164</sup> foi utilizado considerando as razões de diagnóstico  $[Ant]/[Ant]+[Fen]$  e  $[FI]/[FI]+[Pir]$  e calculadas com os dados relativos ao período da safra, pois são as relações que estão mais correlacionadas com a queima de biomassa<sup>24</sup>. As razões de diagnóstico apresentadas na Figura 35 foram obtidos neste trabalho (A) (maio-nov/2008 e maio-julho/2009), Andrade (B)<sup>28</sup> (agosto/2002 e setembro/2003) e Cristale (C) (agosto/2007)<sup>20</sup>.

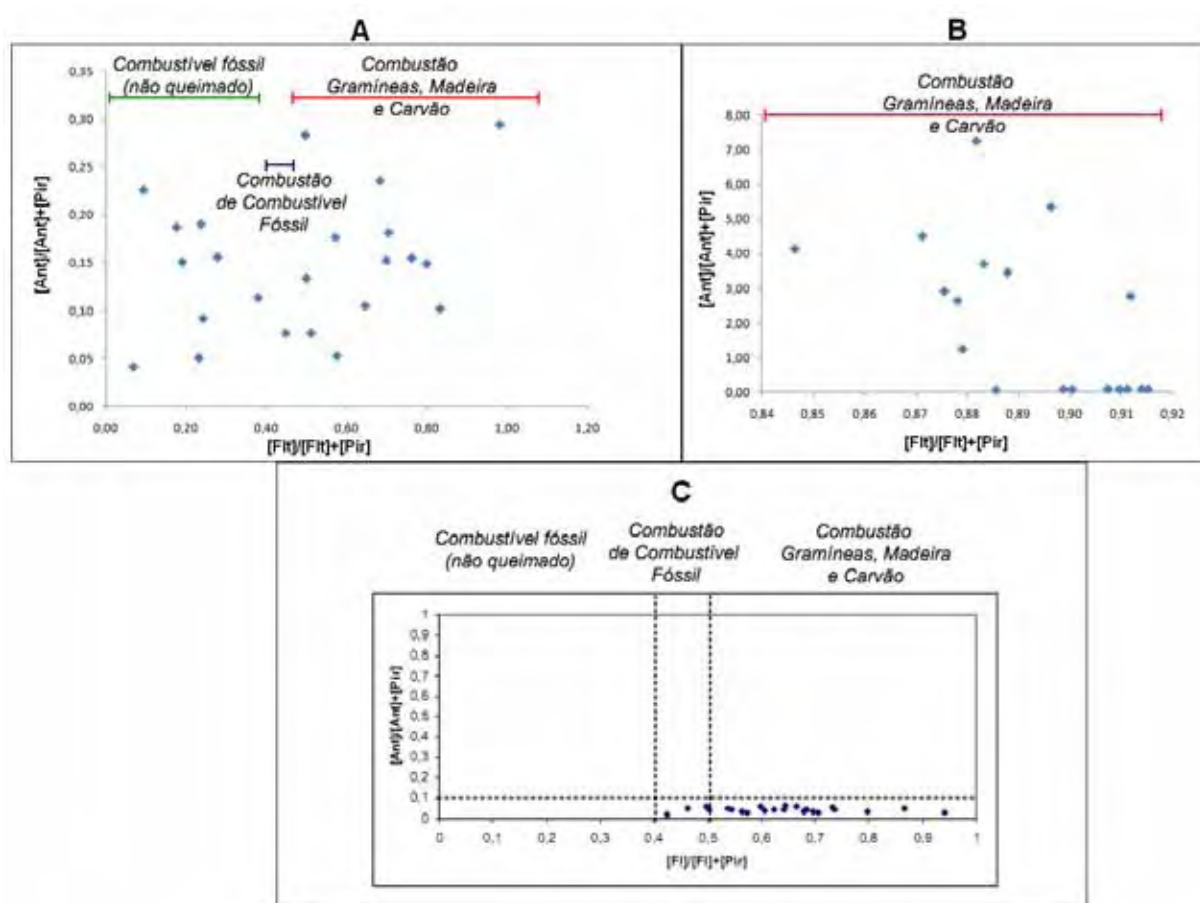


Figura 35: Utilização de razões de diagnóstico para inferir fontes de emissão de acordo com o modelo proposto por Yunker e colaboradores<sup>164</sup>. (A) Este trabalho; (B) Andrade<sup>28</sup> e (C) Cristale<sup>20</sup>.

Os dados de Andrade<sup>28</sup> sugerem que a fonte de emissão é proveniente exclusivamente da queima de biomassa, é importante notar que o método de Yunker e colaboradores<sup>164</sup> é limitado visto que sempre existe mais de uma fonte emissora associada aos contaminantes<sup>6</sup>. A Tabela 30 mostra razões entre os HPAs deste trabalho, assim como razões entre as concentrações de HPAs determinados em outros trabalhos e também com os valores do material de referência certificado fornecido pela NIST<sup>96</sup>.

Tabela 30: Razões moleculares entre diversos HPAs com suas respectivas fontes de emissão.

HPA	Araraquara						Razão molecular <sup>63</sup>
	entre safra	safra	São Paulo/SP <sup>154</sup>	MRC <sup>96</sup>	Rio de Janeiro/RJ <sup>65</sup>		
Ind/(Ind+BghiP)	0,18	0,16	0,51	0,44	0,52	0,18 (Veículos leves)	
Fen/(Fen+Ant)	0,89	0,85	Na	0,91	0,56	0,56 (Carvão)	
BaP/(BaP+Cri)	0,80	0,43	0,53	0,45	0,25	0,89 (Queima Madeira)	
BaP/BghiP	0,43	0,05	0,23	0,63	0,50	0,73 (Gasolina)	
Ind/BghiP	0,22	0,19	1,04	0,79	1,10	0,5 (Veículos leves)	
Flt/BeP	0,46	0,36	1,31	2,09	2,00	<0,4 Gasolina	
Pir/BeP	0,44	0,76	1,00	1,71	20,00	3,5 (Veículos leves)	
Pir/BaP	0,23	1,73	0,91	2,11	2,00	6 (Motor a diesel)	
Flt/Pir	1,05	0,47	1,31	1,22	0,10	1 (Motor a gasolina)	

MRC – Material de referência certificado 1649a - NIST.

Na – Não analisado.

As razões entre os HPAs  $\text{Ind}/(\text{Ind}+\text{BghiP})$  com valor próximo a 0,18 indica que a fonte destes contaminantes em Araraquara advém principalmente de queima de combustível<sup>75</sup>, enquanto que a razão entre  $\text{Fen}/(\text{Fen}+\text{Ant})$  igual a 0,89 mostra que estes contaminantes advém de queima de madeira<sup>63</sup>.

O uso de índices de diagnóstico para identificar fontes de HPAs pode dar resultados contraditórios, por exemplo, Li e Kames<sup>165</sup> atribuem uma razão de  $\text{Flt}/(\text{Flt}+\text{Pir})$  de  $0,56\pm 0,05$  para a carbonização da madeira, enquanto que Rogge<sup>82</sup> e Mandalakis e colaboradores<sup>166</sup> encontraram que a relação maior que 0,5 indica a combustão de diesel. A relação  $\text{Ind}/(\text{Ind}+\text{BghiP})$  tanto da cidade de São Paulo (0,51)<sup>154</sup> quanto do Rio de Janeiro (0,52)<sup>65</sup> está mais próximo do valor de 0,56, indicando que a fonte é queima de carvão, porém este combustível não é utilizado nestas cidades.

O uso de razões moleculares merecem atenção pois frequentemente é difícil discriminar as principais fontes, além do que estas razões podem ser alteradas por espécies presentes na atmosfera que podem reagir com os HPAs, como ozônio e óxidos de nitrogênio<sup>33</sup>. A degradação também pode ocorrer durante o processo de amostragem, e assim pode modificar estas relações entre estas substâncias<sup>167</sup>. Outro fato que merece destaque é que as razões moleculares podem ser influenciadas pelos métodos analíticos utilizados na determinação dos HPAs, pois muitos dos métodos utilizados não foram validados e portanto os dados têm confiabilidade analítica desconhecida, comprometendo qualquer comparação das razões moleculares. Neste trabalho, preferimos não usar a razão de diagnóstico para discutir as fontes de HPAs.

#### 4.10 Análise elementar

Os espectros de raios-X foram processados pelo software AXIL para a obtenção das concentrações dos analitos. A Figura 36 ilustra um espectro típico.

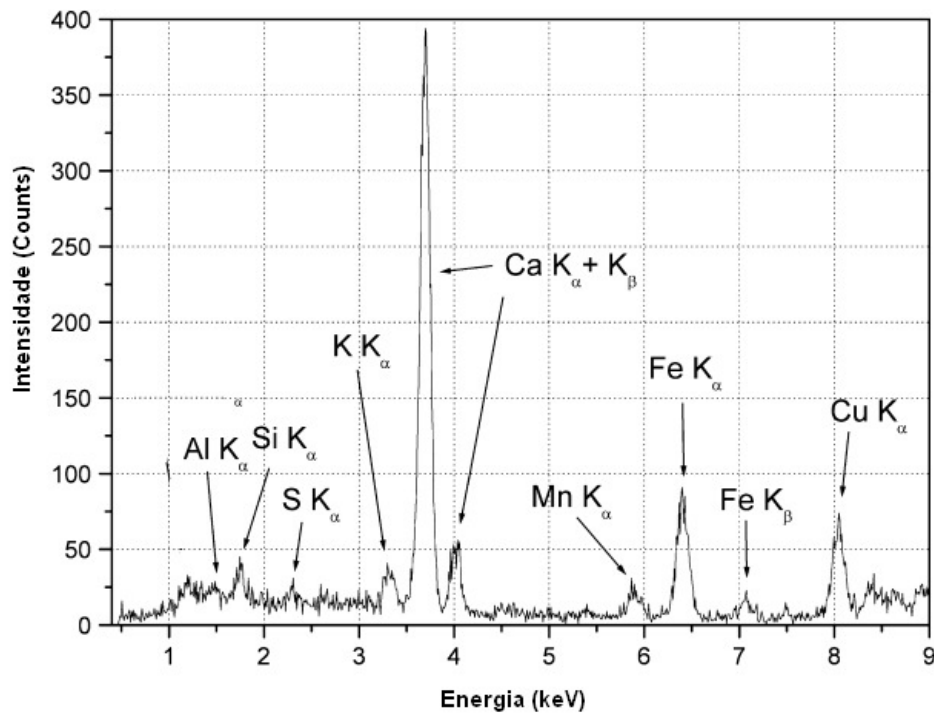


Figura 36: Espectro típico obtido através da técnica de fluorescência de raios-X.

A Tabela 31 apresenta os dados obtidos para a avaliação do desempenho do método, empregando-se análise de material de referência certificado.

Tabela 31: Limites de detecção e avaliação da precisão e exatidão<sup>168</sup> das medidas de EDXRF em amostra de material de referência certificado 2783 da NIST (material particulado atmosférico) (n=6, P=0,95).

Elementos	Valores certificados ( $\mu\text{g cm}^{-2}$ )	Valores encontrados ( $\mu\text{g cm}^{-2}$ )	Limites de detecção ( $\mu\text{ m}^{-3}$ )
Al	2,33±0,05	2,8±0,4	0,04
Si	Não certificado (valor de referência, 5,9±0,2)	6,4±0,2	0,03
S	Não certificado (valor de referência, 0,11±0,03)	0,14±0,04	0,01
Cl	ND	0,26±0,03	0,006
K	0,53±0,05	0,53±0,01	0,003
Ca	1,3±0,2	1,35±0,03	0,003
Ti	0,15±0,02	0,15±0,02	0,002
Fe	2,7±0,2	2,73±0,04	0,02
Zn	0,18±0,01	0,18±0,01	0,06
V	0,005±0,001	0,002±0,002	0,04
Cr	0,014±0,003	0,015±0,003	0,01
Mn	0,032±0,001	0,035±0,003	0,02
Ni	0,007±0,001	0,005±0,002	0,04
Cu	0,040±0,004	0,044±0,003	0,01
As	0,0012±0,0001	< LD	ND
Pb	0,03±0,01	0,02±0,01	0,02

ND – Não determinado.

LD – Limite de detecção.

O resultado obtido da análise por FRX de cada filtro, expresso em  $\mu\text{g cm}^{-2}$  foi multiplicado pela área do filtro ( $8,03\text{ cm}^2$ ) e dividido pelo volume de ar da respectiva amostragem ( $14,4\text{ m}^3$ ). A Tabela 32 apresenta os resultados para as amostras coletadas.

Tabela 32: Concentrações em ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) de diversos elementos nas amostras coletadas durante o período de entre safra (E) e safra (S), também são apresentados dados de temperatura média ( $T_m$  - °C) e pluviosidade (mm).

Amostra*	Data	Pluv <sup>a</sup>	$T_m$ (°C) <sup>b</sup>	Si	K	Ca	Ti	V	Fe	Sr	Cr	Ni	Mn
E162	6/1/2009	0,00	22,20	0,2287	0,6462	0,0990	0,0214	0,0055	0,1869	<LD	0,0008	0,0037	0,0054
E171	29/1/2009	17,00	23,35	0,2833	0,5077	0,0827	0,0355	0,0009	0,2161	<LD	0,0032	0,0016	0,0084
E172	2/2/2009	0,30	24,95	0,2574	0,7553	0,0696	0,0182	0,0021	0,1323	0,0002	0,0004	0,0021	0,0050
E181	18/2/2009	0,50	25,25	0,2063	0,4660	0,0628	0,0133	0,0081	0,1248	<LD	<LD	0,0062	0,0070
E182	19/2/2009	0,00	26,60	0,7648	0,8955	0,1921	0,0555	0,0035	0,4700	0,0003	0,0073	0,0053	0,0305
E183	22/2/2009	0,00	26,75	0,1805	0,2095	0,0455	0,0143	0,0008	0,1031	<LD	0,0019	0,0014	0,0024
E184	23/2/2009	4,00	25,10	0,1022	0,1253	0,0702	0,0117	0,0003	0,0720	<LD	0,0010	0,0013	0,0033
E185	24/2/2009	4,00	24,55	0,1820	0,1868	0,0814	0,0254	0,0011	0,1568	<LD	0,0022	0,0003	0,0045
E186	25/2/2009	3,90	23,45	0,1727	0,4768	0,0816	0,0526	0,0008	0,1554	<LD	0,0001	0,0009	0,0055
E188	28/2/2009	0,40	25,35	0,1317	0,1838	0,0367	0,0078	0,0002	0,0674	<LD	0,0005	0,0002	0,0026
S266	26/5/2009	0,00	22,35	0,4415	1,3331	0,1385	0,0450	0,0005	0,3375	<LD	0,0016	0,0009	0,0267
S267	27/5/2009	0,60	21,45	0,1827	0,7663	0,0585	0,0158	0,0008	0,1305	<LD	0,0015	0,0003	0,0111
S275	12/6/2009	3,00	16,60	0,3120	0,9052	0,0959	0,0288	0,0024	0,2433	0,0003	0,0022	0,0021	0,0088
S276	15/6/2009	0,00	15,85	0,2332	1,6915	0,0946	0,0281	<LD	0,1946	<LD	0,0005	0,0014	0,0089
S279	18/6/2009	0,00	14,70	0,3586	1,7260	0,1150	0,0357	0,0009	0,2825	<LD	0,0029	0,0018	0,0090
S280	19/6/2009	0,00	15,50	0,9001	2,0942	0,2915	0,0805	0,0019	0,5671	<LD	0,0036	0,0016	0,0153
S281	22/6/2009	0,00	17,50	0,8235	1,8211	0,2701	0,0776	0,0006	0,5136	<LD	0,0014	0,0005	0,0147
S282	23/6/2009	0,00	16,90	0,4890	1,1337	0,1151	0,0466	0,0008	0,2901	<LD	0,0034	0,0007	0,0101
S283	24/6/2009	0,00	17,70	0,8809	2,4841	0,2695	0,1052	0,0022	0,6390	<LD	0,0049	0,0021	0,0198
S284	25/6/2009	1,10	17,50	0,1376	0,6400	0,0299	0,0112	0,0006	0,0828	<LD	0,0026	0,0009	0,0042

\*E - Entre safra; S - Safra, os números se referem ao código das amostras analisadas;

<sup>a</sup> Pluv - Pluviosidade (mm); <sup>b</sup> Temperatura média (°C).



Tabela 32: (continuação)

Amostra*	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Sb	Al	S	Cl
E162	0,0056	0,0349	0,0017	0,0006	0,0068	<LD	0,0775	1,1729	0,0090
E171	0,0033	0,0191	0,0056	<LD	0,0092	<LD	0,0858	0,7422	0,0075
E172	0,0032	0,0163	0,0008	<LD	<LD	<LD	0,0683	0,4441	0,0046
E181	0,0025	0,0118	0,0014	<LD	0,0026	<LD	0,0697	0,4892	0,0028
E182	0,0083	0,0399	0,0047	<LD	0,0085	<LD	0,2693	1,5902	0,0601
E183	0,0032	0,0227	0,0025	0,0015	<LD	<LD	0,0743	0,7120	0,0133
E184	0,0017	0,1448	0,0005	0,0004	0,0017	<LD	0,0416	0,1874	0,0223
E185	0,0024	0,0106	0,0030	<LD	0,0030	<LD	0,0677	0,3550	0,0100
E186	0,0015	0,0241	0,0013	<LD	0,0025	<LD	0,0644	0,3024	0,0041
E188	0,0014	0,0069	0,0017	<LD	0,0039	<LD	0,0471	0,2831	0,0044
S266	0,0051	0,0259	<LD	<LD	0,0003	<LD	0,2305	0,5472	0,0153
S267	0,0386	0,0207	0,0022	0,0009	0,0114	<LD	0,0786	0,3476	0,0326
S275	0,0064	0,0366	0,0034	0,0000	0,0080	<LD	0,1586	1,1281	0,0185
S276	0,0058	0,0255	0,0034	0,0005	0,0046	<LD	0,1160	0,4367	0,1190
S279	0,0063	0,0387	0,0027	0,0004	0,0090	<LD	0,1675	0,9936	0,0295
S280	0,0101	0,0504	0,0029	0,0009	0,0131	<LD	0,5033	0,9783	0,0605
S281	0,0062	0,0313	0,0008	<LD	0,0038	<LD	0,5019	0,7143	0,0168
S282	0,0045	0,0336	0,0012	0,0002	0,0053	<LD	0,2626	0,4764	0,0188
S283	0,0115	0,0531	0,0039	<LD	0,0166	<LD	0,5251	0,9787	0,0588
S284	0,0016	0,0173	0,0016	0,0006	0,0048	<LD	0,0380	0,5194	0,0029

\*E - Entre safra; S - Safra, os números se referem ao código das amostras analisadas;

Para a melhor interpretação dos resultados obtidos foi utilizado o fator de enriquecimento (FE), que é muito empregado nos estudos que envolvem a análise elementar de aerossóis atmosféricos. O cálculo do FE se dá a partir da concentração encontrada de um elemento no material particulado, relacionando-o com um padrão de concentração já estabelecido para esse elemento na natureza<sup>169</sup>. Assim pode-se distinguir se um analito é de origem natural ou antropogênica<sup>170</sup>. O cálculo é feito com a seguinte equação:

$$FE = \frac{C_{x \text{ Exp.}} \times C_{\text{ref. Pad.}}}{C_{\text{ref. Am.}} \times C_{x \text{ Pad.}}}$$

onde: -  $C_{x \text{ Exp}}$  é a concentração analisada na amostra do analito X;  $C_{\text{ref. Am.}}$  é a concentração do analito estabelecido como referência;  $C_{x \text{ Pad.}}$  é a concentração do analito "X" conforme tabela padrão (Tabela 33)<sup>171</sup> para sua concentração na crosta terrestre e -  $C_{\text{ref. Pad.}}$  é a concentração teórica do analito adotado como referência (Al porque está relacionado a crosta terrestre e estava presente em todas as amostras<sup>117</sup>).

Para exemplificar o uso da equação de FE, considerando-se a Tabela 33 e a Tabela 32. A mediana da Tabela 32 referente ao período de safra (amostras com iniciais S) para o potássio (K) foi de 1512 ng m<sup>-3</sup>. No mesmo período, a concentração mediana de Al foi de 199 ng m<sup>-3</sup>. A concentração teórica (Tabela 33) do K é de 25900 e a concentração teórica do Al na mesma tabela é de 81300, logo:

$$FE = \frac{(1512/199)}{(25900/81300)} = 23,9$$

Tabela 33: Valores de referência para o cálculo do fator de enriquecimento<sup>171</sup>.

Elemento	Vref*	Elemento	Vref*	Elemento	Vref*
Si	277200	Cr	100	Pb	13000
K	25900	Ni	75	Sb	0,20
Ca	36300	Mn	950	Al	81300
Ti	4.400	Cu	55	S	260
V	135	Zn	70	Cl	130
Fe	50000	As	1,80		
Sr	375	Cd	0,200		

Vref\* - Valor de referência.

Os elementos que apresentam FE > 10 são derivados de atividades humanas (origem antropogênica)<sup>117</sup>. O cálculo para K no nosso exemplo resultou em um valor FE de 23,9; ou seja, este elemento encontra-se enriquecido, suas concentrações são provenientes de origem antrópica. Potássio é reportado como emissão de queima de biomassa<sup>117</sup>.

Para a melhor visualização do conjunto de dados, construiu-se um gráfico de box-plot de Whiskers no qual está representado os dados de mediana da concentração ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), a caixa representa 25-75% de percentil, o intervalo de concentrações de dados não rejeitados (“coeficiente outlier” = 1), além dos valores rejeitados e os extremos dos períodos de entre safra (Figura 37-A) e safra (Figura 37-B).

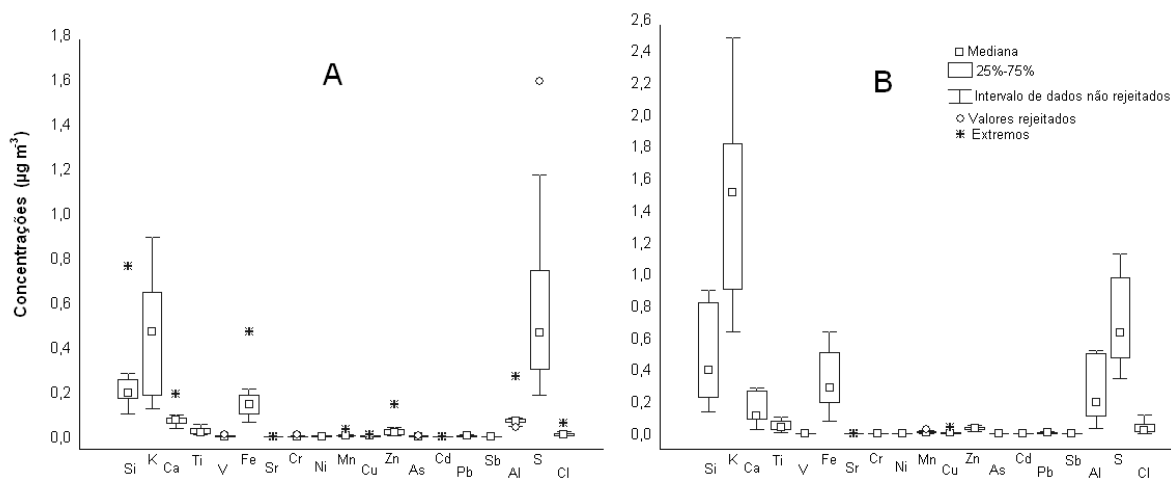


Figura 37: Boxplot de Whiskers relacionando as concentrações encontradas dos diversos elementos nos períodos de entre safra (A) e safra (B).

Observa-se na Figura 37 que o K tem um perfil de variação na concentração diferente em ambos os períodos de não-queima e de queima da palha da cana de açúcar. Para melhor avaliar esta distribuição, será utilizado o fator de enriquecimento (Figura 38).

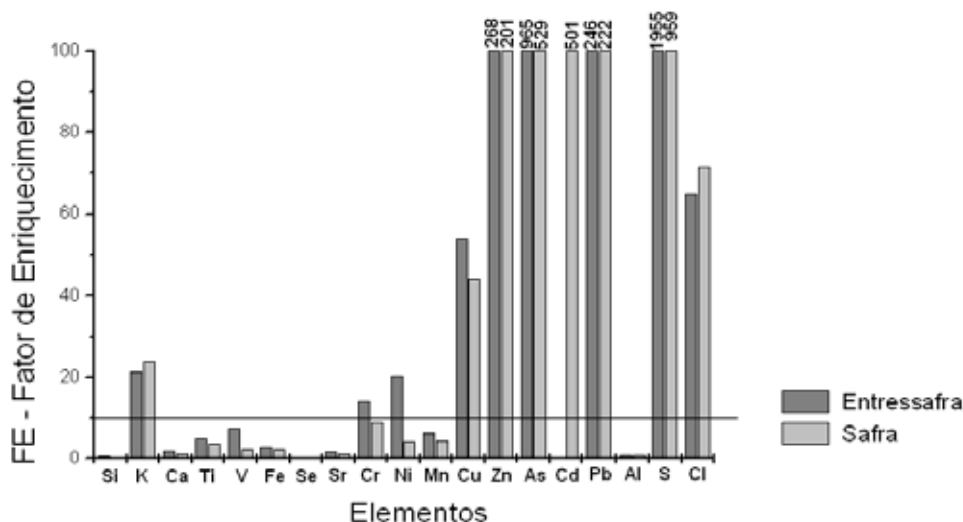


Figura 38: Elementos analisados e seus respectivos fatores de enriquecimento nos diferentes períodos amostrados (entre safra e safra). Al foi utilizado como elemento de referência.

Na Figura 38, observa-se drástica diminuição do FE para arsênio (E-965 e S-529) e enxofre (E-1955 e S-959) do período da entre safra para safra. Não foram encontrados na literatura estudos que correlacionam estas diminuições com a queimada da cana. Talvez estes elementos tenham sido adsorvidos pela fuligem ( $MP > 2,5 \mu m$ ) emitida durante a queima, pois possui alta superfície de contato. Houve alto aumento de FE para cádmio (E-0 e S-501) da entre safra para a safra, provavelmente devido a queima da cana, pois sabe-se que este elemento é proveniente de aerossol bioinorgânico<sup>117</sup>.

#### 4.11 HCA e PCA nos resultados de análise elementar

As análises multivariadas foram efetuadas utilizando os elementos que possuíram fatores de enriquecimento maior que 10 (Figura 38), ou seja: K, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, S e Cl, cuja origem é antropogênica.

Na análise de HCA foram encontrados 3 grupos distintos (Figura 39). O grupo 1 e 3 (G1 e G3) são constituídos principalmente por amostras coletadas no período da safra, já o grupo 2 se refere as amostras coletadas no período de entre safra, com excessão de 2 amostras (S279 e S275). Este tipo de análise exploratória dos dados permite classificar os dados sem dizer o motivo de tal divisão, cabe ao pesquisador buscar no banco de dados as referidas amostras a explicação de tais eventos. Buscou-se relacionar as condições meteorológicas (pluviosidade e temperatura) assim como os dias amostrados e não foi encontrado nenhuma associação com estes parâmetros. Realizou-se nova análise de HCA para a observação de similaridade entre as variáveis (análise elementar).

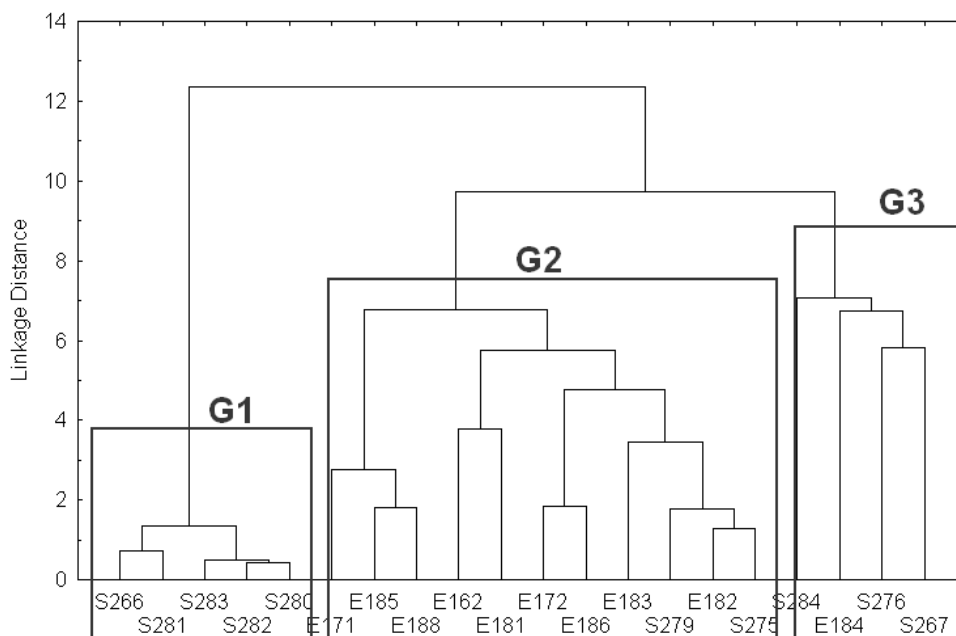


Figura 39: HCA das amostras estudadas. G1-Grupo 1, G2-Grupo 2 e G3 Grupo 3.

Na Figura 40, observa-se a formação de 3 grupos chamados de E1, E2 e E3, que não podem ser interpolados na Figura 39. Somente na análise de componentes principais que poderemos relacionar as variáveis com as amostras, que será discutida mais adiante.

Os grupos E1 e E2 são caracterizados por Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn, nos quais Zn e Cu são elementos essenciais presentes nos fluídos de circulação de plantas superiores<sup>117</sup> e podem ser liberados com a queimada da palha de cana de açúcar. O elemento S está associado a queima de combustível fóssil e Cl associado

com a queima de biomassa, plásticos e metais que formam cloretos voláteis<sup>168</sup>. O grupo E3 é representado principalmente por Al, Si, Ti, Fe e Ca que é proveniente do material particulado do solo<sup>117</sup>.

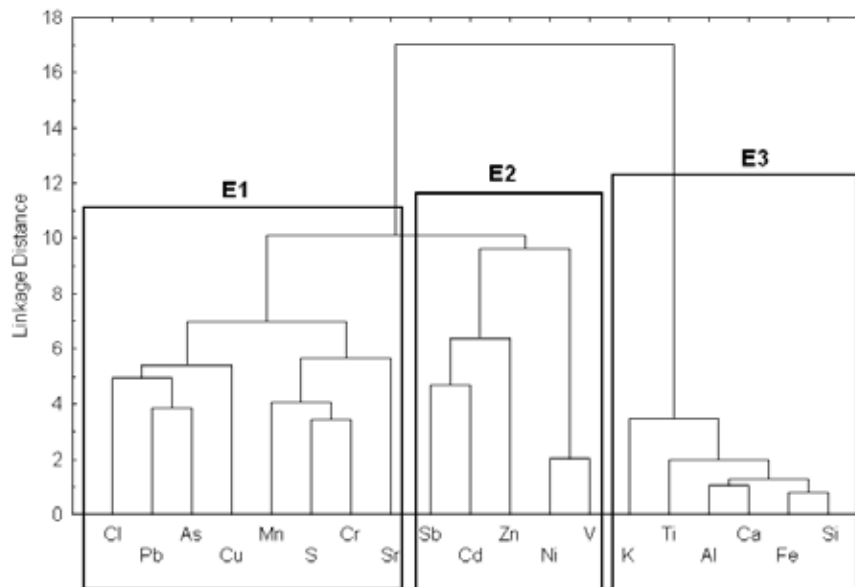


Figura 40: HCA nas variáveis estudadas. E1 – Elementos 1; E2 – Elementos 2 e E3 – Elementos 3.

O uso da análise de componentes principais pode auxiliar na interpretação dos resultados no sentido de encontrar os eixos (componentes principais - CPs) de maior variabilidade e com a busca na literatura relacionar o que está ocorrendo durante os períodos amostrados.

Na análise de PCA, foram encontrados 4 componentes que respondem por 74% da variabilidade dos dados. Foram selecionados 4 CPs de acordo com o critério de Kaiser (autovalores >1) e estão apresentados na Figura 41 com a respectiva % de variância total.

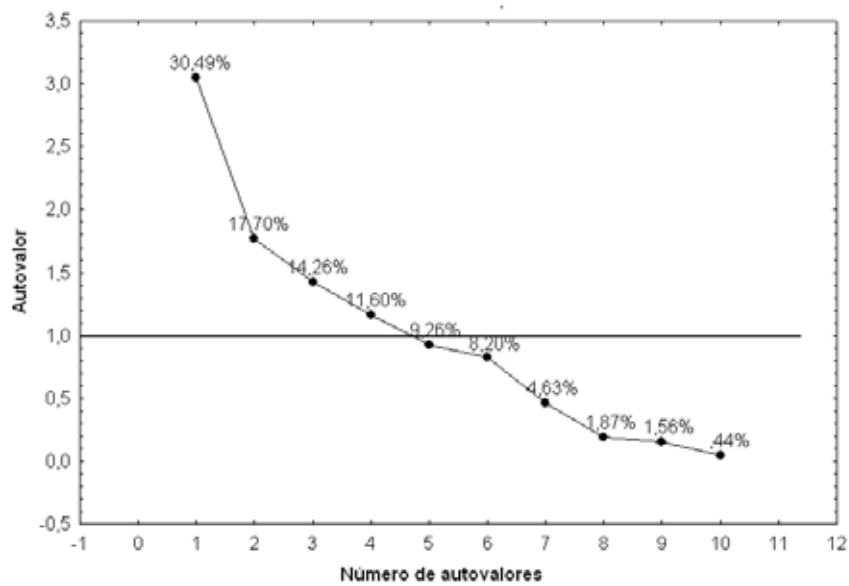


Figura 41: Autovalores da matriz de correlação.

Na Tabela 34 estão apresentados os valores das cargas (loadings) relativas aos componentes principais (CPs) dos elementos com maiores valores de enriquecimento (>10).

Tabela 34: Valores das cargas das respectivas componentes principais (CPs).

Variável	CP1	CP2	CP3	CP4
K	<b>0,597</b>	0,125	-0,009	<b>0,493</b>
Cr	<b>0,719</b>	-0,095	-0,072	<b>-0,603</b>
Ni	0,202	-0,316	<b>0,736</b>	<b>0,467</b>
Cu	<b>0,443</b>	<b>0,465</b>	-0,397	0,325
Zn	0,120	<b>0,433</b>	<b>0,605</b>	-0,366
As	<b>0,720</b>	-0,371	-0,193	-0,157
Cd	0,347	<b>0,602</b>	0,277	-0,199
Pb	<b>0,824</b>	-0,007	-0,299	0,094
S	<b>0,743</b>	-0,416	0,379	0,022
Cl	0,231	<b>0,754</b>	0,088	0,143

Valores de cargas maiores que 0,4 estão em negrito.

A CP1, correspondendo as amostras G2 (entre safra), indica estar associado principalmente a emissão de queima de combustíveis fósseis e material particulado

proveniente do gasto de pneus veiculares, pois possui cargas altas para S (0,743), As (0,720), Pb (0,824) e Cu (0,443). Os pneus veiculares contém enxofre e minérios de arsênio ( $As_2S_3$ ) e outros sulfetos (PbS e CuS)<sup>172</sup>.

A CP2, correspondendo as amostras G3 (safra), indica associação com a queima de biomassa. Possui altos valores de carga para Cl (0,754), Cd (0,602), Zn (0,433) e Cu (0,465). O elemento Cl é um indicador da presença de componentes de aerossol bioinorgânico<sup>117</sup>. Zn e Cu são elementos essenciais presentes nos fluidos de circulação de plantas superiores<sup>117</sup>.

CP3 e CP4 refletem a um padrão complexo de poluição que pode ser originado de diversas fontes, tais como queima de vegetação<sup>64</sup> (Potássio), e emissões industriais<sup>173</sup>.

Os parâmetros meteorológicos (temperatura e pluviosidade) foram introduzidos na análise multivariada, e observou-se baixa correlação ( $<0,16$ ) com as espécies químicas analisadas.

Comparando os resultados de safra para os elementos com maior fator de enriquecimento obtidos neste trabalho com o trabalho de Godoi e colaboradores<sup>117</sup> (Tabela 35) na mesma localidade e também no período de safra, observa-se diferença significativa (Teste-t,  $\alpha=0,05$ ) para os elementos Ni, Zn e Cl. Os valores relativos ao ano de 2009 foram abaixo de 2004 para estes elementos. Como descrito anteriormente Cl é marcador de aerossol bioinorgânico e Zn é elemento essencial para as plantas superiores. Esta diminuição na concentração pode estar relacionado à diminuição da queimada da palha da cana de açúcar devido ao aumento da mecanização da colheita<sup>174</sup>. Os número de focos de queimadas<sup>157</sup> no Brasil referente ao mês de agosto/2004, período amostrado por Godoy<sup>117</sup> totalizam 38033 enquanto que no período de junho de 2009 (período amostrado neste trabalho) o número de focos totalizou menos que 5 % (1854 focos) comparado com o período de safra de 2004<sup>174</sup>.



Tabela 35: Comparação dos valores obtidos neste trabalho com os de Godoi e colaboradores<sup>17</sup>.

Elemento-Período	<sup>a</sup> N	Intervalo de confiança (-95%)	Intervalo de confiança (+95%)	Mediana ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Valor de $p^b$
K - 2004	9	0,9343	1,2324	1,1000	0,09
K - 2009	10	1,0270	1,8920	1,5123	
Cr - 2004	9	*	0,0184	0,0000	0,57
Cr - 2009	10	0,0015	0,0034	0,0024	
Ni - 2004	9	0,0029	0,0149	0,0100	<b>0,006</b>
Ni - 2009	10	0,0008	0,0017	0,0012	
Cu - 2004	9	0,0044	0,0112	0,0100	0,63
Cu - 2009	10	0,0021	0,0171	0,0063	
Zn - 2004	9	0,0430	0,0592	0,0500	<b>0,003</b>
Zn - 2009	10	0,0248	0,0418	0,0324	
Pb - 2004	9	0,0044	0,0112	0,0100	0,96
Pb - 2009	10	0,0042	0,0112	0,0067	
S - 2004	9	0,4021	0,8535	0,5500	0,53
S - 2009	10	0,5093	0,9148	0,6308	
Cl - 2004	9	0,0904	0,2363	0,1300	<b>0,001</b>
Cl - 2009	10	0,0128	0,0617	0,0241	

<sup>a</sup> N- Número de amostras;

<sup>b</sup> Test-t com  $\alpha=0,05$ ;

\*- Valores menores que zero foram omitidos;

Agências normatizadoras internacionais como a Organização Mundial da Saúde (WHO)<sup>66</sup> estabelecem como valores de risco de câncer de pulmão os valores para Pb ( $500 \text{ ng m}^{-3}$ ), Cd ( $5 \text{ ng m}^{-3}$ ), Ni ( $0,38 \text{ ng m}^{-3}$ ) e Cr ( $1100 \text{ ng m}^{-3}$ ) no ar ambiente com o intuito de evitar, prevenir ou limitar os efeitos nocivos a saúde humana. Neste trabalho as medianas de concentração encontradas para Pb, Cd, Ni e Cr para  $\text{MP}_{2,5}$  foram de 6,7; 0,6; 1,20 e 2,4  $\text{ng m}^{-3}$ , respectivamente. Os valores obtidos foram abaixo do estabelecido para todos os elementos com exceção apenas do Ni que apresentou valor três vezes maior que do que o preconizado pela WHO. O elemento Ni está associado a emissões de combustíveis fósseis<sup>18</sup>.

## 5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Durante os anos de 2008 e 2009, foram amostrados 280 filtros, onde estudou-se o comportamento da classe dos HPAs através de ferramentas multivariadas (HCA e PCA) sendo possível determinar marcadores para a queimada de cana de açúcar (Fen, Flt e Pir) e de queima de combustíveis fósseis (BkF, BbF e BaA). Verificou-se que é evidente o aumento da concentração destes contaminantes (em torno de 10 vezes para o BaP) no período da safra da cana de açúcar, indicando que esta é uma importante fonte para estes contaminantes.

O estudo indica que a quantidade de BaP equivalente tem duplicado no período da safra da cana de açúcar, representando risco a saúde pública, utilizando o limite de  $1 \text{ ng m}^{-3}$ , para a população da cidade, visto que os canaviais se situam a 5 km da cidade. Faz-se necessário diminuir/extinguir as queimadas de cana de açúcar, mecanizando a colheita e implantando políticas públicas para remanejar os trabalhadores de corte de cana para outro tipo de atividade.

As medidas de concentrações de diversos elementos no material particulado atmosférico, mostra diferentes perfis comparando os períodos de safra e entre safra da cana de açúcar. Comparando os resultados obtidos neste trabalho com dados obtidos em 2004 nota-se diminuição na emissão dos elementos Cl e Zn, que pode ser devido a diminuição de focos de queimada na região de Araraquara. No Brasil, não há legislações que estabelecem limites para a concentração de metais/elementos no material particulado atmosférico, os resultados obtidos para Pb, Cd, e Cr foram abaixo do preconizado pela Organização Mundial da Saúde (WHO), porém o elemento Ni apresentou concentração três vezes maior que o limite estabelecido para risco de câncer de pulmão.

Os resultados gerados nesta tese de doutorado são importantes para futuros trabalhos científicos/políticos para avaliar o ônus gerado pela poluição ambiental, que poderão ser utilizados para o estabelecimento de políticas públicas na área ambiental, visando a melhoria da qualidade de vida da população humana e o equilíbrio dos recursos ecológicos ou quando se considerar importante que a

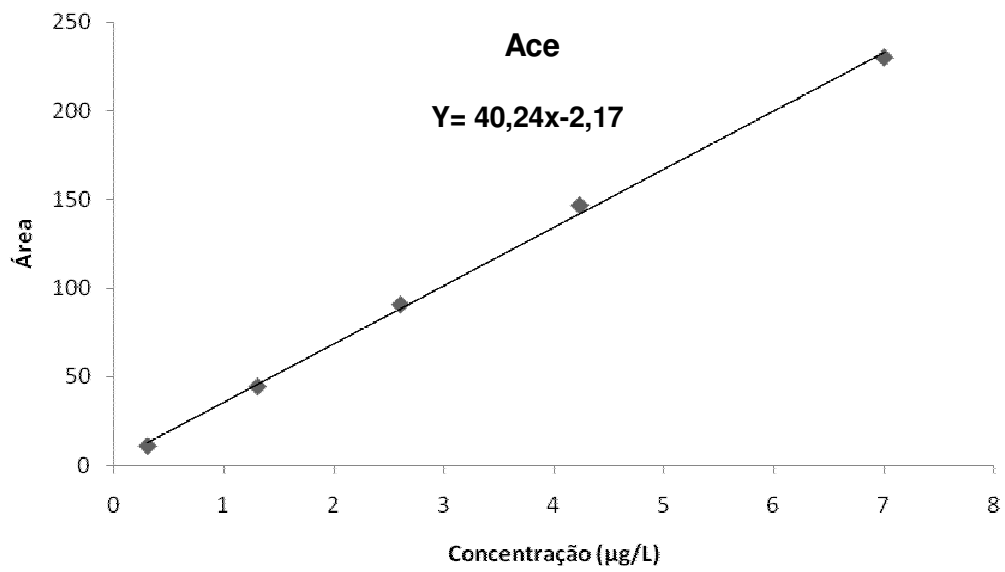
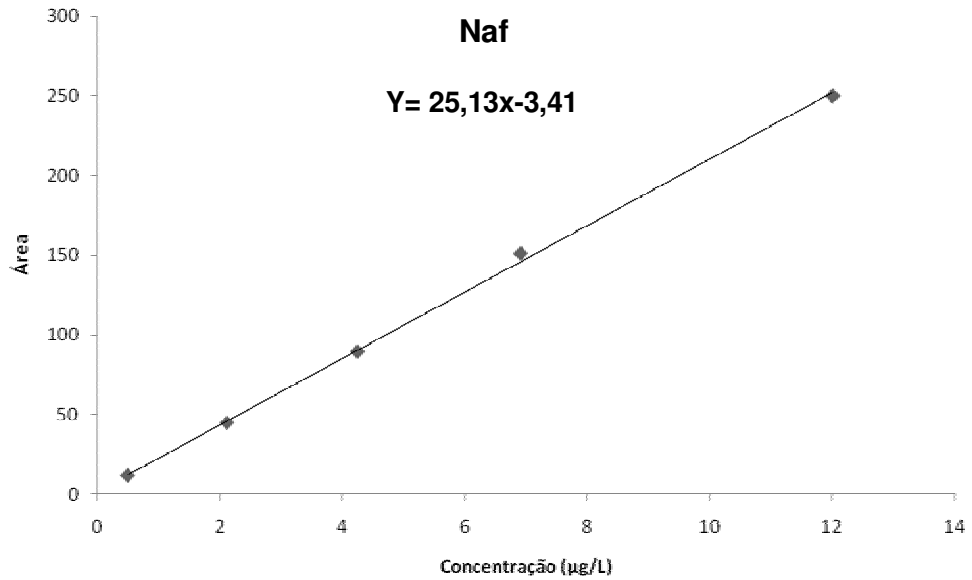
avaliação dos impactos ambientais e à saúde façam parte da política nacional para estabelecimento da matriz energética do país, este trabalho também será de grande utilidade.

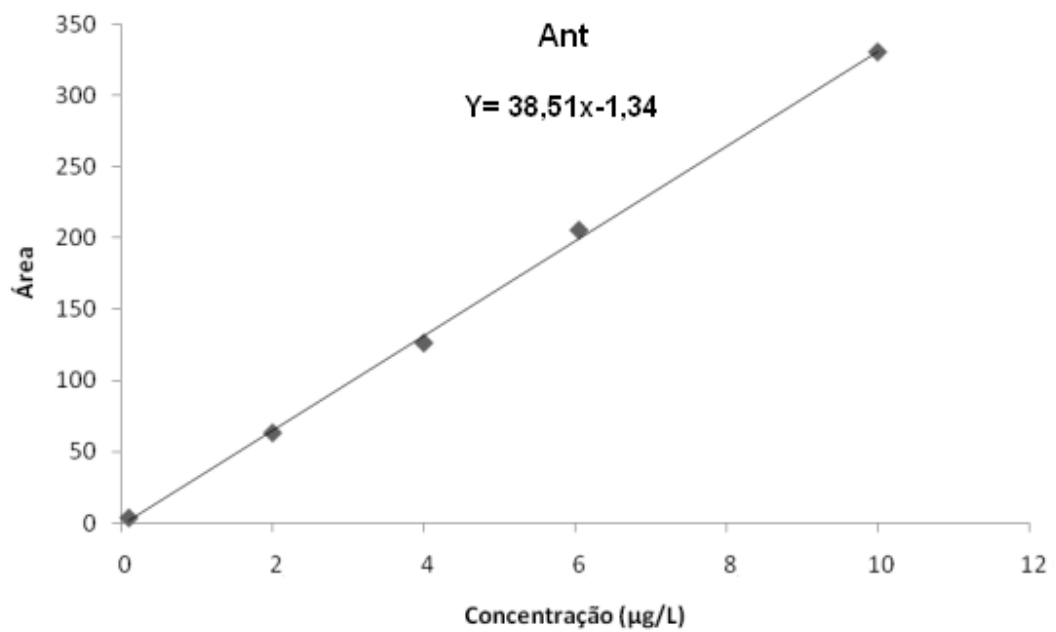
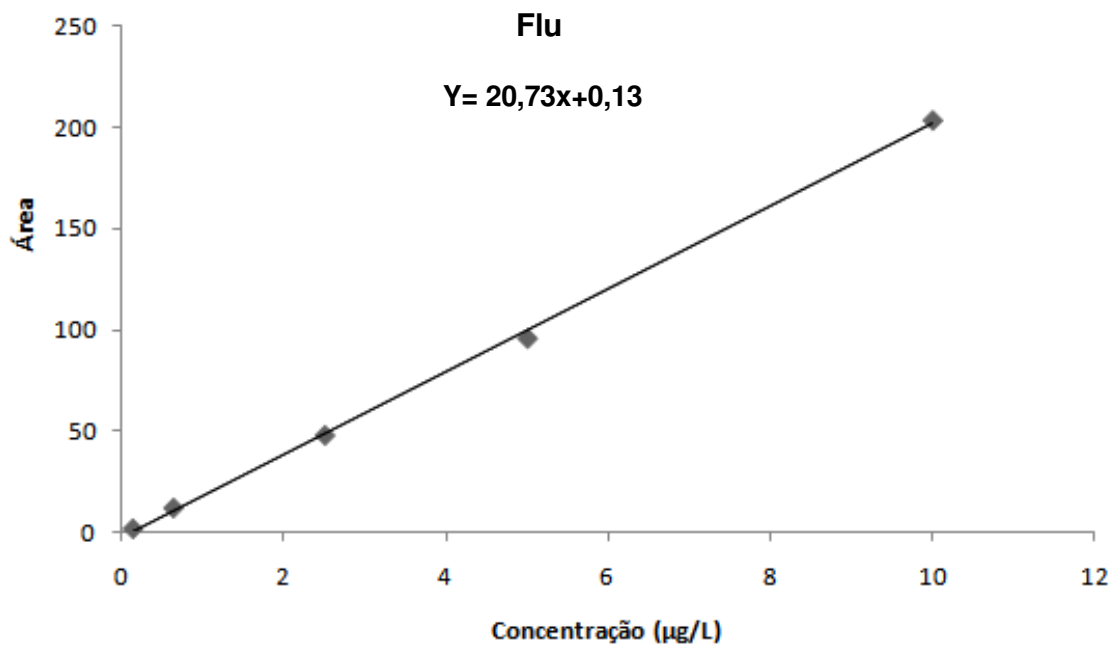
## **Anexo 1**

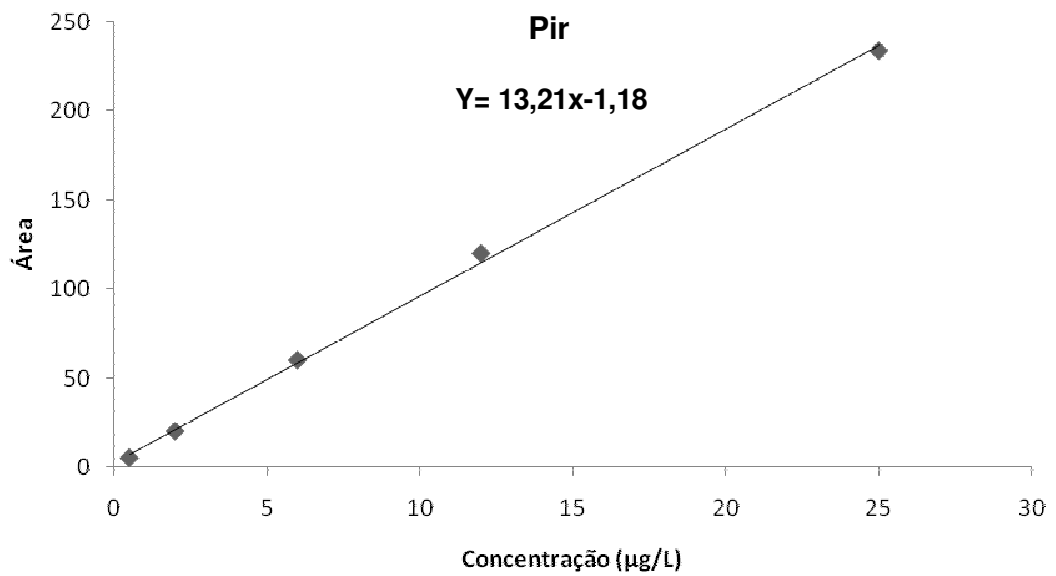
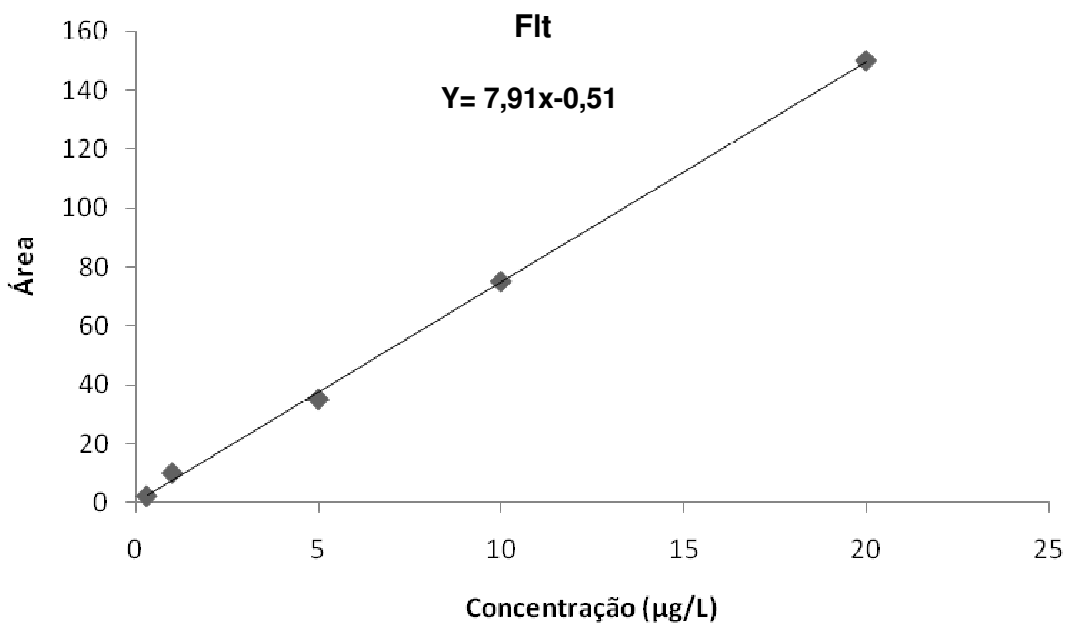
### **Destinação dos resíduos químicos**

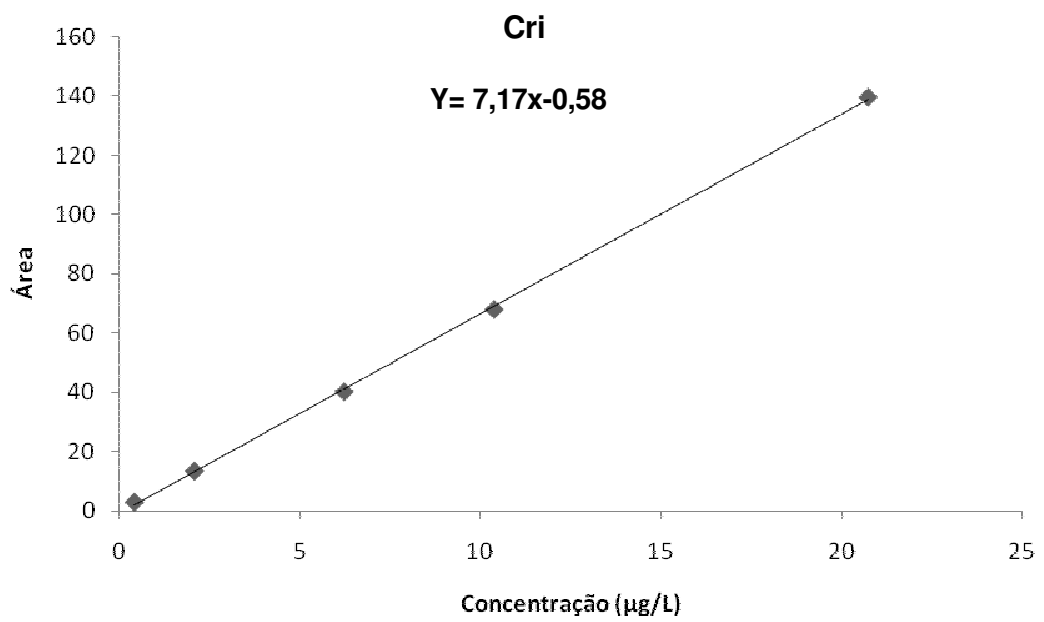
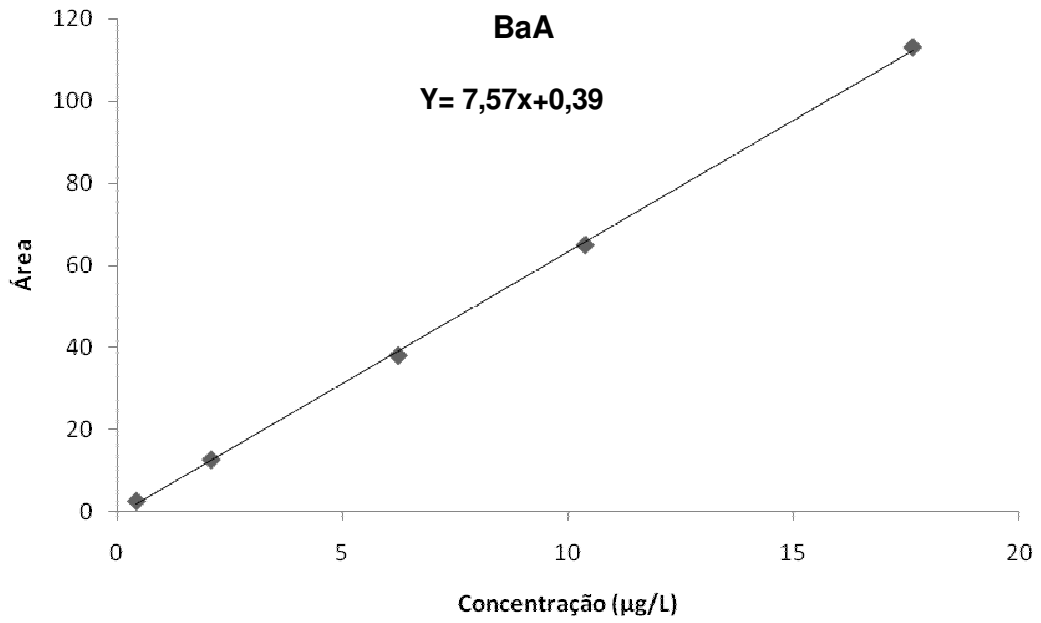
Os resíduos gerados neste trabalho foram constituídos basicamente de solventes e HPAs. Ambos resíduos foram segregados (conforme as Normas para Gerenciamento de Resíduos Químicos do IQ/UNESP<sup>175</sup>), armazenados no Depósito de Resíduos do IQ/UNESP e encaminhados posteriormente à incineração.

### Anexo 2 Curvas analíticas dos HPAs

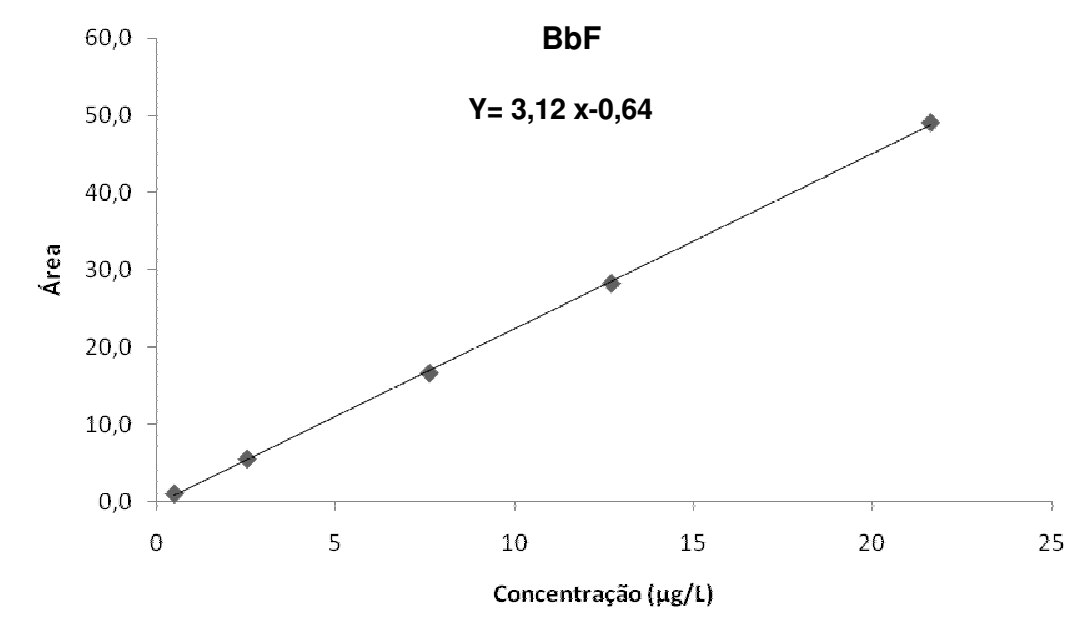
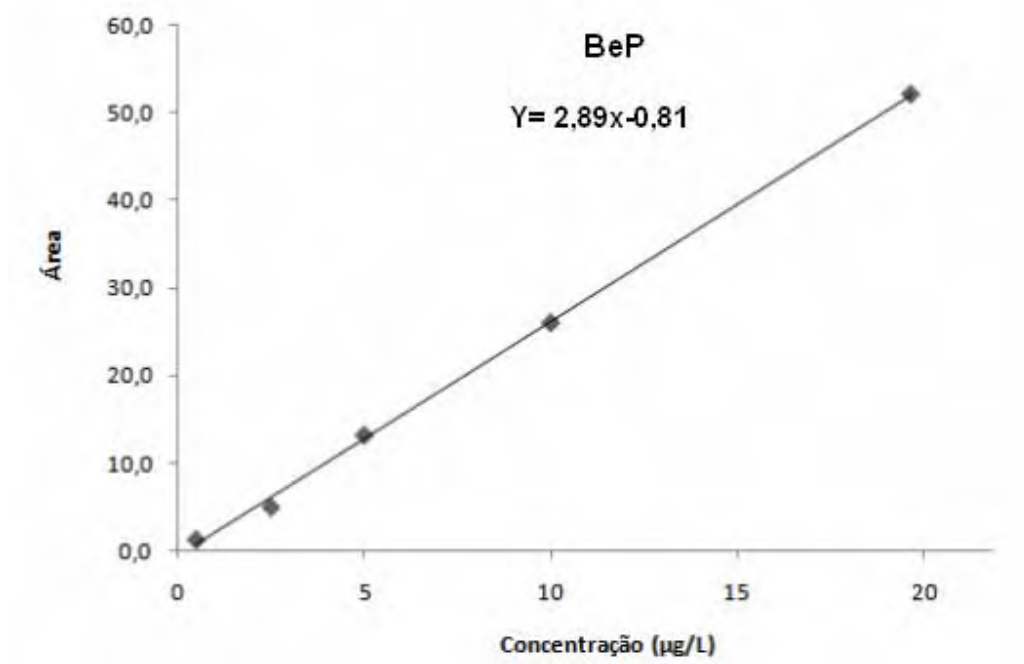


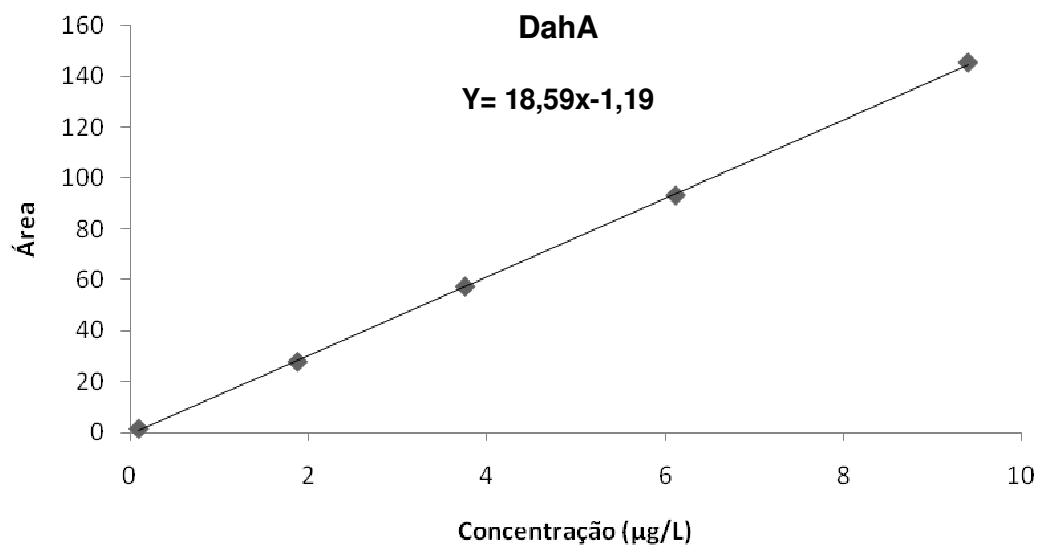
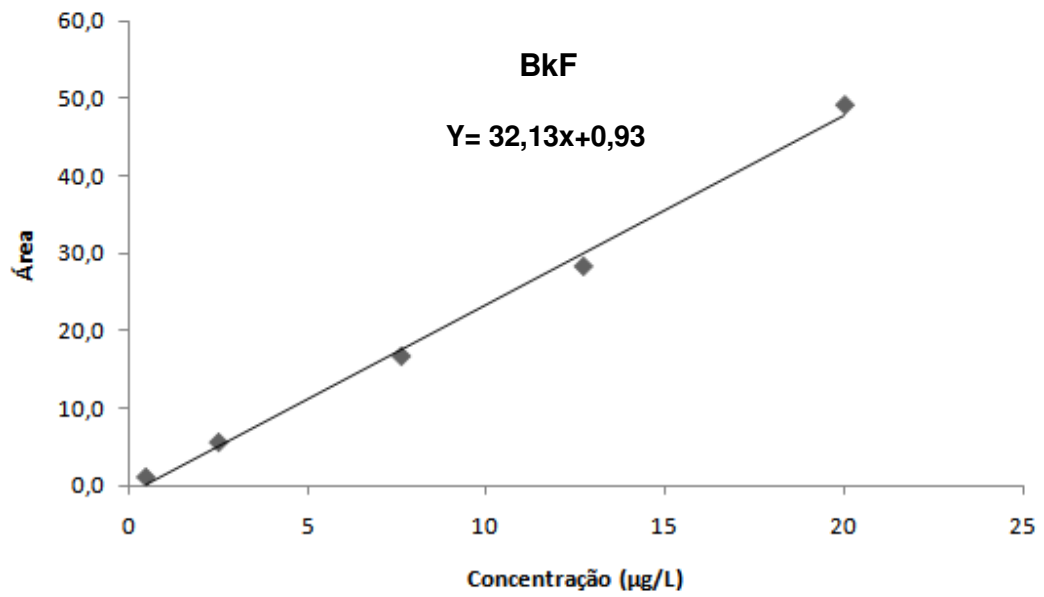


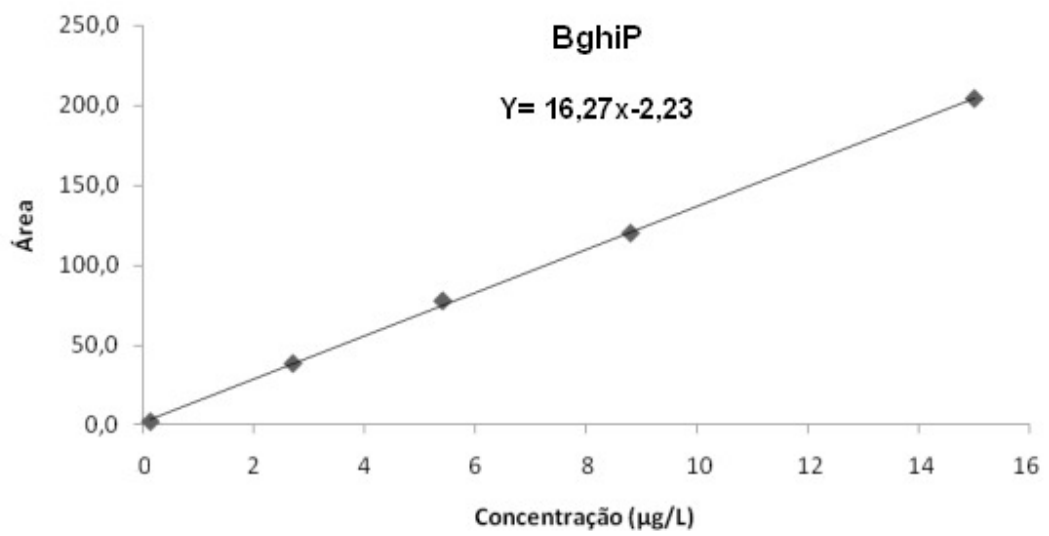
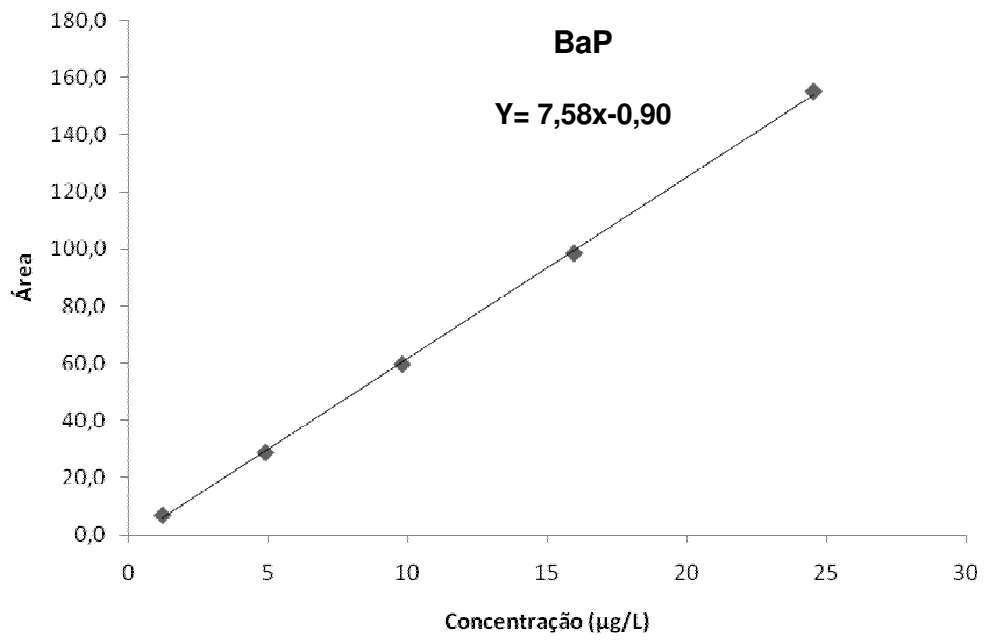












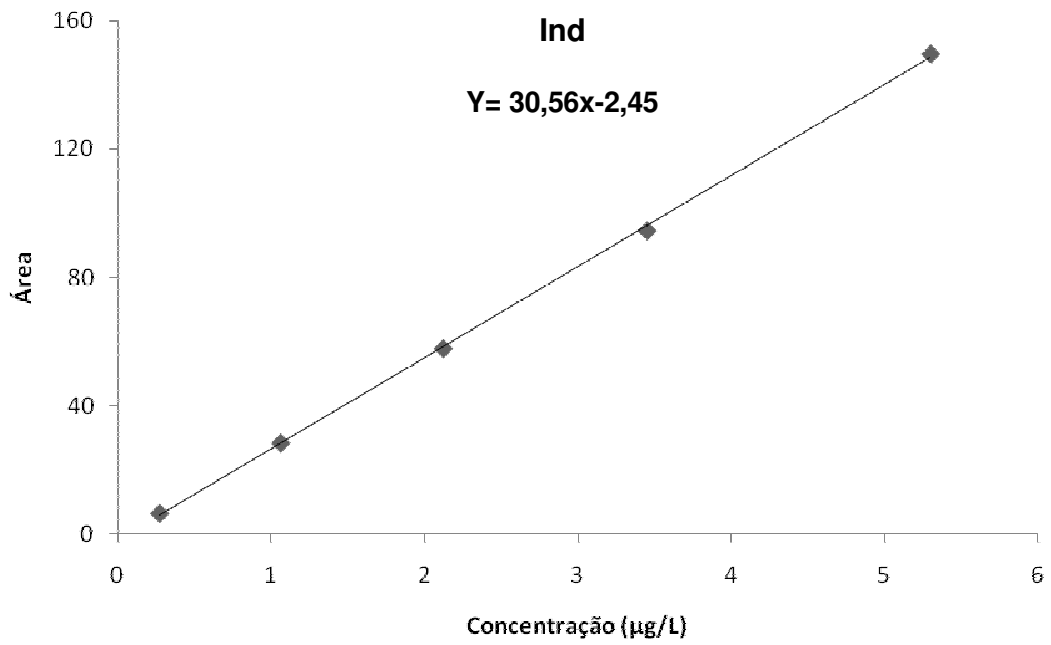


Figura 42: Curvas analíticas dos HPAs estudados.

## REFERÊNCIAS

- 
- 1 VOGT, G. L. **The atmosphere**: planetary heat engine. Minneapolis: Learner Publishing Group, 2007. 80 p.
  - 2 MOZETO, A. A. Química atmosférica: a química sobre as nossas cabeças. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**: Química Ambiental, n. 1, p. 41-49, 2001.
  - 3 SILVA, F. S.; CRISTALE, J.; ANDRÉ, P. A.; SALDIVA, P. H. N.; MARCHI, M. R. R. PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>: the influence of sugarcane burning on potential cancer risk. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 39, p. 5133-38, 2010.
  - 4 BOWMAN, M. J. Education, population trends and technological change. **Economics of Education Review**, v. 4, n. 1, p. 29-44, 1985.
  - 5 ARBEX, M. A.; BOHM, G. M.; SALDIVA, P. H. N.; CONCEIÇÃO, G. M. S. Assessment of the effects of sugar cane plantation burning on daily counts of inhalation therapy. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 50, n. 10, p. 1745-1749, 2000.
  - 6 CRUTZEN, P. J.; GOLDAMMER, J. G. **Fire in the environment**: the ecological, atmospheric, and climatic importance of vegetation fires. New York: John Wiley, 1993. 416 p.
  - 7 BRITO, J. M.; BELOTTI, L.; TOLEDO, A. C.; ANTONANGELO, L.; SILVA, F. S.; ALVIM, D. S.; ANDRE, P. A.; SALDIVA, P. H. N.; RIVERO, D. H. R. F. Acute cardiovascular and inflammatory toxicity induced by inhalation of diesel and biodiesel exhaust particles. **Toxicological Sciences**, v. 116, n. 1, p. 67-78, 2010.
  - 8 AYOTAMUNO, J. M.; KOGBARA, R. B. Response of environmental characteristics to industrialization: a case study of the onne oil and gas free zone, Nigeria. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, v. 5, n. 1, p. 288-294, 2007.
  - 9 HAYS, M. D.; FINE, P. M.; GERON, C. D.; KLEEMAN, M. J.; GULLETT, B. K. Open burning of agricultural biomass: physical and chemical properties of particle-phase emissions. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 36, p. 6747-6764, 2005.
  - 10 FAUSER, P.; TJELL, J. C.; MOSBAEK, H.; PILEGAARD, K. Tire-tread and bitumen particle concentrations in aerosol and soil samples. **Petroleum Science and Technology**, v. 20, n. 1, p. 127-141, 2002.
  - 11 ARTAXO, P.; OYOLA, P.; MARTINEZ, R. Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 150, n. 1, p. 409-416, 1999.

- 
- 12 FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. Jr. **Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications**. San Diego: Academic Press, 2000. 969 p.
- 13 BRASSEUR, G. P.; ORLANDO, J. J.; TYNDALL, G. S. **Atmospheric chemistry and global change**. New York: Oxford University Press, 1999. 654 p.
- 14 RAVINDRA, K.; MITTAL, A. K.; VAN GRIEKEN, R. Health risk assessment of urban suspended particulate matter with special reference to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. **Review on Environmental Health**, v. 16, n. 3, p. 169-189, 2001.
- 15 BURTSCHER, H. Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. **Journal of Aerosol Science**, v. 36, n. 7, p. 896-932, 2005.
- 16 LINAK, W. P.; YOO, J. I.; WASSON, S. J.; ZHU, W.; WENDT, J. O. L.; HUGGINS, F. E.; CHEN, Y.; SHAH, N.; HUFFMAN, G. P.; GILMOUR, M. I. Ultrafine ash aerosols from coal combustion: characterization and health effects. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 31, n. 2, p. 1929-1937, 2007.
- 17 HOLGATE, S.; SAMET, J. M.; KOREN, H. S.; MAYNARD, R. L. **Air pollution and health**. San Diego: Academic Press, 1999. 1065 p.
- 18 LEE, M.; NOTNY, M. V.; BARTLE, K. D. **Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds**. New York: Academic Press, 1981. 461 p.
- 19 LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH) na atmosfera. **Química Nova**, v. 19, n. 5, p. 497-515, 1996.
- 20 CRISTALE, J. **Influência da queima de cana-de-açúcar na presença de HPAs em ambiente residencial**. 2008. 103 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2008.
- 21 SIEGMANN, K.; SATTLER, K. Formation mechanism for polycyclic aromatic hydrocarbons in methane flames. **Journal of Chemical Physics**, v. 112, n. 2, p. 698-709, 2000.
- 22 GIBBS, R. D. Chemical evolution in plants. **Journal of the Linnean Society of London**, v. 44, n. 295, p. 49-57, 1958.
- 23 EDYE, L. A.; RICHARDS, G. N. Analysis of condensates from wood smoke: components derived from polysaccharides and lignins. **Environmental Science & Technology**, v. 25, n. 6, p. 1133-1137, 1991.
- 24 SIMONEIT, B. R. T. Biomass burning - a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. **Applied Geochemistry**, v. 17, n. 3, p. 129-162, 2002.

- 
- 25 OROS, D. R.; ABAS, M. R. B.; OMAR, N. Y. M. J.; ARMAN, N. A.; SIMONEIT, B. R. T. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. Grasses. **Applied Geochemistry**, v. 21, n. 6, p. 919-940, 2006.
- 26 ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry**. Cincinnati, 1999. (Compendium Method, TO-13A).
- 27 NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. Polynuclear aromatic hydrocarbons by HPLC: method 5506. In: \_\_\_\_\_. **NIOSH manual of analytical methods (NMAM)**. 4th ed. 1998. Disponível em: <[www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5506.pdf](http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5506.pdf)>. Acesso em: 21 out. 2010.
- 28 ANDRADE, S. J. **Investigação sobre a composição química e avaliação da mutagenicidade do material particulado atmosférico sob a influência da fuligem da queima de cana-de-açúcar**. 2004. 120 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.
- 29 STROHER, G. L.; RE-POPPI, N.; RAPOSO JUNIOR, J. L.; SOUZA, J. B. G. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography - ion trap tandem mass spectrometry and source identifications by methods of diagnostic ratio in the ambient air of Campo Grande, Brazil. **Microchemical Journal**, v. 86, p. 112-118, 2007.
- 30 PEREIRA NETTO, A. D.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 765-773, 2000.
- 31 LANE, D. A. The fate of polycyclic aromatic compounds in the atmosphere and during sampling. In: VO-DINH, T. (Ed.). **Chemical analysis of polycyclic aromatic compounds**. New York: Wiley, 1989. p. 31-58.
- 32 DUAN, J. C.; BI, X. H.; TAN, J. H.; SHENG, G. Y.; FU, J. M. The differences of the size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) between urban and rural sites of Guangzhou, China. **Atmospheric Research**, v. 78, n. 3, p. 190-203, 2005.
- 33 FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. Jr. Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. **Science**, v. 276, n. 5315, p. 1045-1051, 1997.

34 RAO, A. R.; HANCHANALE, V.; LANIADO, M.; KARIM, O.; MOTIWALA, H. Sir Percival Pott and his memorable contribution to the epidemiology of the chimney sweeper's cancer and the epidemic of tuberculosis. **The Journal of Urology**, v. 179, n. 4, p. 310, 2008.

35 BADGER, G. M. Chemical constitution and carcinogenic activity. **Advances in Cancer Research**, v. 2, n. 1, p. 73-127, 1954.

36 SHABAD, L. M.; SMIRNOV, G. A. Aircraft engines as a source of carcinogenic pollution of the environment [benzo(a)pyrene studies]. **Atmospheric Environment**, v. 6, n. 3, p. 153-164, 1972.

37 World Health Organization. International Agency for Research on Cancer. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. **Agents classified by the IARC monographs**. Disponível em:  
< <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/index.php>>. Acesso em: 27 fev. 2010.

38 World Health Organization. International Agency for Research on Cancer. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. **Agents classified by the IARC monographs**. Disponível em:  
<<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ClassificationsAlphaOrder.pdf>>. Acesso em: 27 fev. 2010.

39 MENZIE, C. A.; POTOCKI, B. B.; SANTODONATO, J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 7, p. 1278-1284, 1992.

40 BAREK, J.; MEJSTRIK, V.; SVAGROVA, I.; ZIMA, J. Evaluation of human exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons based on monitoring of their metabolites in body fluids. **Chemické Listy**, v. 88, n. 6, p. 341-352, 1994.

41 WORLD CANCER REPORT. **Global cancer rates could increase by 50% to 15 million by 2020**. Disponível em:  
< <http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2003/pr27/en/>>. Acesso em: 16 nov. 2010.

42 BENGTTSSON, M.; HALLBERG, E.; GEORGELLIS, A.; RYDSTROM, J. On the identity of the xenobiotic-metabolizing form(s) of cytochrome P-450 in endocrine organs. **Cancer Letters**, v. 52, n. 3, p. 235-241, 1990.

43 GRUBER, C. J.; TSCHUGGUEL, W.; SCHNEEBERGER, C.; HUBER, J. C. Production and actions of estrogens. **The New England Journal of Medicine**, v. 346, n. 5, p. 340-352, 2002.

44 BIRKETT, J. W.; LESTER, J. N. **Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment process**. London: Lewis Publishers, 2002. p. 5.



45 CLEMONS, J. H.; ALLAN, L. M.; MARVIN, C. H.; WU, Z.; McCARRY, B. E.; BRYANT, D. W.; ZACHAREWSKI, T. R. Evidence of estrogen and TCDD-like activities in crude and fractionated extracts of PM10 air particulate material using in vitro gene expression assays. **Environmental Science & Technology**, v. 32, n. 12, p. 1853-1860, 1998.

46 ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **What is risk assessment?** Disponível em: < <http://epa.gov/riskassessment/basicinformation.htm#arisk>>. Acesso em: 08 jan. 2011.

47 NISBET, I. C.; LAGOY, P. K. Toxic equivalency factors (FETs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 16, n. 3, p. 290-300, 1992.

48 LIAO, C. M.; CHIANG, K. C. Probabilistic risk assessment for personal exposure to carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in Taiwanese temples. **Chemosphere**, v. 63, n. 9, p. 1610-1619, 2006.

49 OMAR, N. Y. M. J.; MON, T. C.; RAHMAN, N. A.; ABAS, M. R. B. Distributions and health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric aerosols of Kuala Lumpur, Malaysia. **Science of the Total Environment**, v. 369, n. 1-3, p. 76-81, 2006.

50 JUNG, K. H.; YAN, B.; CHILLRUD, S. N.; PERERA, F. P.; WHYATT, R.; CAMANN, D.; KINNEY, P. L.; MILLER, R. L. Assessment of benzo(a)pyrene-equivalent carcinogenicity and mutagenicity of residential indoor versus outdoor polycyclic aromatic hydrocarbons exposing young children in New York city. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 7, n. 5, p. 1889-1900, 2010.

51 BARBOSA, J. M. S.; RÉ-POPPI, N.; SANTIAGO-SILVA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons from wood pyrolysis in charcoal production furnaces. **Environmental Research**, v. 101, n. 3, p. 304-311, 2006.

52 CHIANG, H. C.; TSOU, T. C. Arsenite enhances the benzo[a]pyrene diol epoxide (BPDE)-induced mutagenesis with no marked effect on repair of BPDE-DNA adducts in human lung cells. **Toxicology in Vitro**, v. 23, n. 5, p. 897-905, 2009.

53 LIU, L.; JIANG, Y.; ZHANG, H.; GREENLEE, A. R.; YU, R.; YAN, Q. miR-22 functions as a micro-oncogene in transformed human bronchial epithelial cells induced by anti-benzo[a]pyrene-7,8-diol-9,10-epoxide. **Toxicology in Vitro**, v. 24, n. 4, p. 1168-1175, 2010.

- 
- 54 ANGERER, J.; MANNSCHRECK, C.; GUNDEL, J. Biological monitoring and biochemical effect monitoring of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, v. 70, n. 6, p. 365-377, 1997.
- 55 STRACQUADANIO, M.; DINELLI, E.; TROMBINI, C. Role of volcanic dust in the atmospheric transport and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons and mercury. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 5, n. 6, p. 984-988, 2003.
- 56 SERUTO, C.; SAPOZHNIKOVA, Y.; SCHLENK, D. Evaluation of the relationships between biochemical endpoints of PAH exposure and physiological endpoints of reproduction in male California Halibut (*Paralichthys californicus*) exposed to sediments from a natural oil seep. **Marine Environmental Research**, v. 60, n. 4, p. 454-464, 2005.
- 57 ELGHAWI, U. M.; MAYOUF, A.; TSOLAKIS, A.; WYSZYNSKI, M. L. Vapour-phase and particulate-bound PAHs profile generated by a (SI/HCCI) engine from a winter grade commercial gasoline fuel. **Fuel**, v. 89, n. 8, p. 2019-202, 2010.
- 58 BOFFETTA, P.; JOURENKOVA, N.; GUSTAVSSON, P. Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. **Cancer Causes and Control**, v. 8, n. 3, p. 444-472, 1997.
- 59 SCHERER, G. Biomonitoring of inhaled complex mixtures - ambient air, diesel exhaust and cigarette smoke. **Experimental and Toxicologic Pathology**, v. 57, n. 1, p. 75-110, 2005.
- 60 EDITORIAL. The lesson of the Deepwater Horizon oil spill. **The New Scientist**, v. 206, n. 2760, p. 3, 2010.
- 61 KAISER, R. I.; ASVANY, O.; LEE, Y. T. Crossed beam investigation of elementary reactions relevant to the formation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-like molecules in extraterrestrial environments. **Planetary and Space Science**, v. 48, n. 5, p. 483-492, 2000.
- 62 WILCKE, W.; AMELUNG, W.; KRAUSS, M.; MARTIUS, C.; BANDEIRA, A.; GARCIA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) patterns in climatically different ecological zones of Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 34, n. 10, p. 1405-1417, 2003.
- 63 RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; GRIEKEN, R. V. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 13, p. 2895-2921, 2008.

- 64 VASCONCELLOS, P. C.; SOUZA, D. Z.; SANCHEZ-CCOYLLO, O.; BUSTILLOS, J. O. V.; LEE, H.; SANTOS, F. C.; NASCIMENTO, K. H.; ARAÚJO, M. P.; SAARNIO, K.; TEINILÄ, K.; HILLAMO, R. Determination of anthropogenic and biogenic compounds on atmospheric aerosol collected in urban, biomass burning and forest areas in São Paulo, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 5836-5844, 2010.
- 65 QUITERIO, S. L.; ARBILA, G.; BAUERFELDT, G. F.; MOREIRA, J. C. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in airborne particles (PM10) collected in Rio de Janeiro, Brazil. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 179, n. 1-4, p. 79-92, 2007.
- 66 QUITERIO, S. L.; SILVA, C. R. S. S.; ARBILLA, G.; ESCALEIRA, V. Metals in airborne particulate matter in the industrial district of Santa Cruz, Rio de Janeiro, in an annual period. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 2, p. 321-331, 2004.
- 67 IANISTCKI, M.; DALLAROSA, J.; SAUER, C.; TEIXEIRA, C. E.; SILVA, J. Genotoxic effect of polycyclic aromatic hydrocarbons in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil, evaluated by *Helix aspersa* (Müller, 1774). **Environmental Pollution**, v. 157, n. 7, p. 2037-2042, 2009.
- 68 ABAS, M. R. B.; SIMONEIT, B. R. T.; ELIAS, V.; CABRAL, J. A.; CARDOSO, J. N. Composition of higher molecular weight organic matter in smoke aerosol from biomass combustion in Amazonia. **Chemosphere**, v. 30, n. 5, p. 995-1015, 1995.
- 69 ANDRADE, S. J.; CRISTALE, J.; SILVA, F. S.; ZOCOLO, G. J.; MARCHI, M. R. R. Contribution of sugar-cane harvesting season to atmospheric contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Araraquara city, southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 24, p. 2913-2919, 2010.
- 70 MAGALHÃES, D.; BRUNS, R. E.; VASCONCELLOS, P. C. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores da queima de cana-de-açúcar: uma abordagem estatística. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 577-581, 2007.
- 71 AZEVEDO, D. A.; SANTOS, C. Y. M.; AQUINO NETO, F. R. Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campos dos Goytacazes, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 14, p. 2383-2395, 2002.
- 72 RÉ-POPPI, N.; SANTIAGO-SILVA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and other selected organic compounds in ambient air of Campo Grande city, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 16, p. 2839-2850, 2005.
- 73 KATSOYIANNIS, A.; TERZI, E.; CAI, Q. Y. On the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate? **Chemosphere**, v. 69, n. 8, p. 1337-1339, 2007.

- 74 ZHANG, X. L.; TAO, S.; LIU, W. X.; YANG, Y.; ZUO, Q.; LIU, S. Z. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: a multimedia approach. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 23, p. 9109-9114, 2005.
- 75 GRIMMER, G.; JACOB, J.; NAUJACK, K. W. Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils-inventory by GC GC-MS. PAH in environmental materials, part 3. **Fresenius' Journal for Analytical Chemistry**, v. 314, n. 1, p. 29-36, 1983.
- 76 KAVOURAS, I. G.; KOUTRAKIS, P.; TSAPAKIS, M.; LAGOUDAKI, E.; STEPHANOU, E. G.; VON BAER, D.; OYOLA, P. Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 11, p. 2288-2294, 2001.
- 77 BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução n. 3, de 22 de agosto de 1990**. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legipesq.cfm?tipo=3&numero=3&ano=1990&exto=>>. Acesso em: 11 nov. 2010.
- 78 NATIONAL AMBIENT AIR QUALITY STANDARDS. **Air and radiation**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/air/criteria.html>>. Acesso em: 27 jan. 2011.
- 79 BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 622 p.
- 80 BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução n. 18, de 06 de maio de 1986**. Dispõe sobre a criação do Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=1986>>. Acesso em: 10 jan. 2011.
- 81 SZWARCFITER, L.; MENDES, F. E.; ROVERE, E. L. L. Enhancing the effects of the brazilian program to reduce atmospheric pollutant emissions from vehicles. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v. 10, n. 2, p. 153-160, 2005.
- 82 ROGGE, W. F.; HILDEMANN, L. M.; MAZUREK, M. A.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. Sources of fine organic aerosol: 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. **Environmental Science and Technology**, v. 27, n. 4, p. 636-651, 1993.
- 83 CALLÉN, M. S.; LOPES, J. M.; MASTRAL, A. M. Seasonal variation of benzo(a)pyrene in the Spanish airborne PM10. Multivariate linear regression model applied to estimate BaP concentrations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1, p. 648-655, 2010.

84 ZHANG, Y.; TAO, S.; SHEN, H.; MA, J. Inhalation exposure to ambient polycyclic aromatic hydrocarbons and lung cancer risk of chinese population. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 106, n. 50, p. 21063-21067, 2009.

85 KALF, D. F.; CROMMENTUIJN, T.; VAN PLASSCHE, E. J. Environmental quality objectives for 10 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 36, n. 1, p. 89-97, 1997.

86 WANG, X.; CHENG, H.; XU, X.; ZHUANG, G.; ZHAO, C. A wintertime study of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>2.5-10</sub> in Beijing: assessment of energy structure conversion. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 1, p. 47-56, 2008.

87 AMODIO, M.; CASELLI, M.; GENNARO, G.; TUTINO, M. Particulate PAHs in two urban areas of southern Italy: impact of the sources, meteorological and background conditions on air quality. **Environmental Research**, v. 109, n. 7, p. 812-820, 2009.

88 BOMAN, C.; NORDIN, A.; WESTERHOLM, R.; PETTERSSON, E. Evaluation of a constant volume sampling setup for residential biomass fired appliances-influence of dilution conditions on particulate and PAH emissions. **Biomass and Bioenergy**, v. 29, n. 4, p. 258-268, 2005.

89 CORNELISSEN, G.; ARP, H. P. H.; PETTERSEN, A.; HAUGE, A.; BREEDVELD, G. D. Assessing PAH and PCB emissions from the relocation of harbour sediments using equilibrium passive samplers. **Chemosphere**, v. 72, n. 10, p. 1581-1587, 2008.

90 MORRIS, K.; CECÍLIA, C. Comparative distribution of eight polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected by conventional high-volume sampling and by size fractionation. **Environmental Science and Technology**, v. 14, n. 7, p. 838-843, 1980.

91 MAO, I. F.; CHEN, C. N.; LIN, Y. C.; CHEN, M. L. Airborne particle PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> mass distribution and particle-bound PAH concentrations near a medical waste incinerator. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 11, p. 2467-2475, 2007.

92 TURPIN, B. J.; SAXENA, P.; ANDREWS, E. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 18, p. 2983-3013, 2000.

93 HART, K. M.; PANKOW, J. F. Comparison of n-alkane and PAH concentrations collected on quartz fiber and teflon membrane filters in an urban environment. **Journal of Aerosol Science**, v. 21, n. 1, p. S377-S380, 1990.

- 94 FILIPKOWSKA, A.; LUBECKI, L.; KOWALEWSKA, G. Polycyclic aromatic hydrocarbon analysis in different matrices of the marine environment. **Analytica Chimica Acta**, v. 547, n. 2, p. 243-254, 2005.
- 95 ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Determination of polycyclic aromatic hydrocabons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry**. Cincinnati, 1999. (Compendium Method, TO-13A).
- 96 NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **Certificate of analysis**: standard reference material 1649a. Disponível em: < [https://www-s.nist.gov/srmors/view\\_cert.cfm?srm=1649A](https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=1649A) >. Acesso em: 21 out. 2010.
- 97 OLIVELLA, M. A. Trace analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter by accelerated solvent extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 383, n. 1, p. 107-114, 2005.
- 98 LEONHARDT, E.; STAHL, R. Decomposition of acenaphthylene by ultrasonic irradiation. **Analytical Chemistry**, v. 70, n. 6, p. 1228-1230, 1998.
- 99 MOSTAFA, A. R.; WADE, T. L.; SWEET, S. T.; AL-ALIMI, A. K. A.; BARAKAT, A. O. Distribution and characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments of Hadhramout coastal area, Gulf of Aden, Yemen. **Journal of Marine Systems**, v. 78, n. 1, p. 1-8, 2009.
- 100 ZUAZAGOITIA, D.; MILLAN, E.; GARCIA, R. A screening method for polycyclic aromatic hydrocarbons determination in water by headspace SPME with GC-FID. **Chromatographia**, v. 66, n. 9-10, p. 773-777, 2007.
- 101 SANTOS, J. L.; APARÍCIO, I.; ALONSO, E. A new method for the routine analysis of LAS and PAH in sewage sludge by simultaneous sonication-assisted extraction prior to liquid chromatographic determination. **Analytica Chimica Acta**, v. 605, n. 1, p. 102-109, 2007.
- 102 ZHU, L.; CHEN, Y.; ZHOU, R. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediment and soil in drinking water resource of Zhejiang Province, China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 308-316, 2008.
- 103 DING, Y. S.; ZHANG, L.; JAIN, R. B.; JAIN, N.; WANG, R. Y.; ASHLEY, D. L.; WATSON, C. H. Levels of tobacco-specific nitrosamines and polycyclic aromatic hydrocarbons in mainstream smoke from different tobacco varieties. **Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention**, v. 17, n. 1, p. 3366, 2008.
- 104 ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 8310**: polynuclear aromatic hydrocarbons. Disponível em: <<http://www.epa.gov/sw-846/pdfs/8310.pdf>>. Acesso em: 06 dez. 2010.

- 105 HARRIS, D. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999. 72 p.
- 106 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**, v. 676, n. 2, p. 375-388, 1994.
- 107 SANTOS, C. Y. M.; AZEVEDO, D. A.; AQUINO NETO, F. R. Selected organic compounds from biomass burning found in the atmospheric particulate matter over sugarcane plantation areas. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 18, p. 3009-3019, 2002.
- 108 LEE, J. Y.; KIM, Y. P.; KANG, C. H. Characteristics of the ambient particulate PAHs at Seoul, a mega city of northeast asia in comparison with the characteristics of a background site. **Atmospheric Research**, v. 99, n. 1, p. 50-56, 2011.
- 109 OKUDA, T.; NAOI, D.; TENMOKU, M.; TANAKA, S.; HE, K.; MA, Y.; YANG, F.; LEI, Y.; JIA, Y.; ZHANG, D. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the aerosol in Beijing, China, measured by aminopropylsilane hemically-bonded stationary-phase column chromatography and HPLC/fluorescence detection. **Chemosphere**, v. 65, n. 3, p. 427-435, 2006.
- 110 GIL-MOLTÓ, J.; VAREA, M.; GALINDO, N.; CRESPO, J. Application of an automatic thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry system for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter. **Journal of Chromatography A**, v. 1216, n. 9, p. 1285-1289, 2009.
- 111 VALAVANIDIS, A.; FIOTAKIS, K.; VLAHOGIANNI, T.; BAKEAS, E. B.; TRIANTAFILLAKI, S.; PARASKEVOPOULOU, V.; DASSENAKIS, M. Characterization of atmospheric particulates, particle-bound transition metals and polycyclic aromatic hydrocarbons of urban air in the centre of Athens (Greece). **Chemosphere**, v. 65, n. 5, p. 760-768, 2006.
- 112 LOHMANN, R.; CORRIGAN, B. P.; HOWSAM, M.; JONES, K. C.; OCKENDEN, W. A. Further developments in the use of semipermeable membrane devices (spmds) as passive air samplers for persistent organic pollutants: field application in a spatial survey of PCDD/Fs and PAHs. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 12, p. 2576-2582, 2001.
- 113 KARTHIKEYAN, S.; BALASUBRAMANIAN, R.; SEE, S. W. Optimization and validation of a low temperature microwave-assisted extraction method for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter. **Talanta**, v. 69, n. 1, p. 79-86, 2006.

- 114 SHIMMO, M.; ADLER, H.; HYÖTYLÄINEN, T.; HARTONEN, K.; KULMALA, M.; RIEKKOLA, M. L. Analysis of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons by on-line coupled supercritical fluid extraction-liquid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 18, p. 2985-2995, 2002.
- 115 VAZ, J. M. Screening direct analysis of PAHS in atmospheric particulate matter with SPME. **Talanta**, v. 60, n. 4, p. 687-693, 2003.
- 116 KULSHRESTHA, A.; SATSANGI, P. G.; MASIH, J.; TANEJA, A. Metal concentration of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> particles and seasonal variations in urban and rural environment of Agra, India. **Science of The Total Environment**, v. 407, n. 24, p. 6196-6204, 2009.
- 117 GODOI, R. H. M.; GODOI, A. F. L.; WOROBIEC, A.; ANDRADE, S. J.; HOOG, J.; SANTIAGO-SILVA, M. R.; GRIEKEN, R. V. Characterisation of sugar cane combustion particles in the Araraquara region, southeast Brazil. **Microchimica Acta**, v. 145, n. 1, p. 53-56, 2004.
- 118 PEREIRA, P. A. P.; LOPES, W. A.; CARVALHO, L. S.; ROCHA, G. O.; BAHIA, N. C.; LOYOLA, J.; QUITERIO, S. L.; ESCALEIRA, V.; ARBILLA, G.; ANDRADE, J. B. de. Atmospheric concentrations and dry deposition fluxes of particulate trace metals in Salvador, Bahia, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 36, p. 7837-7850, 2007.
- 119 QUITERIO, S. L.; ARBILLA, G.; ESCALEIRA, V.; SILVA, C. R. S.; MAIA, L. F. P. G. Metals in airborne particulate matter in downtown Rio de Janeiro (Brazil). **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 72, n. 5, p. 916-922, 2004.
- 120 QUITERIO, S. L.; SOUSA, C. R.; ARBILLA, G.; ESCALEIRA, V. Evaluation of levels, sources and distribution of airborne trace metals in seven districts of the baixada fluminense, Rio de Janeiro, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 19, p. 3503-3512, 2005.
- 121 MISHRA, V. K.; KIM, K. H.; HONG, S.; LEE, K. Aerosol composition and its sources at the King Sejong Station, Antarctic peninsula. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 24, p. 4069-4084, 2004.
- 122 VASCONCELLOS, P. C.; BALASUBRAMANIAN, R.; BRUNS, R. E.; SANCHEZ-CCOYL-LO, O.; ANDRADE, M. F.; FLUES, M. Water-soluble ions and trace metals in airborne particles over urban areas of the state of São Paulo, Brazil: influences of local sources and long range transport. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 186, n. 1, p. 63-73, 2007.
- 123 WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M. Chemometrics, present and future success. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 44, n. 1-2, p. 3-14, 1998.



- 124 WOLD, S. Chemometrics; what do we mean with it, and what do we want from it? **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 30, n. 1, p. 109-115, 1995.
- 125 MACHADO, M. C. S.; LOYOLA, J.; QUITERIO, S. L.; ROCHA, G. O.; ANDRADE, J. B.; ARBILLA, G. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons and their dry deposition fluxes from a bus-station in the Rio de Janeiro metropolitan area, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 9, p. 1565-1573, 2009.
- 126 GUO, H.; LEE, S. C.; HO, K. F.; WANG, X. M.; ZOU, S. C. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 38, p. 5307-5317, 2003.
- 127 KHALILI, N. R.; SCHEFF, P. A.; HOLSEN, T. M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. **Atmospheric Environment**, v. 29, n. 4, p. 533-542, 1995.
- 128 RAVINDRA, K.; BENCS, L.; WAUTERS, E.; HOOG, J.; DEUTSCH, F.; ROEKENS, E.; BLEUX, N.; BERGHMANS, P.; VAN GRIEKEN, R. Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 4, p. 771-785, 2006.
- 129 RAJŠIĆ, S.; MIJIĆ, Z.; TASIĆ, M.; RADENKOVIĆ, M.; JOKSIĆ, J. Evaluation of the levels and sources of trace elements in urban particulate matter. **Environmental Chemistry Letters**, v. 6, n. 2, p. 95-100, 2008.
- 130 VIANA, M.; KUHLBUSCH, T. A. J.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; HARRISON, R. M.; HOPKE, P. K.; WINIWARTER, W.; VALLIUS, M.; SZIDAT, S.; PREVOT, A. S. H.; HUEGLIN, C.; BLOEMEN, H.; WAHLIN, P.; VECCHI, R.; MIRANDA, A. I.; KASPER-GIEBL, A.; MAENHAUT, W.; HITZENBERGER, R. Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results. **Aerosol Science**, v. 39, n. 10, p. 827-849, 2008.
- 131 CURRIE, L. A.; HORTWITZ, W. IUPAC recommendations for defining and measuring detection and quantification limits. **Analysis**, v. 22, n. 50, p. 1424-26, 1994.
- 132 RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.
- 133 RIBEIRO, F. A. L.; FERREIRA, M. M. C.; MORANO, S. C.; SILVA, L. R.; SCHNEIDER, R. P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 164-171, 2008.

- 134 HUBER, L. Validation of analytical methods: review and strategy. **LC/GC International**, p. 96-105, 1998.
- 135 VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F.; RIEDO, C. R. F. **Análise quantitativa por cromatografia**. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com/artigo/12/0>>. Acesso em: 10 out. 2010.
- 136 THIER, H. P.; ZEUMER, H. **Manual of pesticide residue analysis**. New York: Verlag Chemie, 1987. 433 p.
- 137 COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/relatorios/RelarioAr2009.zip>>. Acesso em: 11 nov. 2010.
- 138 GODOI, A. F. L.; RAVINDRA, K.; GODOI, R. H. M.; ANDRADE, S. J.; SANTIAGO-SILVA, M.; VAN VAECK, L.; VAN GRIEKEN, R. J. Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar-cane burning. **Journal of Chromatography A**, v. 1027, n. 1, p. 49-53, 2004.
- 139 ZAMPERLINI, G. C. M.; SILVA, M. R. S.; VILEGAS, W. Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in sugar cane soot by gas chromatography mass spectrometry. **Chromatographia**, v. 46, p. 655-663, 1997.
- 140 FREDO, C. E.; VICENTE, M. C. M.; BAPTISTELLA, C. S. L.; VEIGA, J. E. R. Índice de mecanização na colheita da cana-de-açúcar no estado de São Paulo e nas regiões produtoras paulistas, junho de 2007. **Análises e Indicadores do Agronegócio**, v. 3, n. 3, p. 1-5, 2008.
- 141 SILVA, F. S. **Otimização e validação de método para a análise de hpas em rapadura**. 2006. 105 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.
- 142 SILVA, F. S.; CRISTALE, J.; RIBEIRO, M. L.; MARCHI, M. R. R. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in raw cane sugar (rapadura) in Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**. 2010. In press. Doi:10.1016/j.jfca.2010.08.012.
- 143 SNYDER, L. R.; KIRKLAND, J. J.; GLAJCHR, J. L. **Practical HPLC method development**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1997. 765 p.
- 144 ANDRÉ, P. A. **Câmara de topo aberto, CTA: construção e uso para observação de potencial tóxico da poluição atmosférica urbana com bioensaios em plantas**. 2007. 104 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- 145 CHAN, C. C.; LEE, Y. C.; LAM, H.; ZHANG, X. M. **Analytical method validation and instrument performance**. New York: John Wiley, 2004. 320 p.

146 NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **Certificate of analysis**: standard reference material 2783. Disponível em: < [https://www-s.nist.gov/srmors/view\\_cert.cfm?srm=2783](https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=2783)>. Acesso em: 25 out. 2010.

147 GUO, H.; WANG, T.; LOUIE, P. K. K. Source apportionment of ambient non-methane hydrocarbons in Hong Kong: application of a principal component analysis/absolute principal component scores (PCA/APCS) receptor model. **Environmental Pollution**, v. 129, n. 3, p. 489-498, 2004.

148 LEITE, F. **Validação em análise química**. 4. ed. Campinas: Átomo, 2002. 280 p.

149 WISE, S. A.; SANDER, L. C.; SCHANTZ, M. M.; HAYS, M. J.; BENNER, B. A. Jr. Recertification of Standard Reference Material (SRM) 1649, urban dust, for the determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 13, n. 4, p. 419-456, 2000.

150 EIGUREN-FERNANDES, A.; MIGUEL, A. H. Determination of semivolatile and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in SRM1649a and PM<sub>2,5</sub> samples by HPLC-Fluorescence. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 23, n. 2, p. 193-205, 2003.

151 DELGADO-SABORIT, J. M.; AQUILINA, N.; BAKER, S.; HARRAD, S.; MEDDINGS, C.; HARRISON, R. M. Determination of atmospheric particulate-phase polycyclic aromatic hydrocarbons from low volume air samples. **Analytical Methods**, v. 2, n. 3, p. 231-242, 2010.

152 LIMA, F. M.; PEREIRA NETTO, A. D. Annual variation of total suspended particulate and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the tropical city of Niterói, RJ, Brazil. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 3, p. 488-495, 2009.

153 MAIOLI, O. L. G.; KNOPPERS, B. A.; AZEVEDO, D. A. Sources, distribution and variability of hydrocarbons in total atmospheric suspended particulates of two Brazilian areas influenced by sugarcane burning. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 64, n. 2-3, p. 159-178, 2009.

154 VASCONCELLOS, P. C.; ZACARIAS, D.; PIRES, M. A. F.; POOL, C. S.; CARVALHO, L. R. F. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo City, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 21, p. 3009-3018, 2003.

155 BOUROTTO, M. C.; FORTI, M. C.; TANIGUCHI, S.; BÍCERO, C.; LOTUFO, P. A. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 21, p. 3799-3811, 2005.

- 156 MARTINIS, B. S. de; OKAMOTO, R. A.; KADO, N. Y.; GUNDEL, L. A.; CARVALHO, L. R. F. Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM10 collected in São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 2, p. 307-314, 2002.
- 157 BRASIL. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. **Informações de monitoramento de queimadas**. Disponível em: <<http://sigma.cptec.inpe.br/queimadas/queimamensaltotal1.html?id=mm#>>. Acesso em: 27 jan. 2010.
- 158 WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Selected non-heterocyclic PAHs**: International Programme on Chemical Safety. Geneva, 1998. (Environmental Criteria, 202).
- 159 UMBUZEIRO, G. A.; FRANCO, A.; MAGALHÃES, D.; VIANA, F. C.; KUMMROW, F.; RECH, C. M.; CARVALHO, L. R. F.; VASCONCELOS, P. C. A preliminary characterization of the mutagenicity of atmospheric particulate matter collected during sugar-cane harvesting using the Salmonella/microsome microsuspension assay. **Environmental and Molecular Mutagenesis**, v. 49, n. 4, p. 249-255, 2008.
- 160 SÃO PAULO (Estado). Coordenadoria Estadual de Defesa Civil. **Informações de precipitação pluviométrica**. Disponível em: <<http://www.defesacivil.sp.gov.br/meteorologia.asp>>. Acesso em: 27 out. 2010.
- 161 WANG, Y.; LI, P. H.; LI, H. L.; LIU, X. H.; WANG, W. X. PAHs distribution in precipitation at Mount Taishan China. Identification of sources and meteorological influences. **Atmospheric Research**, v. 95, n. 1, p. 1-7, 2010.
- 162 HARKOV, R.; GREENBERG, A. Benzo(a)Pyrene in New-Jersey -results from a 27-site study. **Journal of the Air Pollution Control Association**, v. 35, n. 3, p. 238-243, 1985.
- 163 DE LUCA, G.; FURESI, A.; LEARDI, R.; MICERA, G.; PANZANELLI, A.; PIU, P. C.; SANNA, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) assessment in the sediments of the PortoTorres Harbor (Northern Sardinia, Italy). **Marine Chemistry**, v. 86, n. 1-2, p. 15-32, 2004.
- 164 YUNKER, M. B.; MacDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, R. H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, n. 4, p. 489-515, 2002.
- 165 LI, C. K.; KAMES, R. M. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling. **Atmospheric Environment**, v. 27, n. 4, p. 523-532, 1993.

- 
- 166 MANDALAKIS, M.; TSAPAKIS, M.; TSOGA, A.; STEPHANOU, E. G. Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 25, p. 4023-4035, 2002.
- 167 PELTONEN, K.; KULJUKKA, T. Air sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Chromatography A**, v. 710, n. 1, p. 93-108, 1995.
- 168 AVIGO JUNIOR, D.; GODOI, A. F. L.; JANISSEK, P. R.; MAKAROVSKA, Y.; KRATA, A.; POTGIETER-VERMAAK, S. Particulate matter analysis at elementary schools in Curitiba, Brazil. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 391, n. 4, p. 1459-1468, 2008.
- 169 HOORNAERT, S.; GODOI, R. H. M.; VAN GRIEKEN, R. Elemental and single particle aerosol characterisation at a background station in Kazakhstan. **Journal of Atmospheric Chemistry**, v. 48, n. 3, p. 301-315, 2004.
- 170 MAENHAUT, W.; CORNILLE, P.; PACYNA, J. M.; VITOLS, V. Trace element composition and origin of the atmospheric aerosol in the Norwegian Arctic. **Atmospheric Environment**, v. 23, n. 11, p. 2551-2569, 1989.
- 171 MASON, B. **Principles of geochemistry**. 3rd ed. New York: John Wiley, 1966. 346 p.
- 172 MONTEIRO, L. P. C.; MAINIER, F. B. Queima de pneus inservíveis em fornos de clínquer. **Engvista**, v. 10, n. 1, p. 52-58, 2008.
- 173 LUCON, O. S.; SANTOS, E. M. The HORUS model-inventory of atmospheric pollutant emissions from industrial combustion in Sao Paulo, Brazil. **Environmental Impact Assessment Review**, v. 25, n. 2, p. 197-214, 2005.
- 174 VAN DEN WALL BAKE, J. D.; JUNGINGER, M.; FAAIJ, A.; POOT, T.; WALTER, A. Explaining the experience curve: cost reductions of Brazilian ethanol from sugarcane. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 4, p. 644-658, 2009.
- 175 UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA. Instituto de Química. **Gerenciamento de resíduos químicos**: normas gerais – revisão 2002. Disponível em: <<http://www.iq.unesp.br/APOIO-TECNICO/residuos.doc>>. Acesso em: 28 jul. 2010.