INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNESP
ARARAQUARA / SP

NILVA RÉ POPPI

HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E OUTRAS SUBSTÂNCIAS ORGÂNICAS NA COMBUSTÃO DE MADEIRA PARA PRODUÇÃO DE CARVÃO E EM PARTICULADO ATMOSFÉRICO DA CIDADE DE CAMPO GRANDE / MS

Tese apresentada ao Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista para obtenção do título de Doutor em Química, área de concentração Química Analítica

Prof.ª Dr.ª Mary Rosa R. M. Santiago Silva
Orientadora

27/04/2000

COMISSÃO EXAMINADORA:

PROF.ª DR.ª MARY ROSA R. DE MARCHI S. DA SILVA (IQ/UNESP - ARARAQUARA)

PROF.ª DR.ª LILIAN ROTSCHILD DE CARVALHO (IQ/USP - SÃO PAULO)

PROF. DR. FERNANDO MAURO LANÇAS (IQ/USP - SÃO CARLOS)

PROF.ª DR.ª MARIA LUCIA RIBEIRO (IQ/UNESP - ARARAQUARA)

PROF. DR. ALBERTO JOSÉ CAVALHEIRO (IQ/UNESP - ARARAQUARA)

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

1.1. Nascimento: 05/12/ 55

1.2. Nacionalidade: brasileira

1.3. Naturalidade: Flórida Paulista (SP)

1.4. Estado civil: casada

1.5. Filiação:

Pai: Mido Ré

Mãe: Dalva Bortolucci

1.6. Profissão: Professor Universitário

1.7. Documento de identidade: RG 1.246.793 1

1.8. Cadastro de pessoa física: CIC 234 939 419 00

1.9. Endereço residencial:

Rua Das Rosas, 325

Bairro Jockey Club

Campo Grande / MS

CEP 79080 570

1.10. Endereço profissional

Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - UFMS

CEP 79070 900

Telefone: (067) 746-2961 746-1034

FAX: (067) 787-5314

Campo Grande / MS

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1. Licenciado em Química
Curso de Licenciatura em Química concluído em julho de 1979
Universidade Estadual de Maringá (PR)

2.2. Mestre em Química Analítica
Curso de Pós Graduação em Química
Área de concentração: Química Analítica, concluído em 25/11/1988
Instituto de Física e Química de São Carlos, USP

2.3. Doutorado em Química Analítica
Curso de Pós-Graduação em Química
Área de Concentração: Química Analítica, concluído em 27/04/2000
Instituto de Química de Araraquara, UNESP

,

3. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

RÉ-POPPI , N., TALAMONI, J. (In Memoriam) Estudo dos ácidos húmico e fúlvico, extraídos do solo, por espectroscopia de infravermelho. **Química Nova,** v.15, n.4, p.181-185,1992.

NETO, L. M., NASCIMENTO, O. R., TALAMONI, J., RÉ-POPPI, N. Micronutrientes-humic substances complexes extracted from a Brazilian soil. **Soil Science**, v.151, n.5, p.369-376, 1991.

MOREIRA-NORDEMANN, L.M., GIRARD, P., RÉ-POPPI, N. Química da precipitação atmosférica na cidade de Campo Grande/MS. **Revista Brasileira de Geofísica,** v.15, p. 35-44, n.1,1997.

.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por tudo....

À Profª Mary Rosa M. R. Santiago Silva pela orientação, incentivo constante e amizade durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Massao Yamashiro que ensejou o desenvolvimento de intercâmbio entre Instituto de Química - UNESP de Araraquara e o Departamento de Química da UFMS, para que pudéssemos realizar o Curso de Pós Graduação em Química.

À Pró - Reitoria de Pesquisa e Pós Graduação da UFMS, pelo apoio financeiro na realização do presente trabalho e do Curso de Pós - Graduação.

Aos professores de Química Analítica do Departamento de Química da UFMS pelo apoio.

Ao técnico Luiz Leonardo Viana pela ajuda junto ao CG/EM.

Aos funcionários da Secretaria de Pós Graduação do Instituto de Química da UNESP de Araraquara, pela gentileza no atendimento.

Muito Obrigada

SUMÁRIO

ABREVIATURAS..... i
ÍNDICE DE TABELAS..... iii
ÍNDICE DE FIGURAS..... v
RESUMO..... x
ABSTRACT..... xii

1. INTRODUÇÃO

1.1. A QUEIMA DE BIOMASSA..... 1
1.1.1. O Aerossol 6
1.1.2. Marcadores de emissões provenientes da queima de biomassa vegetal.... 7
1.2. A QUEIMA DE BIOMASSA EM MATO GROSSO DO SUL
1.2.1. Atividades agropecuárias e as queimadas 11
1.2.2. A Produção de carvão vegetal em Mato Grosso do Sul 13
1.3. RISCOS À SAÚDE DO TRABALHADOR NAS CARVOARIAS 19
1.4. OS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)
1.4.1. FONTES DE EMISSÕES DE HPAS 21
1.4.2. PROPRIEDADES FÍSICAS 23
1.4.3. PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS HPAs 24
1.4.4. CARACTERÍSTICAS CARCINOGÊNICAS E MUTAGÊNICAS 27
1.4.5. AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE RISCO SOBRE À SAÚDE..... 31
1.4.6. ESTUDOS OCUPACIONAIS E AMBIENTAIS..... 32
2. OBJETIVOS..... 35

3. PARTE EXPERIMETAL

3.1. CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS PARA ANÁLISE DOS HPAs..... 36

3.2. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA..... 38

3.2.1. Estudo da repetitividade dos tempos de retenção e área do Analito..... 39

3.2.2. Estudo da linearidade e dos limites de detecção e quantificação do CG/EM e do método..... 39

3.2.3. Avaliação do processo de extração..... 41

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS LOCAIS DE COLETA

3.3.1. Descrição do forno..... 43

3.3.2. Descrição do município de Campo Grande..... 43

3.4. AMOSTRAGEM

3.4.1. Descrição do coletor de material particulado e substâncias voláteis..... 47

3.4.2. Amostras de emissão direta do forno..... 48

3.4.3. Coleta de amostras ambientais..... 50

3.5. EFICIÊNCIA DE COLETA PELO TUBO ADSORVENTE XAD-2 E A EXTRAÇÃO DE HPAs..... 52

3.6. AMOSTRAS EM BRANCO..... 53

3.7. ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE EMISSÃO DIRETA DO FORNO POR CG/EM

3.7.1. Análise Quantitativa..... 53

3.7.2. Análise Qualitativa..... 54

3.8. ANÁLISE DOS HPAS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS POR CG/EM

3.8.1. Análise Quantitativa..... 56

3.8.2. Análise Qualitativa..... 57

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS..... 58

4.2. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA
4.2.1. Estudo da repetitividade dos tempos de retenção e área..... 63
4.2.2. Estudo da linearidade e dos limites de detecção e quantificação do CG/EM..... 63
4.2.3. Avaliação do processo de extração e limites de detecção e quantificação do método..... 69

4.3. ANÁLISE QUANTITATIVA DOS HPAs EM AMOSTRAS DE EMISSÃO DIRETA DO FORNO E AMBIENTAIS POR CG/EM
4.3.1. Amostras de emissão direta do forno..... 71
4.3.2. Análise quantitativa dos HPAs em amostras ambientais 77

4.4. ORIGEM DOS HPAs PRESENTES NAS AMOSTRAS AMBIENTAIS.... 89

4.5. ESTUDOS DA DISTRIBUIÇÃO GÁS-PARTÍCULA E DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA..... 93

4.6. ANÁLISE QUALITATIVA DE AMOSTRAS DE EMISSÃO DIRETA DO FORNO E AMBIENTAIS POR CG/EM
4.6.1. Análise qualitativa das amostras de emissão direta do forno..... 99
4.6.2. Perfis dos HPAs e n-alcanos de amostra de emissão direta do forno 126
4.6.3. Análise qualitativa de amostras ambientais 130
4.6.4. Perfis das frações de HPAs e n-alcanos em amostras ambientais..... 161

4.7. ESTIMATIVA DA CONCENTRAÇÃO DE HPAs NO AMBIENTE DE TRABALHO DAS CARVOARIAS..... 163

5. CONCLUSÃO..... 168

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 172

7. APÊNDICE

7.1. APÊNDICE A – MATERIAIS E EQUIPAMENTOS
7.1.1. Solventes utilizados..... 195
7.1.2. Padrões cromatográficos..... 195
7.1.3. Solução de padrão estoque..... 195
7.1.4. Soluções de trabalho..... 196
7.1.5. Limpeza de vidraria..... 196
7.1.6. Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas (CG/EM)..... 196
7.1.7. Banho de ultra-som..... 196

7.2. APÊNDICE B - CROMATOGRAMAS DE ÍONS TOTAIS E EXTRAÇÃO DE ÍONS EM AMOSTRAS DE EMISSÃO DIRETA DO FORNO..... 197

7.3. ANEXO C - ESTRUTURA MOLECULAR DOS FENÓIS, METOXIFENÓIS, E HPAs IDENTIFICADOS EM AMOSTRAS DE EMISSÃO DIRETA DO FORNO..... 212

ABREVIATURAS

Ace: acenafteno

Aci: acenaftileno

Ant: antraceno

BaA: benz[a]antraceno

BaP: benzo[a]pireno

BbF: benzo[b]fluoranteno

BeP: benzo[e]pireno

BghiP: Benzo[g,h,i]perileno

BkF: benzo[k]fluoranteno

B[ghi]P: benzo[g,h,i]perileno

^{o}C: grau Celsius

CPAs: compostos policíclicos aromáticos

Cri: criseno

CV: coeficiente de variação

DBahA: dibenzo[a,h]antraceno

DCM: diclorometano

EPA: Environmental Protection Agency

Fen: fenantreno

Flu: fluoreno

Flt: fluoranteno

g: grama

CG: cromatografia gasosa

HPAs: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

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

m: metro

μg: micrograma

MeOH: metanol

MP: material particulado

MS: detector seletivo de massas

nm: nanômetro

Naf: naftaleno

ng: nanograma

NIOSH: National Institute of Occupational Safety and Health

OSHA :Occupational Safety and Health Administration

Pir: pireno

SEMA: Secretaria Estadual do Meio Ambiente

SCAN: varredura total de massas

SIM: monitoramento seletivo de íons

TIC: cromatograma de íon total

TLV: threshold limited values

T_R: tempo de retenção

LISTA DE TABELAS

pág.

TAB.1 - Compostos emitidos nos diferentes estágios da combustão de biomassa..... 2

TAB.2 - Comparativo das estimativas de emissão de gases e partículas em nível mundial para a década de 80..... 2

TAB.3 - Íons selecionados para as análises quantitativas, modo SIM, por CG/EM..... 38

TAB.4 - Íons selecionados (m/z) para a análise qualitativa dos HPAs em amostras ambientais, modo SIM, por CG/EM..... 57

TAB.5 - Repetitividade dos tempos de retenção..... 65

TAB.6 - Precisão da resposta do detector..... 67

TAB.7 - Resultados do estudo de linearidade e dos limites de detecção e quantificação do CG/EM-SIM..... 67-68

TAB.8 - Estudo de recuperação para adições de 100 ng de HPAs e limites de detecção e quantificação do método..... 70

TAB. 9 - Concentração dos HPAs em $ng.m^{-3}$ de ar de amostra de emissão direta do forno..... 75

TAB.10 - Dados meteorológicos..... 75

TAB.11 - Concentração dos HPAs ($ng.m^{-3}$) em amostras de ar da cidade de Campo Grande..... 79

TAB.12 - Concentração de benzo[a]pireno em várias cidades do mundo..... 86

TAB.13 - Razão benz[a]antraceno/criseno..... 88

TAB.14 - Relações entre HPAs para amostras de emissão direta do forno, ambientais e valores da literatura..... 92

TAB.15 - Razão entre as áreas dos picos do BeP e BaP..... 93

TAB.16 - HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outros substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno..... 101

TAB.17 - Identidade provável de HPAs, fenóis, metóxifenois e outras substâncias encontradas em amostras ambientais..... 131

TAB.18 - Propriedades toxicológicas de algumas substância 164

TAB.19 Concentração total dos HPAs em ambientes de trabalho 166

LISTA DE FIGURAS

pág.

FIG.1 - Número de focos de queimadas em MS nos últimos anos..... 13

FIG.2 - Fornos em funcionamento em uma carvoaria localizada na região de Ribas do Rio Pardo..... 18

FIG.3 - Estruturas dos 16 HPAs..... 22

FIG.4 - Região K, L e região baía do BaA..... 28

FIG.5 - Mecanismo de eliminação / ativação metabólica do BaP e representação esquemática do aduto formado pela interação com o DNA..... 30

FIG.6 - Mapa político-administrativo do estado de Mato Grosso do Sul..... 45

FIG.7 - Mapa referente à vegetação do município de Campo Grande..... 46

FIG.8 - Diagrama de bloco do sistema de coleta de particulado atmosférico..... 47

FIG.9 - Imagens do forno durante a amostragem do particulado e substâncias voláteis..... 49

FIG.10 - Localização do ponto de amostragem na cidade de Campo Grande..... 51

FIG.11 - Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) dos 16 HPAs em solução padrão de 10 $\mu g.mL^{-1}$..... 59

FIG.12 - Espectros de massas dos padrões de HPAs (nº 1 a 8) do cromatograma da FIG.11..... 60

Fig.13 - Espectros de massas dos padrões de HPAs (nº 9 a 16) do cromatograma da FIG.11..... 61

FIG.14 - Cromatograma de íon total (CG/EM-SIM) da solução padrão de 100 ng.mL^{-1} e *Ionset* selecionados..... 62

FIG.15 - Cromatograma de íon total (CG/EM-SIM) do adsorvente XAD-2 da amostra de emissão direta do forno..... 72

FIG. 16 - Cromatograma de íon total (CG/EM-SIM) do material particulado (filtro) de amostra de emissão direta do forno..... 73

FIG.17 - Gráfico das concentrações dos HPAs em amostras de emissão direta do forno..... 76

FIG.18 - Concentração média dos 15 HPAs nas amostras ambientais..... 78

FIG.19 - Precipitação pluviométrica anual para o período de 1992 a 1999..... 81

FIG.20 - Precipitação pluviométrica mensal para os anos de 1996 a 1999..... 81

FIG.21 - Contribuição relativa da precipitação pluviométrica mensal nos anos de 1996 a 1999..... 82

FIG.22 - Cromatograma de íon total (CG/EM-SIM) do material particulado da amostra ambiental n.6, obtido pelo monitoramento dos ions m/z 128, 152, 154, 166, 178, 202, 228, 252, 276 e 278..... 83

FIG.23 - *Ionset* referentes ao cromatograma da FIG.22..... 84

FIG.24 - Contribuição relativa dos HPAs nas 14 amostras ambientais..... 87

FIG.25 Gráfico das proporções relativas entre as concentrações dos HPAs de mesmo peso molecular..... 91

FIG.26 - Relação de concentração entre o BeP e BaP em amostras ambientais e do forno..... 94

FIG.27 - Distribuição dos HPAs fase vapor / partícula (valor médio de amostras ambientais e de emissão direta do forno)..... 97

FIG.28 - Contribuição relativa dos HPAs nas amostras de emissão direta do forno e valor médio das amostras ambientais..... 98

FIG. 29 a 43 - Cromatogramas e extração de íons na identificação de substâncias em amostras de emissão direta do forno..... 197-212

FIG. 44 - Hidrocarbonetos alifáticos C_{17} a C_{25} no extrato do material particulado de amostra de emissão direta do forno..... 126

FIG.45 - Perfil dos íons extraídos do cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) do material particulado de amostra de emissão direta do forno..... 128

FIG.46 - Íons extraídos do cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2) de amostra de emissão direta do forno..... 129

FIG.47 Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental nº 5 e espectros de massas: (1)o-cresol e (5)m- ou p-cresol..... 138

FIG 48 - Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental nº 14 e espectros de massas das substâncias nºs 2 e 3..... 139

FIG.49 - Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental nº 5 e espectros de massas das substâncias nºs 10,11, 12,14 e 15..... 141

FIG.50 - Cromatograma de íon total (CG/EM - SCAN) do material particulado da amostra ambiental nº 7 e espectros de massas das substâncias nºs 16, 17 e 18..... 143

FIG.51 - Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental nº 3 e espectros de massas das substâncias nºs 19, 20, 23, 25, 26, 27 e 30..... 145

FIG.52 - Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) do material particulado da amostra ambiental nº 3 e espectros de massas das substâncias nºs 21, 22, 24..... 147

FIG.53 - Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental nº 3 e espectros de massas das substâncias de massa molecular 166 e 168..... 148

FIG.54 - Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) do material particulado da amostra ambiental nº 3 e espectros de massas das substâncias:(37)levoglucosano, (44)ácido tetranóico, (57)ácido palmítico, (73)ácido octadecanóico..... 149

FIG.55 - Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental nº 5 e espectros de massas das substâncias: (29)1,1'bifenil; (31) e (32)dimetilnaftaleno; (33)2-etilnaftaleno..... 152

FIG.56 - TIC-SIM e íons selecionados na análise da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental nº 6..... 153

FIG.57 - Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental nº 6 e espectros de massas das substâncias: (40), (41) e (42) trimetilnaftaleno..... 154

FIG.58 - Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental nº 3 e espectros de massas dos benzonaftofuranos, picos nºs 72 e 74..... 155

FIG.59 - Análise CG/EM-SIM (*ionset* 2) da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental nº 5..... 156

Fig.60 - Ionset 2 da análise CG/EM-SIM do material particulado (filtro) da amostra ambiental nº 5..... 157

FIG.61 Ionset 3 da análise CG/EM-SIM do material particulado(filtro) da amostra ambiental nº 5..... 158

FIG.62 - Cromatograma de íon total (CG/EM-SIM) da fração volátil da amostra ambiental nº 14 e íons selecionados 159

FIG.63 - *Ionset* 2 da análise CG/EM-SIM da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental nº 14..... 160

FIG.64 - - Hidrocarbonetos alifáticos C_{11} a C_{33} em amostra ambiental..... 161

Fig.65 Fragmentograma do íon m/z 202 característico do fluoranteno/pireno juntamente com a série do seus homólogos substituídos (m/z 216, 230)..... 162

RESUMO

O município de Campo Grande, MS, com uma população de aproximadamente 600 mil habitantes concentrados na área urbana, todos os anos, entre os meses de julho a novembro, período muito seco, fica encoberto pela fumaça proveniente da queima de biomassa, a qual tem sido apontada como responsável pelo aumento da incidência de casos de doenças respiratórias na população.

Neste trabalho, é reportada a composição química de aerossóis, partículas inaláveis (1 μm $\leq$ dp$\leq$ 15 μm), de emissões do forno utilizado para a produção de carvão vegetal e de 14 amostras de ar da cidade de Campo Grande / MS.

O particulado atmosférico foi amostrado de junho a novembro de 1998 no campus da UFMS e as amostras de emissão direta foram coletadas a 1,5 m de um forno construído com tijolos e saibro, similar aos utilizados nas carvoarias da região.

Nos dois tipos de amostra, o material particulado foi coletado sobre filtro de Fluorepore em PTFE com 37 mm de diâmetro e as substâncias semivoláteis em tubos do adsorvente XAD-2, utilizando-se amostrador de baixo volume (*low-vol)*. As substâncias foram extraídas com diclorometano/metanol (4:1) em banho ultra-sônico. As análises foram realizadas por CG/EM nos modos SCAN e SIM.

A concentração de HPAs na atmosfera próxima ao forno, proveniente da queima de madeira para produção de carvão, foi estimada em 23,6 $\mu g.m^{-3}$ de ar para a soma de 15 HPAs, e em 310,1 $ng.m^{-3}$ para o BaP.

A concentração média dos 15 HPAs nas amostras ambientais foi de 21,05 $ng.m^{-3}$ e a concentração média do BaP de 0,25 $ng.m^{-3}$.

Foram identificados HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e levoglucosano. Dentre as substâncias fenólicas encontradas em amostras ambientais estão o siringol, o metilsiringol e quatro fenóis derivados do guaiacol: o 4-metilguaiacol, p-etilguaiacol, p-propilguaiacol e vanilina (produzidos pela degradação térmica da lignina).

A fração de HPAs de amostras ambientais apresentou perfil cromatográfico marcado por homólogos não substituídos, principalmente os majoritários Ace, Flu, Fen, Flt, Pir, BaA, Cri, BbF, BaF, BeP, BaP, Per, ind(1,2,3-cd)P, B(ghi)P e semelhante ao apresentado por amostras de emissão direta do forno.

Os valores obtidos para as razões relativas entre HPAs de mesmo peso molecular, a presença de reteno (HPA produzido pela degradação térmica de resinas de plantas coníferas), levoglucosano (produto da degradação térmica da celulose) e de fenóis derivados do guaiacol em particulados ambientais, mostraram ser a queima de biomassa a principal fonte das emissões de HPAs e outras substâncias nas amostras analisadas.

A presença de alquilbenzeno, benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno e benz[b]nafto[1,2-d]tiofeno em baixa concentração nos aerossóis ambientais revelou que há uma pequena contribuição das emissões veiculares, principalmente da queima de óleo diesel.

Os dados mostrados neste trabalho evidenciam a importância de outros estudos quanto à exposição ocupacional a HPAs e outras substâncias químicas nas carvoarias, e do monitoramento biológico de trabalhadores por meio da dosagem dos metabólitos de HPAs em urina e adutos HPAs-DNA no sangue.

ABSTRACT

Campo Grande City (Mato Grosso do Sul State, Brazil) has around 600,000 inhabitants, concentrated in the urban area. Every year, between July and November, the dry season, the city is covered with biomass burning smoke. The biomass burning is result of the vegetal carbon production, agricultural handling, or de-florestation operation into Brazilian Savannah ("cerrado"). The smoke has been indicated as main cause of respiratory disease increasing of the population.

In this work it was reported the aerosol composition ($1\mu m \leq dp \leq 10\ \mu m$), from emission of vegetal carbon production and 14 air samples of Campo Grande city.

The particulate material was sampled from June until November, 1998 at campus of Federal University of Mato Grosso do Sul (UFMS) while the emission samples were collected at 1.5 m far from an oven made with brick and a mixture of clay and sand, similar to ones used by vegetal carbon producers of region.

For both kind of samples, the particulate material was collected with Fuorepore/PTFE filters (37 mm diameter) while volatile fraction was sampled into adsorbent tubes (XAD-2), using low vol sampler. The extracts were obtained by ultrasonic bath using dichloromethane:methanol (4:1) and were analyzed by GC/MS, SCAn and SIM modes.

The total HPAs emission of vegetal carbon oven was estimated in 23.6 $\mu g.m^{-3}$ and 310 $ng.m^{-3}$ for benzo(a)pyrene. On the other hand, the city air samples shown concentration (average) of 21,05 $ng.m^{-3}$ for total HPAs, and 0.25 $ng.m^{-3}$ for benzo(a) pyrene.

HPAs, OXI-HPAs, phenols e Metoxy-phenols were identified by comparison of sample mass spectra with literature and NBS library of GC/MS equipment; and by determination of retention indices of Kovats and Lee. It was possible For city air samples, between identified phenolic substances, it was siringol, methyl siringol and four substances derived of guaiacol: o 4-methylguaiacol, p-ethylguaiacol, p-propylguaiacol and vaniline (produced by thermal degradation of lignin).

The HPAs fraction of city air samples shown a chromatographic profile characterized by homologous compounds without substitution, mainly the majority:

Ace, Flu, Fen, Flt, Pir, BaA, Cri, BbF, BaF, BeP, BaP, Per, ind[1,2,3-cd]P, B[g,h,i]P and similar to oven emission composition. The chromatographic profile of identified n-alkyl compounds, C_{16} a C_{35}, reveals for members after C_{27} the predominance of odd number of carbon in the homologous distribution.

The chromatographic profiles (HPAs and n-alkyl compounds), and the retene presence (HPA produced by thermal degradation of resins of conifers) and phenols derived of guaiacol in the particulate material of city air samples, shown that biomass burning is the main source of emission of HPAs and other substances for analyzed samples.

The presence of alkylbenzenes, benzo[b]naphto[2,1-d]tiophene e benz[b]naphto[1,2-d]tiophene in low concentration for atmospheric samples point out that exists a little contribution of automotive fuel burning, mainly diesel exhaust, to atmospheric contamination.

The data showed in this thesis point out that it is very important to determine the occupational exposure to HPAs and other organic compounds, for vegetal carbon production, followed by workers biological monitoring using urinary HPAs metabolites and HPAs-DNA adducts on blood.

1. INTRODUÇÃO

1.1. A QUEIMA DE BIOMASSA

A combustão de biomassa tem causado grande impacto ambiental devido à emissão de gases e partículas, que têm importantes funções na química da atmosfera e de ciclos biogeoquímicos (FEREK et al.,1998; ARTAXO et al.,1990; CRUTZEN & ANDREAE, 1990; KAUFMAN et al.,1992; ANDREAE, 1991; WARD et al., 1992).

A combustão se processa em três estágios: ignição, *flaming* e *smoldering*. A ignição é o processo inicial no qual se têm pequenas chamas. No segundo estágio, a combustão é mais eficiente e há emissão de CO_2, H_2O, N_2, NO_x e SO_2 e partículas contendo grande quantidade de carbono elementar. No terceiro estágio, processo de baixa temperatura e ausência de chama, há emissão de grandes quantidades de substâncias parcialmente oxidadas: CO, CH_4 e outros hidrocarbonetos associados a partículas. A quantidade de emissão de produtos durante a combustão de biomassa é fortemente dependente da razão da combustão *fla*ming/sm*oldering* (CRUTZEN & GOLDAMMER, 1992). Entre os dois últimos estágios tem-se a formação de etino (C_2H_2) e cianogênio (NCCN). O etino sofre polimerização via radicais livres até a formação dos núcleos aromáticos, dando origem aos HPAs. Alguns HPAs contendo menor número de anéis aromáticos (Naf, Fen e Ant) reagem formando outros HPAs de maior peso (HEPP et al., 1995). Um resumo dos compostos emitidos nos diferentes estágios da combustão está apresentado na TABELA 1. Do total dos compostos carbônicos emitidos, a maioria é referente aos oxigenados. Somente 2 a 3% são de hidrocarbonetos, dos quais 0,5% são atribuídos aos HPAs juntamente com outros hidrocarbonetos saturados.

A queima de biomassa é a maior fonte de emissão de material particulado (MP), que chega a ser estimada em 104 Tg/ano (104.000.000.000 kg/ano). A estimativa das emissões de gases da combustão de biomassa estão listadas na TABELA 2, que também mostra as emissões totais (de todas as fontes) mundiais.

TABELA 1

Substâncias emitidos nos diferentes estágios da combustão de biomassa.

ESTÁGIO *FLAMING*	INTERMEDIÁRIO	ESTÁGIO *SMOLDERING*
dióxido de carbono (CO_2)	etino (C_2H_2)	monóxido de carbono (CO)
óxido nítrico (NO)	cianogênio(NCCN)	metano (CH_4)
dióxido de enxofre (SO_2)		hidrocarbonetos (C_2 a C_{10} e HPAs)
óxido nitroso (N_2O)		amônia (NH_3)
nitrogênio (N_2)		cianeto de hidrogênio (HCN)
partículas com alta % de		cianeto de metila (CH_3CN)
carbono elementar		aminas, heterocíclicos, aminoácidos
		cloreto de metila (CH_3Cl)
		compostos sulfurados (H_2S, COS,
		DMS, DMDS)

FONTE - CRUTZEN & GOLDAMMER, 1992.

TABELA 2

Comparativo das estimativas de emissão de gases e partículas em nível mundial para a década de 80

ESPÉCIES	EMISSÕES DA QUEIMA DE BIOMASSA	EMISSÕES MUNDIAIS (todas as fontes)
CO	120-510 Tg C/ano	600-1300 Tg C/ano
CH_4	11-53 Tg C/ano	400-600 Tg C/ano
H_2	5-16 Tg/ano	~36 Tg/ano
CH_3Cl	0,5-2 Tg/ano	~2 Tg/ano
NO_x	2,1-5,5 Tg N/ano	25-60 Tg N/ano
HCN, CH_3CN	0,5-1,7 Tg N/ano	> 0,4 Tg N/ano
COS	0,04-0,20 Tg S/ano	0,6-1,5 Tg S/ano
SO_2	1.0-4,0 Tg S/ano	70-170 Tg S/ano
NH_3	0,5-2,0 Tg N/ano	20-60 Tg N/ano
Carbono orgânico particulado	24-102 Tg/ano	≈180 Tg/ano

FONTE - CRUTZEN & ANDREAE, 1990.

No Brasil, há contribuição de material particulado (MP) provenientes das queimadas (cerrado, cana-de-açúcar, floresta Amazônica), dos processos agrícolas, da construção civil e de processos industriais (KAUFMAN et al., 1998, WARD et al., 1992).

O MP afeta a saúde humana - principalmente os pulmões, produzindo efeito crônico sobre o sistema respiratório, o ecossistema - pois se deposita sobre as folhas interferindo na "sorção" de CO_2 e O_2 - e a biosfera - alterando a cadeia alimentar e bloqueando a luz solar provocando mudanças climáticas (BOTKIN & KELLER, 1995).

O efeito estufa é um processo físico que acontece na atmosfera e que provoca um aumento da temperatura da superfície da terra. Esse aumento de temperatura pode causar várias modificações ao meio ambiente. Para que um constituinte seja um gás do efeito estufa, este deve ter a propriedade de absorver radiações eletromagnéticas na região do infravermelho (que é a região em que as ondas transmitem calor). Possuindo essa propriedade, o gás situado na troposfera retém a maior parte da radiação infravermelha emitida pelo planeta (após absorver a radiação solar), pois moléculas de CO_2, H_2O, O_3, CH_4 entre outras têm uma estrutura que permite a elas vibrarem nas freqüências correspondentes à radiação infravermelha. Isso provoca uma maior absorção de calor pela atmosfera e conseqüentemente maior reflexão de calor para o solo (KIRCHHOFF, 1992; ANDRADE & SARNO, 1990). Os principais gases do efeito estufa são o gás carbônico (CO_2), o metano (CH_4), o óxido nitroso (N_2O), o triclorofluormetano (CFC-11), o diclorodifluormetano (CFC-12), o ozônio troposférico (O_3) e o vapor d'água (KIRCHHOFF, 1992). Estima-se que a maior contribuição do Brasil ao efeito estufa se dá por meio das queimadas das regiões Norte e Centro Oeste . As elevadas concentrações de CO_2, CH_4 e material particulado decorrente das emissões da queima de biomassa e o O_3 formado, que se acumulam na baixa atmosfera, são os responsáveis por esse efeito (KIRCHHOFF, 1992).

Estimativas demonstram que as emissões de NO pela queima de biomassa é da ordem de 2 a 6 Tg de N/ano, representando uma contribuição de 12,1$\pm$5,3% das emissões mundiais de óxido de nitrogênio (CRUTZEN & ANDREAE, 1990).

Experimentos realizados em laboratório demonstraram que na queima, aproximadamente 25% do N da planta é emitido como NO, N_2O, NH_3, HCN e

CH_3CN; 20% em substâncias de peso molecular mais elevado; 10% fica nas cinzas e 45% é emitido na forma de N_2 (CRUTZEN & GOLDAMMER, 1992).

Várias substâncias químicas têm grande influência na acidez da chuva. Dentre elas destacam-se o SO_2, os óxidos de nitrogênio e os ácidos inorgânicos voláteis. Os óxidos de nitrogênio (NO, NO_2 e N_2O_5) participam de uma série de reações que produzem ácido nítrico (ANDRADE & SARNO, 1990). A presença ou não de radiação solar pode determinar a predominância de algumas reações:

$$\text{- durante o dia} \quad NO \xrightarrow{O_3} NO_2 \xrightarrow{h\nu} HNO_3 \qquad (1)$$

$$\text{-- durante a noite} \quad N_2O_5 \xrightarrow{H_2O} HNO_3 \qquad (2)$$

Em Campo Grande / MS, o valor médio do pH das águas de chuva durante os anos de 1993 a 1995, foi de 4,81 na estação seca e 5,05 na estação úmida (MOREIRA-NORDEMANN et al., 1997). Verificou-se elevada deposição de íon amônio NH_4^+ (0,54 t/km^2 ano) e fator de enriquecimento dos íons no período seco em relação ao período chuvoso de 5,4 para o material particulado e de 2,0 para a água de chuva (MOREIRA-NORDEMANN et al., 1995). Por se tratar de uma região dedicada à pecuária, a volatilização de NH_3 de excrementos bovinos é certamente uma fonte de emissão (GALBALLY & GILLETT, 1988). A amônia é emitida também na queima de biomassa (CRUTZEN & GOLDAMMER, 1992), no período seco nesta região do país a queima de biomassa torna-se a principal fonte de emissão de amônia (MOREIRA-NORDEMANN et al., 1997). A amônia na atmosfera certamente contribuiu para neutralizar a acidez da chuva. O balanço iônico obtido somando-se os íons positivos e negativos resultou em valor positivo de 0,91 μeq/l (MOREIRA-NORDEMANN et al., 1997). O que não explicou o valor de pH 5 encontrado, e levou os autores a admitirem a probabilidade de que os ácidos orgânicos (não medidos no trabalho) controlam o pH das águas de chuva em Campo Grande (MOREIRA-NORDEMANN et al., 1997). Na região Amazônica a água de chuva tem apresentado pH em torno de 4,8 e concentrações elevadas de ácido acético e ácido fórmico (WILLIAMS et al., 1997).

O ozônio na estratosfera (16 a 50 km da superfície terrestre) é responsável pela absorção de radiação ultravioleta (UV) emitida pelo sol (190 nm $< \lambda <$ 320 nm). Já o ozônio da troposfera (0 a 16 km de altitude) não tem mais o papel

de escudo protetor que possui na estratosfera. Primeiro porque sua concentração média na troposfera é 10 vezes menor do que na estratosfera e, em segundo lugar, porque a radiação ultravioleta já está muito atenuada na troposfera (pelo ozônio da estratosfera) (KIRCHHOFF, 1992). Altas concentrações de ozônio na troposfera são prejudiciais aos seres vivos por ser um gás tóxico. Vem-se observando o crescimento de doenças alérgicas principalmente na Europa e nos Estados Unidos. A contribuição de fatores ambientais, como a exposição ao ar ambiente poluído, está sendo intensamente discutido (VON-MUTIUS, 2000). Há evidências de que óxido de enxofre, material particulado e ozônio estão correlacionados ao inicio de doenças alérgicas em indigentes (VON-MUTIUS, 2000). O ozônio da troposfera, além de contribuir com o efeito estufa, exerce influências negativas sobre a fotossíntese e conteúdo de carbono das plantas (MEYER, et al. 2000).

O ozônio não é um gás produzido diretamente na combustão do material orgânico, mas os gases CH_4, CO e NO_x encontram-se envolvidos em complexas reações químicas na troposfera que originam as altas concentrações de ozônio (ANDREAE et al.,1988, 1992; SETZER, 1990). O caminho conhecido de formação de O_3 na troposfera é pela fotólise do NO_2.

$$NO_{2(g)} + h\nu \rightarrow NO_{(g)} + O^{\bullet}_{(g)} \qquad \lambda \leq 420 \text{ nm} \qquad (3)$$

$$O^{\bullet}_{(g)} + O_{2(g)} + M \rightarrow O_{3(g)} + M \qquad (4)$$

Por sua vez, o ozônio oxida o NO para formar NO_2 ($NO_{(g)} + O_{3(g)} \rightarrow NO_{2(g)} + O_{2(g)}$), entretanto, a fotólise e a oxidação de compostos orgânicos produzem radicais livres que oxidam o NO sem destruir o ozônio, contribuindo assim para o aumento na concentração de O_3 na troposfera, o que é indesejável (GRAEDEL,1985).

O ozônio da troposfera exerce um papel de importância fundamental na química da atmosfera, devido a capacidade de gerar radicais hidroxila ($OH^{\bullet}$). A primeira etapa da reação se dá por meio da fotodissociação do ozônio produzindo o oxigênio atômico excitado $O(^1D)$, muito reativo. Este reage com moléculas de água produzindo o radical $OH^{\bullet}$:

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O(^1D) \qquad \lambda \leq 320\ nm \qquad (5)$$

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2\ OH^{\bullet} \qquad (6)$$

O radical hidroxil ($OH^{\bullet}$) oxida as substâncias orgânicas na troposfera, principalmente os hidrocarbonetos, provenientes de fontes naturais ou antropogênicas. Substâncias complexas, normalmente insolúveis em água, após reagirem com o $OH^{\bullet}$ formam substâncias solúveis, podendo ser retiradas da atmosfera pelas chuvas (KIRCHHOFF, 1992; GRAEDEL, 1985).

Acredita-se que as altas concentrações de CO e CH_4 nos trópicos, provenientes das queimadas, estejam afetando a eficiência dos processos de oxidação de substâncias orgânicas na troposfera, pois esses gases consomem o radical OH por meio de reações químicas (p. ex. $CO + OH^{\bullet} \rightarrow CO_2 + H^{\bullet}$) (CRUTZEN & ANDREAE, 1990). Esse fato torna a atmosfera menos oxidante e conseqüentemente afeta os processos de remoção de poluentes da atmosfera.

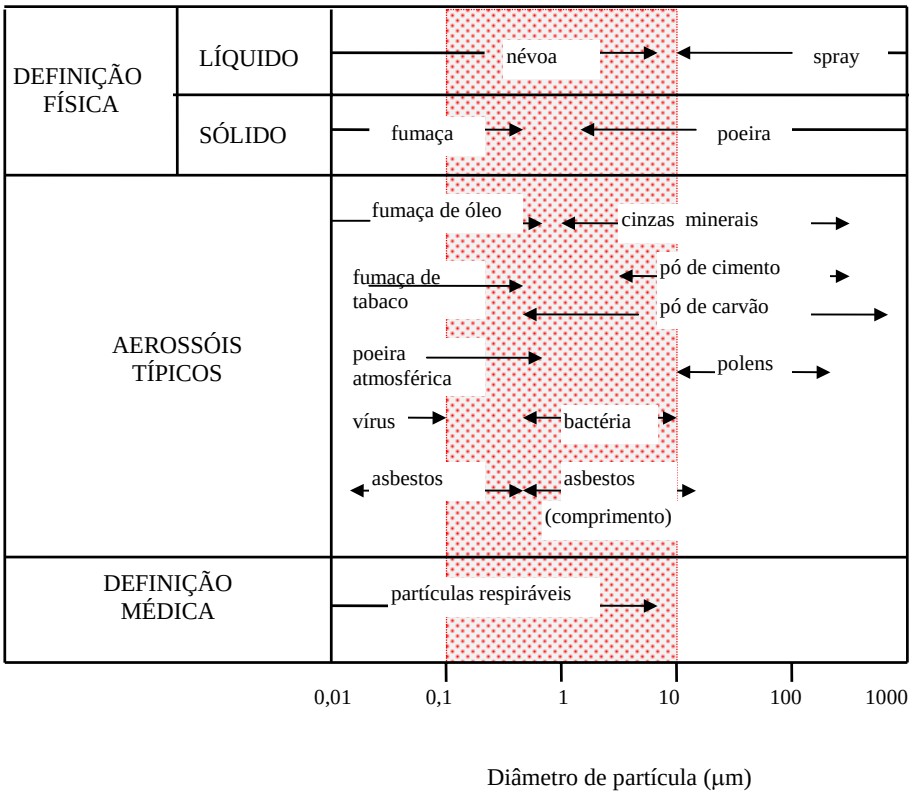
1.1.1. O Aerossol

O aerossol é considerado um sistema disperso de partículas líquidas ou sólidas de vários tamanhos suspensas em um gás (ar atmosférico). A combustão incompleta é uma grande fonte de gases e aerossóis, os quais contêm muitas substâncias orgânicas que são tóxicas, cancerígenas e mutagênicas (GOLDSTEIN et al.,1994, MAHNKE & KRAUSS, 1996; CRUTZEN & ANDREAE, 1990, CRUTZEN & GOLDEMMER, 1992). Por isso, no estudo da atmosfera a amostragem de aerossol é considerada imprescindível devido aos possíveis efeitos à saúde do homem, principalmente se as partículas são inaláveis.

Um resumo da classificação dos aerossóis encontra-se ilustrado no QUADRO1.

QUADRO 1

Classificação dos aerossóis (EPA 600/89-017, 1988).



1.1.2- Marcadores de emissões provenientes da queima de biomassa vegetal

A queima de biomassa vegetal é uma fonte primária importante de material particulado orgânico que exerce influências sobre as propriedades químicas, ópticas e radioativas da atmosfera. A fumaça proveniente da queima de biomassa, uma vez lançada na atmosfera, mistura-se ao material particulado emitido por fontes naturais e outras fontes de poluição antropogênicas, tornando-se difícil o reconhecimento e a quantificação da mesma. Lipídios livres, terpenóides e produtos de alterações térmicas de biopolímeros podem ser emitidos durante a combustão da biomassa vegetal (SIMONEIT et al., 1993). Essas substâncias orgânicas vêm sendo utilizadas como traçadores da queima de biomassa (SIMONEIT et al., 1999a).

Os principais componentes da fração orgânica presente em aerodispersóides da queima de biomassa são monossacarídeos provenientes da quebra da celulose, acompanhados geralmente por menores quantidades de substâncias de cadeia aberta (alifática e oxigenada), e terpenóides provenientes de ceras e/ou resinas e gomas da vegetação (SIMONEIT et al.,1999b; OROS & SIMONEIT, 1999).

Os produtos de volatilização incluem principalmente as substâncias de cadeia linear como os n-alcanos (C_{19} a C_{35}), ácidos carboxílicos (C_{14} a C_{34}), alcoóis (C_{12} a C_{34}), n- alcan-2-onas(C_{15} a C_{35}) e triterpenóides (α-, e β- amirina, α-, e β-amirona e friedelina), todos derivados de ceras e/ou gomas e resinas de plantas (RABZI BIN ABAS et al., 1995). Os produtos de decomposição térmica compreendem os alcenos(C_{18} a C_{35}), ácidos α, ω- dicarboxílicos (C_9 a C_{30}), ácido ω-hidróxi-alcanóico (C_{14} a C_{28}), derivados de terpenóides, produtos de quebra da lignina (siringaldeído, vanilina, ácido vanílico etc.) HPAs e biopolímeros (RABZI BIN ABAS et al., 1995).

Os ácidos diterpenóides são bons indicadores da queima de madeira gimnospermas, sendo esses componentes resinosos encontrados sem nenhuma alteração na fumaça e em grande abundância (SIMONEIT, et al.,1993; OROS & SIMONEIT, 1999). Os ácidos dehidroabiético, abiético, pimárico, isopimárico, 7-oxodehidroabiético são encontrados em aerodispersóides originários de resinas de plantas coníferas que se volatilizaram (SIMONEIT, et al.,1993, PAPAGEORGOPOULOU et al, 1999).

O HPA reteno (1-metil-7-isopropilfenantreno) é um dos produtos formados por meio de alterações térmicas das resinas diterpenóides, sendo encontrado na queima de pinheiro, mas não é detectado na queima de carvalho, da família das amentáceas (SIMONET, et al., 1993).

Os fitosteróis de plantas superiores contêm principalmente esteróis com C_{28} e C_{29}, como o β-sitosterol, encontrados em aerossóis da Nigéria e da Áustria, e os de plantas vasculares contêm o colesterol (C_{27}) encontrado em aerossóis nos Estados Unidos (SIMONEIT et al., 1988).

A lignina é o maior biopolímero encontrado no tecido da madeira. Os alcoóis aromáticos p-coumarílico, coniferílico e sinapílico são precursores na sua formação. A proporção dos biomonômeros varia consideravelmente entre as principais classes de plantas. Portanto a lignina de madeira de lei (angôspermas) é

rica em álcool sinapílico, madeira mole (gimnospermas) apresenta proporções mais elevadas do álcool coniferílico e concentrações muito baixas de derivados do álcool sinapílico, e a lignina nos capins é formada principalmente de álcool p-coumarílico (HAWTHORNE et al., 1988, 1989; SIMONEIT et al.,1993) .

A pirólise da lignina produz a quebra dos biopolímeros, com formação de fenóis, aldeídos, cetonas, ácidos e alcoóis, geralmente com retenção dos grupos substituintes (OH, OCH_3) do anel fenil (SARKANEN et al.,1971), de maneira que a madeira de lei produz concentrações mais elevadas dos derivados do siringol (2,6-dimetoxifenol) e, os derivados do guaiacol (2-metoxifenol) são produzidos em quantidades similares pelas duas madeiras (lei e mole) (HAWTHORNE et al., 1988, 1989). Infelizmente essas diferenças não podem ajudar nos estudos ambientais para a definição do tipo de biomassa queimada. HAWTHORNE et al.(1992) concluiu que as substâncias derivadas do siringol sofrem degradação entre a emissão (combustão da madeira) e a amostragem em centros urbanos, enquanto as substâncias derivadas do guaiacol, exceto o p-propenilguaiacol, são quimicamente estáveis. Quanto aos cresóis e fenóis são produzidos na queima de biomassa, mas podem ser encontrados nas emissões de veículos (HAMPTON, et al., 1982, 1983) e em outras fontes, possivelmente devido à oxidação de alquilbenzenos (HAWTHORNE et al., 1992).

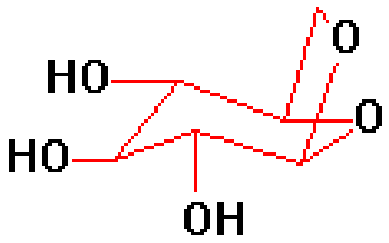
O guaiacol e seus derivados são produzidos exclusivamente na queima da madeira e apresentam estabilidade, por isso a determinação quantitativa em aerossóis ambientais pode ser usada para determinar a contribuição da queima da madeira na fração orgânica das partículas de até 10 μm (HAWTHORNE et al.,1992).

Na combustão da madeira ocorre também a formação de fenóis, aldeídos, ácidos carboxílicos e alcoóis de menor massa molecular (C_1 a C_8), que foram estudados por McKENZIE et al. (1994) . Nesse trabalho, os autores efetuaram a combustão da madeira de forma bastante similar à do forno: combustão de uma das espécies do pinheiro em laboratório, sem chama (fase flaming). Os produtos da combustão que se volatilizaram e se condensaram em um *trap* foram os seguintes: ácido acético (0,44% m/m da madeira), metanol (0,43% m/m), acetato vinílico (0,3%), aldeído piruvico, ácido fórmico, ácido propanóico, ácido benzóico, fenol, 1-hidróxi-2-propanona, éster metílico do ácido 2-oxopropanóico, 3-hidroxipropanal, 2-hidróxi-3-oxobutanal, 3-furaldeído, 2-

ciclopenten-1-ona, 2- furaldeído, éster metílico do ácido 3-oxobutanóico, 2-furan-metanol, 2-ciclopenten-1,4-diona, γ-butirolactana, 2-(5H)-furanona, 2-metil-2-ciclopenten-1-ona, 2-acetilfurano, angelicalactona, 4-metil-2-furaldeído, o-hidroxibenzaldeído, 2-metoxifenol, 3 ou 4-metilfenol, guaiacol e derivados, eugenol, vanilina, 2-metóxi-4-(1-prop-1-enil)fenol (McKENZIE et al.,1994). Na fração gasosa foram detectados os gases: CO_2 , CO, metano, etano e eteno. A fração que se condensou antes de atingir o *trap*, de cor marrom escura, chamada de alcatrão apresentou um teor de carbono de 48%, indicando a presença de substâncias insaturadas. A análise por cromatografia gasosa do alcatrão, com e sem a derivatização mostrou uma complexa mistura de substâncias entre as quais predominava o levoglucosano.

Entre outras substâncias, as amironas, as friedelinas, o ácido dehidroabiético e os produtos de degradação térmica da lignina são considerados marcadores da poluição ambiental proveniente da queima de biomassa (SIMONEIT et al.,1999b). Os triterpenóides, fitosteróis e reteno (1-metil-7-isopropilfenantreno) são encontrados em aerossóis geralmente em baixa concentração (OROS & SIMONEIT, 1999).

O levoglucosano, estrutura abaixo, é considerado um produto de degradação da celulose e pode ser usado como um traçador para a queima de biomassa em amostras de particulados atmosféricos (SIMONEIT et al., 1999a, 1999b). É emitido em alta concentração, e portanto, pode ser detectado a distâncias consideráveis da fonte.



1,6-anidro-beta-glucopiranose(levoglucosano)

1.2. A QUEIMA DE BIOMASSA EM MATO GROSSO DO SUL

1.2.1. Atividades agropecuárias e as queimadas

O cerrado brasileiro representa uma área de aproximadamente 1,8 milhão de km^2 (COUTINHO,1990). A fisiognomonia do cerrado é distinta, caracterizando-se pela vegetação rasteira tropical, savanas e florestas semideciduais. Entre a vegetação rasteira, chamada de campo limpo e a floresta (cerradão) encontra-se o campo sujo que é caracterizado por uma vegetação rasteira com alguns arbustos de 1 a 3 m de altura, e dois tipos de savanas: o campo cerrado (árvores de 3 a 6 m de altura) e o cerrado (maior densidade de árvores com 4-8 m de altura) (COUTINHO, 1978). Acredita-se que cerca de 15% do cerrado brasileiro é queimado anualmente (KIRCHCHOFF,1992).

A vegetação do Estado de Mato Grosso do Sul é classificada em quatro regiões fitoecológicas: savana (cerrado) com uma área de 133 128 km^2; savana-estépica (vegetação chaquenha) com área de 13 142 km^2; floresta estacional semidecidual com área de 7 812 km^2 e a região da floresta estacional decidual com área de 3 705 km^2 (IBGE/SEPAN, 1990).

As áreas antrópicas, que representam 43,0% da superfície do Estado, são o resultado da interferência humana com a modificação parcial ou total da estrutura natural da vegetação e assim estão representadas pela vegetação secundária (513 km^2) e pelas atividades agrícolas como: agricultura (12 609 km^2), reflorestamento (5 763 km^2) e pastagem (131 559 km^2) (IBGE/SEPAN, 1990).

É importante frisar que essas atividades estão em constante evolução.

Os núcleos agrícolas concentram-se na região de Campo Grande, Pedro Gomes e Costa Rica, em solos oriundos de derrame basáltico ou nos chapadões argilosos.

Quanto às pastagens, estas aparecem distribuídas em vastas áreas onde existe grande número de projetos agropecuários. Nas áreas campestres de planície quaternária do pantanal mato-grossense a pecuária processa-se de maneira extensiva, aproveitando as gramíneas nativas, que constituem o suporte básico do rebanho bovino pantaneiro.

Nas demais áreas as pastagens distribuem-se amplamente, como pelo Planalto Maracaju-Campo Grande, onde, transpondo suas encarpas, penetram na depressão do rio Paraguai até atingirem a serra da Bodoquena.

As atividades agropecuárias no Estado têm sido associadas à prática intensiva da queima de biomassa, com o propósito de renovar a pastagem, preparar o solo para a agricultura ou facilitar mais tarde a exploração da madeira. Isso se dá porque o Estado de Mato Grosso do Sul, como outras áreas geográficas no Brasil, está sujeito anualmente a grandes estiagens, o que facilita a ocorrência de queimadas.

A queimada é usada por agricultores com o propósito de limpar a terra, removendo a vegetação seca indesejável. Em geral começa pequena, mas acaba espalhando-se pelos arredores tornando-se uma queimada descontrolada, principalmente se em regiões de difícil acesso. A FIGURA 1 mostra os dados registrados pelo Satélite NOAA nos últimos anos, disponível no site da EMBRAPA. Observa-se que houve um decréscimo de queimadas em 1997 e 1998 em relação ao ano de 1996, mas voltou a crescer de forma assustadora em 1999.

Vale salientar que o Estado de Mato Grosso do Sul não dispõe de estrutura e planos eficientes para os serviços de prevenção, fiscalização e combate ao fogo .

A queima de biomassa no Estado não se restringe apenas às atividades agropecuárias. Uma outra prática, outrora usada apenas no norte do Estado de Minas Gerais, mas hoje comum em toda a região do cerrado, é a produção de carvão vegetal.

As queimadas espontâneas ocorrem com mais freqüência nos campos e nas savanas do que nas florestas (WARD, et al, 1992). Acredita-se que cerca de 15% do cerrado brasileiro é queimado anualmente (KIRCHCHOFF,1992).

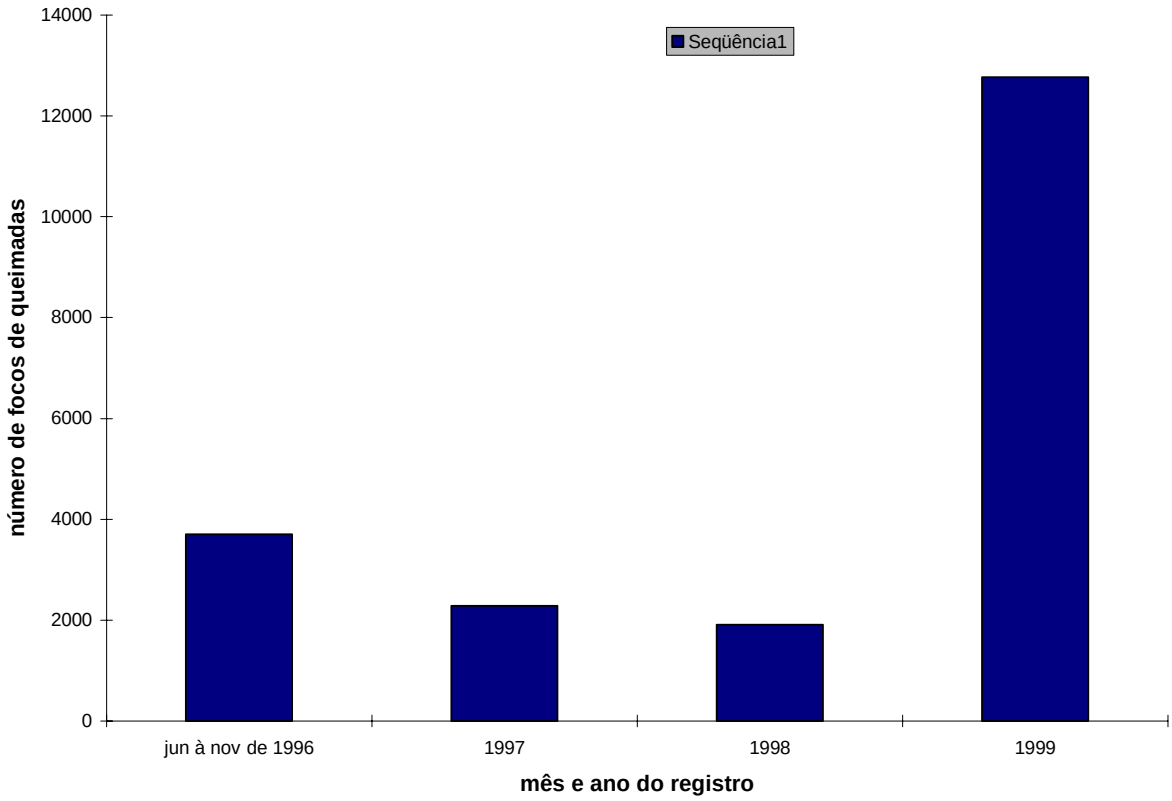


FIGURA 1 - Número de focos de queimadas em MS nos últimos anos (EMBRAPA, 1999)

1.2.2. A Produção de carvão vegetal em Mato Grosso do Sul

A chegada do eucalipto a Mato Grosso do Sul:

A chegada do eucalipto a Mato Grosso do Sul foi marcada pela criação do distrito florestal de Mato Grosso do Sul no ano de 1974, no âmbito da arrojada política de incentivos fiscais do governo federal para programas de reflorestamento, iniciada em 1967 e que perdurou até 1988 (GUERRA et al.,1996).

A instalação do maciço florestal estava dentro dos objetivos do Programa Nacional de Papel e Celulose do governo federal, que foi planejado e implantado no início da década de 70, antes, portanto, da crise do petróleo.

A “corrida” para a região leste do Estado de Mato Grosso do Sul foi motivada pelos seguintes fatores:

- baixo custo da terra (média de US$ 10,00 por hectare) e abundância das mesmas na região;
- a grande facilidade de recursos financeiros incentivados, com linhas de crédito a juros nominais irrisórios;
- ótima localização geográfica (proximidade dos grandes centros de consumo da região sudeste, especialmente São Paulo).

Estima-se que aproximadamente 500 milhões de dólares foram aplicados no maciço florestal do Estado. Na prática, os privilégios fiscais e facilidades de crédito do governo federal valorizaram somente a grande propriedade e contribuíram para um aumento da concentração fundiária e de renda na região.

No final da década de 70, dezenas de "grandes fazendas de árvores" como a ITAPEVA, REFLORESTADORA INVEST, TRANSPARANÁ E RAMIRES, entre outras, abrigavam mais de mil trabalhadores cada uma, envolvidos nos trabalhos de desmatamento, preparo do terreno e das mudas, plantio, manutenção das áreas recém plantadas entre outros. Enquanto isso, dezenas de escritórios encarregados da captação de recursos para o plantio do eucalipto proliferavam em Campo Grande, Três Lagoas e Ribas do Rio Pardo.

Segundo dados oficiais (IBGE/SEPLAN, 1990), no ano de 1984, a área coberta com a floresta de eucalipto chegava a 458 mil hectares, sendo 64% localizada no município de Ribas do Rio Pardo.

Acredita-se que uma área em torno de 500 mil hectares, quase inteiramente coberta com a vegetação do cerrado, cerradão, matas, capoeiras e campos na região leste sul-mato-grossense foi totalmente desmatada para ser ocupada pelas florestas homogêneas de eucaliptos (GUERRA, 1996; MERCANTE, 1994).

Em meados da década de 80, as empresas reflorestadoras já estavam certas de que a fábrica de celulose ou outro grande empreendimento de base florestal não seriam instalados na região. Com isso, simplesmente abandonaram as florestas plantadas. Iniciou-se, assim, a decadência vertiginosa do Distrito Florestal de Mato Grosso do Sul. A partir do abandono, surgiram inúmeros problemas com as florestas de eucaliptos: como por exemplo a ocorrência de centenas de incêndios de grandes proporções e o ataque sistemático de formigas.

A produção de carvão vegetal:

Os dados do Anuário Estatístico Brasileiro e do Anuário Estatístico de Mato Grosso do Sul mostram que antes de 1985 já se produzia carvão vegetal no Estado, mas em pequena escala e tendo como fonte de origem somente a vegetação nativa do cerrado. O aproveitamento do maciço florestal de Mato Grosso do Sul para produzir carvão vegetal veio então satisfazer os interesses e as necessidades de dois segmentos empresariais: as reflorestadoras da região e as siderúrgicas de Minas Gerais.

Dado o caráter extrativista e temporário da atividade, a produção de carvão vegetal desenvolveu-se na região de Ribas do Rio Pardo sem qualquer preocupação com os aspectos sociais e ambientais. Sabe-se que a produção de carvão é realizada em fornos construídos de tijolos e argila de forma bastante rudimentar. Com um hectare de floresta de eucalipto pode-se produzir 80 m^3 de carvão, enquanto a mesma área de cerrado produz em média 25 m^3 (GUERRA et al.,1996).

Segundo dados do IBGE/IBAMA-MS (1996), em 1989, foram produzidos 270 mil toneladas de carvão vegetal de origem nativa. Considerando a densidade do carvão vegetal igual a 220 $kg.m^{-3}$, cada tonelada de carvão vegetal eqüivale a 4,5 m^3. Portanto, 270 mil toneladas de carvão correspondem a 1 milhão e 215 mil metros cúbicos de madeira. O aproveitamento médio é de 25 m^3 de carvão por hectare de cerrado, podendo-se estimar que a taxa de desmatamento, para a produção de carvão vegetal no Estado chegou a 50 mil hectares naquele ano. Os dados oficiais (IBAMA/DCRN/SUPEMA/SEMADES,1994) mostram que em 1989 foi batido o recorde de desmatamento autorizado na história de Mato Grosso do Sul. Foram desmatados, oficialmente 430 mil hectares de vegetação nativa, 125.312 deles localizados na microrregião de Três Lagoas (30% da área total desmatada). Logo a atividade carvoeira não foi a grande responsável pelo desmatamento no Estado, uma vez que no ano recorde de produção de carvão vegetal (1994), o desmatamento autorizado chegou a 100 mil hectares, uma das taxas mais baixas até hoje (IBGE/IBAMA-MS,1996).

No final de 1993 e início de 1994, o governo de Mato Grosso do Sul resolveu regulamentar a atividade florestal, com a promulgação da Lei Estadual 1.458 e do decreto Nº 7808. A partir dele, a Secretária Estadual de Meio Ambiente

(Mato Grosso do Sul, 1994) baixou as Resoluções 009/94 (licenciamento da atividade florestal) publicada em 20/04/94 e 011/94 (disciplina e detalha os procedimentos para reposição florestal) publicada em 28/04/94. Segundo a resolução 011/94, a atividade carvoeira deveria ser cadastrada e registrada pela SEMA, e a autorização para o funcionamento deveria ser renovada anualmente. No entanto, isso nunca saiu do papel, o governo estadual não implementou a Lei criada. O IBAMA, por sua vez, não abre mão de suas atribuições constitucionais, principalmente do recolhimento da taxa de reposição florestal. Segundo o relatório da Agência Terra para o UNICEF(GUERRA et al., 1996), enquanto os dois órgãos brigam e dividem seus esforços, o controle ambiental é muito precário, para não dizer inexistente. O descumprimento da legislação nas áreas de produção de carvão e a não aplicação das penalidades faz com que o setor produtivo e as comunidades locais não dêem mais credibilidade ao trabalho da fiscalização ambiental em Mato Grosso do Sul.

A maior parte da produção do carvão vegetal do Estado de Mato Grosso do Sul é enviada às usinas siderúrgicas localizadas no pólo industrial de Divinópolis -MG (GERRA et al., 1996). O restante é destinado principalmente ao mercado da Grande São Paulo (grandes churrascarias e empresas empacotadoras de carvão).

As principais denúncias da existência de trabalho análogo ao de escravo e infantil nas carvoarias de Mato Grosso do Sul surgiram na imprensa nacional no início dos anos 90. No final de 1994 e em 1995, várias matérias em jornais e emissoras de televisão, inicialmente, nos Estados Unidos e Inglaterra e depois aqui no Brasil denunciaram o problema. Isso levou os órgãos governamentais a incrementar as inspeções de Fiscalização Móvel do Ministério do Trabalho na região e a criação da Comissão Permanente de Investigação e Fiscalização nas Carvoarias e Destilarias em Mato Grosso do Sul (CPIF-MS)[1].

Mais tarde, o governo federal implantou o Programa Bolsa-Escola, R$ 50,00 por criança de 7 a 14 anos matriculadas em escola, o que levou muitas famílias a residirem na periferia das cidades de Ribas do Rio Pardo, Água Clara e Três Lagoas.

[1]*Criada, oficialmente em Campo Grande em 1993, e composta hoje por 38 instituições governamentais e não governamentais.*

O cadastramento realizado recentemente pela PROMOSUL[2] mostrou que existem em torno de 135 carvoarias na região e a maioria encontra-se localizada no município de Ribas do Rio Pardo. No município de Três Lagoas existem 40 carvoarias, em geral de menor porte e utilizando, na sua maioria, o material lenhoso do cerrado. A PROMOSUL registrou uma população de 2000 indivíduos entre 0 e 16 anos.

Uma carvoaria de grande porte, na região de Ribas do Rio Pardo chega a ter até 400 fornos. Os trabalhadores das carvoarias exercem funções diferenciadas, como a de construção dos fornos, de carregamento dos fornos, de queima da madeira para conversão em carvão, de retirada do carvão de dentro dos fornos e de carregamento dos caminhões. Na FIGURA 2 pode ser visto um forno tipicamente utilizado para a produção de carvão vegetal.

Um forno, com aproximadamente 3,80 m de diâmetro interno, é carregado com mais ou menos 8,0 m^3 de madeira e produz aproximadamente 4,5 m^3 de carvão vegetal. A produção semanal por forno é de 4,5 m^3, pois, o processo que envolve o carregamento do forno, o "cozimento" da madeira e o resfriamento do forno dura em média 6 dias.

Conforme dados fornecidos pela CPIF-MS, no ano de 1995, a carvoaria Mogi Mirin Ltda operava com 230 fornos e 58 trabalhadores (GUERRA, 1996). Não foi possível obter dados oficiais quanto ao número de trabalhadores nas carvoarias do Estado mas, acredita-se que existem entre 7 e 10 mil trabalhadores.

[2]PROMOSUL - Fundação de Promoção Social de Mato Grosso do Sul.

FIGURA 2 - Fornos em funcionamento em um carvoaria localizada na região de Ribas do Rio Pardo.

A Fiscalização Móvel do Ministério do Trabalho e CPIF-MS nas carvoarias constatou em 1995 muitas irregularidades (GUERRA,1996); a seguir são descritas algumas:

- falta de anotação na carteira de trabalho e de registro do emprego;
- jornadas excessivas de trabalho, estendendo-se pelas noites e finais de semana;
- não fornecimento e não obrigatoriedade do uso de equipamento de proteção individual;
- não fornecimento de água potável nos postos de trabalho;
- menores de 12 anos trabalhando;
- não pagamento de salário mensal e não pagamento de horas extras;
- falta de prevenção de riscos ambientais;
- falta de realização de exames médicos admissional e periódicos.

Nos três anos que se passaram, desde o primeiro relatório da CPIF-MS, quase nada se modificou (CPIF, 1998). Em visitas realizadas a 25 carvoarias, no ano de 1998, a comissão constatou que :

- 56% dos trabalhadores não possuem registro em carteira;
- 100% dos carvoeiros não usam equipamentos de proteção individual, EPI;
- 50% das carvoarias possuem moradias em estado precário;
- 40% das carvoarias têm água imprópria para o consumo.

I.3. RISCOS À SAÚDE DO TRABALHADOR NAS CARVOARIAS

"Saúde é um estado completo de bem estar físico, mental e social", segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS).

Não tem sentido, portanto, falar em saúde do trabalhador sem mencionar as condições ambientais de seu posto de trabalho, sua alimentação, o seu salário, bem como, das condições de moradia, saneamento básico, infra-estrutura (educação, transporte, comunicações, assistência médica etc.) do local onde vive.

Não se dispõe de dados estatísticos sobre prontuários médicos de atendimento aos trabalhadores de carvoarias, uma vez que esses trabalhadores raramente são submetidos a consultas ou a exames médicos. Quando se sentem mal e conseguem um meio de transporte procuram o Posto de Saúde da cidade mais próxima. Com base em nossas observações em visitas realizadas às carvoarias, pode-se destacar que as principais queixas referem-se as tonturas constantes, dores lombares e problemas respiratórios. Destaca-se ainda o problema do alcoolismo que prevalece entre os carvoeiros.

A subcomissão de Investigação e Fiscalização nas Carvoarias e Destilarias de Três Lagoas, baseada no parecer do médico sanitarista do Núcleo Regional de Saúde, em 1998, apontou os agentes de riscos (ergonômicos, físicos, químicos e biológicos) à saúde do trabalhador (CPIF,1995). Os dados levantados podem ser vistos no Quadro 2.

QUADRO 2

Agentes de risco e efeitos nocivos à saúde do trabalhador nas carvoarias

Agentes de Riscos	Efeitos Nocivos/Conseqüências
Ambiente térmico devido as altas temperaturas do forno. Radiações ultravioletas devido a exposição solar	Câimbras por calor: suor excessivo com perda de eletrólitos do organismo Tontura ou desmaio por excesso de calor devido ao trabalho a céu aberto e presença de fonte geradora de calor Inapetência provocada pelo excesso de calor, levando ao espasmo da glote
Poeiras	Irritação na pele; conjuntiva ocular e vias respiratórias
Fumaças e gases asfixiantes	Dores renais (fumaça é nefrotóxica); dores de cabeça, irritação nos olhos, nariz e garganta, stress (alteração do ritmo biológico) devido à presença de gases asfixiantes
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	Alterações mutagênicas e a indução de tumores cancerígenos
Esforço físico excessivo	Dores lombares (transporte excessivo de cargas pesadas) e lesões traumáticas principalmente nos braços e pernas devido ao manuseio incorreto no corte da madeira, carga e descarga de madeira e carvão, dos fornos e de caminhões
Monotonia e repetividade no trabalho	Fadiga crônica (cansaço, perda de motivação, sentimento de pessimismo, desesperança e desamparo)

FONTE - CPIF,1995; GUERRA, 1996.

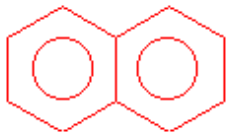
1.4. OS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)

1.4.1. Fontes de emissão de HPAs

Os HPAs constituem uma subclasse dos compostos policíclicos aromáticos (CPAs) que são moléculas orgânicas formadas por átomos de hidrogênio e carbono encontradas como subprodutos da combustão incompleta de materiais orgânicos (carvão, gás, óleo, combustíveis fósseis, madeira, lixo, produtos de tabaco) e, portanto, são encontrados no ambiente ocupacional e residencial (BENTSEN, 1998; CASS,1998, CHIANG et al,1996; VASCONCELOS et al.,1998; FROMME et al.,1998; PANTHER et al.,1999; BRZE et al.,1997; ANGER et al.,1997). As maiores fontes de emissão de HPAs são: geradores de calor e energia, incineradores, produção de coque, produção de carvão vegetal, motores de veículos e incêndios de matas.

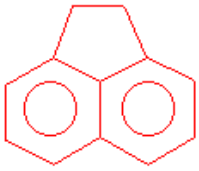
As fontes veiculares de emissão têm uma grande importância nos grandes centros urbanos devido à complexidade e quantidade, cada vez maior, de material que é lançado na atmosfera. As emissões totais de HPAs no Reino Unido são estimadas em 712 toneladas métricas anuais sendo a combustão doméstica de carvão e os veículos automotores os principais responsáveis, contribuindo cada uma dessas fontes com 11,3% e 84,2% respectivamente (WILD & JONES, 1995).

A emissão de HPAs para a atmosfera é de grande importância, principalmente devido à maioria desses compostos serem considerados mutagênicos e/ou carcinogênicos. A *Enviromental Protection Agency* (EPA) dos Estados Unidos considera como poluentes prioritários para investigação ambiental 16 HPAs: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno indeno(1,2,3-cd)pireno e benzo(g,h,i)perileno (EPA,1988b), cujas estruturas estão representadas na FIGURA 3.

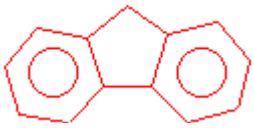


naftaleno

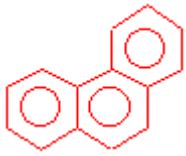
acenaftileno



acenafteno

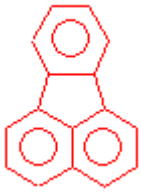


fluoreno

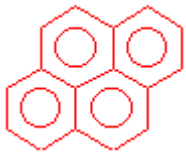


fenantreno

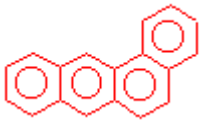
antraceno



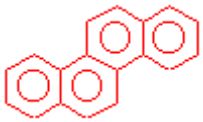
fluoranteno



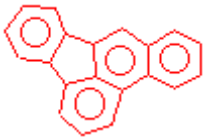
pireno



benz[a]antraceno

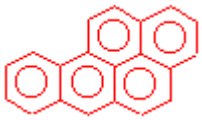


criseno

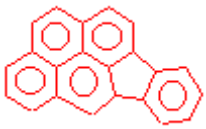


benzo[b]fluoranteno

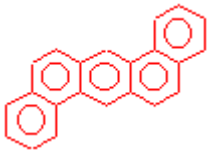
benzo[k]fluoranteno



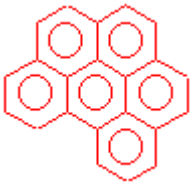
benzo[a]pireno



indeno[1,2,3-cd]pireno



dibenz[a,h]antraceno



benzo[g,h,i]perileno

FIGURA 3 - Estruturas dos 16 HPAs (EPA,1988b).

1.4.2. PROCESSOS E PROPRIEDADES FÍSICAS

Os principais processos e propriedades físicas que afetam o destino dos HPAs durante o transporte atmosférico de sua fonte para o receptor são pressão de vapor, temperatura, deposição úmida e seca e aglomeração de partícula.

Os HPAs podem ser encontrados na fase vapor e / ou partícula cuja distribuição depende da pressão de vapor do HPA e da temperatura ambiente.

Para o material particulado urbano, é esperado que os HPAs com pressão de vapor em torno de 1.10^{-5} kPa ocorram na fase vapor e para menores que 1.10^{-9} kPa ocorram na fase partícula. Qualquer HPA cuja pressão de vapor se encontra dentro desses limites, deverá ocorrer em ambas as fases, vapor e partícula (LANE, 1989). Em termos de estrutura, a 25 °C, HPAs com 2 e 3 anéis condensados encontram-se na fase vapor, com 4 e 5 anéis em ambas as fases e com 6 ou mais praticamente na fase partícula.

As partículas submicrométricas (d.p.$<$ 1 μm) as quais são quase exclusivamente carbonáceas, na ausência de deposição úmida, tem um tempo de permanência na atmosfera entre 100 e 1000 horas, enquanto que as partículas de diâmetro entre 1-10 μm podem permanecer entre 10-100 h (LANE, 1989). O longo tempo de residência possibilita o transporte do material particulado à longa distância juntamente com os compostos químicos associados a essas partículas. Segundo *Nacional Academy of Science,* 1983, uma partícula de 1μm, a uma altura de 20 m, com uma velocidade de vento de 14,4 km/h, permanece na atmosfera aproximadamente 4 dias e pode ser transportada por 1.400 km, assumindo que a velocidade e a direção do vento permaneçam constantes.

A temperatura ambiente tem efeito marcante sobre o coeficiente de distribuição gás-partícula dos HPAs. Para uma mudança de 15°C, a pressão de vapor altera-se em uma ordem de magnitude e esse efeito é mais pronunciado para HPAs de peso molecular intermediário (MURRAY et al.,1974).

O processo de deposição seca para os HPAs particulados compreende três mecanismos (difusão, impactação e sedimentação), que dependem da forma e tamanho das partículas sobre os quais os HPAs estão adsorvidos, da velocidade do vento e do atrito atmosférico. Similarmente, a deposição seca para os HPAs na fase vapor depende do massa molecular e da polaridade da molécula.

A deposição úmida é influenciada pelo tipo de tempestade (chuva, nevada) e outros parâmetros meteorológicos incluindo também a constante da lei de Henry (razão da pressão de vapor pela solubilidade aquosa do componente) (LANE, 1991).

A pequena fração dos HPAs mais leves que se associa a partículas, o faz sobre as partículas maiores, enquanto os HPAs de maior massa molecular estão adsorvidos a aerossóis muito pequenos (OFFENBERG & BAKER 1999). PANTHER et al., 1999, verificou pequena redução na concentração de MP durante a coleta em dias de chuva. As chuvas ou nevadas apresentam-se mais eficientes na remoção de partículas de maior tamanho. Os mesmos autores constataram, ainda, que em Jakarta a concentração média mensal de todos os HPAs exceto dibenzo[a,h]antraceno é mais alta na estação seca. Os HPAs mais leves parecem ser removidos pela chuva de forma mais eficiente que os demais, apresentando menor contribuição relativa nessa estação. O fluoranteno foi encontrado na água de chuva representando mais de 73% dos HPAs presentes (BRUN et al., 1991).

1.4.3. PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS HPAs

A atmosfera constitui o meio receptor de compostos orgânicos e inorgânicos emitidos por fontes naturais ou antropogênicas (resultante da ação/atividade humana), em que podem sofrer reações bem como ser transportados por longas distâncias.

As reações químicas e fotoquímicas são de grande importância, pois representam um modo de remover os HPAs da atmosfera. Por outro lado, os produtos da decomposição podem ser mais danosos à saúde humana do que os próprios HPAs, como os nitro-HPAs, por exemplo.

Vários HPAs têm sido expostos a compostos de oxigênio, nitrogênio e enxofre sob luz solar real ou simulada e na ausência de luz. Estes estudos são efetuados com moléculas de HPAs depositadas sobre vidro, sílica gel, alumina ou adsorvidos em material particulado proveniente de combustão do diesel, cinzas em suspensão no ar de origem ácida e alcalina, partículas de fumaça da combustão da madeira e sobre filtros de teflon, vidro ou quartzo. A decomposição do HPA é uma função da natureza do oxidante do qual o HPA está exposto, do substrato sobre o

qual ele é adsorvido, da temperatura ambiente, da presença ou a ausência de luz e da umidade relativa (LANE, 1991, MCDOW et al.,1995).

1.4.3.1. Fotooxidação pelo oxigênio molecular singlete

A existência de produtos de oxidação de vários HPAs em material particulado atmosférico indica que os HPAs reagem com oxigênio ou ozônio na atmosfera .

Estudos da fotooxidação dos HPAs revelam a presença de intermediários e produtos tais como peróxidos, quinonas e (di)aldeídos (LANE,1989; LOPES & ANDRADE, 1996). O oxigênio singlete deve ser formado em atmosfera urbana por de um mecanismo envolvendo HPAs sensibilizadores (fenantreno; 9,10-difenilantraceno; fluoranteno; pireno; benz(a)antraceno; criseno; benzo(a)pireno; 9-fluoreno) e é o principal oxidante em reações induzidas pela luz de HPAs adsorvidos em partículas na atmosfera (LANE,1991)

Existem alguns estudos contraditórios quanto à importância das reações fotoquímicas na remoção de HPAs da atmosfera. Alguns apontam as reações de fotooxidação como o principal processo de degradação de HPAs na atmosfera (DEWEIST et al.,1981; VALERIO & LAZZAROTTO,1985). Um estudo mais recente, mostrou baixa ou nenhuma correlação entre a intensidade da luz solar e a concentração total de HPAs, nos locais amostrados (PANTHER et al.,1999). Esses resultados tendem a sugerir que a degradação fotoquímica não representa o mecanismo de maior importância para a remoção dos HPAs de atmosfera urbana (PANTHER et al.,1999).

1.4.3.2. Ozonólise

O ozônio é tido como um forte oxidante atmosférico. Muitos mecanismos são possíveis por ataque do ozônio ao anel aromático. A adição cruzada pode formar diácidos e quinonas (ou dionas). O ataque eletrofílico do ozônio sobre um HPA pode produzir um composto hidroxilado e, posteriormente, uma quinona. Além dos diácidos e quinonas, os aldeídos também são produtos da

reação do ozônio com os HPAs (LOPES & ANDRADE, 1996; LANE, 1989; HANSEN & DELBERT,1991).

A ozonólise pode ocorrer durante a amostragem, apesar de a luz solar possuir maior efeito sobre o decaimento dos HPAs do que as reações com ozônio ou dióxido de nitrogênio (PITTS et al.,1985). A reatividade dos HPAs em relação aos oxidantes deve ser uma função do grau de agregação das partículas sobre os quais os HPAs estão adsorvidos, ou seja, quando os HPAs são capturados fisicamente nas cavidades intersticiais das partículas agregadas, nem luz, nem oxidantes são capazes de alcançá-los (WU et al.,1984).

Há considerável desacordo na literatura sobre a reatividade dos HPAs frente ao ozônio nas condições atmosféricas ambientais. Tudo indica que a reatividade dos HPAs é afetada pela concentração de ozônio do ambiente, pela susceptibilidade individual dos HPAs, pelo substrato sobre o qual o HPA está adsorvido e pelo modo de agregação do material particulado.

1.4.3.3. Reações dos HPAs com óxidos de nitrogênio

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrogenados (nitro-HPAs) constituem uma das principais famílias de compostos orgânicos, conhecidos por serem produzidos como micropoluentes na combustão de materiais orgânicos como o diesel por exemplo. Os nitro-HPAs destacam-se por apresentar concentrações inferiores aos HPAs. Entretanto, eles têm apresentado toxidez superior aos HPAs não substituídos, mostrando atividade mutagênica e/ ou carcinogênica direta (BAI et al.,1998; BELAND et al., 1994).

Os nitro-HPAs podem também ser formados na atmosfera pelas reações dos HPAs com pentóxido de nitrogênio (N_2O_5), ácido nítrico e radicais OH na presença de NO_x (DOUCE et al.,1997, CICCIOLI et al., 1996).

No mecanismo proposto por PITTS et al.(1985), o fluoranteno e pireno reagem primeiramente com radicais OH gerando espécies intermediárias hidroxiladas. A adição de NO_2 à posição de maior densidade eletrônica (posições 2, 7 e 8 para o fluoranteno; posições 2 e 4 para o pireno) seguida pela perda de água conduz à formação do 2-nitrofluoranteno e 2-nitropireno). Acredita-se que o 2-

nitropireno e 2-nitrofluoranteno sejam nitroarenos de origem fotoquímicas (CICCIOLI et al., 1996).

1.4.4. CARACTERÍSTICAS CARCINOGÊNICAS E MUTAGÊNICAS

O potencial tóxico das partículas em suspensão na atmosfera depende da composição química e do grau de penetração e retenção do aerossol nas vias respiratórias. As partículas solúveis são adsorvidas nas vias respiratórias superiores, porém as insolúveis podem chegar à região alveolar, onde a eficácia na adsorção de elementos traços é de 60 a 80% (ACEVES-TORRENTS, 1994).

Segundo o modelo proposto pela ICRP (International Commission on Radiological Protection, 1966) a fração de partículas insolúveis depositadas nas diferentes regiões das vias respiratórias é determinada por uma única variável, o diâmetro aerodinâmico das partículas. De acordo com o modelo, as partículas inaláveis são basicamente de tamanho inferior a 10 μm e dessas partículas as que possuem um diâmetro superior a 5 μm são interceptadas na região nasofaringeal e as de diâmetro inferior a 2,5 μm penetram na região alveolar dos pulmões (partículas torácicas). A maioria das partículas depositadas nos alvéolos permanecem ali por longo período (dias meses e até anos) até que sejam metabolizadas ou adsorvidas (POTT & OBERDORSTER, 1983).

Alguns estudos demonstram que 95% dos HPAs estão associados a partículas menores que 10 μm de diâmetro (consideradas inaláveis), adsorvidos principalmente sobre as partículas submicrométricas (diâmetro de partícula < 1 μm), que devido ao pequeno tamanho permanece por longo tempo na atmosfera e é de grande eficiência no processo de deposição na região intratorácica (BAREK et al.,1994; ACEVES & GRIMALT,1993b; OFFENBERG & BAKER,1999).

O processo de mutagênese está intimamente relacionado com a carcinogênese. Quando uma substância química interage com o material genético aparecem as mutações, ou seja, alterações transmissíveis no material genético. A carcinogênese é mais complexa e envolve duas etapas principais: a iniciação e a promoção. A iniciação caracteriza-se pela ocorrência de uma mutação e a promoção pelo crescimento celular intenso e desordenado das células iniciadas ou

mutantes originando focos de proliferação dos quais alguns se desenvolvem em tumores (FROES, 1988).

A atividade carcinogênica de um composto particular é dependente de vários fatores estruturais da molécula, como modelo (forma), tamanho e fatores estéricos, e pode estar relacionada com o potencial de ionização. A carcinogenicidade dos HPAs tem sido observada principalmente nos compostos tri-, tetra-, penta- e hexacíclicos e parece estar relacionada com a existência de uma região ativa K e uma região L inativa. A região K possui alta densidade eletrônica. Ambas as regiões K e L de uma molécula são reativas, mas por diferentes caminhos. A reatividade carcinogênica pode ser formada via epoxidação na região K, enquanto que a reação na região L conduz primeiramente a um produto que é facilmente destoxificado.

Similaridades estruturais entre metabólitos ativos (dióis e epóxidos) de diferentes CPAs conduziram à proposta da teoria da região baía, na qual a posição do anel do epóxido reativo dentro da molécula é altamente relacionada à sua atividade biológica. A atividade é alta se o anel do epóxido faz parte da região baía do CPA original.

As regiões K e L, juntamente com a região baía, estão representadas na estrutura do benzo(a)antraceno na FIGURA 4.

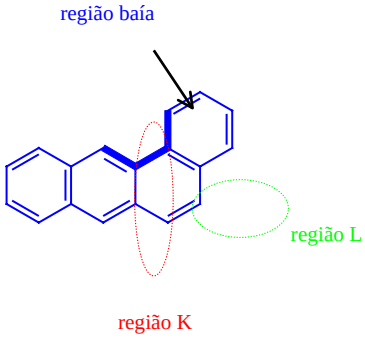


FIGURA 4 - Região K, L e região baía do BaA.

A ativação metabólica tem sido muito estudada e mostra um alto grau de complexidade (PREUSS, et al.,1997; BREKKE et al., 1997; SPRINGER, et al.,1986, PHILLIPS & GROVER,1994; MITCHELL et al.,1986). Acredita-se que a ação exercida pelos HPAs é ativada durante o processo metabólico que tem a finalidade de promover a excreção urinária. O mecanismo de eliminação dos HPAs

do corpo humano envolve formação de epóxidos e posteriormente de compostos poliidroxilados (mais solúveis em água) que são facilmente eliminados pela via urinária. A FIGURA 5 ilustra o mecanismo de eliminação/ativação metabólica do BaP (BAREK et al, 1994; WISHNOK, 1992). Sabe-se que os HPAs são metabolizados pelo sistema oxidase microssomal de função mista. A primeira etapa da ativação metabólica é catalizada pelo citocromo P_{450} , introduzindo grupos epóxidos nos anéis aromáticos. Uma segunda enzima epóxido-hidrolase (EH), converte os epóxidos em dihidrodióis que podem ser novamente oxidados pelo mesmo sistema oxidase e formar os dióis epóxidos (WISHNOK, 1992). Os epóxidos e dióis epóxidos são os metabólitos carcinogênicos resultantes dos HPAs. Esses compostos 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 pirimidínicas dos ácidos nucleícos), presume-se ser este o início do evento carcinogênico (BAREK et al, 1994).

A concentração dos metabólitos eliminados na urina é muito pequena e exige metodologia analítica de grande sensibilidade para a sua determinação. O desenvolvimento de metodologia analítica tem feito parte de estudos com amostras biológicas (GMEINER, 1998; HANSEN, 1994; STRICKLAND, 1994).

Dados sobre potencial carcinogênico e mutagênico dos HPAs e CPAs são muitos na literatura (DERMARINI et al.,1994; SUZUKI et al.,1996; LEE et al.,1981; BAI et al.,1998; HSU et al.,1997; AMES et al.,1974; KARCHER,1988). Há anos vem-se discutindo a respeito da contribuição dos fatores ambientais, principalmente dos CPAs, sobre a incidência de cânceres humanos (LEE et al.,1981; VON-MUTIUS, 2000).

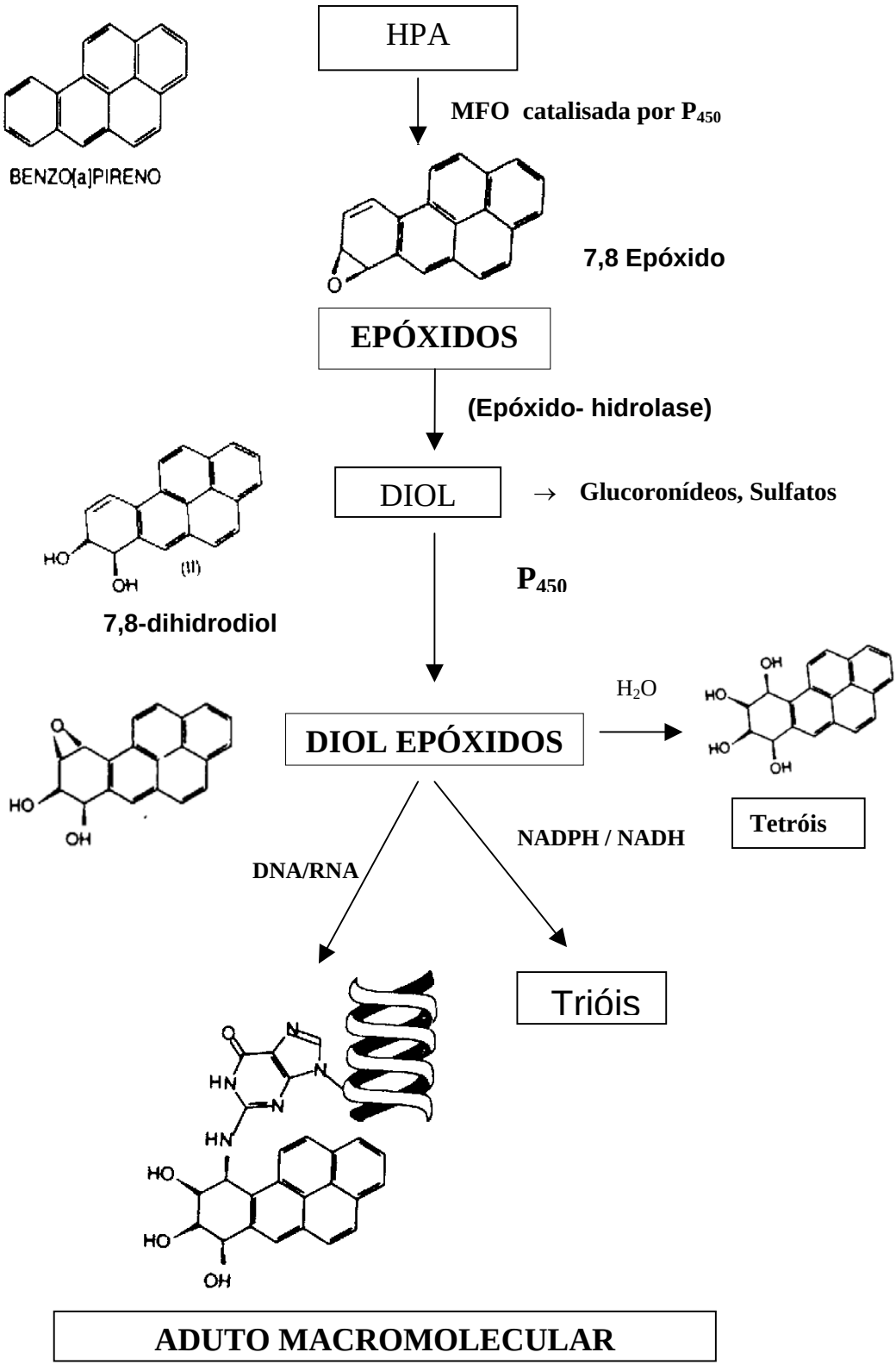


FIGURA 5 - Mecanismo de eliminação/ativação metabólica do BaP e representação esquemática do aduto formado pela interação com o DNA (WISHNOK., 1992).

1.4.5. AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE RISCO SOBRE À SAÚDE

A expansão das fontes de energia obtida a partir de produtos fósseis e o aumento da industrialização têm produzido forte incremento aos contaminantes dispersos na atmosfera e vem despertando preocupações quanto aos prejuízos que podem causar à saúde e ao meio ambiente.

Estimativas do risco à saúde da população proveniente da emissão de contaminantes atmosféricos, são muito mais complexas que, como no caso da água, em que a população está irremediavelmente exposta a possíveis contaminantes. A atmosfera não dispõe de uma fonte que centralize a distribuição e portanto facilite o controle.

Por outro lado, a exposição da população a diversas fontes de emissão pode variar muito em função do estilo de vida de cada indivíduo, o que torna muito complexo o estudo para se estabelecer os valores limites que dêem garantia de proteção à saúde da população. Quanto aos contaminantes que produzem efeitos diretos (efeitos tóxicos a curto prazo, asfixia, irritação da mucosa) os estudos elaborados com base na "dose-resposta" podem servir de parâmetro para fixar o valor que garanta a proteção aos efeitos adversos. No entanto, quando o contaminante tem como perfil causar efeitos que vão se manifestar a longo prazo, como os da mutagenicidade, requerem um estudo muito mais complexo baseado no processo "exposição-dose-resposta". A combinação de diferentes contaminantes podem produzir efeitos aditivos, sinérgicos ou antagônicos e a resposta a esses efeitos pode variar em função da sensibilidade do indivíduo, isto reforça a idéia da dificuldade de se fixar níveis de referência que possam garantir a proteção da população em geral.

Avaliação efetuada pela EPA (HAEMISEGGER, et al.,1985) indica que o risco de desenvolver câncer, para cada μg da fração orgânica solúvel em benzeno proveniente de 1 m^3 de ar atmosférico em emissões de fornos de carvão mineral em siderúrgicas, é de 62 para cada 100.000 indivíduos. Considerando que as emissões de benzo[a]pireno nesse material é de 0,71%, pode-se estimar que 9 a cada 100.000 pessoas expostas a concentração de 1 $ng.m^{-3}$ de Ba(a)P ao longo de sua vida têm risco de desenvolver câncer (ACEVES-TORRENTS, 1994).

1.4.6. ESTUDOS OCUPACIONAIS E AMBIENTAIS

O material particulado (MP) é emitido em processos naturais e antropogênicos (fumaça, pó de carvão, pó de amianto, pó de cimento). O interesse na amostragem de aerossol inclui o monitoramento de emissões de MP de processos industriais, o monitoramento de MP suspenso em atmosferas do ambiente e do local de trabalho. Esses são de grande importância para estudos de problemas associados à poluição do ar e dos efeitos do MP sobre à saúde das pessoas.

Os HPAs são considerados contaminantes prioritários pela EPA e fazem parte da lista negra da Comunidade Européia (76/464/CEE). Para a água potável tem-se fixado o valor limite para a soma das concentrações de 6 HPAs de 200 $mg.m^{-3}$ (80/778/CEE).

Devido às dificuldades em se estabelecer o valor limite para os HPAs no ar, a Agência de Medicina Ambiental da Alemanha propôs um valor guia de 10 $ng.m^{-3}$ de B(a)P para o ar atmosférico, como base da estratégia de controle para a proteção da população ao risco (UMWETSBUNDESANT, 1979). A Holanda tem como objetivo reduzir a concentração média anual de B(a)P para 5 $ng.m^{-3}$ (TWEEDE KAME DER STATEN-GENERAAL, 1984/1985).

A lista de TLVs (*Threshold Limit Values*) publicada pela *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (ACGIH) tem sido usada como referência em muitos países. Segundo a *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA), o TLV para o benzo[a]pireno, antraceno, criseno, fenantreno e pireno é 0,2 $mg.m^{-3}$ em ambientes de trabalho (NIOSH, 1994, 1997).

Há vários exemplos de processos industriais nos quais os HPAs podem ser identificados no ambiente de trabalho (indústrias de coque, de alumínio, de asfalto, de eletrodos de carbono e fundições) (POPI, et al, 1997; KULJUKKA et al.,1998, VAN DELFT et al., 1998; BRANISTEANU & AIKING, 1998) . Os efeitos carcinogênicos e mutagênicos dos HPAs oriundos da combustão de biomassa e de processos industriais têm sido indicados por estudos epidemiológicos, estudos em animais e teste de Ames (AMES et al., 1975; HSU et al., 1997; CHING et al., 1996; BEKKE et al.,1997; PREUSS et.al,1997; BOUCHARD & VIAU, 1998; ANGER et al., 1997; HADDAD et al, 1997; VAN BEKKUM et al, 1997; BAI et al.,1998).

O estudo ocupacional realizado com voluntários em uma fábrica de alumínio na Polônia evidenciou que 61% do pireno existente no material particulado é retido pelo sistema respiratório (BRZE et al., 1997). Já para o pireno em solução inserido na traquéia de cachorro observa-se que apenas 13% do pireno é retido na mucosa da traquéia e 1% da quantidade inserida fica preso por ligação covalente ao tecido da traquéia. A alta concentração de pireno no epitélio combinado à baixa penetração na corrente sangüínea, permite uma substancial transformação metabólica do pireno na mucosa da traquéia, com formação de produtos que são em grande parte eliminados pelo organismo (GERDE et al., 1998).

A combustão de biomassa, principalmente madeira, pode resultar em uma significativa emissão de MP e HPA para a atmosfera (OANH et al.,1999; McCKENZIE et al., 1994; RADZI BIN ABAS et al., 1995). Estudo comparativo entre a madeira, o carvão mineral e o carvão vegetal, em sistemas de aquecimento residencial no sudeste da Ásia, mostrou que o fator de emissão de MP em miligramas por quilograma de combustível é de 51, 36 e 7 para queima da madeira, carvão vegetal e carvão mineral respectivamente (OANH et al.,1999). Entre os três combustíveis a madeira apresentou a maior concentração de HPAs no material particulado. Na Finlândia mais de 90% das emissões de hidrocarbonetos e HPAs é proveniente de fontes estacionárias como a queima de madeira (ORAVAINEN & SAASTAMOINEN, 1997). Análise de aerossóis em centros urbanos (VYSKOCIL et al, 1997) e em ambiente de trabalho impactado por alcatrão mineral e/ou carvão mineral (GOLDSTEIN et al., 1994; WATTS et al., 1994) tem mostrado atividade mutagênica. O fator de emissão mutagênico da queima aberta de refugos de borracha é de 3 a 4 vezes maior em magnitude do que os valores obtidos da combustão de óleo, carvão e madeira usados em aquecedores mas foi similar à queima aberta de madeira e plástico (DEMARINI et al., 1994).

A concentração dos HPAs e carbono elementar no interior do metrô na cidade de Berlim ocidental (itinerário *Spandau-Neukölln*), durante o verão de 1995 e no inverno de 1996, foi mais elevada do que no interior de um carro para o mesmo itinerário (FROMME et al., 1998).

Os HPAs têm sido encontrados em diversas fontes de emissão e amostras ambientais, tais como água e sedimentos, peixes, solo , resíduos de incineradores, plantas e óleos minerais (LAMOUREUX et al.,1996; KAYALI-

SAYADI et al.,1996; MENZIE et al.,1992;). Níveis de benz[a]pireno entre 0,34 e 1,36 μg/kg foram encontrados em carnes defumadas por processo industrial, e de 1,8 a 6,09 μg/kg de carne defumada em processo caseiro em Campinas (NOLL et al.,1997).

Têm-se pesquisado os particulados atmosféricos e os particulados emitidos diretamente da fonte da queima de combustível, biomassa e cigarro. Os HPAs e os nitro-HPAs fazem parte da composição dos MP emitidos da queima de diesel (SCHAUER et al, 1999; SUZUKI, 1996). O BaP e outros HPAs têm sido encontrados na fumaça de cigarro (GUERIN,1991) .Os HPAs com 2 e 3 anéis foram responsáveis por 70% da concentração dos 20 HPAs encontrados na combustão da madeira (KHALILI et al., 1995). Na composição dos aerossóis têm sido identificados os HPAs não-substituídos e substituídos (alquil-HPAs) e seus derivados (metóxi- e ceto-HPAs), n-alcanos, álcoois, ácidos graxos, n-aldeídos, quinonas e di e triterpenos, fitosteróis (SIMONEIT, 1999a, 1999b; OROS & SIMONEIT, 1999; PANTHER, et al.,1999; VASCONCELOS et al., 1998; RADZI BIN ABAS et al., 1995; ACEVES & GRIMALT, 1993(a), 1993(b); McKENZIE et al., 1994; HAWTHORNE et al, 1992; CASS, 1998).

No Brasil existem poucos estudos sobre a ocorrência e as fontes de HPAs na atmosfera, sendo que os estudos existentes restringem-se à queima da floresta amazônica (RADZI BIN ABAS, et al. 1995, VASCONCELOS et al., 1998), fuligem de cana-de-açúcar (ZAMPERLINI et al., 1997; RIZZO DA MATTA, 1992; MAHNKE & KRAUSS, 1996) e aerossóis nas cidades do Rio de Janeiro e São Paulo (AZEVEDO et al., 1999; MATINIS et al.,1999). Sobre as queimadas no cerrado existem estudos envolvendo concentrações iônicas na água de chuva (MOREIRA-NORDEMANN et al, 1997), material particulado e gases como: CH_4, CO_2, CO, (WARD et al., 1992, REMER et al.,1998; FEREK et al.,1998). Especificamente sobre os impactos causados por HPAs e outros poluentes orgânicos emitidos na queima do cerrado (com finalidades agrícolas ou de produção de carvão vegetal) nenhuma contribuição foi encontrada na literatura.

2. OBJETIVOS

Determinar as concentrações dos 16 HPAs considerados prioritários pela EPA (*Enviromental Proctection Agency* dos Estados Unidos), e estudar a composição química qualitativa dos aerossóis, partículas inaláveis ($1\ \mu m \leq dp \leq 15\ \mu m$), em amostras de ar da cidade de Campo Grande / MS;

Diagnosticar a contribuição da queima de biomassa (vegetação do cerrado, pastagem e madeira nas carvoarias) como uma das fontes de emissões de HPAs e de outros poluentes atmosféricos na cidade de Campo Grande / MS;

Estudar os constituintes orgânicos, com ênfase na presença de HPAs, nas emissões provenientes da combustão do eucalipto (pertencente à família das Mirtáceas) para a produção de carvão vegetal, em forno similar aos utilizados nas carvoarias.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS PARA ANÁLISE DOS HPAs

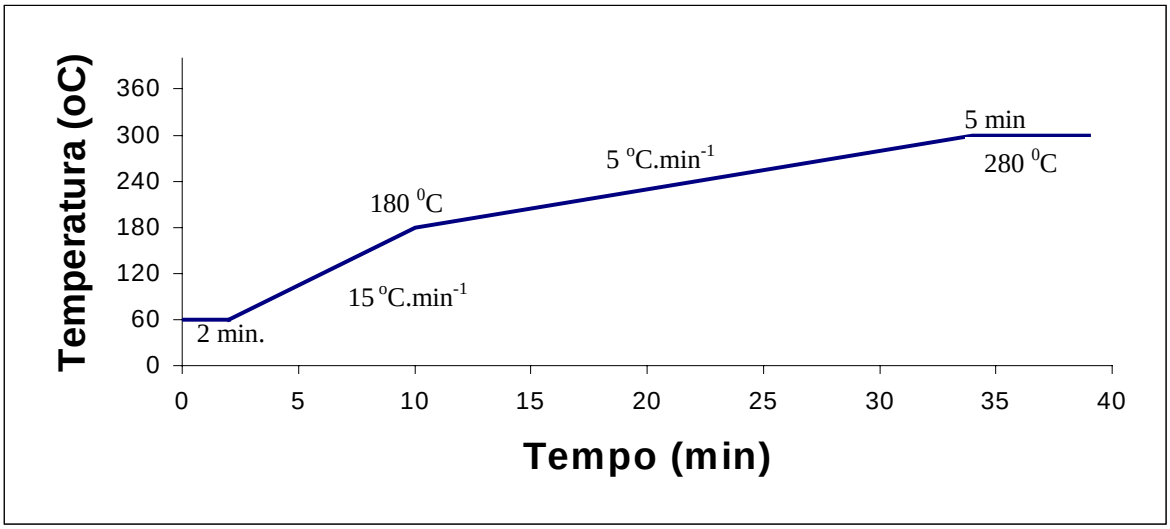
A solução padrão certificada contendo 2000 $\mu g.ml^{-1}$ de cada um dos 16 HPAs de interesse (4-8905-SUPELCO, USA) foi diluída em isooctano para produzir a solução padrão estoque de 20 $\mu g.mL^{-1}$. A partir dessa solução foram preparadas as soluções de trabalho.

As condições cromatográficas reportadas na literatura foram empregadas nas análises de HPAs por CG/EM no modo SCAN, conforme parâmetros descritos a seguir:

Condições cromatográficas estabelecidas:

Gás de arraste**:** Hélio com fluxo total de 56 $mL.min^{-1}$
Injeção (manual) : ***"Splitless"*** técnica da agulha quente
Volume de injeção: 2 μL
Tempo de amostragem: 2,0 minutos de válvula fechada
Temperatura do injetor: 280 ^0C
Fluxo na coluna: inicial - 1,7 $mL.min^{-1}$
final - 0,9 $mL.min^{-1}$
Coluna capilar de sílica fundida, LM-5, com 30m de comprimento, fase estacionária com 5% Fenil Dimetil Polisiloxano , diâmetro interno de 0,25 mm e espessura do filme de 0,25 μm.

Temperatura da coluna



Programação de pressão :

- Pressão inicial do gás de arraste: 105,00 kPa
- 105,00 - 137,00 kPa, aumento de 7,00 kPa / min

Corte do solvente (*solvent delay*): 5,0 minutos

Detector de massas

Range : 60 a 310 u

Temperatura da interface: 280 ^{0}C

Energia de ionização: 70 eV

Substância utilizada para calibração : PFTBA (perfluorotributilamina), ajuste de massas de m/z: 69, 131, 219, 414, 502, 614

Modo de aquisição: SCAN (nos estudos de otimização)

SIM (nas determinações quantitativas)

Neste caso foram utilizados os íons constantes da TABELA 3.

TABELA 3

Íons selecionados (m/z) para as análises quantitativas, modo SIM, por CG/EM

Janela	Tempo de aquisição (min)	Íons (m/z)	Substância
1	6.00 - 9.50	128	naftaleno
2	9.50 - 11.90	152; 154	acenaftileno, acenafteno
3	11.90 - 18.00	166; 178	fluoreno, fenantreno, antraceno
4	18.00 - 28.70	202; 228	fluoranteno, pireno, criseno, benz[a]antraceno
5	28.70 - 33.00	252	benzo[b]fluoranteno, benzo[a]pireno, benzo[k]fluoranteno
6	33.00 - 39.00	276; 278	indeno[1,2,3-c,d]pireno, dibenz[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno

3.2. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA

Existem inúmeros parâmetros envolvidos na validação de um método analítico, como pode ser observado na literatura (LEITE, F.,1998; CAMPANERO, et al.,1997) no entanto, os mais utilizados em estudos similares a este são: linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão (repetitividade e reprodutividade), exatidão (índice de recuperação, ensaio interlaboratorial e amostras certificadas)**.**

3.2.1. Estudo da repetitividade dos tempos de retenção e área do analito

Para este estudo injetaram-se 2 μL das soluções padrões dos 16 HPAs nas concentrações 30, 150 e 300 ng.mL^{-1} e analisou-se por CG/EM no modo SIM. Repetiu-se cinco vezes a análise para as três concentrações das soluções de HPAs.

Calculou-se o valor médio para o tempo de retenção e área de cada pico nas três concentrações estudadas, e por meio dos valores obtidos para o coeficiente de variação percentual (%CV) avaliou-se a precisão.

3.2.2. Estudo da linearidade e dos limites de detecção e quantificação do CG/EM e do método

A linearidade de um equipamento é conhecida pela faixa de concentração na qual o sinal obtido no detector é proporcional à concentração do analito.

A faixa de resposta linear do CG/EM para os HPAs, conforme literatura (CASADESUS et al.,1996) é bastante ampla, de 0,01 a 10,00 μg.mL^{-1}. A verificação do comportamento linear nessa faixa de concentração tornaria o trabalho experimental bastante árduo e por esse motivo o estudo da linearidade foi realizado para as concentrações entre 10 e 500 ng.mL^{-1}, valores que são normalmente encontrados em amostras ambientais.

Utilizaram-se balões volumétricos aferidos para preparar as soluções de HPAs em isooctano nas seguintes concentrações:10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60, 100 ng.mL^{-1} e 150, 200, 250.....até 500 ng.mL^{-1}.

As análises por CG/EM, modo SIM, foram efetuadas injetando-se 2 μL das soluções acima citadas, três vezes no mínimo, em ordem crescente de concentração. Calculou-se a área média de cada pico, a partir de três determinações reprodutíveis.

Calculou-se o fator de resposta para a linearidade (FL), a estimativa do desvio padrão e o coeficiente de variação (CV) ou desvio padrão relativo, conforme equações descritas a seguir:

$$\text{Fator de Linearidade (FL)} = \frac{\text{Área média do pico}}{\text{Concentração da solução}} \quad (1)$$

$$CV = \frac{Sd.100}{\overline{FL}} \quad (2)$$

Onde:

CV = coeficiente de variação

Sd = estimativa do desvio padrão

$\overline{FL}$ = média aritmética dos fatores lineares

O limite de detecção de um instrumento (LD) é definido como o menor valor de concentração ou massa do analito que produz um sinal analítico igual a um mínimo detectável.

Para os cálculos dos limites de detecção e quantificação do CG/EM, análise em SIM, foram considerados os dados obtidos na curva de calibração do estudo de linearidade até a concentração de 300 $ng.mL^{-1}$. Os limites de detecção e quantificação foram obtidos conforme equações descritas a seguir (VANDECASTEELE & BLOCK, 1994, LONG & WINEFORDNER, 1983):

$$LD = 3 \times Sd/\ b \quad (3)$$

$$LQ = 10 \times Sd/b \quad (4)$$

Onde **"b"** é o coeficiente angular, e o **"Sd"** o desvio padrão da reta, que é calculado a partir da variança residual (Sr^2), referente à curva de calibração (área vs concentração do analito), sendo:

$$Sr^2 = \sum_{i=1}^{n} \frac{(Y_i - \overline{Y})^2}{n - 2} \quad (5)$$

Y_i = valor de área obtido experimentalmente, utilizado para plotar a curva de calibração.

$\overline{Y}$ = valor de área da reta obtido por regressão linear.

A estimativa do desvio padrão da reta é calculada pela equação:

$$Sd = \left[\sum_{i=1}^{n} \frac{(Y_i - \overline{Y})^2}{n-2} \right]^{1/2} \quad (6)$$

Os limites de detecção e quantificação do método para a análise de HPAs em amostras ambientais foram calculados aplicando-se a EQUAÇÃO 7, descrita por ACEVES-TORRENTS (1994). Os parâmetros envolvidos na técnica de análise, tais como: limite de detecção do CG/EM, volume de injeção, volume de ar amostrado, índice de recuperação do analito nas extrações estão correlacionados na equação para o cálculo dos limites de detecção e quantificação do método.

$$\text{LD do método } (ng.m^{-3}) = \frac{\text{LD do CG/ EM(ng)}}{Ps(\%) \cdot Vs(m^3) \cdot R(\%)} \times 10^4 \quad (7)$$

LD = limite de detecção do CG/EM em ng

Ps = percentual do volume de injeção em relação ao volume do extrato

(μL injetado/volume do extrato em μL x 100)

Vs = Volume de ar amostrado

R = valor percentual do índice de recuperação

3.2.3. Avaliação do processo de extração

Os HPAs de amostras ambientais são tradicionalmente extraídos por soxhlet (KHALILI, et al., 1995; ROGGE et al ,1993; DOUCE et al., 1997; EPA 610,1982) ou em banho de ultra-som (WATTS, et al., 1994; LINDHARDT et al.,1994; PANTHER et al.,1999), usando preferencialmente o DCM como extrator puro ou em mistura com outros solventes. Também são usados tolueno, acetonitrila, acetona, ciclohexano e metanol (GRIMMER et al., 1983; NIOSH 5506, 1998; ESCRIVÁ et al.,1994; KHALILI et al., 1995).

Em um estudo comparativo, o uso de banho ultra-sônico para extrair HPAs em material particulado atmosférico ofereceu maior recuperação (entre 75 e 99 %) que o soxhlet (ESCRIVÁ et. al.,1994). A extração usando o banho ultra-sônico tem como vantagens o uso de baixo volume de solvente, rapidez e facilidade de manuseio.

Em análise de solo, o uso de microondas e a extração por fluído supercrítico foram mais eficientes que o soxhet (REIMER & SUAREZ, 1995).

ZAMPERLINI et al. (1997), utilizou com sucesso a mistura dos solventes diclometano/metanol (4:1), empregando a extração soxhlet para fuligem de cana-de-açúcar.

Neste trabalho, a extração dos HPAs foi efetuada com diclorometano/metanol (4:1) em banho ultra-sônico.

A exatidão de um método analítico pode ser avaliada por meio de materiais de referência, cuja concentração do analito presente foi estabelecido por laboratórios de renome internacional ou por amostras submetidas a testes colaborativos. Na ausência desses procedimentos a adição de padrão é uma forma de validação aceitável (LEITE, F., 1998).

O índice de recuperação do método foi determinado pela adição de padrão ao filtro de Fluorpore e ao adsorvente XAD-2 (NIOSH 5515,1994; NIOSH 5506,1998). O filtro foi umedecido com diclorometano e sobre ele foram adicionados 200 μL da solução padrão, na concentração de 500 $ng.mL^{-1}$ dos HPAs em isooctano (100 μg de cada um dos 16 HPAs). Após evaporar o solvente (sob fluxo de N_2) o filtro foi submetido a 3 extrações consecutivas, em tubo de vidro fechado, com 5 mL de diclorometano/metanol (4:1), em banho ultra-sônico por 30 minutos, cada vez. O extrato obtido foi centrifugado e o solvente evaporado até quase secura sob leve fluxo de N_2. O resíduo foi dissolvido com 500 μL de isooctano e analisado por CG/EM. O processo foi repetido 3 vezes.

O estudo de recuperação dos HPAs adsorvidos na XAD-2 foi realizado adicionando-se 200 μL da solução de 500 $ng.mL^{-1}$ ao adsorvente em um tubo de ensaio com tampa que após alguns minutos, foi submetido à extração conforme a metodologia descrita para o filtro.

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS LOCAIS DE COLETA

3.3.1. Descrição do forno

Um forno para produção de carvão foi construído no Campus da UFMS com tijolos e saibro cinza, similar na composição e no formato aos utilizados nas carvoarias da região, mas de menor capacidade, medindo aproximadamente 2,80 m de diâmetro interno e 1,60 m de altura, com uma capacidade de cozimento de aproximadamente 6 m^3 de madeira. Para maior fidedignidade foi contratado um carvoeiro para a construção do forno e produção do carvão vegetal durante todo o processo de amostragem. Na FIGURA 9 pode ser visto o forno utilizado neste estudo.

3.3.2. Descrição do município de Campo Grande

O município de Campo Grande possui uma área de 8.118,40 Km^2 a 532 m de altitude, localizado a 20^0 17'16"S e 54^0 47'16"W, no planalto denominado Maracaju - Campo Grande (IBGE/SEPLAN, 1990). Na FIGURA 6 pode ser visto o mapa político - administrativo do Estado de Mato Grosso do Sul.

A população do município é de aproximadamente 600 mil habitantes concentrada na área urbana (IBGE, contagem de 1996). A temperatura média anual é de 22 ^oC, sendo que a temperatura máxima fica em torno 30 a 31 ^oC e a mínima de 13 a 15 ^oC (SOUZA, 1991).

A precipitação pluviométrica anual varia entre 1500 a 1750 mm anuais, com excedente hídrico de 800 a 1200 mm durante 6 meses e deficiência hídrica de 350 a 500 mm durante 04 meses (IBGE,1991).

Campo Grande pertence aos domínios da região fitoecológica do cerrado, caracterizada por campos limpos e cerrados, predominando a cobertura herbácea de cerradões com árvores de formação variada; circundando todo o perímetro urbano e boa parte do município (CAMPO GRANDE/PREFEITURA MUNICIPAL, 1993). O mapa da vegetação do município de Campo Grande é exibido na FIGURA 7.

O campo limpo, regionalmente conhecido como “Campo de Vacaria”, é formado predominantemente pelo estrato herbáceo e por algumas espécies subarbustivas. O cerrado típico da região é constituído de árvores relativamente baixas (até 8 m), entremeadas de numerosas espécies arbustivas, abaixo do estrato arbóreo encontra-se até 1m de altura uma cobertura vegetal constituída em geral de gramíneas (CAMPO GRANDE/PREFEITURA MUNICIPAL, 1993).

A atividade econômica na zona rural é a pecuária que coloca o município como o 2º produtor de leite e o 3º produtor de ovos de galinha do Estado. Na zona urbana, além do comércio que é a principal atividade econômica, existe um número pequeno de estabelecimentos industriais de médio a grande porte com atividades relacionadas à agroindústria (curtume, moinho de trigo, fécula de mandioca e ração animal, farelo e óleo de soja, avícola, rações e abatedouro de suínos, fábrica de sabão, frigoríficos) localizadas principalmente na região oeste da cidade (IBGE,1991). A frota de automóveis existente no município é de aproximadamente 160 mil, 1 (um) veículo para cada 4 (quatro) habitantes; e 300 ônibus para o transporte coletivo urbano (IBGE,1991).

FIGURA 6 - Mapa político - administrativo do Estado de Mato Grosso do Sul.

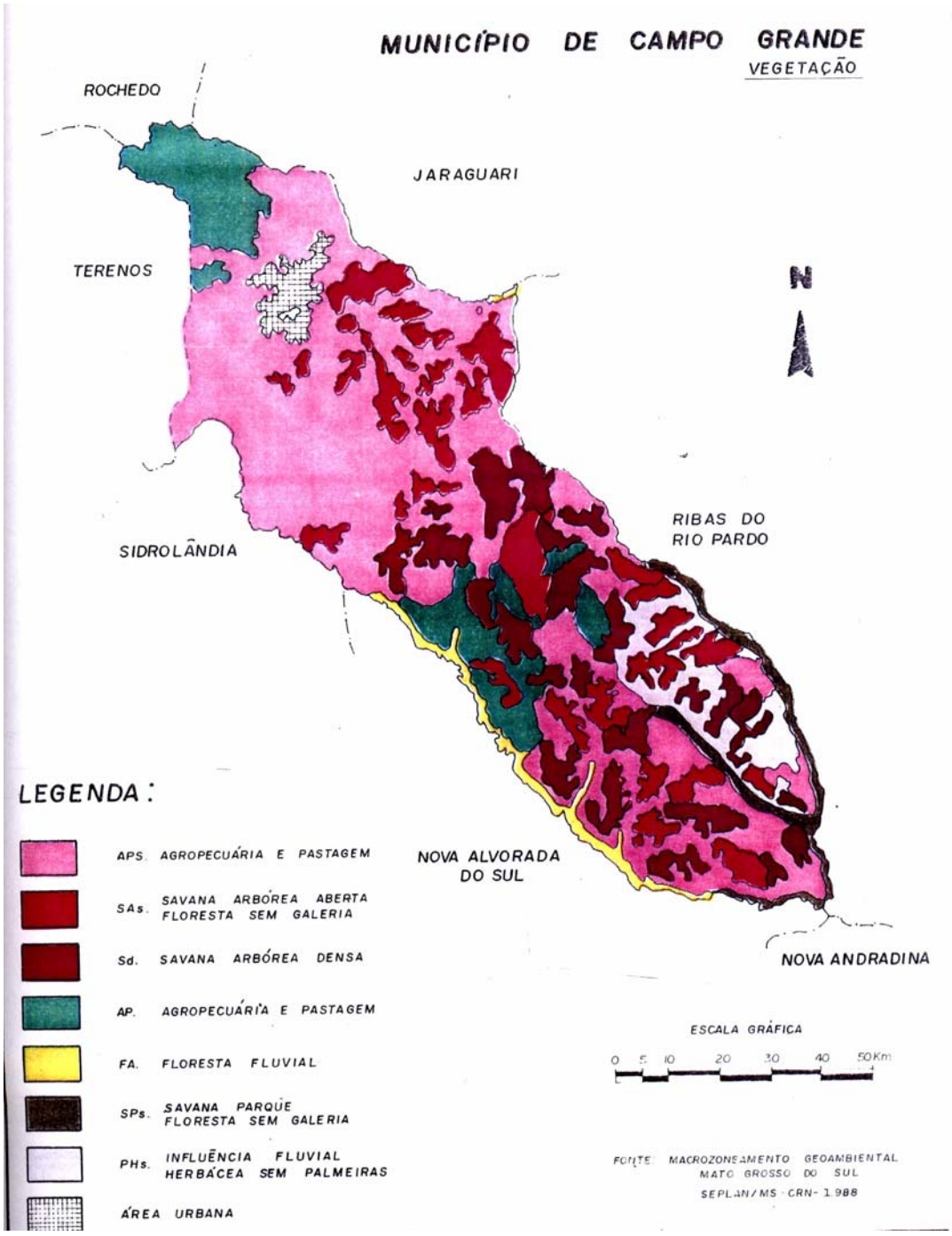
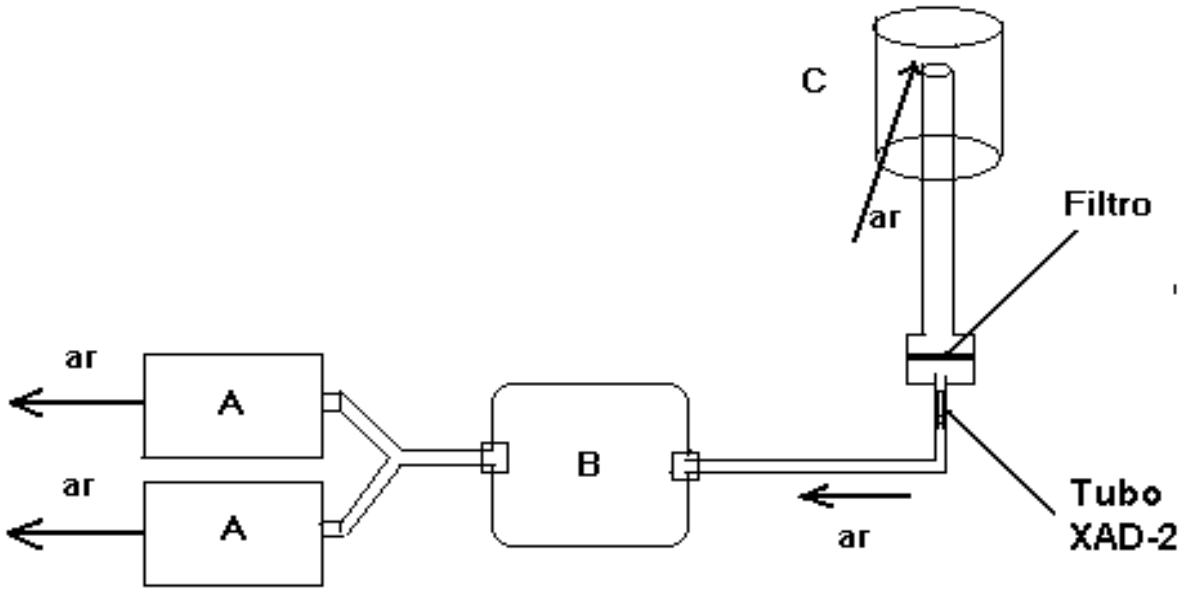


FIGURA 7 - Mapa referente à vegetação do município de Campo Grande/MS.

3.4. AMOSTRAGEM

3.4.1. Descrição do coletor de material particulado e substâncias voláteis

O sistema utilizado para a coleta do material particulado e substâncias voláteis consiste de um módulo de aspiração do ar conectado, em série, a um tubo adsorvente e a um filtro. O módulo de aspiração é constituído por um medidor de ar seco LO-G.1.6, com entrada de ar conectada ao *Inlet* (diâmetro de corte de 15 μm) e saída conectada ao aspirador de ar modelo "CAL" da FANEM. Esse sistema foi desenvolvido por técnicos do INPE e a metodologia foi descrita por Vieira et al. (1988). Utilizou-se para a amostragem do material particulado de emissão direta do forno, um aspirado de ar, cuja capacidade de aspiração é de 17 $L.min^{-1}$. Para a coleta do material particulado ambiental foram empregados dois aspiradores de ar, colocados em paralelo, conforme mostra o diagrama de bloco da FIGURA 8.



A: Conjunto de aspiradores de ar
B: Medidor de volume de ar
C: Inlet

FIGURA 8 - Diagrama de bloco do sistema de coleta de particulado atmosférico

3.4.2. Amostras de emissão direta do forno

O material particulado foi coletado em filtro de Fluoropore em PTFE (politetrafluoroetileno), da Millipore, com 37 mm de diâmetro e 1,0 μm de poro. As substâncias voláteis foram coletadas utilizando-se tubo adsorvente XAD-2, com 6 mm de diâmetro interno, e duas camadas, em média com 0,12 e 0,05 g do adsorvente, denominadas de analítica e controle, respectivamente. A amostragem foi realizada a uma distância de aproximadamente 1,5 m do forno, empregando-se o amostrador de baixo volume (*low-vol* – 17 $L.min^{-1}$), FIGURA 8.

O forno foi alimentado com aproximadamente 6 m^3 de eucalipto (família das mirtáceas) obtido em uma madeireira de Ribas do Rio Pardo, em pedaços de 1,5 m de comprimento. A madeira foi colocada no interior do forno na vertical. Iniciou-se o processo de queima colocando-se fogo na parte superior da madeira. A porta de entrada do forno foi fechada, e pequenos orifícios na parte superior do forno foram abertos. À medida que o "cozimento" avançava, os orifícios superiores eram fechados e novas aberturas eram efetuadas logo abaixo. Todo o processo para a produção de carvão foi realizado por um carvoeiro de Ribas do Rio Pardo, seguindo o procedimento adotado nas carvoarias da região. Efetuou-se uma única coleta de material particulado durante todo o tempo de emissão de fumaça em cada queima de madeira para a produção de uma fornada de carvão. O tempo de coleta variou entre 30 e 43 horas. A duração do processo de emissão de fumaça parece depender principalmente do teor de umidade da madeira.

A temperatura média do local foi determinada durante os períodos de amostragem, bem como a diferença de pressão da saída e entrada do totalizador de volume em relação à pressão atmosférica. O volume amostrado foi corrigido para 25^0C e 760 mmHg tendo variado entre 7,4 a 11,7 m^3 de ar.

A FIGURA 9 mostra fotografias do forno durante o processo de amostragem.

FIGURA 9 - Imagens do forno durante a amostragem do material particulado e substâncias voláteis

3.4.3. Coleta das amostras ambientais

As amostras ambientais foram coletadas no Campus da UFMS, zona sul da cidade de Campo Grande, conforme pode ser observado no mapa da FIGURA 10. As amostras foram obtidas na estação seca, entre 06 de junho e 23 de novembro de 1998. Iniciou-se a coleta de amostras ambientais após o término do estudo com o forno. O material particulado foi coletado em filtro de Fluoropore em PTFE de 37 mm de diâmetro (1 μm de poro) e as substâncias voláteis em tubo adsorvente de XAD-2. A amostragem foi realizada empregando-se o coletor descrito no item 3.4.1, FIGURA 8. O tempo de amostragem foi de aproximadamente 72 horas. Foram coletadas 14 amostras no período de junho a novembro/98. Todos os filtros foram analisados gravimetricamente antes e depois da amostragem (balança analítica com precisão de $\pm$ 0,01 mg). Após a amostragem, os filtros foram estocados em porta filtro vedado e protegido da luz com papel alumínio a - 20 ^{0}C para evitar perdas de compostos voláteis. Os tubos adsorventes de XAD-2, após a amostragem, foram vedadas com fita teflon e tampa de polietileno , estocados a -20 ^{0}C até a análise. Os dados referentes à pressão e à temperatura média ambiente foram obtidos junto à estação meteorológica da EMBRAPA, da cidade de Campo Grande. O volume amostrado foi em média de 100 m^3, já corrigido para 25 ^{o}C e 760 mmHg.

FIGURA 10 - Localização do ponto de amostragem na cidade de Campo Grande/MS.

3.5. EFICIÊNCIA DE COLETA PELO TUBO ADSORVENTE XAD-2 E A EXTRAÇÃO DE HPAs

O tubo adsorvente XAD-2 possui duas camadas: analítica, cuja finalidade é reter os analitos no processo de amostragem e a camada de controle que serve para avaliar se não há perda do analito por insuficiência do material adsorvente.

Este estudo foi realizado na coleta da primeira amostra do forno, efetuando-se a extração em separado dos contaminantes presentes nas duas camadas do tubo adsorvente XAD-2.

Verificou-se que a concentração para todos os HPAs, na camada analítica, representava 80 a 95 % da concentração total do analito nas duas camadas. De maneira que, o emprego de único tubo do adsorvente, mostrou-se adequado ao processo de amostragem.

As extrações dos poluentes adsorvidos no tubo XAD-2, nas demais amostras, foram efetuadas misturando-se as duas camadas do adsorvente.

A membrana do filtro e o adsorvente XAD-2 foram submetidos, separadamente, a três extrações consecutivas, com 5 mL de diclorometano/metanol (4:1) por 30 minutos em banho ultra-sônico. O extrato proveniente do filtro foi centrifugado por 30 minutos para remoção de partículas sólidas. Os solventes das frações obtidas foram evaporados sob leve fluxo de N_2 à temperatura ambiente. Os resíduos de amostras de emissão direta do forno foram dissolvidos em 2,0 mL de isooctano, extração do filtro, enquanto foram utilizados 5,0 mL de isooctano para o resíduo das extrações do adsorvente XAD-2. Os extratos de amostras ambientais referentes ao período de julho a setembro, foram dissolvidos em 300 μL de isooctano, já os extratos de amostras coletadas nos meses de outubro e novembro foram dissolvidos em 200 μL.

Os extratos foram armazenados em pequenos frascos de vidro âmbar, com septo de teflon na tampa, na ausência de luz, a -20 ^{0}C .

3.6. AMOSTRAS EM BRANCO

Aplicou-se a metodologia de extração e análise para controle da qualidade dos solventes, membrana de filtro, vidraria entre outros.

A membrana de filtro e o adsorvente XAD-2 foram submetidos, separadamente, a três extrações consecutivas, com 5 mL de diclorometano/metanol (4:1) por 30 minutos em banho ultra-sônico. O extrato proveniente do filtro foi centrifugado por 30 minutos para manter o mesmo procedimento usado nas amostras. Os solventes foram evaporados sob leve fluxo de N_2 à temperatura ambiente, e o resíduo dissolvido em 500 μL de isooctano.

As análises do branco mostraram a presença de um íon 128, de grande intensidade, com tempo de retenção médio de 7.850 minutos, muito próximo ao tempo de retenção do naftaleno, o que impediu a identificação do naftaleno no extrato da fração volátil (adsorvente XAD-2) de amostras reais. A quantificação do naftaleno não foi realizada nas amostras reais, pois o naftaleno (pressão de vapor de 7,8 x 10^{-2} mmHg) como outros HPAs, distribui-se entre as fases vapor e particulada.

Observou-se, do estudo da pureza de solventes, padrões e materiais utilizados, que a contaminação era proveniente do adsorvente XAD-2, não sendo possível eliminar a interferência pois foram utilizados tubos comerciais (SKC – Lote n.088-2444).

3.7. ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE EMISSÃO DIRETA DO FORNO POR CG/EM

3.7.1. Análise quantitativa

A análise quantitativa dos 15 HPAs de interesse foi realizada pelo monitoramento de íons, modo SIM (técnica de maior sensibilidade). A TABELA 3 mostra os valores de m/z para os íons selecionados. Utilizou-se o método do padrão externo. Para tanto, foram injetadas soluções do padrão em concentrações variando entre 10 e 500 $ng.mL^{-1}$. Foram construídas curvas de calibração (área vs concentração) para os intervalos de fator de resposta constante (zonas de

linearidade). Foram efetuadas três injeções de 2 μL da solução da amostra para o cálculo da área média de cada pico, e diariamente na seqüência efetuaram-se três injeções do padrão, para correção da curva de calibração.

A massa do analito na amostra foi obtida pela curva de calibração do HPA, e a concentração expressa em ng. m^{-3} de ar.

3.7.2. Análise qualitativa

Os extratos provenientes do adsorvente XAD-2 e do filtro das amostras de emissão direta foram analisados por CG/EM no modo SCAN, varredura de massa de 60 a 310 u.

A identificação dos HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias, nas amostras de emissão direta do forno, foi realizada com base nos seguintes parâmetros:

- comparação entre o tempo de retenção do analito com padrões sempre que disponíveis;
- comparação entre o valor do índice de retenção do analito com o valor obtido para os padrões e principalmente com os dados disponíveis na literatura;
- obteve-se no cromatograma de íon total o espectro de massas do analito de interesse e efetuou-se a comparação entre o espectro de massas do analito com os espectros de massas do banco de dados do CG/EM e outras fontes de espectros de massas.

O índice de retenção (I_R) do HPA foi calculado, conforme equação fornecida por LEE et al., (1974), descrito a seguir:

$$\mathbf{I_R = 100\,z + 100\,[\,T_{R\,(x)} - T_{R(z)} \,/\, T_{R\,(z+1)} - T_{R(z)}\,]} \qquad (5)$$

onde:

z = número de anéis do HPA padrão que elui antes do analito

$T_{R\,(x)}$ = tempo de retenção do analito

$T_{R(z)}$ = tempo de retenção do HPA padrão que elui antes do analito

$T_{R\,(z+1)}$ = tempo de retenção do HPA padrão que elui depois do analito

Os HPAs tomados como padrões de referência no cálculo do índice de retenção foram: naftaleno, fenantreno, criseno e benzo[g,h,i]perileno, com os valores de índice de retenção de 200,00; 300,00; 400,00 e 500,29 respectivamente.

Para os fenóis, metoxifenóis e outras substâncias características em emissões produzidas pela queima de biomassa calculou-se o índice de retenção de Kováts, cujos dados são facilmente encontrados na literatura (HAWTHORNE et al.,1988 e 1989; SIMONEIT et al.,1993). O modelo de cálculo dos índices de retenção de Kováts consiste em empregar como referência a série homóloga dos alcanos atribuindo-se por definição, um índice igual a 100 vezes o número de átomos de carbono do n-alcano (octano : I_R = 800 , dodecano: I_R=1200). Para este estudo injetou-se nas condições cromatográficas de análise da amostra uma solução contendo alcanos de 10 a 21 átomos de carbono. Calculou-se o índice de retenção utilizando-se a EQUAÇÃO 6:

$$\mathbf{I_R = 100\,Z + 100\,[t_{R(X)} - t_{R(z)}\,] / [t_{R(z+1)} - t_{R(z)}]} \qquad (6)$$

Z = número de átomos carbono do alcano que é eluido imediatamente antes do analito

$t_{R(X)}$ = tempo de retenção do analito (x)

$t_{R(z)}$ = tempo de retenção do alcano que é eluido imediatamente antes do analito

$t_{R(z+1)}$ = tempo de retenção do alcano que é eluido imediatamente após o analito

3.8. ANÁLISE DOS HPAS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS POR CG/EM

3.8.1. Análise quantitativa

A análise quantitativa dos 15 HPAs de interesse, nas 14 amostras ambientais, foi realizada pelo monitoramento de íons, modo SIM (técnica de maior sensibilidade). A TABELA 3 mostra os valores de m/z para os íons selecionados. Foram efetuadas três injeções de 2 μL da solução da amostra para o cálculo da área média de cada pico, e diariamente na seqüência efetuaram-se três injeções do padrão para correção da curva de calibração.

3.8.2. Análise qualitativa

A presença de outros HPAs nas amostras ambientais foi investigada por análise (CG/EM, modo SIM), monitorando-se os íons de interesse, conforme mostra a TABELA 4.

A identificação dos HPAs foi realizada por comparação entre o valor do índice de retenção de Lee calculado para o analito com o valor obtido para os padrões, e principalmente com os dados disponíveis na literatura (GUILLÉN et al.,1992 ; LEE et al., 1974 ; CASADESÚS et al., 1996 ; KONING et al.,1983 ; GARRIGUES et al.,1987; WISE et al., 1988 ; ZAMPERLINI et al., 1997 ; BUNDT et al.,1991; PASCHKE et al., 1992).

Os extratos de amostras ambientais foram também analisados por CG/EM no modo SCAN, e as substâncias presentes em maior concentração como os fenóis, metoxifenóis e alguns HPAs, foram identificadas pelos espectros de massas e por comparação do índice de retenção (Kováts) do analito com os dados disponíveis na literatura.

TABELA 4

Íons selecionados (m/z) para análise qualitativa dos HPAs em amostras ambientais, modo SIM, por CG/EM.

Janela	Aquisição (min)	Íons (m/z)	Substâncias
1	6.00 - 14.70	142	metilnaftalenos
		154	bifenilas
		156	dimetilnaftalenos, etilnaftalenos
		166	fenaleno
		168	dibenzofurano, metil-acenaftenos
2	14.70 -26.20	180	metilfluorenos
		190	ciclopentafenantrenos
		192	metilfenantrenos
		204	fenilnaftalenos or isômeros
		206	etilfenantrenos, dimetilfenantrenos
		216	metilpirenos or isômeros
		226	benzofluorantenos
		230	dihidrocrisenos, dimetilpirenos
		234	reteno
		242	metilbenzoantracenos ou isômeros
		244	trimetilfluorantenos ou isômeros
3	26.20- 50.00	240	benzo[bc]acenantrileno
		242	metilbenzoantracenos
		254	fenilfenantrenos
		256	dimetilbenzo[a]antraceno ou isômeros
		264	indenopirenos ou isomero
		268	dibenzonaftofuranos
		280	dimetilbenzopirenos ou isômeros
		282	dimetilbenzonaftofuranos ou isômeros
		292	metildibenzofenantrenos ou isômeros
		300	coroneno
		302	dibenzopirenos

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos no estudo dos parâmetros de validação do método analítico para a análise de HPAs, as concentrações de 15 HPAs em amostras ambientais e em duas amostras provenientes da emissão direta do forno, assim como a identificação de HPAs, OXI-HPAs, fenóis e outras substâncias nas mesmas amostras.

4.1. CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

As FIGURAS 11, 12 e 13 mostram o cromatograma de íon total (*TIC*) da solução padrão de 10 $\mu g.mL^{-1}$ e os espectros de massas obtidos para os HPAs presentes na mistura de padrões, análise realizada por CG/EM modo SCAN.

A FIGURA 14 mostra o cromatograma de íon total (*TIC),* modo SIM**,** obtido na separação dos HPAs em solução de 100 $ng.mL^{-1}$ e as janelas *(ionset)* estabelecidas para as análises quantitativas.

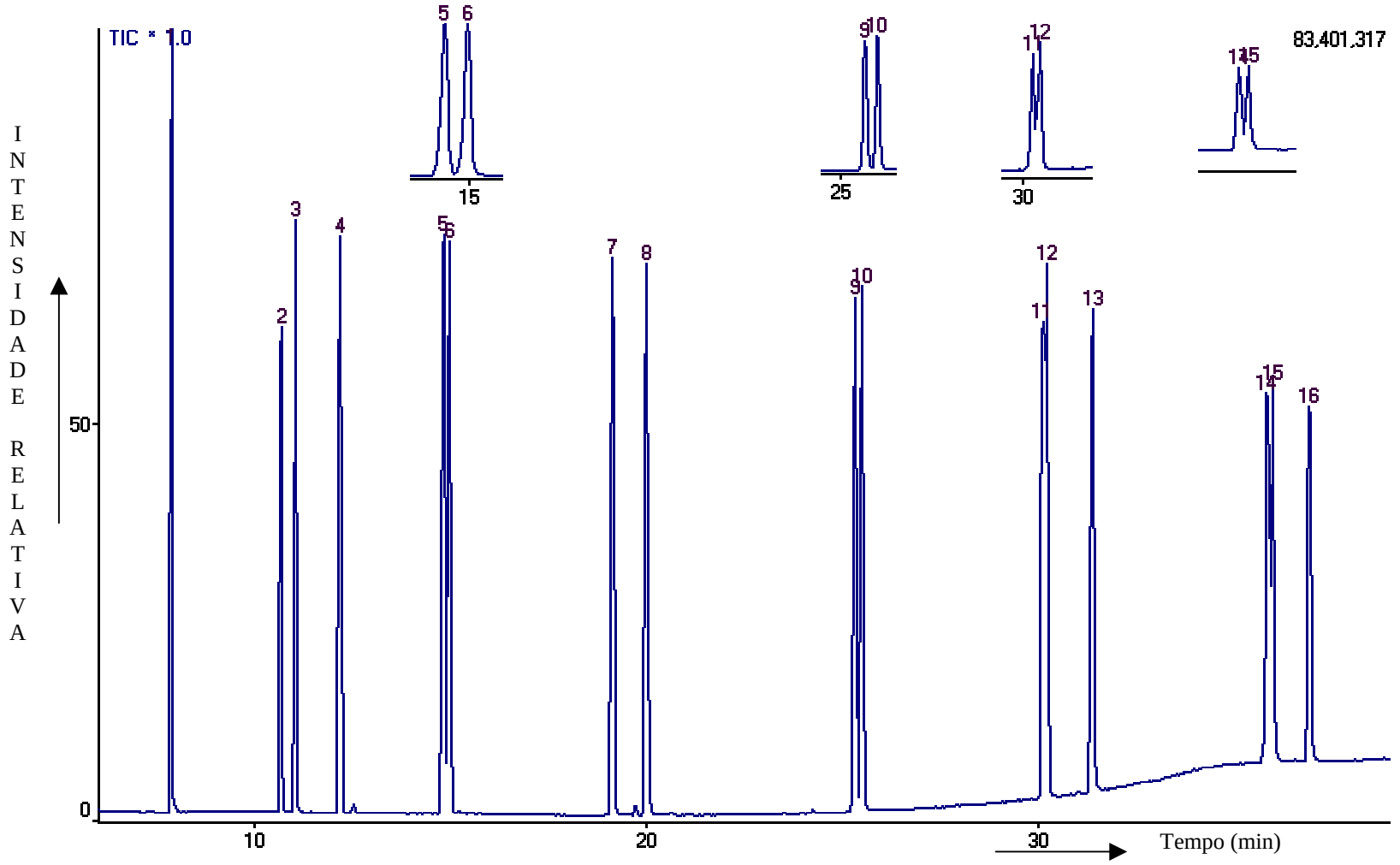


FIGURA 11 - Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) dos 16 HPAs em solução padrão de 10 μg.mL^{-1}
Substâncias: (1)naftaleno; (2)acenaftileno; (3)acenafteno; (4)fluoreno; (5)fenantreno; (6)antraceno; (7)fluoranteno; (8)pireno; (9)benz[a]antraceno; (10)criseno; (11)benzo[b]fluoranteno; (12)benzo[k]fluoranteno; (13)benzo[a]pireno; (14)indeno[1,2,3-cd]pireno; (15)dibenz[a,h]antraceno; (16)dibenzo[g,h,i]perileno

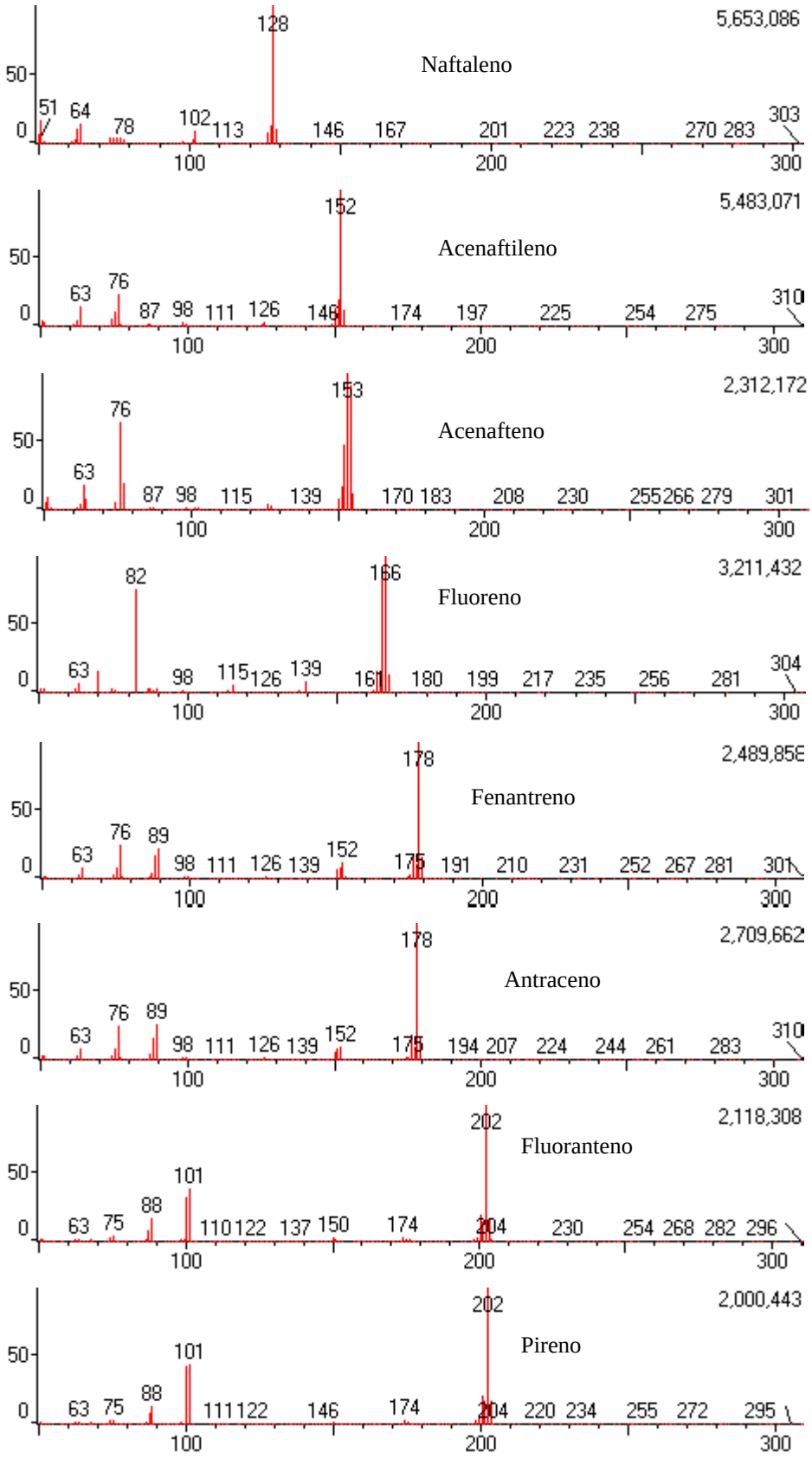


FIGURA 12 - Espectros de massas dos padrões de HPAs (nº 1 a 8) do cromatograma da FIG.11.

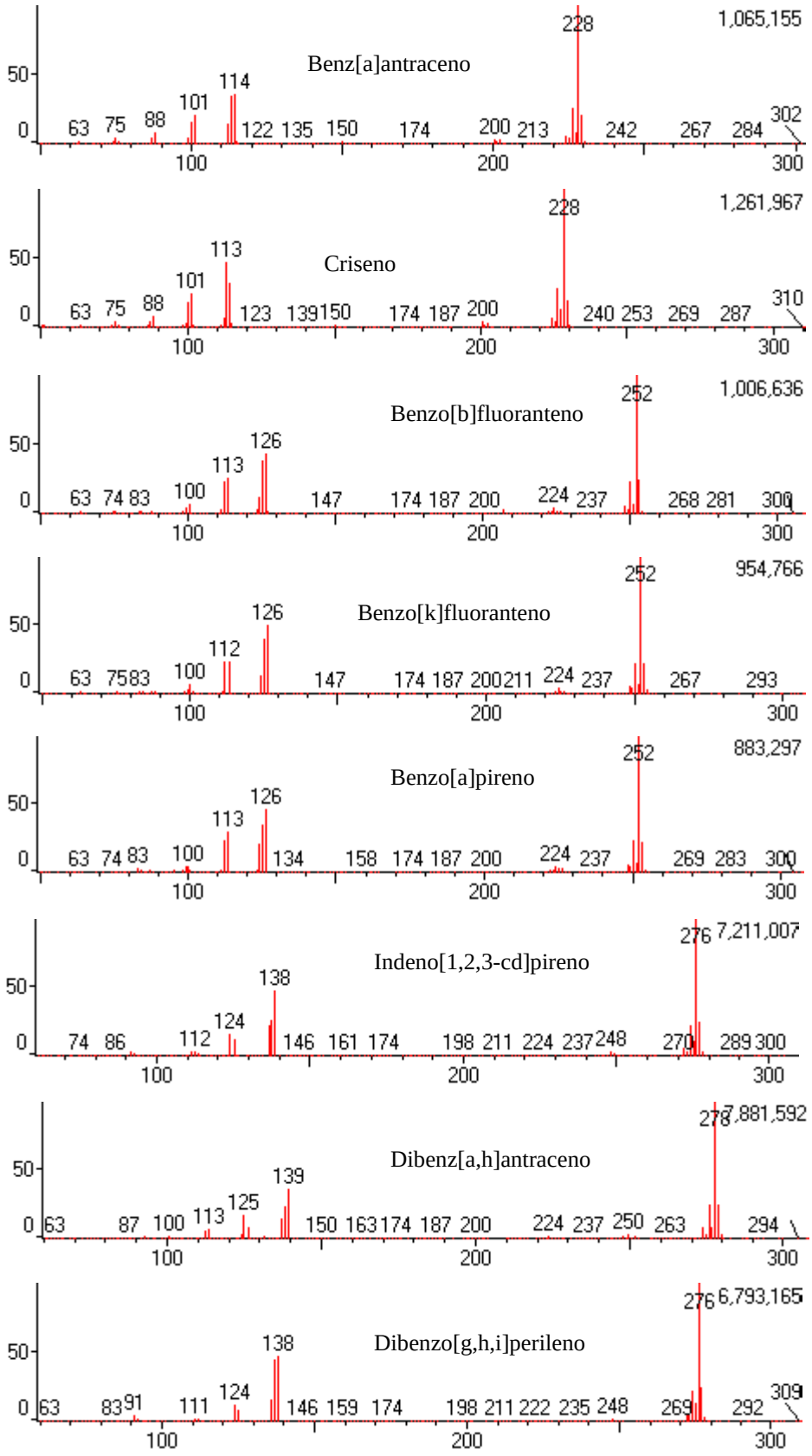


FIGURA 13 -Espectros de massas dos padrões de HPAs (n.9 a 16) do cromatograma da FIG.11

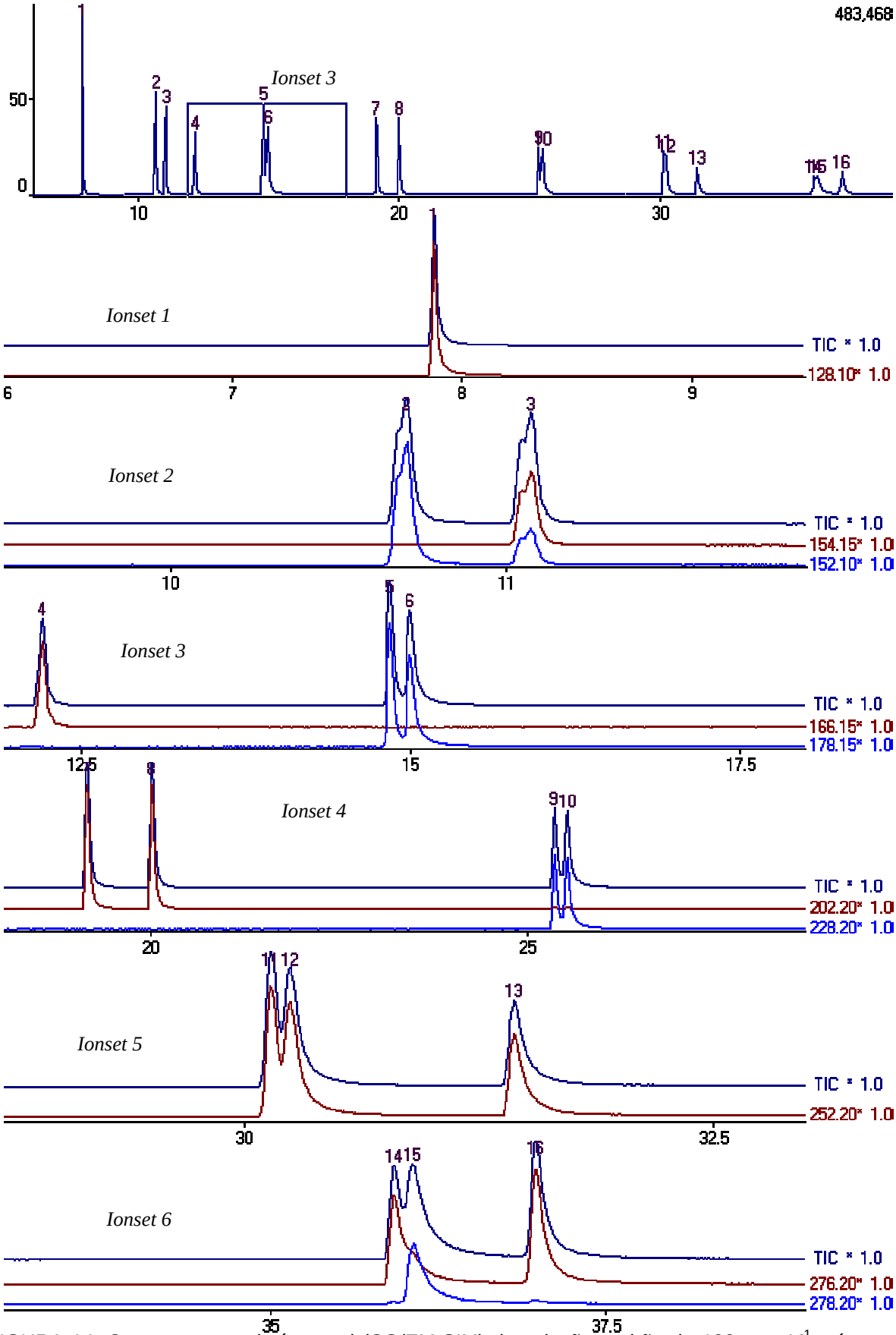


FIGURA 14: Cromatograma de íon total (CG/EM-SIM) da solução padrão de 100 ng.mL^{-1} e íons selecionados. Substâncias: (1)Naf; (2)Aci; (3)Ace; (4)Flu; (5)Fen; (6)Ant; (7)Flt; (8)Pir; (9)BaA; (10)Cri; (11)BbF; (12)BkF; (13)BaP; (14)ind[1,2,3-cd]P; (15)DB[a,h]A; (16)DB[g,h,i]P

4.2. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA

4.2.1. Estudo de repetitividade dos tempos de retenção e área

A TABELA 5 mostra o valor médio para o tempo de retenção, o desvio padrão (S) e o coeficiente de variação percentual (%CV) dos HPAs na mistura de padrões. Foram utilizadas as soluções nas concentrações de 30, 150 e 300 $ng.mL^{-1}$. O coeficiente de variação obtido, inferior a 0,1%, mostrou que o método oferece uma boa repetitividade em relação ao tempo de retenção do analito.

Quanto ao estudo da precisão da resposta do detector foi calculado o valor médio para a área do pico do analito, nas soluções dos padrões com 30, 150 e 300 $ng.mL^{-1}$, conforme mostra a TABELA 6**.** Valores de até 15% para o coeficiente de variação são aceitáveis (CAMPANERO,1997; LEITE, 1998). Os valores do coeficiente de variação no estudo das áreas para os analitos nas três concentrações estudadas foram inferiores a 10%.

4.2.2. Estudo da linearidade e dos limites de detecção e quantificação do CG/EM

No estudo da linearidade, foi calculado o fator de resposta para a linearidade (FL), a estimativa do desvio padrão e o coeficiente de variação (desvio padrão relativo) conforme mostra TABELA 7.

Obteve-se CV $\leq$ 2% para 8 dos 16 HPAs estudados e valores acima de 2% para os demais, sendo que o valor máximo obtido foi de 4% na faixa de concentração estudada.

O método é considerado linear quando a variação dos FL for igual ou inferior a 2% (LEITE, 1998). Para resultados superiores a 2% recomenda-se aplicar a regressão linear.

Neste trabalho, foi aplicada a regressão linear para obtenção da curva de calibração dos 16 HPAs, independente do valor de FL. Os valores obtidos para os coeficientes de correlação foram bastante aceitáveis para algumas curvas muito próximo da unidade.

Todos os parâmetros obtidos no estudo de linearidade e dos limites de detecção e quantificação do CG/EM são mostrados na TABELA 7.

Observaram-se, para todos os HPAs, duas faixas de linearidade. A segunda curva (350 a 500 $ng.mL^{-1}$) apresentou um valor mais elevado para o coeficiente angular e desvio padrão mais alto. Acredita-se que isto seja o resultado de variações de sensibilidade do equipamento quando desligado e ligado novamente.

Os valores obtidos para os limites de detecção do CG/EM, análise em SIM, para os 16HPAs situam-se entre 2 e 19 $ng.mL^{-1}$ e os de quantificação entre 7 e 64 $ng.mL^{-1}$.

TABELA 5

Repetitividade dos tempos de retenção

Substância	T_R^* (min) (valor médio)	S	%CV
naftaleno	7.877	0,005	0,07
acenaftileno	10.699	0,006	0,06
acenafteno	11.069	0,005	0,04
fluoreno	12.202	0,009	0,07
fenantreno	14.832	0,010	0,07
antraceno	14.981	0,012	0,08
fluoranteno	19.141	0,011	0,06
pireno	20.000	0,010	0,05
benz[a]antraceno	25.337	0,013	0,05
criseno	25.502	0,011	0,04
benzo[b]fluoranteno	30.122	0,014	0,05
benzo[k]fluoranteno	30.225	0,026	0,09
benzo[a]pireno	31.417	0,018	0,06
indeno[1,2,3-c,d]pireno	35.883	0,025	0,07
dibenz[a,h]antraceno	36.020	0,031	0,09
benzo[g,h,i]perileno	36.948	0,023	0,06

*Valores obtidos a partir de 5 determinações

TABELA 6

Precisão da resposta do detector

Substância	Concentração								
	30 ng.mL^{-1}			150 ng.mL^{-1}			300 ng.mL^{-1}		
	Área*	S	% CV	Área*	S	% CV	Área*	S	% CV
naftaleno	84393	5322	6	362350	19929	6	715916	34409	5
acenaftileno	60915	4233	7	302120	19033	6	600900	30045	5
acenafteno	61028	3967	7	303850	16959	6	606174	23641	4
fluoreno	36540	2741	8	183150	9157	5	365466	8770	2
fenantreno	53710	3651,6	7	265550	13808	5	532636	25565	5
antraceno	47130	1697	4	232200	11377	5	469814	19732	4
fluoranteno	52832	4332	8	262691	22515	9	496512	31280	6
pireno	50640	4102	8	25017	19751	8	498925	34925	7
benz[a]antraceno	34315	3053	9	158123	14547	9	310878	16783	5
criseno	30450	2406	8	151899	8506	6	314555	12266	4
benzo[b]fluoranteno	23160	1899	8	115067	10356	9	222613	15137	7
benzo[k]fluoranteno	16440	1165	7	82210	4522	6	222756	20271	9
benzo[a]pireno	22860	1829	8	112200	6956	6	223580	17051	8
indeno[1,2,3-cd]pireno	24369	1753	7	129806	7357	6	258710	23801	9
dibenz[a,h]antraceno	22620	1832	8	110793	11079	10	225875	18974	8
benzo[g,h,i]perileno	21960	1032	5	108750	9461	9	318940	16858	5

*Média de 5 determinações

TABELA 7

Resultados do estudo de linearidade e dos limites de detecção e quantificação do CG/EM (modo-SIM).

(continua)

HPA	FAIXAS LINEARES $ng.mL^{-1}$	FATORES DE RESPOSTA $\pm S_F$	%CV (FR)	R	COEF. LINEAR (a)	COEF. ANGULAR (b)	Sd	N	LD $(ng.mL^{-1})$	LQ $(ng.mL^{-1})$
naftaleno	50 - 300	2390 ± 52	2	0,9981	-19913	2543	16251	6	19	64
	350 - 500	7436 ± 83	1	0,9999	-222618	7969	3030	4		
acenaftileno	21 - 250	2003 ± 44	2	0,9998	-1122	2028	4632	10	7	23
	300 - 500	6590 ± 59	1	0,9988	-109660	6852	26473	4		
acenafteno	30 - 300	2020 ± 25	1	0,9998	250	2017	3873	9	6	19
	350 - 500	6178 ± 92	2	0,9980	208990	5678	28700	4		
fluoreno	26,4 - 300	1218 ± 46	4	0,9995	1118	1212	3671	9	9	30
	350 - 500	4520 ± 56	1	0,9969	-32592	4599	28821	4		
fenantreno	10 - 300	1764 ± 27	2	0,9999	1309	1739	2143	13	4	12
	350 - 500	5633 ± 42	1	0,9997	-107235	5889	47286	4		
antraceno	15 - 300	1559 ± 16	1	0,9998	-425	1563	2989	13	6	19
	350 - 500	5466 ±134	2	0,9998	-369440	6351	8917	4		
fluoranteno	15 - 300	1645 ± 14	1	0,9999	-477	1652	1191	13	2	7
	350 - 500	5572 ± 87	2	0,9994	-374468	6468	18054	4		
pireno	15 - 300	1668 ± 27	2	0,9999	783	1665	2664	13	5	16
	350 - 500	6023 ± 110	2	0,9970	-248452	6617	40783	4		

TABELA 7

Resultados do estudo de linearidade e dos limites de detecção e quantificação do CG/EM (modo-SIM)

(conclusão)

HPA	FAIXAS LINEARES ng.ml^{-1}	FATORES DE RESPOSTA $\pm S_F$	%CV (FR)	R	COEF. LINEAR (a)	COEF. ANGULAR (b)	Sd	N	LD (ng.mL^{-1})	LQ (ng.mL^{-1})
benz[a]antraceno	15 - 300	1035 ± 27	3	0,9999	844	1014	1630	10	5	16
	350 - 500	4572 ± 56	1	0,9985	-125781	4873	21303	4		
criseno	25 - 300	1008 ± 20	2	0,9996	-518	1018	2916	11	9	29
	350 - 500	4630 ± 71	2	0,9947	-59578	4772	38955	4		
benzo[b]fluoranteno	26,2 - 300	748 ± 27	4	0,9994	242	745	2654	9	11	36
	350 - 500	4132 ± 71	2	0,9942	118664	3848	32973	4		
benzo[k]fluoranteno	15 - 300	544 ± 24	4	0,9996	-713	553	1564	11	9	28
	350 - 500	4459 ± 145	3	0,9750	25416	4395	79145	4		
benzo[a]pireno	23,3 - 300	753 ± 20	3	0,9994	980	736	2657	10	11	36
	350 - 500	3645 ± 142	4	0,9766	107318	3387	58925	4		
indeno[1,2,3-cd]pireno	20 - 500	2208 ± 59	3	0,9997	8362	2126	8282	12	12	39
dibenz[a,h]antraceno	20 - 300	745 ± 17	2	0,9998	1760	724	1485	11	6	21
	350 - 500	2560 ± 86	3	0,9970	-340142	3322	18219	4		
benzo[g,h,i]perileno	15 - 350	722 ± 11	2	0,9999	517	714	1156	10	5	16
	400 - 500	3041 ± 86	3	0,9990	-344129	3812	11935	4		

r = coeficiente de correlação ; a = coeficiente linear; b= coeficiente angular; Sd = desvio padrão da reta

4.2.3. Avaliação do processo de extração e limites de detecção e quantificação do método

Os resultados de três repetições do estudo de recuperação para adição de 100 ng de cada HPA à membrana de filtro e ao adsorvente XAD-2 estão apresentados na TABELA 8.

O índice de recuperação sobre o filtro foi de: 74% para o acenaftileno, 73% para o acenafteno e de 88% para o fluoreno. Os HPAs de maior peso molecular apresentaram recuperação entre 97 e 105 %. O coeficiente percentual de variação ficou entre 1 e 9%. As recuperações dos HPAs nos dois meios estudados (filtro e adsorvente XAD-2) foram aproximadamente iguais. O desenho experimental do estudo de recuperação aqui utilizado está baseado nas recomendações do NIOSH (U.S. National Institute of Occupational Safety and Health), para determinação de HPAs em ambiente laboral (NIOSH, 1998).

Trabalhos realizados por outros pesquisadores mostraram valores de recuperação entre 76 e 85% (ESCRIVÁ et al.,1994), fazendo-se a adição de HPAs ao filtro e à extração com acetonitrila em banho ultra-sônico, e de 78 a 105 % para HPAs (PM $\geq$ 178) em extração Soxhlet com diclometano (ACEVES-TORRENTS, 1994).

Os limites de detecção e quantificação para o método utilizado nas análises de HPAs foram calculados empregando-se a EQUAÇÃO 7 descrita no item 3.2.2 da pág.41. Os valores obtidos encontram-se na TABELA 8.

TABELA 8

Estudo de recuperação para adições de 100 ng de HPAs e limites de detecção e quantificação do método.

Analito	Estudo de recuperação						Limites do Método	
	Filtro			XAD-2				
	$R^*_{médio}$ (%)	S	CV (%)	$R^*_{médio}$ (%)	S	CV (%)	LD $ng.m^{-3}$	LQ $ng.m^{-3}$
acenaftileno	74	4	6	71	5	3	0,02	0,06
acenafteno	73	3	5	68	5	4	0,02	0,05
fluoreno	88	4	4	77	2	1	0,02	0,07
fenantreno	99	4	4	96	3	3	0,01	0,02
antraceno	97	2	2	98	2	1	0,01	0,04
fluoranteno	99	1	1	100	2	2	0,004	0,01
pireno	100	5	5	97	7	6	0,01	0,03
benz[a]antraceno	102	6	6	98	4	4	0,01	0,03
criseno	99	4	4	98	2	2	0,02	0,06
benzo[b]fluoranteno	101	3	3	97	2	2	0,02	0,07
benzo[k]fluoranteno	101	9	8	99	2	2	0,02	0,06
benzo[a]pireno	104	6	5	100	5	5	0,02	0,07
indeno[1,2,3-c,d]pireno	105	4	3	100	2	2	0,02	0,08
dibenz[a,h]antraceno	100	5	5	101	5	5	0,01	0,04
benzo[g,h,i]perileno	101	4	4	97	2	2	0,01	0,03

* Valores obtidos a partir de 3 determinações

4.3. ANÁLISE QUANTITATIVA DOS HPAs EM AMOSTRAS DE EMISSÃO DIRETA DO FORNO E AMBIENTAIS POR CG/EM

4.3.1. Amostras de emissão direta do forno

Os HPAs apresentam uma fragmentação bastante pobre quando ionizados por impacto eletrônico (70 eV). Os picos mais intensos correspondem a M, M-1 e M/2, em ordem decrescente de intensidade. Em amostras ambientais é usual monitorar-se apenas o fragmento mais intenso, já que os demais , principalmente o M/2, podem estar ausentes, por causa da baixa concentração em que se encontram esses compostos em matrizes ambientais. Os íons monitorados e as janelas de monitoramento estão na TABELA 3 (pág. 38).

A FIGURA 15 mostra o cromatograma de íon total (*TIC*) obtido na análise dos HPAs na fração volátil (adsorvente XAD-2) de amostra de emissão direta do forno. Devido à elevada concentração de acenaftileno, fluoreno, fenantreno e antraceno na fração volátil (XAD-2) foi necessário diluir o extrato para a obtenção de concentrações dentro dos parâmetros anteriormente estabelecidos para a análise quantitativa (curvas de calibração) de forma que os HPAs presentes em baixa concentração na fração volátil, como benz[a]antraceno e criseno, não foram detectados no cromatograma da FIGURA 15. Esses HPAs foram determinados por outra análise com o extrato da fração volátil mais concentrado.

A FIGURAS 16 mostra dois cromatogramas de íons totais *(TIC*) obtidos nas análises realizadas por CG/EM, modo SIM, do extrato proveniente do material particulado (filtro) de amostra de emissão direta do forno. O cromatograma A da FIGURA 16 mostra os HPAs com tempo de retenção inferior a 25 minutos, presentes em concentrações mais elevadas no extrato do material particulado, já o cromatograma B foi obtido na análise realizada com o extrato mais concentrado para poder quantificar os HPAs presentes em menor concentração no material particulado.

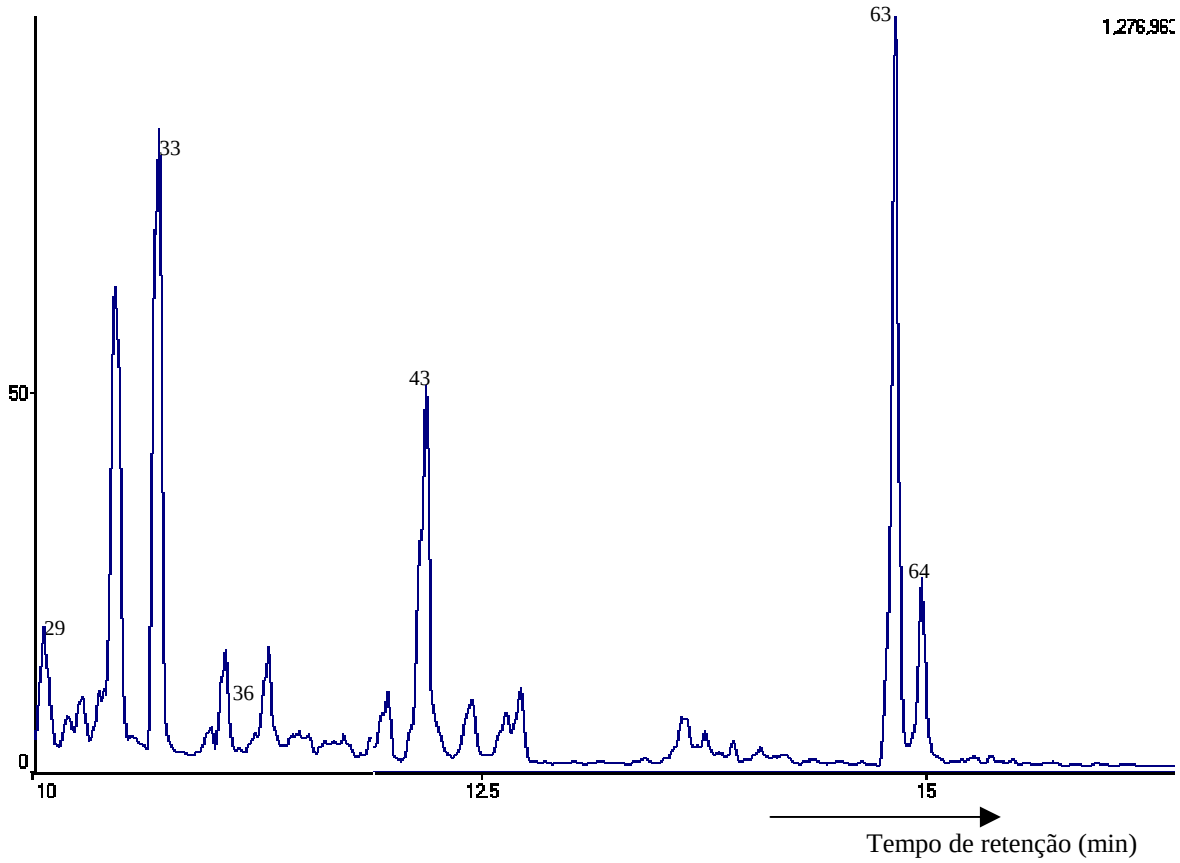


FIGURA 15 - Cromatograma de íon total (CG/EM-SIM) da fração volátil (adsorvente XAD-2) de amostra de emissão direta do forno
Substâncias: (29)4-hidróxi-3-metóxi-benzaldeído; (33)acenaftileno; (36)acenafteno; (43)fluoreno; (63)fenantreno; (64)antraceno

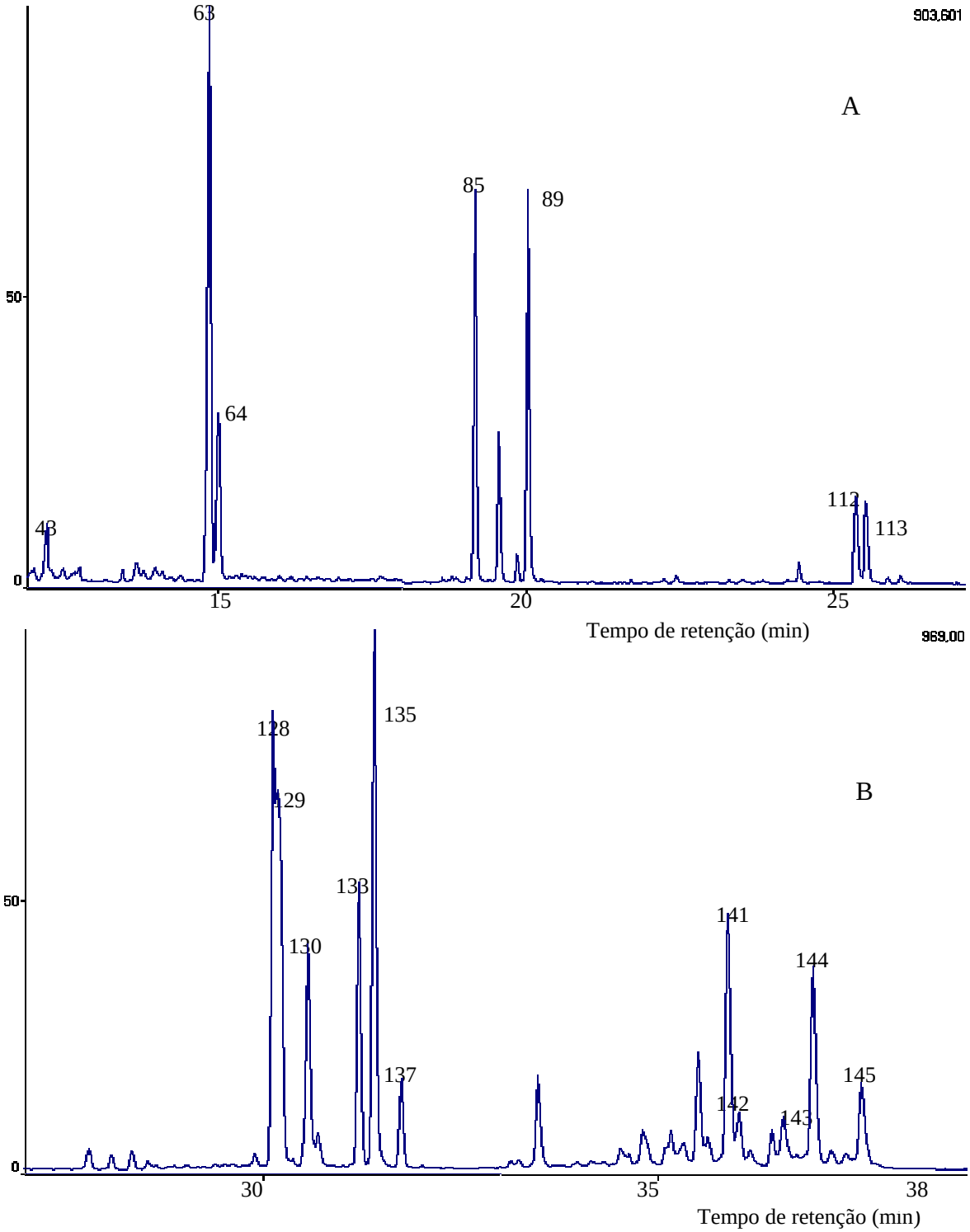


FIGURA 16 - Cromatograma de íon total (CG/EM-SIM) do material particulado (filtro) de amostra de emissão direta do forno

$A_{(diluição\ 1:20)}$: (43)fluoreno; (63)fenantreno; (64)antraceno; (85)fluoranteno; (89)pireno; (112)benz[a]antraceno; (113)criseno

$B_{(diluição\ 1:2)}$: (128)benzo[b]fluoranteno; (129)benzo[k]fluoranteno; (130)benzo[a]fluoranteno; (133)benzo[e]pireno; (135)benzo[a]pireno; (137)perileno; (141)indeno[1,2,3,cd]pireno; (142)dibenz[a,h]antraceno; (143)benz[b]criseno; (144)benzo[g,h,i]perileno; (145)dibenzo[def,mmo]criseno

A TABELA 9 fornece os valores obtidos no estudo das concentrações de duas amostras de emissão direta do forno, expressas em $ng.m^{-3}$ de ar, para os 15 HPAs estudados.

A análise de uma das amostras foi destinada a otimização de parâmetros analíticos referentes à amostragem e à diluição do extrato, de maneira a adequar a concentração dos HPAs à curva de calibração já estabelecida.

Observou-se que, durante o processo de "cozimento" da madeira para se transformar em carvão, o jato de fumaça mudou constantemente de direção. Esse comportamento parece não só depender da direção dos ventos, mas também do processo interno de distribuição de calor.

Considerando que:

- as toras de eucalipto apresentam-se, de um carregamento para outro, com diâmetros diferentes, dependendo da idade da madeira e do aproveitamento que se faz da mesma;
- a madeira não é cubicada antes de ir ao forno, o carvoeiro age de acordo com a sua experiência;
- o teor de umidade da madeira pode também variar de um carregamento para outro;
- a dispersão da fumaça nas proximidades do forno, da mesma forma que outros tipos de poluição, depende das condições atmosféricas como temperatura, precipitação e principalmente da velocidade e direção dos ventos.

Conforme os argumentos apresentados acima, obtiveram-se três amostras de emissão direta do forno em condições provavelmente diferentes, o que as caracterizam com amostras diferentes, não permitindo portanto o tratamento estatístico dos resultados obtidos.

A TABELA 10 mostra variações em alguns parâmetros nos períodos de amostragem, como por exemplo a precipitação pluviométrica que foi de 55,1 mm durante a coleta da amostra 1, o que pode ter acarretado uma menor dispersão da fumaça.

TABELA 9

Concentração dos HPAs em $ng.m^{-3}$ de ar de amostra de emissão direta do forno.

Substância	Concentração $ng.m^{-3}$ de ar	
	Amostra 1	Amostra 2
acenaftileno	3.528,29	1.777,03
acenafteno	527,62	291,90
fluoreno	4.162,04	1.552,46
fenantreno	5.134,74	2.007,91
antraceno	1.348,80	573,01
fluoranteno	856,03	440,23
pireno	765,20	408,39
benz[a]antraceno	254,85	171,64
criseno	236,94	167,02
benzo[b]fluoranteno	184,29	114,86
benzo[k]fluoranteno	168,45	122,24
benzo[a]pireno	232,55	153,99
indeno[1,2,3-c,d]pireno	153,61	85,38
dibenz[a,h]antraceno	18,16	11,83
benzo[g,h,i]perileno	118,97	62,22

TABELA 10

Dados meteorológicos

Período de coleta	Amostra	Temperatura ambiente média (^0C)	Precipitação pluviométrica (mm)	Velocidade do vento ($m.s^{-1}$) e direção
27/05 a 29/05/98	1	18,0	55,1	(27/05) 2,0 E (28/05) 2,4 VAR (29/05) 0,9 S
01/06 a 02/06/98	2	18,9	4,0	(01/06) 1,2 SE (02/06) 3,3 SE

Os cinco mais abundantes HPAs detectados nessas amostras foram: fenantreno, fluoreno, acenaftileno, antraceno, fluoranteno, que representam 86% da concentração dos 15 HPAs analisados. Os HPAs com 3 anéis (fenantreno, fluoreno, acenaftileno, acenafteno, antraceno) representaram aproximadamente 80% da concentração total dos 15 HPAs; valores semelhantes foram constatados para a queima de madeira, por KHALILI (1995) e OANH et al.(1999).

Criseno, pireno, benzo[b,,j,k]fluoranteno e benz[a]antraceno foram os mais abundantes HPAs detectados por VASCONCELLOS et al.(1998), em emissões da queima de floresta (Alta Floresta / MT) na fase *smoldering.* Já OANH et al. (1999) encontraram naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fluoreno e fenantreno como os mais abundantes na queima de madeira em fogão.

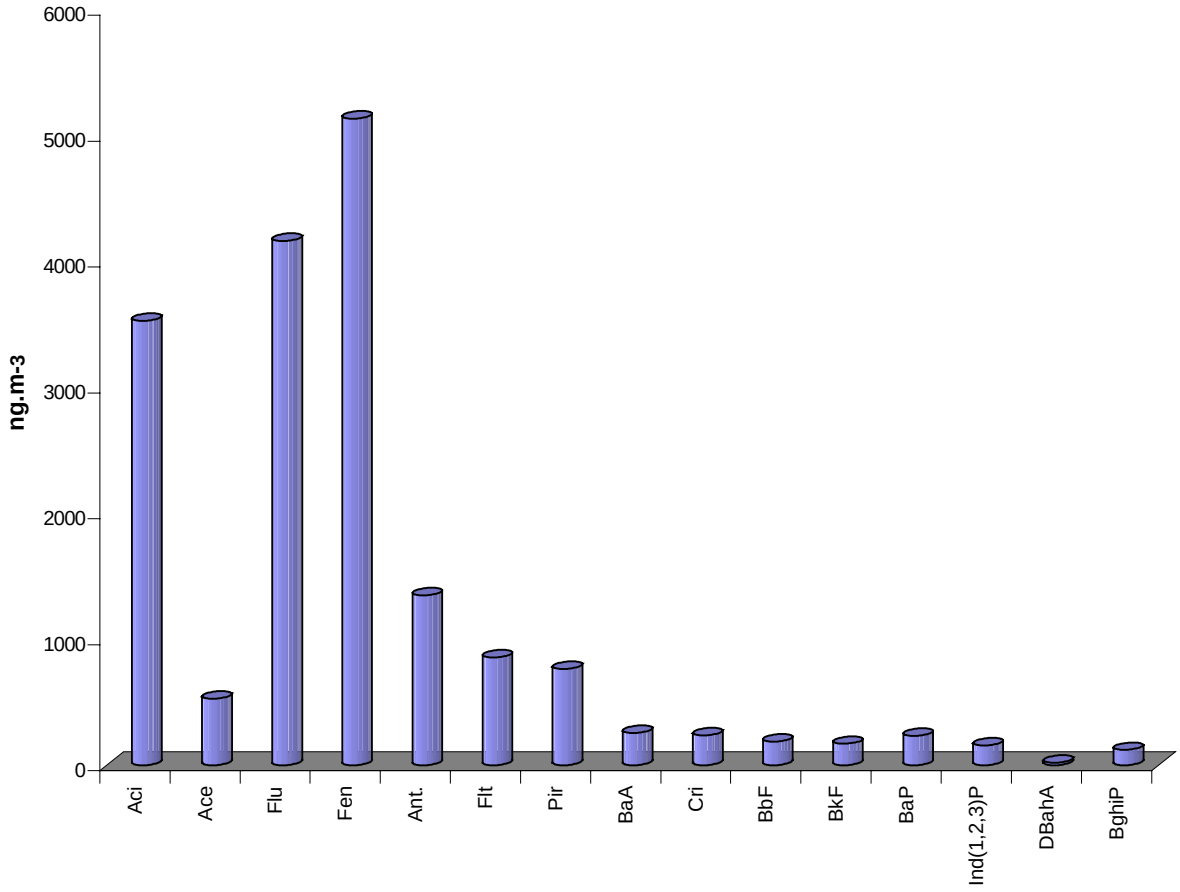


FIGURA 17 - Gráfico das concentrações médias dos HPAs em amostras de emissão direta do forno

4.3.2. Análise quantitativa dos HPAs em amostras ambientais

As concentrações em $ng.m^{-3}$ de ar obtidas para os 15 HPAs de interesse encontram-se na TABELA 11.

Pode-se observar pelos dados da TABELA 11 que não houve variações acentuadas nas concentrações dos HPAs nas 14 amostras ambientais estudadas, exceto para a amostra de número 5 que apresentou, em média para todos os HPAs, uma concentração aproximadamente três vezes superior às demais. Isso é justificável pelo fato de que durante o período de amostragem desta, ocorreu a queima de vegetação nativa (cerrado) dentro do campus da UFMS a aproximadamente 300 m do local de coleta.

A FIGURA 18 apresenta o valor médio para as concentrações dos 15 HPAS obtidos para as 14 amostras ambientais.

Os cinco mais abundantes HPAs detectados nas amostras ambientais foram: fenantreno, fluoranteno, pireno, fluoreno e acenaftileno.

Observaram-se diferenças quanto à abundância dos HPAs em amostras de emissão direta do forno (FIGURA 17) e amostras ambientais (FIGURA 18), bem como em relação a outros estudos efetuados com a queima de madeira (VASCONCELLOS et al.,1998; KHALILI, 1995; OANH et al. 1999).

Os vários estudos distinguem-se quanto à forma de queimar, como por exemplo, a queima do cerrado difere-se da queima nos fornos de carvoarias em dois aspectos. O primeiro refere-se à quantidade de oxigênio no processo de combustão, no cerrado a queima ocorre com bastante oxigênio, a “céu aberto” e nos fornos a quantidade de oxigênio é limitada, a entrada de ar se dá por meio de pequenos orifícios. Os três estágios: ignição (processo inicial no qual se têm pequenas chamas), *flaming* (chama intensa e combustão mais eficiente) e *smoldering* (ausência de chama e emissão de fumaça) que ocorrem normalmente nos processos de combustão “aberta” , não se verificam na queima realizada nos fornos. Não há formação de chama durante todo o processo de combustão. A segunda diferença encontra-se no tipo de biomassa queimada , no forno ocorre a combustão parcial da madeira “tronco das árvores” e o fogo no cerrado queima principalmente a vegetação rasteira, folhas e galhos das árvores, dependendo, é claro, das característica da área queimada.

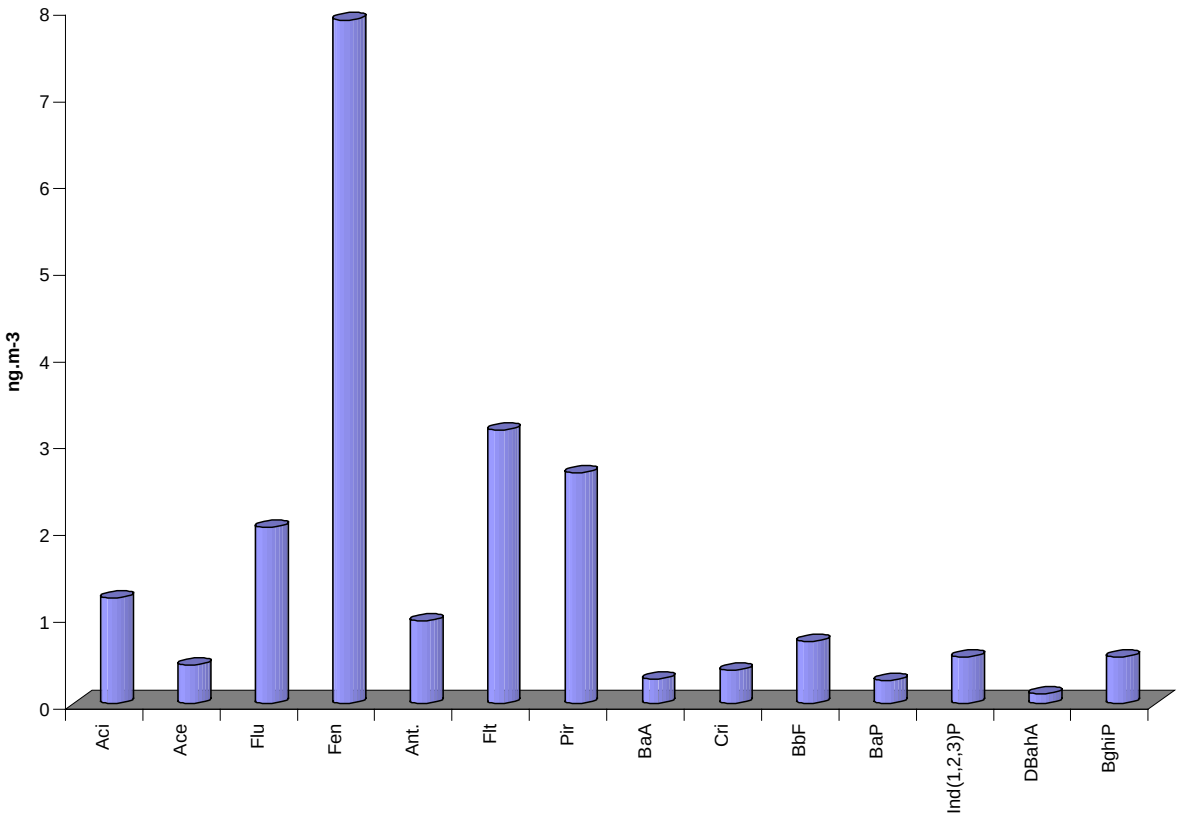


FIGURA 18 - Gráfico das concentrações médias dos 15 HPAs nas 14 amostras ambientais

TABELA 11

Concentração dos HPAs (ng.m^{-3}) em amostras de ar da cidade de Campo Grande

HPA	Concentração (ng.m^{-3})													
	Número da amostra													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
acenaftileno	0,93	0,81	0,96	1,22	4,81	2,28	0,92	1,18	0,69	0,74	0,61	0,96	0,20	0,59
acenafteno	0,32	0,23	0,44	0,19	1,92	0,56	0,48	0,25	0,52	0,17	0,14	0,22	N.Q	0,31
fluoreno	1,90	1,73	2,09	1,83	9,14	2,74	1,54	1,38	1,48	0,91	1,15	1,06	0,62	0,81
fenantreno	9,30	9,90	8,03	8,06	21,3	7,63	4,78	8,80	6,73	3,71	6,28	7,06	4,79	3,83
antraceno	1,40	1,57	0,85	1,17	4,27	0,92	0,30	0,80	0,26	0,30	0,45	0,53	0,25	0,23
fluoranteno	5,60	6,05	4,96	3,19	5,31	2,38	1,71	3,52	2,21	1,20	2,37	2,52	1,84	1,27
pireno	4,20	5,67	4,17	2,66	5,42	2,04	1,43	2,79	1,90	1,10	1,82	1,95	1,38	0,97
benz[a]antraceno	0,32	0,14	0,37	0,18	2,08	0,16	0,15	0,08	0,13	0,07	0,05	0,03	0.06	0,05
criseno	0,50	0,32	0,72	0,29	2,37	0,21	0,29	0,12	0,24	0,09	0,06	N.Q	0.06	0,06
benzo[b]fluoranteno + benzo[k]fluoranteno	1,08	0,57	1,38	0,74	2,32	0,67	0,47	0,72	0,66	0,38	0,28	0,19	0,26	0,23
benzo[a]pireno	0,41	0,20	0,40	0,28	1,15	0,30	0,21	0,13	0,18	0,09	0,09	0,06	0,06	0,06
indeno[1,2,3-cd]pireno	1,09	0,35	1,02	0,40	0,94	0,41	0,23	0,65	0,93	0,32	0,26	0,28	0,25	0,22
dibenz[a,h]antraceno	0,13	0,08	0,18	0,16	0,27	0,08	0,03	N.D	N.D	N.D	0,04	N.D	0,05	N.Q
benzo[g,h,i]perileno	0,99	0,42	1,18	0,63	1,16	0,35	0,21	0,31	0,52	0,36	0,44	0,27	0,35	0,29

N.D : abaixo do limite de detecção N.Q: abaixo do limite de quantificação

A concentração média do material particulado (partículas 1 $\mu m \leq dp \leq 15\ \mu m$) para as 14 amostras analisadas foi de 32,85 $\mu g.m^{-3}$ de ar, sendo que o valor mínimo encontrado foi 19,37 $\mu g.m^{-3}$ e o valor máximo de 64,57 $\mu g.m^{-3.}$. De 1993 a 1995, estudos realizados, no mesmo local de coleta, mostraram um valor médio de 55,8 $\mu g.m^{-3}$ para a concentração do particulado, valor mínimo de 14,7 e valor máximo de 200,6 $\mu g.m^{-3}$. Os maiores valores foram detectados na estação seca e, em particular, durante a época de queimadas (MOREIRA-NORDEMANN at al.,1997). Verificou-se, também um aumento da concentração das espécies iônicas (Na^+ , Ca^{++}, Mg^{++}, K^+, $SO_4^=$, Cl^-, NO_3^-, NH_4^+), seguindo a tendência do particulado (MOREIRA-NORDEMANN at al.,1997).

Segundo os boletins meteorológicos anuais da EMBRAPA - SISCLIMA de Campo Grande a precipitação pluviométrica média anual em Campo Grande nos últimos anos (92 a 99) foi de 1403,0 mm (FIGURA 19). A precipitação em 1998 foi de 1443,5 mm, ano bastante típico no que se refere à precipitação total, se se considerar a média pluviométrica acima apresentada e que se refere a um período de 8 anos.

A precipitação pluviométrica média no período de coleta foi de 474,2 mm e a temperatura média mensal, de julho a novembro, ficou entre 21,7 e 24,9 ^oC.

A FIGURA 20 mostra a distribuição mensal da precipitação pluviométrica para os anos de 1996 a 1999. Observa-se que o período de chuvas começa em outubro e se estende até março e os demais meses do ano são caracterizados por pouca chuva.

Os anos de 1993, 1996 e 1999 foram ligeiramente mais secos que os demais, especialmente o ano de 1999 (FIGURA 19). Neste ano o período seco foi de seis meses (abril a setembro), ficando basicamente três meses sem chuva (junho a agosto), FIGURA 20. As chuvas em 1998 foram mais distribuídas ao longo do ano, evitando assim a estiagem prolongada, que deve ter sido um dos fatores que levou à menor queima de biomassa nesse ano (FIGURAS 20 e 21).

As FIGURAS 22 e 23 mostram o cromatograma de íon total (CG/EM-SIM) e *ionset* obtidos na análise do material particulado da amostra ambiental nº 6. O número dos picos corresponde às substâncias identificadas na amostra e que podem ser vistas na TABELA 17 (pág. 131).

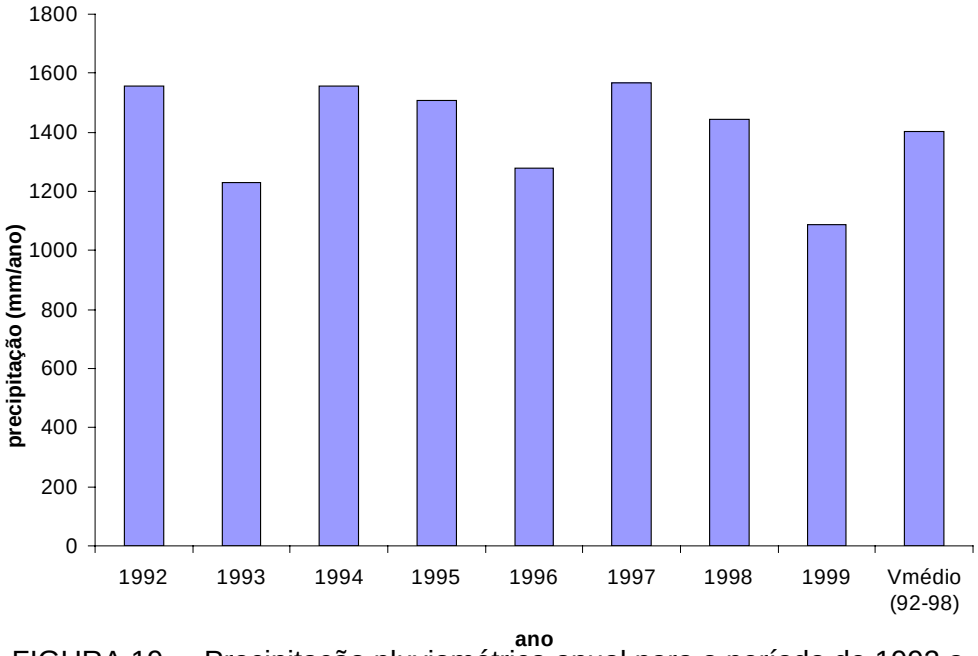


FIGURA 19 – Precipitação pluviométrica anual para o período de 1992 a 1999 (EMBRAPA-SISCLIMA)

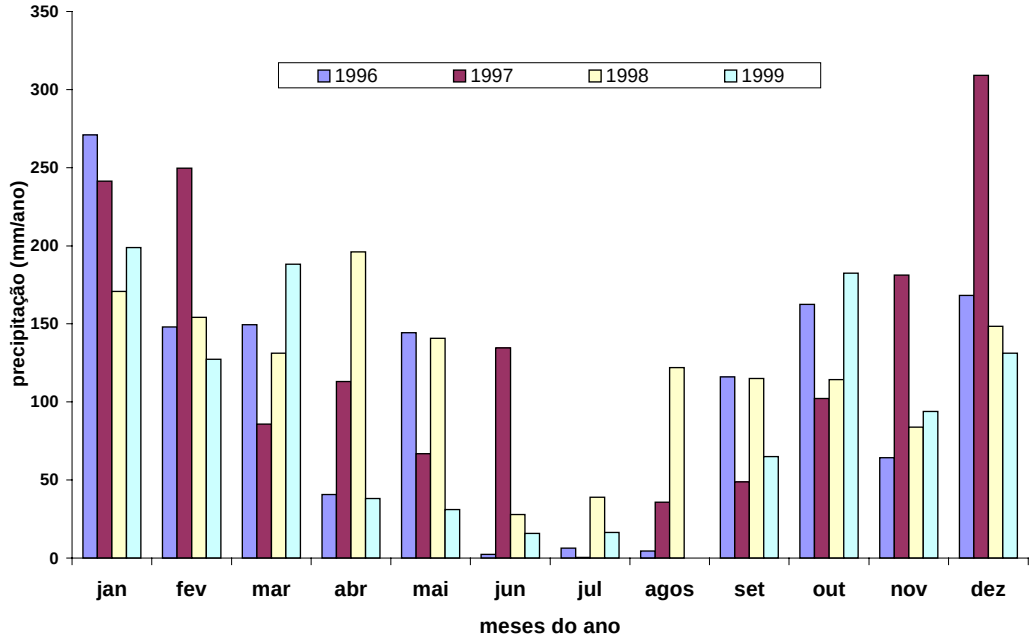


FIGURA 20 - Precipitação pluviométrica mensal para os anos de 1996 a 1999

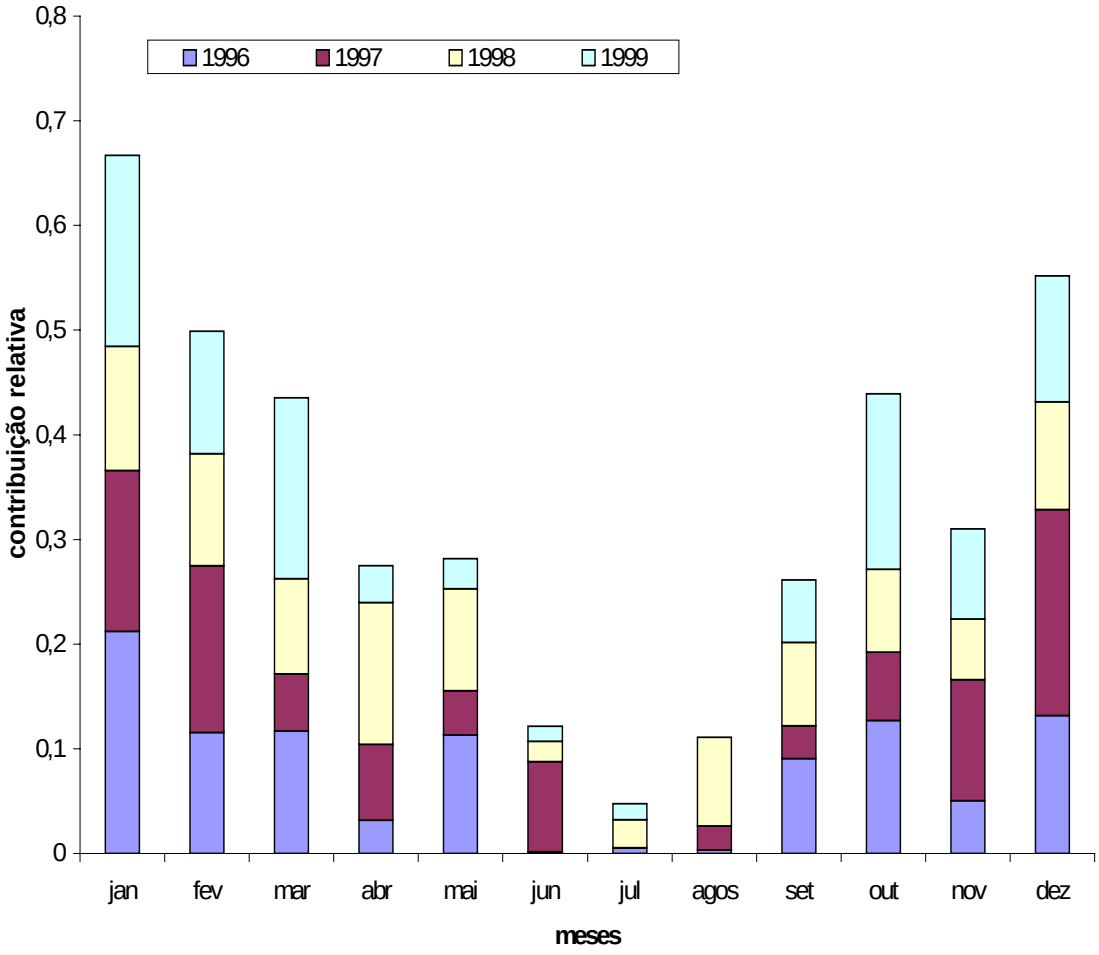


FIGURA 21 - Contribuição relativa da precipitação pluviométrica mensal nos anos de 1996 a 1999

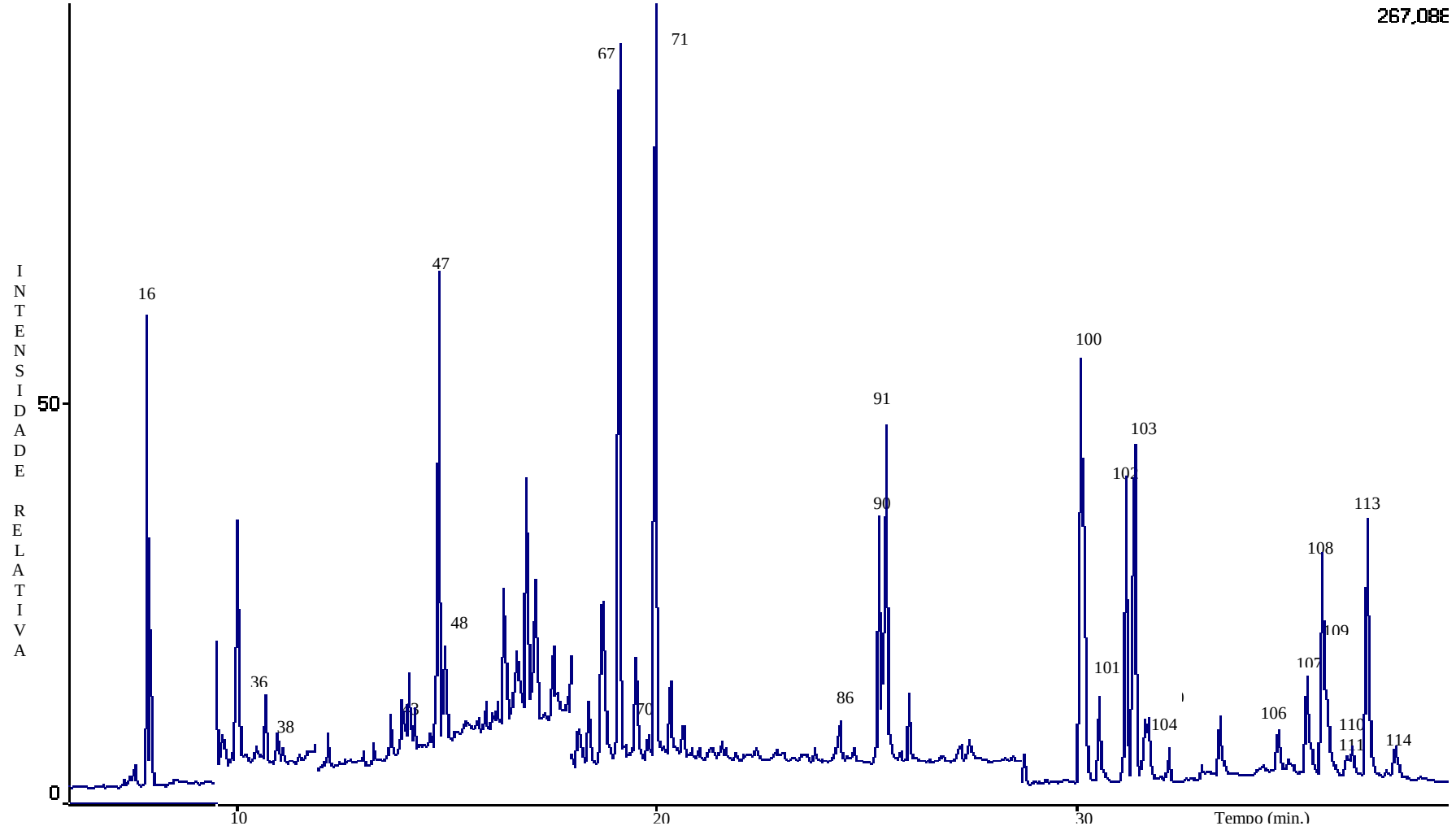


FIGURA 22 - Cromatograma de íon total (CG/EM-SIM) do material particulado da amostra ambiental nº.6, obtido pelo monitoramento dos íons m/z 128, 152, 154, 166, 178, 202, 228, 252, 276 e 278. Subst.:(16)naftaleno; (36)acenaftileno; (38)acenafteno; (43)fluoreno; (47)fenantreno; (48)antraceno; (67)fluoranteno; (70)acefenantrileno; (71)pireno; (86)benzo[c]fenantreno; (90)benz[a]antraceno; (91)criseno; (100)benzo[b]fluoranteno; (101)benzo[a]fluoranteno; (102)benzo[e]pireno; (103)benzo[a]pireno; (104)perileno; (106)benzo[g]criseno ou isômero; (107)indenopireno; (108)indeno[1,2,3-c,d]pireno; (109)dibenz[a,h]antraceno; (110)dibenz[a,c]antraceno; (111)benzo[b]criseno; (113)benzo[g,h,i]perileno; (114)dibenzo[def,mno]criseno.

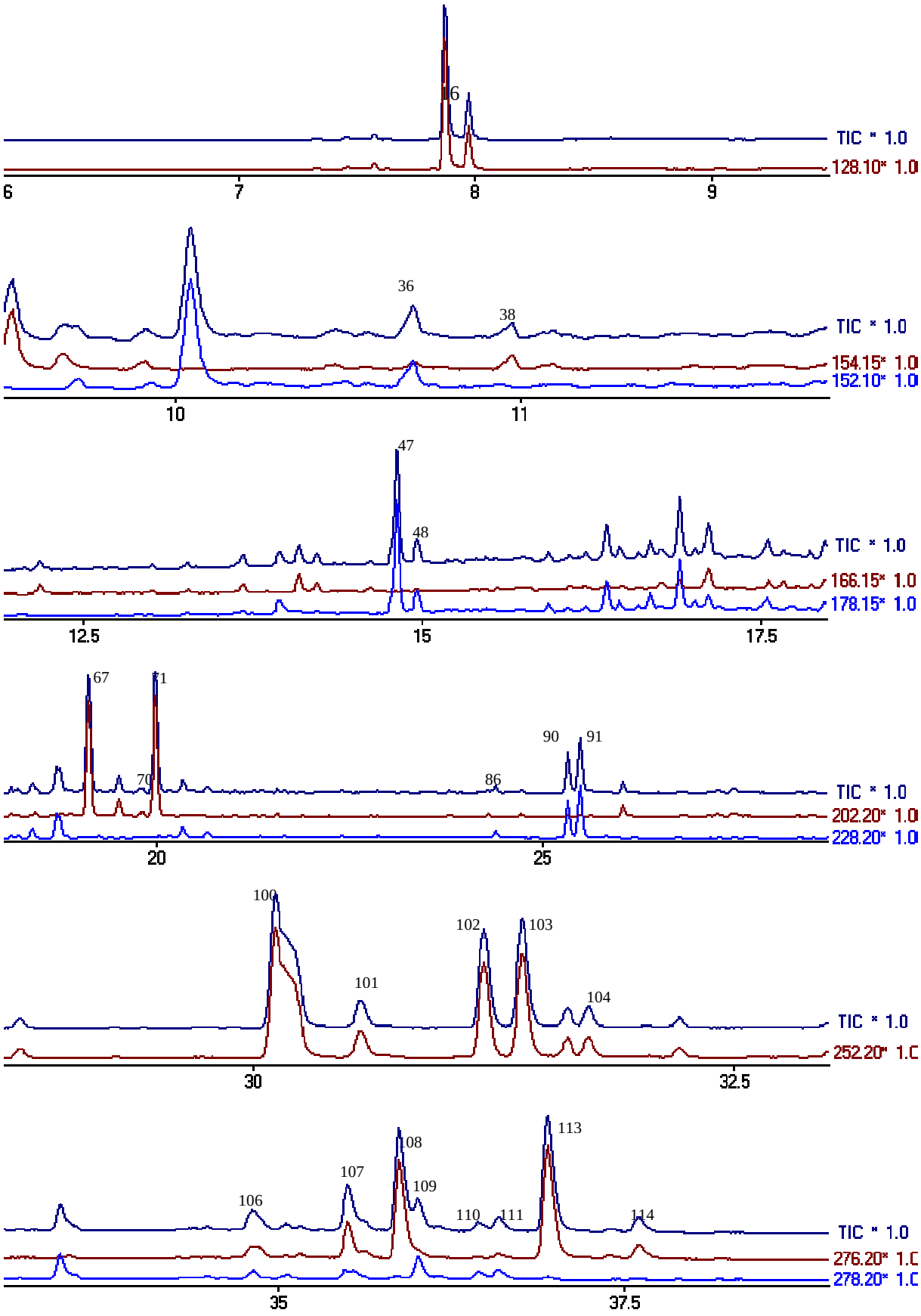


FIGURA 23 - *Ionset* referentes ao cromatograma da FIG. 22

O benzo[a]pireno tem sido largamente utilizado como indicador do potencial carcinogênico de matrizes como aerossóis, alimentos e água, em estudos cuja finalidade é estimar o risco à saúde humana por exposição a HPAs. Os HPAs com 4 ou mais anéis são os que apresentam maior potencial carcinogênico (IARC, 1983).

Como muitos pesquisadores vêm utilizando o BaP como referência, a literatura tornou-se mais rica no que se refere à concentração de BaP em atmosfera de centros urbanos em relação a outros HPAs, por isso o BaP será referência para a comparação entre os dados obtidos neste trabalho com os dados da literatura.

A TABELA 12 mostra o valor médio obtido para concentração de BaP nas amostras ambientais de Campo Grande e a concentração de BaP em outras cidades.

O valor médio obtido para a concentração de BaP, em amostras ambientais de Campo Grande, pode ser considerado similar aos valores encontrados em grandes centros urbanos como Los Angeles, Hong-Kong e Melbourne, e inferior aos encontrados em Londres, Rio de Janeiro, Bancoc, Seul, Barcelona, Teerã, Cingapura e Jakarta. Mas inferior a 1 $ng.m^{-3}$, valor guia estabelecido pela Alemanha para reduzir os efeitos nocivos à saúde da população (ACEVES-TORRENTS,1994).

O valor médio obtido para a soma dos 15 HPAs nas 14 amostras ambientais foi de 21,05 $ng.m^{-3}$ (valor máximo: 62,5 e valor mínimo: 8,94). O BaP representou em média 1,2% da concentração total dos 15 HPAs quantificados.

A concentração total dos HPAs (Fen, An, Flt, Pir, BaP, Cri, BbF, BjF, BkF, BaP, BeP, Ind[1,2,3cd]P, DB[ah]A, B[ghi]P, Cor, benz[b]nafto[1,2-d]tiofeno, ciclopenta[cd]pireno), em amostras de pontos localizados nas regiões central (residencial com tráfego de veículos), leste e oeste (área industrial) da cidade de Nápoles (Itália), nos anos de 1996 e 1997, apresentou valores entre 2 e 130 $ng.m^{-3}$ (CARICCHIA et al.,1999).

TABELA 12

Concentração de benzo[a]pireno em várias cidades do mundo

Cidade	Data do estudo	Localização	Referência	BaP ($ng.m^{-3}$)	
				Média	Variação
Campo Grande	1998	Urbana		0,26	0,06 – 1,15
Teerã	1982	Urbana	Aghdaie et al.,1986	4,02	1,27 - 8,29
Deli	1984	Urbana	Banerjee et al.,1986		4,99 - 9,56
Londres	1991	Urbana	Halsall et al., 1994	1,06	0 - 10
	1992			0,56	0 - 3,1
Los Angeles	1989	Urbana	Venkararaman & Friedlander 1994		0,21 - 0,50
Cingapura	1983	Urbana/Industrial	Ang et al., 1986	2,43	1,65 - 3,55
Jakarta*	1993	Urbana	Panther, et al., 1999	4,37	0,83 - 10,2
Bancoc	1993/94	Urbana	Panther, et al., 1999	0,98	0,18 - 2,44
Hong-Kong	1993	Urbana	Panther, et al., 1999	0,15	ND - 0,78
Seul**	1993	Urbana	Panther, et al., 1999	1,17	0,55 - 4,15
Melbourne	1993	Urbana/Industrial	Panther, et al., 1999	0,17	0,02 - 0,83
Rio de Janeiro	1997	Cinelândia Tunel Rebouças	Azevedo et al., 1999	10,67 0,58	
Barcelona	1989/90	Urbana	Bayona et al.,1994	1,6 verão 6,5 inverno	

* Centro Industrial **Uso de óleo diesel (fonte de energia na indústria, aquecimento doméstico)

O gráfico da FIGURA 24 mostra a contribuição relativa dos 15 HPAs nas 14 amostras ambientais, calculados pela equação: $[HPA_1]/ [HPA_1] + [HPA_2] + [HPA_3] + [HPA_n]$. Observou-se para a maioria dos HPAs praticamente a mesma contribuição nas 14 amostras, destacando-se assim a alta uniformidade das amostras. Para as substâncias minoritárias pode-se ver alguma diferença, porém não muito importante, com por exemplo a maior contribuição relativa do benz[a]antraceno e do criseno na amostra nº 5.

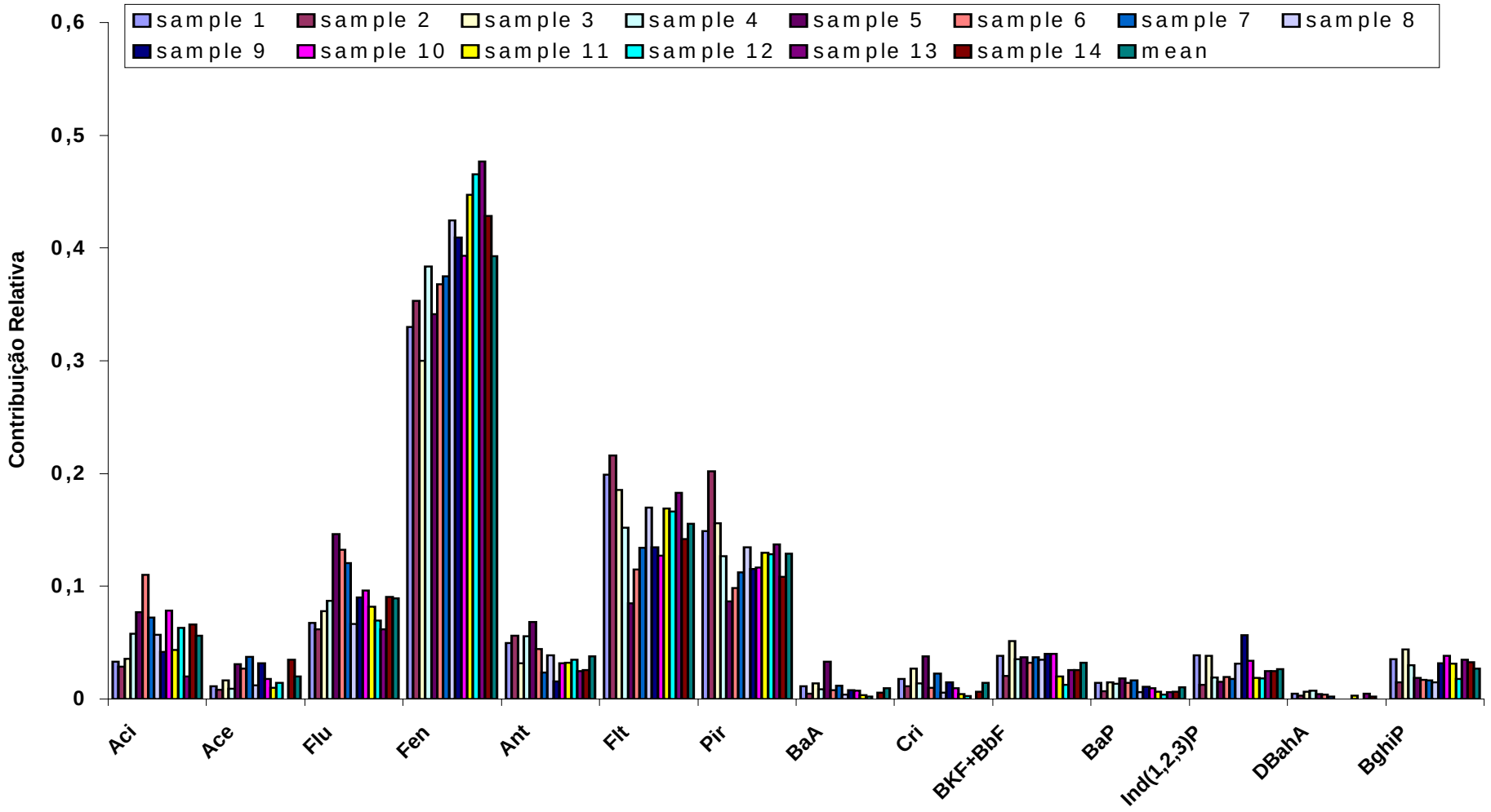


FIGURA 24 - Contribuição relativa dos HPAs nas 14 amostras ambientais e valor médio

O *aging* das partículas na atmosfera pode ser estimado ao se calcular a razão benz[a]antraceno/criseno. Estes compostos de mesmo peso molecular, têm diferentes tempos de permanência na atmosfera (VASCONCELLOS et al., 1998). Essa relação pode indicar se o material foi emitido num período menor ou maior do que 3 dias (CICCIOLI et al., 1996).

O valor médio obtido para as 14 amostras ambientais foi de 0,70 ± 0,16.

TABELA 13

Razão benz[a]antraceno/criseno

Amostras	Razão entre as concentrações benz[a]antraceno/criseno (valor médio ± S)
amostras ambientais	0,70 ± 0,16
forno 1	1,1
forno 2	1,0
queima de madeira em lareira (Grimmer et al.,1983)	0,67 ± 0,05
Amostras ambientais em Alta Floresta (Vasconcellos et al., 1998)	0,27 ± 0,06

O valor obtido para a razão benz[a]antraceno/criseno para as amostras ambientais é ligeiramente inferior ao do forno; similar ao valor obtido por GRIMMER et al. (1983) na queima de madeira em lareira; e superior aos valores obtidos por VASCONCELLOS et al. (1998) em amostras ambientais de Alta Floresta no Mato Grosso. Os estudos citados acima se referem a queima de biomassa, e se distingue quanto ao tipo de vegetação, forma de queimar (forno, queima a céu aberto e queima em lareira) e maneira de coletar (amostrador de pequeno e grande volume).

As 14 amostras ambientais estudadas são provenientes de coletas realizadas durante 5 meses, como não houve decréscimo contínuo nas razões benz[a]antraceno/criseno pode-se estimar que os aerossóis foram emitidos continuamente durante o período deste estudo. Decréscimos nessas relações devem ocorrer sempre que partículas estejam expostas à luz do sol e a agentes químicos por um período maior que 3 dias (CICCIOLI et al., 1996).

4.4. ORIGEM DOS HPAs PRESENTES NAS AMOSTRAS AMBIENTAIS

Têm-se evidências claras de que se obtém um perfil diferente para os HPAs conforme o combustível e o processo de combustão (GRIMMER et al., 1980; SCHAUER et al., 1999). A idéia de se distinguir as diferentes fontes de emissão a partir das proporções relativas dos HPAs foi sugerida pela primeira vez por SAWILKY, (1962). Alguns pesquisadores têm considerado a relação entre as concentrações de determinados HPAs para obter informações sobre o processo de combustão que lhe deu origem (GRIMMER & HILDEBRANDT., 1975).

As condições de combustão, a procedência do combustível e as diferenças na metodologia analítica empregada na obtenção dessas relações pode, entretanto, levar a variações (BAEK et al., 1991).

O gráfico da FIGURA 25 mostra as proporções relativas entre HPAs de mesma massa molecular, em amostras ambientais e de emissão direta do forno, conforme relações descritas a seguir:

178: [fenantreno] / [fenantreno] + [antraceno]

202: [fluoranteno] / [fluoranteno] + [pireno]

228: [benz(a)antraceno] / [benz(a)antraceno] + [criseno]

276: [indeno(1,2,3-cd)pireno] / [indeno(1,2,3-cd)pireno] + [benzo[g,h,i]perileno

A TABELA 14 mostra os valores médios para as proporções relativas entre as concentrações dos HPAs, assim como os valores da literatura para algumas fontes. Observa-se que existe um número muito limitado de informações na literatura, e que foram obtidos de forma bastante variada quanto à metodologia analítica empregada, condições de combustão e tipo de combustível. Isso dificulta a comparação dos resultados e se aplica também aos dados obtidos neste trabalho, pois o forno apresenta-se como um processo especifico de queima e a composição dos HPAs em amostras ambientais deve Ter, com certeza, a contribuição da queima de biomassa (cerrado) a céu aberto.

Pode-se observar que os valores médios para as relações entre os HPAs de amostras ambientais da cidade de Campo Grande coincidem com os valores obtidos por GRIMMER, et al.(1983) e LI & KAMENS (1993), na queima de madeira em lareira e fogão respectivamente e de certa forma apresentam alguma

semelhança com os valores obtidos para o forno (valores para [indeno(1,2,3-cd)pireno]/[indeno(1,2,3-cd)pireno]+[benzo[g,h,i]perileno e [fluoranteno]/[fluoranteno]+[pireno]). Esses dados sugerem que os HPAs presentes nas amostras ambientais são provenientes da queima de biomassa, embora o processo de queima no período de seca (período amostrado) não se referia apenas a queima de eucalipto nas carvoarias, mas soma-se a esta à queima de pastagem e vegetação nativa do cerrado, cuja ocorrência tem sido detectada pelo satélite NOAA (BARBOSA-RODRIGUES, 1999).

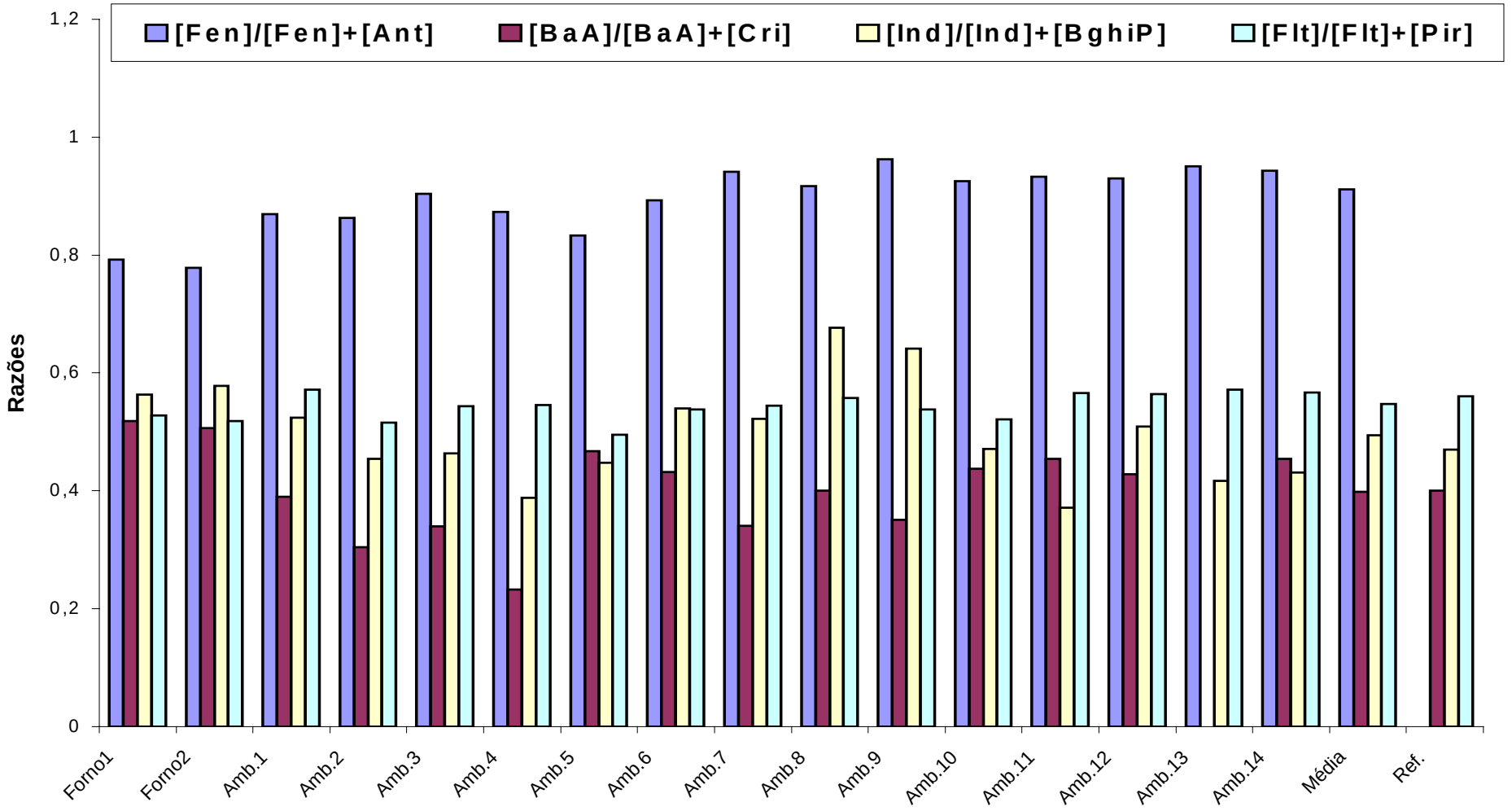


FIGURA 25 - Gráfico das proporções relativas entre as concentrações dos HPAs de mesma massa molecular (Ref = GRIMMER et al., 1983)

TABELA 14

Relações entre HPAs para amostras de emissão direta do forno, ambientais e valores da literatura

Relações	Forno	Ambiental	Emissões queima madeira em lareira (a)	Emissões queima madeira em fogão (b)	Emissões queima madeira em fogão (c)	Emissões veículo a gasolina (d)	Emissões veículos a diesel (c)	Emissões forno de coque (e)	Emissões queima de carvão mineral em fogão (b)	Emissões aquecimento doméstico carvão (f)
[Fen]/[Fen]+[Ant]	0,79	0,91±0,04	-	0,71	-	0,77±0,12	-	0,67	0,45	0,66
[Flt]/[Flt]+[Pir]	0,53	0,55±0,02	0,56±0,03	0,67	-	0,43±0,08	-	0,51	0,32	0,52
[BaA]/[BaA]+[Cri]	0,51	0,41±0,06	0,40±0,02	0,48	0,43	0,37*	0,45	0,43	0,15	0,39
[Ind(cd)]/[Ind(cd)]+[BghiP]	0,57	0,50±0,09	0,47±0,09	0,69	0,55	0,18±0,03	0,46	o	nd	0,55

(a) GRIMMER et al. (1983), (b) OANH et al.(1999), (c) LI & Kamens.(1993), (d) GRIMMER & HIDEBRAND (1975), (e) LAO et al.(1975), (f) GRIMMER et al. (1985), (*): LI & Kamens (1993), (-): HPAs não investigados, nd: não detectado, (o): sem informação

4.5. ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO GÁS - PARTÍCULA E DEGRADAÇÃO FOTOQUÍMICA

Os HPAs podem sofrer degradação por meio de reações de fotooxidação, ozonólise, reações com os óxidos de nitrogênio (NO_x, N_2O_5 e H_2NO_3) e óxidos de enxofre (SO_2 , SO_3 e H_2SO_4) e reações com o radical OH. É evidente que algumas reações são controladas por contaminantes na fase gasosa (NO_x, SO_x, O_3, HNO_3) (KATZ et al., 1979, PITTS et al., 1985; KAMENS,1990), enquanto outras são favorecidas pela intensidade da luz solar (BEHYMER et al, 1985, KAMENS et al, 1990).

O efeito da degradação fotoquímica pode ser verificado pelo cálculo da razão entre as concentrações de benzo[e]pireno e benzeno[a]pireno. O benzo[a]pireno apresenta uma meia vida de 5,3 h sob a luz solar em condições simuladas, enquanto benzo[e]pireno é relativamente mais estável para a fotólise, com meia vida de 21,1h (KATZ et al., 1979). A ausência ou decréscimo na concentração de benz[a]pireno é um indicador da degradação deste e do envelhecimento do aerossol (NIELSEN et al., 1984a).

Os valores obtidos para a razão entre as áreas dos picos do BeP e BaP em amostras de emissão direta do forno e ambientais encontram-se na TABELA 15.

Conforme pode-se observar na FIGURA 26 a concentração absoluta de BeP foi mais alta do que de BaP em todas as amostras ambientais, enquanto a concentração de BaP foi maior do que BeP nas amostras de emissão direta do forno.

TABELA 15

Razão entre as áreas dos picos do BeP e BaP

Razão	Forno (valor médio)	Ambiental (valor médio ± S)	Queima de madeira em fogão (a)	Ambiental Alta Floresta (b)
BeP/BaP	0,51	1,41 ± 0,17	0,59	1,6 a 3,0

(a) OANH, et al., 1999; (b) Vasconcellos et al., 1998

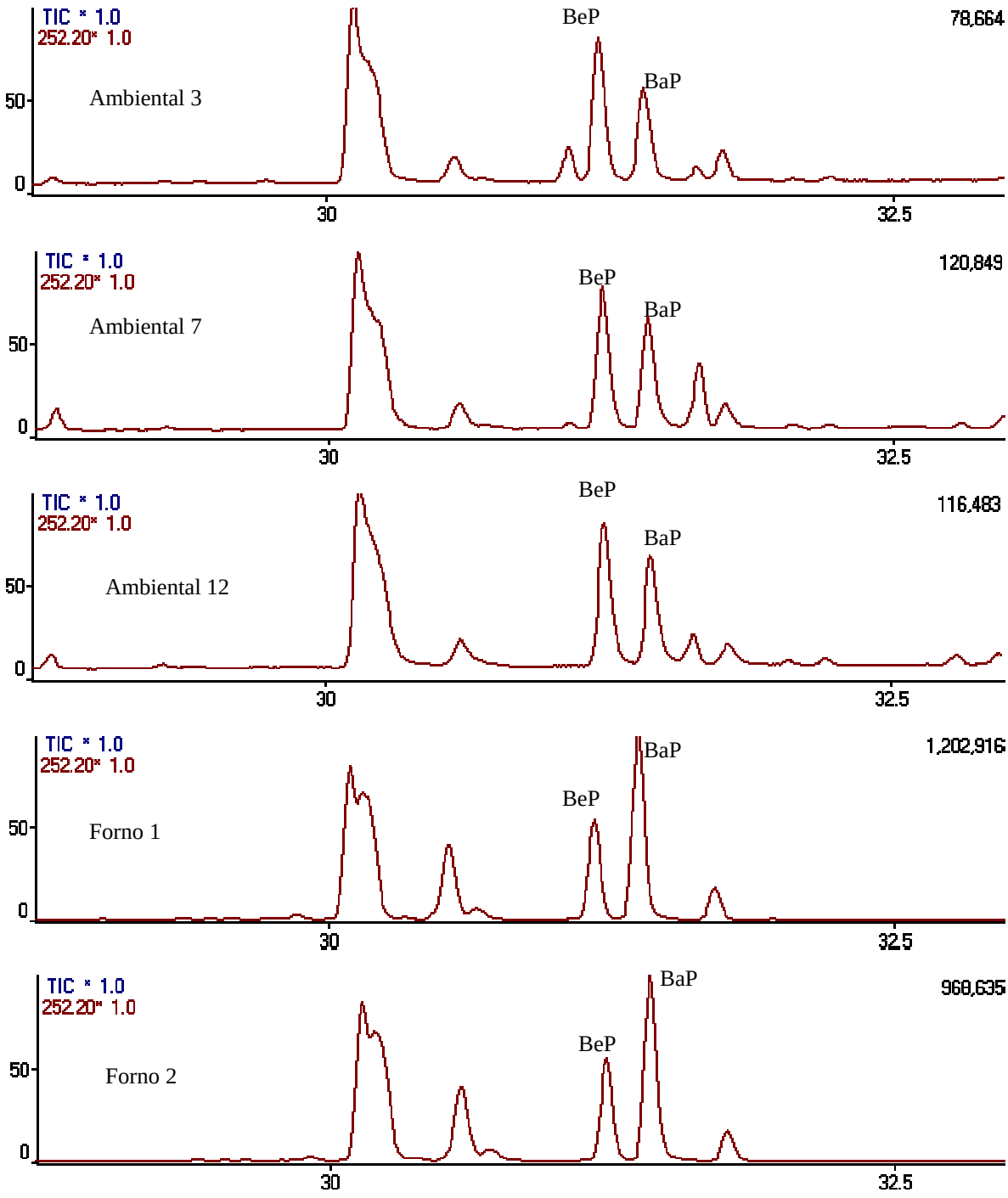


FIGURA 26 - Relação de concentração entre o BeP e BaP em amostras ambientais e de forno

Considerando que as fontes se caracterizam por emissões iguais das duas espécies (NIELSEN, et al., 1984a) ou por concentrações levemente superiores de BaP, as amostras ambientais estudadas, por apresentarem valores de BeP maiores que os de BaP, evidenciam que o BaP sofreu alguma degradação no ambiente.

A razão BeP/ BaP igual a 1,41 $\pm$ 0,17, nas amostras ambientais, mostra um certo envelhecimento do aerossol, por outro lado, as fontes de emissões dos HPAs podem estar distantes do sítio receptor. O aerossol amostrado na cidade pode ter sido transportado das fontes situadas na zona rural (queima de biomassa) até o local amostrado expondo-se, dessa forma, às radiações solares e contaminantes atmosféricos.

Os HPAs podem ser encontrados na fase vapor e / ou partícula. Neste trabalho a determinação das concentrações dos HPAs em separado no adsorvente XAD-2 e filtro permitiu o estudo da distribuição fase vapor / partícula dos HPAs. O gráfico da FIGURA 27, mostra a distribuição obtida no estudo ambiental e do forno. Nas amostras ambientais os HPAs com 3 anéis condensados (Aci, Ace, Flu, Fen e Ant) foram detectados quase que exclusivamente na fase gasosa, enquanto os de 5 e 6 anéis (BbF, BkF , BaP, Ind(1,2,3-cd)P, DB[ah]A, B[ghi]P) associados às partículas. Já os HPAs com 4 anéis apresentaram uma certa distribuição entre as fases: fluoranteno e pireno - maior concentração na fase gasosa, enquanto o benz[a]antraceno e criseno - maior fração associada ao material particulado.

Para as amostras de emissão direta do forno observou-se um comportamento similar ao de amostras ambientais no que se refere às substâncias mais leves (até o fluoreno) e, de certa forma, para os mais pesados, mas apresenta algumas diferenças para os de peso molecular intermediário. Em amostras de emissão direta do forno detectou-se maior concentração de fenantreno, antraceno, fluoranteno e pireno (3 e 4 anéis) associada ao material particulado do que em amostras ambientais. A princípio, a temperatura mais alta do forno deveria propiciar uma maior distribuição dos HPAs na fase gasosa. No entanto, parece que o pequeno tempo de permanência dos HPAs na atmosfera antes da amostragem não é o suficiente para estabelecer o equilíbrio entre as duas fases. A quantidade do material particulado na atmosfera, bem como as características de adsorsão deste, podem contribuir para que uma maior fração de HPAs associe-se às partículas no ambiente.

A verdadeira distribuição fase vapor-fase partícula dos HPAs do ambiente pode não ser exatamente como determinado experimentalmente. Um fator que pode contribuir levando a erros é o potencial de perda dos compostos da fase partícula para a fase vapor (vazamento ou volatilização) durante o processo de amostragem.

O gráfico da FIGURA 28 mostra a contribuição relativa dos HPAs nas amostras de emissão direta do forno e a contribuição relativa média de cada HPA nas amostras ambientais. Os HPAs: fenantreno, fluoranteno, pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno e benzo[g,h,i]perileno mostraram maior contribuição relativa em amostras ambientais, enquanto, o acenaftileno, acenafteno, fluoreno e antraceno apresentaram maior contribuição em amostras de emissão direta do forno. Essas diferenças foram observadas em todas as amostras ambientais. Isto parece demonstrar que as emissões referentes à queima de biomassa ocorrem apresentando maior contribuição de HPAs mais voláteis e que se perdem por diluição e por reações químicas secundárias de oxidação ou fotooxidação durante o transporte atmosférico.

.

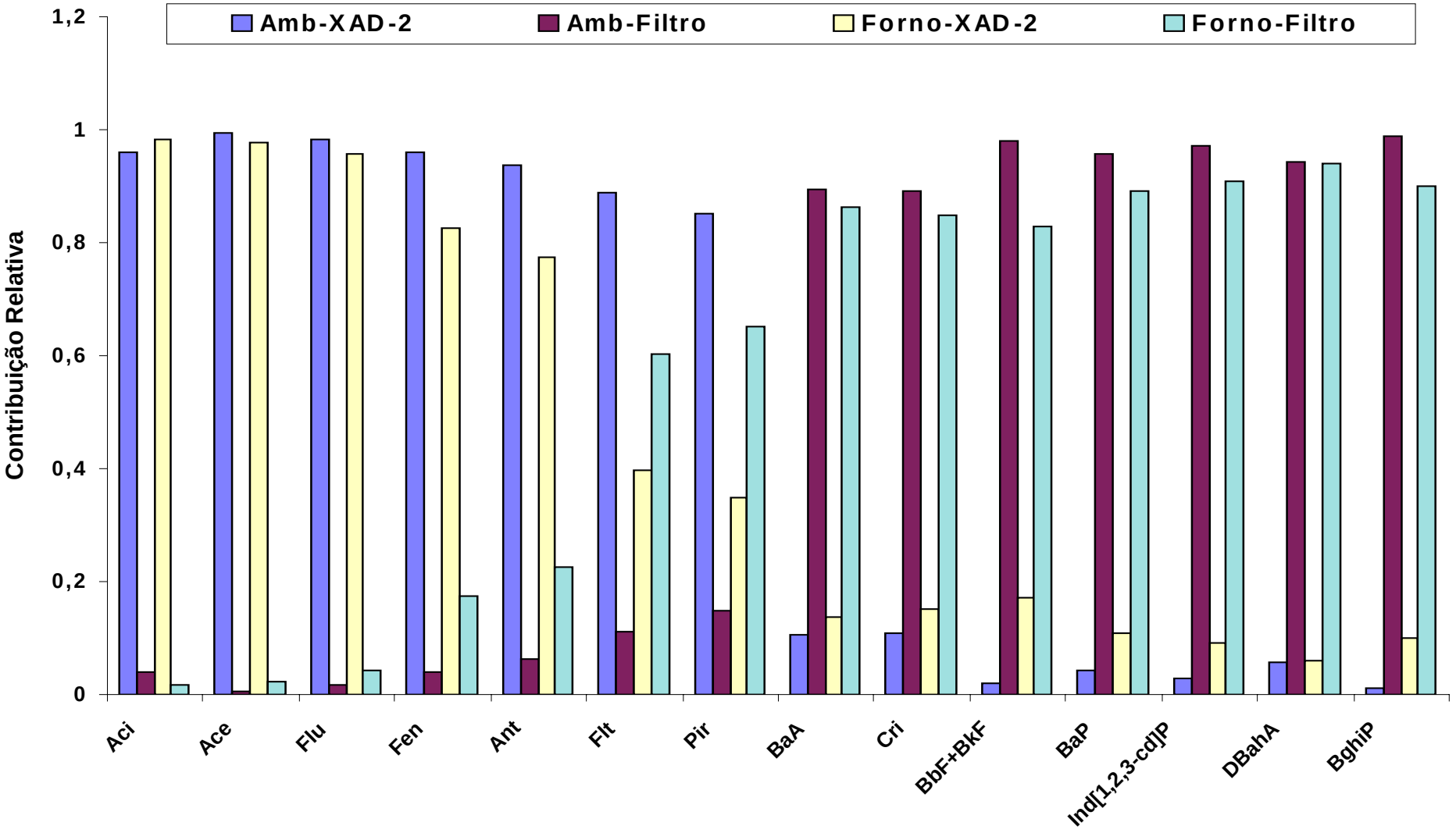


FIGURA 27 - Distribuição dos HPAs fase vapor/partícula (valor médio de amostras ambientais e de emissão direta do forno)

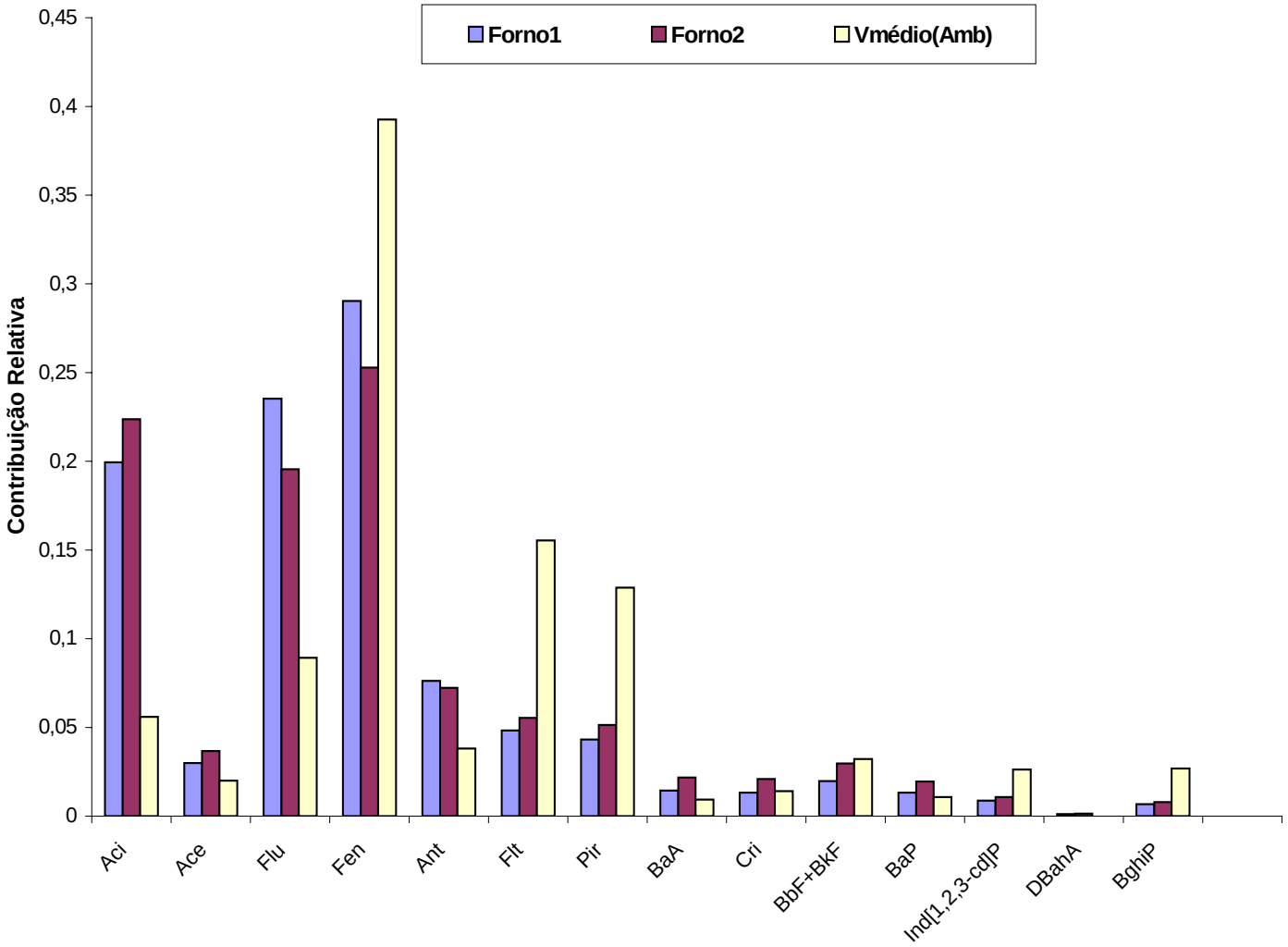


FIGURA 28 - Contribuição relativa dos HPAs nas amostras de emissão direta do forno e valor médio das amostras ambientais

4.6 ANÁLISE QUALITATIVA DE AMOSTRAS DE EMISSÃO DIRETA DO FORNO E AMBIENTAIS POR CG/EM

4.6.1. Análise qualitativa das amostras de emissão direta do forno

Os HPAs produzem espectros de massas por impacto eletrônico bastante simples e caracterizam-se por apresentar o íon molecular (M^+) intenso e pequenos íons por perda de 1 a 4 átomos de hidrogênio, cuja intensidade dos íons $(M - 1)^+$, $(M - 2)^+$, $(M - 3)^+$ e $(M - 4)^+$ pode variar de 0 a 50% (LEE et al.,1981). Íons formados pela perda de C_2H_2 estão presentes, mas em pequena intensidade. Os HPAs substituídos por radical alquila apresentam fragmentos referentes à perda de metila $(M - 15)^+$, e $(M – 29)^+$. O íon $(M – 15)^+$ é de menor abundância em compostos metílicos substituídos do que em HPAs com substituintes alquila de cadeia longa (etil, propil) porque nesse caso favorece a perda do próton seguido da expansão do anel para a formação do íon tropílio $(C_7H_7)^+$, m/e=91. Os OXI-HPAs, além de exibirem o íon molecular (M^+) com grande intensidade, apresentam fragmentos $(M –16)^+$ devido à perda de oxigênio, $(M –29)^+$ ou $(M - 28)^+$ devido à perda de CHO ou CO e um pico $(M - 55)^+$ de grande intensidade. Os íons que caracterizam a fragmentação de HPAs permitem distingui-los de fenóis, metoxifenóis e hidrocarbonetos alifáticos. Por isso, neste trabalho, foram obtidos os espectros de massas dos analitos e a consulta junto ao banco de dados NIST.62 foi efetuada para a obtenção de informações que permitisse a escolha entre o cálculo do índice de retenção de Kováts (fenóis e metoxifenóis) ou de Lee (HPAs e OXI-HPAs).

A comparação entre os valores dos índices de retenção obtidos para as substâncias, em amostras de emissão direta do forno, com os disponíveis na literatura, permitiu chegar à estrutura provável de 57(cinqüenta e sete) HPAs, 8 (oito) OXI-HPAs, 6 (seis) fenóis, 19 (dezenove) metoxifenóis. Foram encontradas mais 56 (cinqüenta de seis) substâncias pertencentes às famílias dos HPAs, OXI-HPAs e fenóis.

A TABELA 16 mostra as substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno, índices de retenção e principais fragmentos dos espectros de massas obtidos.

As FIGURAS nºs 29 a 33 do APÊNDICE B mostram o cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) do extrato da fração volátil (adsorvente XAD-2), e os fragmentogramas dos íons extraídos. As FIGURAS nºs 34 a 43 do APÊNDICE B mostram o cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) do material particulado (filtro) e a extração de íons caraterísticos das substâncias de interesse.

O número da substância na TABELA 16 corresponde ao número do pico no fragmentograma do íon extraído mostrado no APÊNDICE B.

Os índices de retenção de Kováts obtidos para os fenóis e metoxifenóis neste estudo apresentaram excelente concordância com os valores da literatura, cujo desvio relativo máximo obtido foi de 0,5 %.

Os índices de retenção de Lee obtidos para os HPAs de maior peso molecular ($\geq$ 216) apresentaram boa concordância com os valores da literatura, cujos desvios relativos situam-se entre 0,005 e 0,7 %, já para os HPAs de menor peso molecular (128 a 202) os desvios relativos foram maiores, chegando a 2,2%. Pequenas variações são esperadas devido às diferenças quanto às especificações da coluna e às condições cromatográficas como programação de temperatura e gás de arraste.

TABELA 16

HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno

(continua)

Nº	Substância	T_R *Analito* (minuto)	PM	I_r *Analito*	I_R *Literat.*	Fragmentos e intensidades (espectro de massas do analito)	Fragmentos e intensidades NIST.62
01	o-cresol	6.283	108	1052,9[o]	1049,9[2]	$108_{100,0}$ $107_{74,3}$ $90_{26,5}$ $80_{22,8}$ $79_{48,0}$ $77_{43,8}$	$108_{100,0}$ $107_{91,6}$ $90_{25,6}$ $80_{19,6}$ $79_{44,0}$ $77_{42,0}$
02	m, p-cresol	6.517	108	1073,2[o]	1071,3[2]	$108_{100,0}$ $107_{80,0}$ $90_{12,3}$ $80_{18,9}$ $79_{42,5}$ $77_{41,5}$	$108_{100,0}$ $107_{80,0}$ $90_{8,8}$ $80_{6,4}$ $79_{30,0}$ $77_{26,8}$
03	2-metoxifenol (o-guaiacol)	6.717	124	1092,4[o]	1093,1[1,2]	$124_{80,3}$ $109_{100,0}$ $81_{64,4}$ $65_{8,3}$	$124_{90,0}$ $109_{100,0}$ $81_{35,2}$ $65_{3,6}$
04	3-, ou 2-etilfenol ou dimetilfenol	7.242	122	1137,9[o]		$122_{48,6}$ $107_{100,0}$ $94_{2,5}$ $91_{5,9}$ $79_{20,0}$ $77_{32,4}$	3-etilfenol $122_{37,6}$ $107_{100,0}$ $94_{8,4}$ $91_{8,0}$ $79_{9,6}$ $77_{30,4}$
05	dimetilfenol (2,5-,ou 2,6-,ou 2,4-xilenol)	7.350	122	1148,3[o]	1147,0[1]	$122_{95,1}$ $121_{34,2}$ $107_{100,0}$ $91_{23,2}$ $79_{26,7}$ $77_{38,8}$	2,5-dimetilfenol $122_{92,8}$ $121_{37,2}$ $107_{100,0}$ $91_{19,2}$ $79_{19,2}$ $77_{36,8}$
06	dimetilfenol	7.533	122	1166,7[o]	1166,3[1]	$122_{100,0}$ $121_{10,8}$ $107_{78,3}$ $91_{10,17}$ $79_{13,1}$ $77_{79,0}$	
07	dimetilfenol	7.692	122	1178,6[o]	1177,7[1]	$122_{93.8}$ $121_{17,8}$ $107_{100,0}$ $91_{26,9}$ $79_{28,1}$ $77_{39,6}$	2,6-dimetilfenol $122_{97,2}$ $121_{36,4}$ $107_{100,0}$ $91_{21,6}$ $79_{23,1}$ $77_{34,4}$

TABELA 16

HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno

(continua)

Nº	Substância	T_R *Analito* (minuto)	PM	I_R *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*	Fragmentos eintensidades (espectro de massas do analito)	Fragmentos e intensidades NIST.62
08	dimetilfenol	7.850	122	1192,6[o]		1192,8[1]	$122_{70,0}$ $121_{27,1}$ $107_{100,0}$ $91_{16,7}$ $79_{15,3}$ $77_{35,1}$	
09	4-metilguaiacol	7.882	138	1195,5[o]		1196,7[1,2]	$138_{100,0}$ $123_{70,5}$ $95_{43,6}$ $77_{4,4}$ $67_{40,1}$	$138_{92,4}$ $123_{100,0}$ $95_{33,6}$ $77_{20,0}$ $67_{22,0}$
10	1,2-benzenodiol (o-catecol) ou isômero	7.934	110	1200,1[o]			$110_{100,0}$ $92_{11,3}$ $81_{14,8}$ $64_{58,0}$	$110_{100,0}$ $92_{11,0}$ $81_{15,0}$ $64_{42,0}$
11	naftaleno	7.888	128	200,02	200,00	200,00[a] 200,00[b]		
12	2,4,6-trimetilfenol ou isômero	8.242	136	1229,4[o] 204,86*		*202,5[j]	$136_{52,7}$ $121_{100,0}$ $93_{11,7}$ $91_{36,8}$ $77_{35,0}$	$136_{62,0}$ $121_{100,0}$ $93_{10,4}91_{33,2}$ $77_{20,0}$
13	2-etil-5-metilfenol ou 2-etil-6-metilfenol ou 3-etil-5-metilfenol ou isômero	8.358	136	1240,4[o]			$136_{41,9}$ $121_{100,0}$ $91_{23,3}$ $77_{19,3}$ $63_{4,2}$	$136_{30,0}$ $121_{100,0}$ $91_{17,2}$ $77_{16,0}$ $63_{4,0}$
14	trimetilfenol ou metil-etil-fenol	8.575	136	1261,1[o] *209,8			$136_{60,4}$ $121_{100,0}$ $107_{21,3}$ $91_{29,8}$ $77_{41,9}$	

TABELA 16

HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno

(continua)

Nº	Substância	T_R *Analito* (minuto)	PM	I_r *Analito*	I_R *Literat.*	Fragmentos e intensidades (espectro de massas do analito)	Fragmentos e intensidades NIST.62
15	metil-1,2-benzenodiol	8.625	124	1265,3[o]		$124_{100,0}$ $106_{21,6}$ $95_{10,5}$ $78_{85,5}$ $77_{32,7}$ $62_{9,4}$	3-metil-(1,2-benzenodiol) $124_{100,0}$ $106_{21,6}$ $95_{13,6}$ $78_{100,0}$ $77_{34,4}$ $62_{6,4}$
16	3-metóxi-1,2-benzenodiol (3-metoxipirocatecol)	8.650	140	1268,2[o]	1268,2[2]	$140_{100,0}$ $125_{83,2}$ $97_{75,5}$ $79_{18,5}$ $68_{13,4}$	$140_{100,0}$ $125_{71,6}$ $97_{43,2}$ $79_{11,2}$ $68_{5,6}$
17	trimetilfenol ou isômero	8.692	136	1272,2[o]		$136_{90,2}$ $121_{100,0}$ $103_{5,6}$ $91_{35,9}$ $77_{30,5}$	2,3,6-trimetilfenol $136_{64,4}$ $121_{100,0}$ $103_{6,4}$ $91_{34,4}$ $77_{21,2}$
18	2,3,5-trimetilfenol ou isômero	8.733	136	1276,1[o] 211,92*	214,69[3]	$136_{100,0}$ $121_{81,5}$ $91_{44,2}$ $77_{23,7}$ $65_{10,1}$	$136_{94,8}$ $121_{100,0}$ $91_{23,2}$ $77_{13,6}$ $65_{7,6}$
19	p-etilguaiacol	8.833	152	1285,6[o]	1283,8[1,2]	$152_{54,2}$ $137_{100,0}$ $121_{10,3}$ $109_{5,2}$ $91_{9,7}$ $77_{9,0}$	$152_{42,8}$ $137_{100,0}$ $121_{8,8}$ $109_{4,4}$ $91_{8,0}$ $77_{9,2}$
20	2,3-dihidro-1H-Inda-1-ona (1-indanona)	8.900	132	214,30* 1292,0[o]	1291,2[1]		

TABELA 16

HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno

(continua)

Nº	Substância	T_R *Analito* (minuto)	PM	I_r *Analito*	I_R *Literat.*	Fragmentos e intensidades (espectro de massas do analito)	Fragmentos e intensidades NIST.62
21	4-metilcatecol	8.917	138	1293,6[o]	1293,7[1,2]	$124_{100,0}$ $123_{55,6}$ $107_{10,6}$ $106_{14,7}$ $95_{8,6}$ $78_{66,9}$ $77_{27,5}$	$124_{100,0}$ $123_{63,2}$ $107_{12,0}$ $106_{4,8}$ $95_{7,2}$ $78_{47,6}$ $77_{19,2}$
22	metil-1,2-benzenodiol	8.950	124	1296,8[o]		$124_{100,0}$ $123_{59,5}$ $106_{16,3}$ $95_{7,5}$ $78_{72,8}$	
23	2-metilnaftaleno	9.028	142	216,32	218,4[b]	$142_{100,0}$ $143_{9,8}$ $141_{72,5}$ $115_{33,2}$ $89_{12,1}$ $71_{6,9}$	$142_{100,0}$ $143_{12,0}$ $141_{78,8}$ $115_{25,2}$ $89_{5,6}$ $71_{7,6}$
24	2,6-dimetoxifenol (siringol)	9.533	154	1356,5[o]	1356,5[1,2]	$154_{100,0}$ $139_{46,4}$ $111_{32,1}$ $93_{38,2}$ $79_{14,2}$ $65_{32,7}$	
25	4-allilguaiacol (p-eugenol)	9.642	164	1364,5[o]	1363,5[1,2]		
26	2-metóxi-4-propilfenol (p-propilguaiacol)	9.742	166	1376,3[o]	1373,3[1,2]	$166_{28,4}$ $137_{100,0}$ $122_{11,5}$ $94_{8,9}$ $77_{12,5}$	
27	dimetil-1,2-benzenodiol (C_2 - catecol)	9.875	138	1389,6[o]	1388,4[1,2]	$138_{51,3}$ $123_{100,0}$ $91_{11,1}$ $77_{19,8}$	

TABELA 16

HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno

(continua)

Nº	Substância	T_R *Analito* (minuto)	PM	I_r *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*	Fragmentos e intensidades (espectro de massas do analito)	Fragmentos e intensidades NIST.62
28	1,1'bifenil ou isômero	9.939	154	229,21		235,51[a] 233,96[b]	$154_{100,0}$ $153_{35,7}$ $152_{20,9}$ $128_{1,4}$ $76_{14,1}$ $63_{4,4}$	$154_{100,0}$ $153_{36,8}$ $152_{21,8}$ $128_{3,2}$ $76_{26,0}$ $63_{8,0}$
29	4-hidróxi-3-metóxi-benzaldeído (vanilina)	10.058	152	1408,1[o]		1407,4[1,2]	$152_{100,0}$ $137_{5,2}$ $123_{12,6}$ $109_{4,2}$ $81_{43,1}$	$152_{100,0}$ $137_{4,4}$ $123_{10,8}$ $109_{15,2}$ $81_{23,6}$
30	cis-4-propenilguaiacol (isoeugenol)	10.125	164	1414,8[o]		1414,4[1,2]	$164_{100,0}$ $149_{32,3}$ $131_{17,8}$ $103_{46,9}$ $91_{42,8}$ $77_{45,8}$	$164_{100,0}$ $149_{39,6}$ $131_{26,4}$ $103_{35,2}$ $91_{36,4}$ $77_{45,2}$
31	1,2,3-trimetoxibenzeno (metilsiringol)	10.492	168	1451,8[o]		1452,5[1,2]	$168_{100,0}$ $153_{62,7}$ $125_{38,9}$ $110_{15,5}$ $95_{9,3}$ $77_{15,6}$	$168_{100,0}$ $153_{82,0}$ $125_{48,0}$ $110_{66,8}$ $95_{56,0}$ $77_{2,0}$
32	4-propenilguaiacol(trans-isoeugenol)	10.558	164	1458,4[o]		1457,7[1,2]	$164_{100,0}$ $149_{31,9}$ $131_{23,6}$ $103_{34,0}$ $91_{34,0}$ $77_{44,6}$	$164_{100,0}$ $149_{44,4}$ $131_{24,4}$ $103_{35,2}$ $91_{31,6}$ $77_{31,2}$
33	acenaftileno	10.718	152	240,52	240,53	244,63[b]	$152_{100,0}$ $153_{13,0}$ $151_{17,8}$ $150_{11,2}$ $126_{3,5}$ $76_{12,1}$ $63_{6,6}$	$152_{100,0}$ $153_{13,6}$ $151_{19,6}$ $150_{14,0}$ $126_{2,4}$ $76_{17,2}$ $63_{8,4}$

TABELA 16

HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno

(continua)

Nº	Substância	T_R *Analito* (minuto)	PM	I_r *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*	Fragmentos e intensidades (espectro de massas do analito		Fragmentos e intensidades NIST.62	
34	1-(4-hidróxi-3-metoxifenil)etanona (acetoguaiacona)	10.958	166	1498,7[o]		1496,6[1,2]	$166_{46,0}$ $123_{21,6}$ $77_{6,8}$	$151_{100,0}$ $108_{10,0}$	$166_{49,1}$ $123_{33,8}$ $77_{10,4}$	$151_{100,0}$ $108_{11,9}$
35	difenilmetano ou metilbifenil	11.087	168	244,70		243,35[b] 245,60[h] 248,85[a]	$168_{100,0}$ $165_{20,7}$ $128_{7,9}$ $89_{4,6}$	$167_{52,1}$ $152_{24,6}$ $115_{9,7}$ $83_{12,3}$	$168_{100,0}$ $165_{33,2}$ $128_{4,0}$ $89_{8,0}$	$167_{86,8}$ $152_{17,0}$ $115_{6,8}$ $83_{7,6}$
36	acenafteno	11.087	154	245,85	245,90	253,15[a] 251,29[b]	$154_{100,0}$ $152_{43,8}$ $98_{1,0}$ $63_{8,7}$	$153_{89,9}$ $151_{20,2}$ $76_{20,6}$	$154_{100,0}$ $152_{41,6}$ $98_{2,4}$ $63_{9,6}$	$153_{86,0}$ $151_{17,9}$ $76_{22,4}$
37	naftalenocarboxaldeído	11.300	156	249,26			$156_{100,0}$ $155_{67,3}$ $127_{90,1}$ $101_{10,5}$	$157_{13,0}$ $128_{77,9}$ $126_{22,9}$ $75_{17,5}$	$156_{100,0}$ $155_{58,4}$ $127_{78,0}$ $101_{6,8}$	$157_{11,6}$ $128_{83,2}$ $126_{20,4}$ $75_{8,4}$
38	etilsiringol (etil-2,6-dimetoxifenol)	11.350	182	1533,7[o]		1533,0[1,2]				
39	1-(4-hidróxi-3-metoxifenil)-2-propanona (acetonilguaiacol)	11.433	180	1541,1[o]		1540,6[1,2]	$180_{41,9}$ $122_{40,5}$ $77_{14,8}$	$137_{100,0}$ $94_{21,2}$	$180_{28,8}$ $122_{22,0}$ $77_{12,4}$	$137_{100,0}$ $94_{21,2}$

TABELA 16

HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno

(continua)

Nº	Substância	T_R *Analito* (minuto)	PM	I_r *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*	Fragmentos e intensidades (espectro de massas do analito)	Fragmentos e intensidades NIST.62
40	trimetilnaftaleno	11.942	170	257,93		258,60[h] 257,80[i]	$170_{95,0}$ $169_{10,9}$ $155_{100,0}$ $153_{31,2}$ $128_{13,6}$	$170_{73,6}$ $169_{10,4}$ $155_{100,0}$ $153_{30,4}$ $128_{20,4}$
41	fenaleno	11.989	166	258,62			$166_{61,2}$ $165_{100,0}$ $164_{14,9}$ $163_{13,2}$ $115_{2,8}$ $83_{10,3}$ $82_{26,4}$	$166_{52,2}$ $165_{100,0}$ $164_{9,6}$ $163_{15,2}$ $115_{6,8}$ $83_{11,6}$ $82_{13,6}$
42	dibenzofurano	12.067	168	259,74		258,15[a] 259,07[f] 258,80[h]	$168_{100,0}$ $169_{12,6}$ $139_{49,5}$ $113_{5,6}$ $84_{5,0}$ $70_{9,7}$	$168_{100,0}$ $169_{12,8}$ $139_{27,0}$ $113_{3,6}$ $84_{6,0}$ $70_{4,0}$
43	fluoreno	12.204	166	262,04	262,11	269,22[a] 268,17[b] 267,70[g]	$166_{100,0}$ $167_{10,8}$ $165_{84,1}$ $164_{84,1}$ $163_{12,4}$ $139_{7,2}$ $115_{5,6}$ $82_{26,7}$	$166_{100,0}$ $167_{13,9}$ $165_{89,2}$ $164_{13,5}$ $163_{15,8}$ $139_{7,4}$ $115_{4,1}$ $82_{32,0}$
44	4-allilsiringol (4-allil-2,6-dimetoxifenol)	12.208	194	1609,0[o]		1608,3[1,2]	$194_{100,0}$ $179_{14,9}$ $167_{17,9}$ $147_{15,0}$ $131_{27,9}$ $119_{35,3}$ $91_{44,0}$	$194_{100,00}$ $179_{14,0}$ $167_{12,0}$ $147_{10,8}$ $131_{14,4}$ $119_{16,0}$ $91_{19,6}$

TABELA 16

HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno

(continua)

Nº	Substância	T_R *Analito* (minuto)	PM	I_r *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*	Fragmentos e intensidades (espectro de massas do analito)	Fragmentos e intensidades NIST.62
45	metilfluoreno	12.433	180	256,58			$180_{56,0}$ $179_{14,6}$ $178_{15,5}$ $166_{41,0}$ $165_{100,0}$ $139_{4,9}$ $115_{6,8}$ $89_{9,0}$	$180_{58,8}$ $179_{14,0}$ $178_{16,8}$ $166_{24,0}$ $165_{100,0}$ $139_{4,0}$ $115_{2,8}$ $89_{14,0}$
46	metil-1-naftalenol	12.458	158	1627,0[o]			$158_{100,0}$ $129_{42,2}$ $115_{29,1}$ $102_{5,4}$ $77_{7,9}$	2-metil-1-naftalenol $158_{100,0}$ $129_{38,0}$ $115_{21,2}$ $102_{6,4}$ $77_{5,2}$
47	metilacenaftileno	12.483	166	265,67		265,24[b]	$166_{100,0}$ $165_{96,0}$ $164_{16,3}$ $139_{9,3}$ $83_{37,4}$ $69_{11,7}$	
48	metil-1-naftalenol	12.542	158	1635,7[o]				
49	dimetilbifenila	12.663	182	268,47		267,40[h] 271,87[b]	$182_{100,0}$ $181_{82,0}$ $166_{38,3}$ $165_{37,4}$ $152_{26,6}$ $89_{3,4}$ $76_{14,1}$	$182_{100,0}$ $181_{26,8}$ $166_{43,2}$ 165_{368} $152_{15,6}$ $89_{5,6}$ $76_{14,1}$

TABELA 16

HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno

(continua)

Nº	Substância	T_R *Analito* (minuto)	PM	I_r *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*	Fragmentos e intensidades (espectro de massas do analito)	Fragmentos e intensidades NIST.62
50	2,6-dimetóxi-4-(2-propenil)fenol (cis-propenilsiringol)	12.833	194	1658,9[o]		1658,5[2]	$194_{100,0}$ $179_{18,1}$ $167_{10,3}$ $147_{10,7}$ $131_{20,1}$ $119_{25,2}$ $91_{34,1}$	$194_{100,0}$ $179_{14,0}$ $167_{12,0}$ $147_{10,8}$ $131_{14,4}$ $119_{16,0}$ $91_{19,6}$
51	metildibenzofurano	12.842	182	271,02			$182_{100,0}$ $181_{99,2}$ $152_{21,9}$ $127_{4,7}$ $91_{6,8}$ $76_{13,6}$	$182_{100,0}$ $181_{78,8}$ $152_{15,2}$ $127_{4,0}$ $91_{9,6}$ $76_{12,0}$
52	4-hidróxi-3,5-dimetóxibenzaldeído (siringaldeído)	12.975	182	1670,3[o]		1670,5[1,2]	$182_{100,0}$ $181_{56,3}$ $167_{14,4}$ $139_{12,6}$ $111_{19,8}$ $93_{16,9}$	$182_{100,0}$ $181_{45,6}$ $167_{15,2}$ $139_{12,8}$ $111_{19,2}$ $93_{13,6}$
53	metildibenzofurano	13.000	182	273,13		274,4[i]	$182_{100,0}$ $183_{20,0}$ $181_{79,6}$ $152_{19,7}$ $127_{5,9}$ $76_{15,9}$ $63_{8,7}$	$182_{100,0}$ $183_{14,0}$ $181_{78,8}$ $152_{15,6}$ $127_{4,0}$ $76_{12,0}$ $63_{8,4}$
54	metildibenzofurano	13.114	182	274,89		275,32[a] 276,40[h]	$182_{100,0}$ $181_{81,2}$ $152_{31,6}$ $127_{6,0}$ $91_{10,8}$ $76_{19,4}$	$182_{100,0}$ $181_{78,8}$ $152_{15,6}$ $127_{4,0}$ $76_{12,0}$ $63_{19,4}$

TABELA 16

HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno

(continua)

Nº	Substância	T_R *Analito* (minuto)	PM	I_R *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat*.	Fragmentos e intensidade (espectro de massas do analito)	Fragmentos e intensidades NIST.62
55	2,6-dimetóxi-4-(2-propenil)fenol (trans – propenilsiringol)	13.467	194	1708,5[o]		1708,1[1,2]	$194_{100,0}$ $179_{17,7}$ $151_{14,1}$ $147_{9,7}$ $131_{17,1}$ $119_{27,8}$ $91_{32,1}$	
56	m-, ou p-hidroxibifenil (4-bifenilol)l	13.592	170	1717,3[o]			$170_{100,0}$ $169_{6,7}$ $141_{24,6}$ $139_{7,6}$ $115_{24,1}$ $63_{11,2}$	$170_{100,0}$ $169_{12,8}$ $141_{32,0}$ $139_{9,6}$ $115_{28,4}$ $63_{6,0}$
57	metilfluoreno	13.658	180	282,06			$180_{72,6}$ $179_{21,7}$ $178_{36,7}$ $165_{100,0}$ $152_{8,3}$ $115_{4,0}$ $89_{15,0}$ $76_{16,}$	1-metilfluoreno $180_{68,8}$ $179_{20,8}$ $178_{22,4}$ $165_{100,0}$ $152_{10,8}$ $115_{3,2}$ $89_{18,8}$ $76_{15,6}$
58	metilfluoreno	13.692	180	283,43			$180_{70,0}$ 179_{185} $178_{32,7}$ $165_{100,0}$ $152_{16,0}$ $89_{19,6}$ $76_{17,3}$ $63_{8,3}$	2-metilfluoreno $180_{69,2}$ $179_{21,2}$ $178_{22,0}$ $165_{100,0}$ $152_{14,8}$ $89_{23,6}$ $76_{18,4}$ $63_{11,2}$
59	metilfluoreno	13.792	180	284,64		284,15[a] 284,89[b]	$180_{64,6}$ $179_{2,2}$ $165_{100,0}$ $89_{11,6}$ $83_{15,4}$ $76_{5,1}$	

TABELA 16

HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno

(continua)

Nº	Substância	T_R *Analito* (minuto)	PM	I_R *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat*.	Fragmentos e intensidade (espectro de massas do analito)	Fragmentos e intensidades NIST.62
60	1-(4-hidróxi-3,5-dimetoxifenil)etanona	13.922	196	1740,7[o]		1746,1[1,2]	$196_{44,6}$ $181_{100,0}$ $153_{13,3}$ $108_{5,2}$ $93_{4,8}$ 65_{13}	
61	9,10-dihidrofenantreno	14.017	180	287,86		286,22[a] 287,09[b]	$180_{100,0}$ $179_{60,3}$ $165_{72,6}$ $89_{10,6}$ $76_{28,8}$ $63_{8,0}$	$180_{100,0}$ $179_{60,0}$ $165_{25,6}$ $89_{18,8}$ $76_{12,8}$ $63_{5,2}$
62	9-fluorenona	14.242	180	291,28		294,79[b] 293,09[d]	$180_{100,0}$ $152_{41,5}$ $151_{21,6}$ $126_{8,2}$ $98_{4,3}$ $76_{25,4}$ $63_{17,5}$	$180_{100,0}$ $152_{50,8}$ $151_{26,8}$ $126_{10,0}$ $98_{6,4}$ $76_{20,8}$ $63_{12,4}$
63	2-hidroxidibenzofurano (2-dibenzofuranol)	14.515	184	1782,7[o]			$184_{100,0}$ $155_{7,4}$ $128_{24,7}$ $92_{13,3}$ $77_{5,6}$ $63_{12,6}$	$184_{100,0}$ $155_{11,2}$ $128_{29,6}$ $92_{11,2}$ $77_{6,9}$ $63_{8,0}$
64	fenantreno	14.839	178	299,90	300,00	300,00[a] 299,52[g]	$178_{100,0}$ $176_{32,4}$ $152_{20,3}$ $88_{12,3}$ $89_{16,1}$ $76_{21,5}$	$178_{100,0}$ $176_{17,2}$ $152_{7,6}$ $88_{10,8}$ $89_{14,0}$ $76_{14,4}$
65	antraceno	14.987	178	301,30	301,39	301,05[a] 301,69[b] 301,38[g]	$178_{100,0}$ $176_{15,6}$ $152_{9,3}$ $89_{10,1}$ $76_{10,5.}$ $63_{3,8}$	$178_{100,0}$ $176_{14,6}$ $152_{6,0}$ $89_{12,1}$ $76_{9,2}$ $63_{3,2}$

TABELA 16

HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno

(continua)

Nº	Substância	T_R *Analito* (minuto)	PM	I_R *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*	Fragmentos e intensidade (espectro de massas do analito)	Fragmentos e intensidades NIST.62
66	1-fenilnaftaleno	15,921	204	310,02		315,19[b] 313,60[h] 313,90[i]	$204_{100,0}$ $203_{92,6}$ $202_{60,5}$ $201_{10,2}$ $101_{25,8}$ $88_{8,4}$ $76_{5,4}$	$204_{100,0}$ $203_{76,8}$ $202_{52,8}$ $201_{8,8}$ $101_{34,0}$ $88_{10,8}$ $76_{6,8}$
67	metilfenantreno ou metilantraceno	16.542	192	315,94			$192_{100,0}$ $191_{56,2}$ $189_{32,4}$ $165_{13,5}$ $95_{15,3}$ $83_{4,5}$	$192_{100,0}$ $191_{68,8}$ $189_{32,0}$ $165_{14,4}$ $95_{13,2}$ $83_{9,6}$
68	metilfenantreno ou metilantraceno	16.637	192	316,83		317,68[a]	$192_{100,0}$ $91_{59,2}$ $189_{25,9}$ $165_{16,7}$ $95_{22,4}$	$192_{100,0}$ $191_{60,4}$ $189_{30,8}$ $165_{19,6}$ $95_{15,6}$ $83_{9,2}$
69	1H-fenalen-1-ona	16.683	180	317,00			$180_{69,4}$ $152_{100,0}$ $151_{24,1}$ $150_{20,1}$ $98_{4,6}$ $76_{42,8}$ $63_{29,6}$	$180_{58,4}$ $152_{100,0}$ $151_{28,4}$ $150_{20,0}$ $98_{5,6}$ $76_{20,8}$ $63_{11,6}$
70	3-metilfenantreno ou isômero	16.779	192	318,11		318,52[c] 318,22[g] 317,70[i]	$192_{100,0}$ $191_{45,1}$ $189_{17,4}$ $165_{16,2}$ $96_{6,7}$ $83_{26,5}$	$192_{100,0}$ $191_{43,2}$ $189_{22,4}$ $165_{6,4}$ $96_{12,0}$ $83_{3,2}$
71	4H-ciclopenta[def]fenantreno	16.917	190	319,53		320,76[c] 321,05[a]	$190_{100,0}$ $189_{90,8}$ $187_{21,6}$ $163_{6,8}$ $95_{30,0}$ $82_{5,2}$	$190_{100,0}$ $189_{85,8}$ $187_{17,2}$ $163_{6,4}$ $95_{52,3}$ $82_{6,2}$

TABELA 16

HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno

(continua)

Nº	Substância	T_R *Analito* (minuto)	PM	I_r *Analito*	I_R *padrão*	I_R *Literat.*	Fragmentos e intensidades (espectro de massas do analito)	Fragmentos e intensidades NIST.62
72	2-metilfenantreno ou isômero	16.950	192	319,53		319,38[c] 319,13[g] 320,10[h]		
73	2-metilantraceno ou isômero	17.021	192	320,20		320,04[a] 321,57[b] 321,30[h]	$192_{100,0}$ $191_{58,2}$ $189_{42,3}$ $165_{16,6}$ $95_{16,3}$ $83_{13,0}$	$192_{100,0}$ $191_{58,4}$ $189_{30,8}$ $165_{17,2}$ $95_{17,2}$ $83_{10,8}$
74	ácido hexadecanóico	17.179	256	321,57*		322,15[3]	$246_{7,4}$ $129_{29,5}$ $115_{14,6}$ $97_{13,6}$ $73_{96,6}$	$246_{7,6}$ $129_{21,6}$ $115_{8,4}$ $97_{15,6}$ $73_{93,2}$
75	metilfenantreno ou metilantraceno	17.589	192	325,28		325,81[a]		
76	2-fenilnaftaleno	17.671	204	326,39		329,78[a] 331,20[h]	$204_{100,0}$ $203_{30,2}$ $202_{34,4}$ $101_{10,2}$ $89_{4,2}$ $76_{3,5}$	$204_{100,0}$ $203_{32,0}$ $202_{39,6}$ $101_{15,6}$ $89_{6,8}$ $76_{6,0}$
77	4,5,9,10-tetrahidropireno	17.981	206	328,95		329,69[b]		
78	4-etilfenantreno ou isômero	18.265	206	331,60		331,59[e]	$206_{76,3}$ $205_{14,7}$ $191_{100,00}$ $189_{20,9}$ $95_{37,0}$	

TABELA 16

HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno

(continua)

Nº	Substância	T_R *Analito* (minuto)	PM	I_r *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*	Fragmentos e intensidades (espectro de massas do analito	Fragmentos e intensidades NIST.62
79	3-etilfenantreno ou isômero	18.408	206	333,04		332,60[e]	$206_{100,0}$ $205_{22,49}$ $191_{58,0}$ $189_{34,2}$ $101_{15,7}$ $89_{9,4}$ $76_{12,7}$	
80	9-etilfenantreno ou 3,6 dimetilfenantreno ou isômero	18.633	206	335,08		335,40[e] 335,40[e]	$206_{100,0}$ $205_{16,2}$ $191_{50,6}$ $189_{23,5}$ $89_{10,1}$ $76_{8,1}$	9-etilfenantreno $206_{100,0}$ $205_{27,2}$ $191_{40,8}$ $189_{32,4}$ $89_{10,0}$ $76_{7,2}$
81	não identificado	18.633	204	335,99		336,17[a]		
82	1-etilfenantreno ou isômero	18.714	206	335,80		336,05[e] 335,71[g]	$206_{100,0}$ $205_{18,8}$ $191_{54,3}$ $189_{18,1}$ $89_{14,3}$ $76_{9,8}$	
83	3,5-dimetilfenantreno ou isômero	18.809	206	336,69		336,45[e]		
84	não Identificado	18.922	204	338,31		339,44[a]		
85	dihidropireno ou isômero	19.036	204	339,38		341,63[a]		
86	fluoranteno	19.160	202	340,35	340,44	344,01[b] 343,92[c]	$202_{100,0}$ $201_{20,4}$ $200_{27,4}$ $174_{4,4}$ $150_{3,0}$ $101_{29,6}$	$202_{100,0}$ $201_{17,6}$ $200_{21,2}$ $174_{3,6}$ $150_{2,8}$ $101_{16,0}$

TABELA 16

HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno

(continua)

Nº	Substância	T_R *Analito* (minuto)	PM	I_r *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*	Fragmentos e intensidades (espectro de massas do analito	Fragmentos e intensidades NIST.62
87	4,9-/4,10-/1,9-dimetilfenantreno	19.500	206	343,75		343,20[e] 343,40[e] 343,78[c]		
88	não identificado	19.539	202	344,00			$202_{100,0}$ $201_{14,9}$ $200_{20,4}$ $174_{3,3}$ $150_{2,6}$ $101_{17,4}$ $88_{10,0}$	
89	acefenantrileno	19.831	202	346,74		347,59[c] 347,82[f] 347,12[g]		
90	pireno	20.023	202	348,43	348,46	351,22[b] 351,63[c]	$202_{100,0}$ $201_{17,6}$ $200_{21,5}$ $174_{2,7}$ $101_{32,1}$ $88_{9,5}$	$202_{100,0}$ $201_{11,2}$ $200_{15,2}$ $174_{1,6}$ $101_{25,6}$ $88_{6,0}$
91	benzonaftofurano	20.117	218	349,26		351,66[a]	$218_{100,0}$ $189_{28,2}$ $188_{6,4}$ $163_{5,8}$ $109_{18,9}$ $95_{35,4}$	benzo b nafto 2,3-d-furano $218_{100,0}$ $189_{27,2}$ $188_{4,8}$ $163_{6,8}$ $109_{11,2}$ $95_{10,4}$
92	benzonaftofurano	20.682	218	354,37		354,31[a]	$218_{100,0}$ $189_{30,0}$ $188_{7,0}$ $163_{7,1}$ $109_{22,7}$ $95_{42,5}$	

TABELA 16

HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno

(continua)

Nº	Substância	T_R *Analito* (minuto)	PM	I_r *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*	Fragmentos e intensidades (espectro de massas do analito)	Fragmentos e intensidades NIST.62
93	metilpireno ou metilacenantrileno	21.133	216	358,75		360,61[a]	$216_{100,0}$ $215_{84,3}$ $213_{20,8}$ $189_{3,4}$ $107_{53,7}$	3-metilpireno $216_{100,0}$ $215_{63,6}$ $213_{16,8}$ $189_{13,2}$ $108_{10,4}$ $107_{4,8}$
94	metilfluoranteno ou metilacenantrileno	21.568	216	362,52		362,11[a]		
95	não identificado	21.709	228	364,17			$228_{100,0}$ $226_{32,6}$ $202_{3,0}$ $113_{29,9}$ $101_{11,9}$	
96	metilfluoranteno ou metilpireno	21.848	216	365,45		365,48[a] 365,28[c]	$216_{100,0}$ $215_{82,5}$ $213_{23,5}$ $189_{5,9}$ $107_{60,8}$ $94_{29,3}$	
97	benzo[a]fluoreno	21.989	216	366,37		366,74[b] 365,75[c]	$216_{100,0}$ $215_{51,0}$ $214_{5,9}$ $213_{15,7}$ $107_{50,9}$ $87_{1,2}$	$216_{100,0}$ $215_{64,4}$ $214_{8,4}$ $213_{15,2}$ $107_{12,4}$ $87_{2,4}$
98	não identificado	22.235	228	369,16			$228_{100,0}$ $226_{12,7}$ $202_{5,9}$ $113_{26,9}$ $101_{10,3}$	

TABELA 16

HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno

(continua)

Nº	Substância	T_R *Analito* (minuto)	PM	I_r *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*	Fragmentos e intensidades (espectro de massas do analito)	Fragmentos e intensidades NIST.62
99	benzo[b]fluoreno	22.276	216	369,33		369,39[b] 369,40[f]	$216_{100,0}$ $215_{96,01}$ $213_{82,6}$ $108_{22,0}$	$216_{100,0}$ $215_{94,4}$ $213_{20,4}$ $108_{24,0}$
100	2-metilpireno ou isômero	22.381	216	370,01		370,22[a] 370,17[b]	$216_{100,0}$ $215_{46,6}$ $213_{13,1}$ $189_{15,4}$ $108_{19,9}$ $94_{21,5}$	$216_{100,0}$ $215_{38,0}$ $213_{11,6}$ $189_{8,0}$ $108_{12,8}$ $94_{4,4}$
101	não identificado	22.450	228	371,10			$228_{100,0}$ $226_{33,6}$ $202_{14,6}$ $114_{13,8}$ $113_{27,5}$ $101_{17,3}$	
102	metilpireno	22.503	216	371,24		371,72[a]	$216_{100,0}$ $215_{69,5}$ $213_{17,7}$ $189_{16,9}$ $107_{28,4}$ $106_{23,6}$	
103	1-metilpireno	22.568	216	371,86		373,55[b] 372,89[c]	$216_{100,0}$ $215_{83,6}$ $213_{20,3}$ $189_{8,9}$ $107_{51,5}$ $106_{7,5}$ $94_{28,9}$	
104	não identificado	23.283	228	378,90			$228_{100,0}$ $226_{41,2}$ $220_{10,5}$ $114_{22,9}$ $113_{20,2}$ $100_{11,9}$	
105	dihidrocriseno	23.483	230	380,75		380,62[a]		

TABELA 16

HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno

(continua)

Nº	Substância	T_R *Analito* (minuto)	PM	I_r *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*	Fragmentos e intensidades (espectro de massas do analito)	Fragmentos e intensidades NIST.62
106	dimetilpireno ou dimetilfluoranteno	23.821	230	383,89		383,96[a]		
107	2,7-dimetilpireno	24.200	230	386,96		386,34[b]	$230_{100,0}$ $229_{35,8}$ $215_{32,8}$ $202_{9,5}$ $189_{10,0}$ $114_{19,3}$ $101_{33,5}$	1.3-dimetilpireno $230_{100,0}$ $229_{34,8}$ $215_{28,8}$ $202_{10,8}$ $189_{4,0}$ $114_{18,0}$ $101_{12,8}$
108	7H-benzo[c]fluoren-7-ona	24.311	230	388,63		389,60	$230_{100,0}$ $202_{33,3}$ $201_{15,9}$ $220_{15,2}$ $101_{18,7}$ $100_{4,2}$	
109	benzo[c]fenantreno	24.442	228	389,52		388,58[a] 391,30[b]	$228_{100,0}$ $227_{48,3}$ $226_{26,0}$ $200_{4,1}$ $113_{24,7}$ $87_{3,6}$	$228_{100,0}$ $227_{34,0}$ $226_{44,4}$ $200_{3,2}$ $113_{31,2}$ $87_{2,4}$
110	benzo[g,h,i]fluoranteno	24.458	226	389,67		389,60[b] 390,68[c] 390,96[g]	$226_{100,0}$ $225_{17,7}$ $224_{23,6}$ $198_{1,8}$ $113_{39,2}$ $112_{34,3}$ $99_{5,9}$ $87_{2,2}$	$226_{100,0}$ $225_{18,8}$ $224_{29,6}$ $198_{2,4}$ $113_{34,8}$ $112_{24,8}$ $99_{4,6}$ $87_{2,0}$
111	11H-benzo[b]fluoren-11-ona	24.775	230	393,13		394,04[d]	$230_{100,0}$ $202_{22,8}$ $200_{21,9}$ $101_{26,5}$ $100_{15,3}$	$230_{100;0}$ 202_{32} 200_{27} 101_{26} 100_{11}

TABELA 16

HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno

(continua)

Nº	Substância	T_R *Analito* (minuto)	PM	I_r *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*	Fragmentos e intensidades (espectro de massas do analito)	Fragmentos e intensidades NIST.62
112	ciclopenta[cd]pireno	25.299	226	397,63		396,54[b] 397,69[c] 396,68[g]	$226_{100,0}$ $225_{14,5}$ $224_{22,1}$ $222_{5,0}$ $112_{20,8}$ $99_{3,0}$	$226_{100,0}$ $225_{11,6}$ $224_{16,8}$ $222_{3,2}$ $112_{12,0}$ $99_{2,,0}$
113	benz[a]antraceno	25.367	228	398,36	398,40	396,46[a] 398,50[b] 398,70[c]	$228_{100,0}$ $226_{31,1}$ $200_{3,4}$ $114_{19,4}$ $113_{18,4}$ $101_{9,3}$ $100_{6,6}$ $88_{3,7}$	$228_{100,0}$ $226_{27,6}$ $200_{3,6}$ $114_{14,4}$ $113_{14,0}$ $101_{8,8}$ $100_{6,4}$ $88_{3,6}$
114	criseno + trifenileno	25.530	228	399,98	400,00	400,00[a] 401,45[g]	$228_{100,0}$ $226_{28,4}$ $113_{25,9}$ $112_{9,4}$ $101_{11,3}$ $100_{8,8}$ $88_{4,0}$	$228_{100,0}$ $226_{24,8}$ $113_{17,2}$ $112_{17,2}$ $101_{10,0}$ $100_{7,6}$ $88_{3,6}$
115	7H-benz[de]antraceno-7-ona	26.066	230	404,64		404,39[d] 406,54[b]	$230_{100,0}$ $202_{54,8}$ $200_{23,6}$ $101_{27,7}$ $100_{22,1}$	$230_{100,0}$ $202_{59,6}$ $200_{24,8}$ $101_{25,2}$ $100_{21,2}$
116	metilbenz[a]antraceno ou isômero	26.390	242	407,08		406,26[a]		
117	metilcriseno ou isômero	26.902	242	411,54		411,20[a]		
118	11-metilbenz[a]antraceno	27.056	242	412,88		412,72[b]	$242_{100,0}$ $241_{23,2}$ $239_{34,2}$ $226_{1,4}$ $213_{13,6}$ $121_{19,9}$ $108_{3,8}$	$242_{100,0}$ $241_{18,8}$ $239_{34,2}$ $226_{3,6}$ $213_{2,4}$ $121_{11,2}$ $108_{2,0}$

TABELA 16

HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno

(continua)

Nº	Substância	T_R *Analito* (minuto)	PM	I_r *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*	Fragmentos e intensidades (espectro de massas do analito)	Fragmentos e intensidades NIST.62
119	2-metilbenz[a]antraceno	27.156	242	413,74		413,78[b]	$242_{100,0}$ $241_{16,0}$ $239_{35,3}$ $215_{13,8}$ $121_{20,7}$ $120_{2,0}$ $87_{4,3}$	$242_{100,0}$ $241_{15,6}$ $239_{18,4}$ $215_{3,2}$ $121_{11,2}$ $120_{5,2}$ $87_{1,2}$
120	metilbenz[a]antraceno ou isômero	27.316	242	415,14		415,66[a]	$242_{100,0}$ $241_{21,7}$ $239_{28,0}$ $226_{6,8}$ $215_{6,3}$ $120_{6,6}$	
121	dimetilbenz[a]antraceno ou isômero	27.497	256	416,00		415,66[a]		
122	2H-ciclopenta[def]criseno ou isômero	27.690	240	418,40		418,55[a]		
123	binaftaleno ou isômero	27.790	254	419,27		418,55[a]	$254_{100,0}$ $252_{30,2}$ $250_{10,5}$ $126_{20,1}$	
124	4H-ciclopenta[def]trifenileno ou isômero	27.780	240	419,27		419,67[a]		
125	4-metilcriseno	27.929	242	420,91		420,83[b]		
126	binaftaleno ou isômero	28.065	254	421,66		423,56[a] 423,91[b]	$254_{100,0}$ $252_{28,7}$ $250_{10,6}$ $126_{23,7}$	
127	1-metilcriseno	28.215	242	422,97		422,87[b]		

TABELA 16

HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno

(continua)

Nº	Substância	T_R *Analito* (minuto)	PM	I_r *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*	Fragmentos e intensidades (espectro de massas do analito)	Fragmentos e intensidades NIST.62
128	2,2'- binaftaleno ou isômero	28.333	254	424,00		423,92[a] 423,91[b]	$254_{100,0}$ $253_{15,2}$ $252_{27,6}$ $226_{6,4}$ $126_{20,3}$ $127_{14,3}$ $113_{14,5}$ $101_{8,6}$	$254_{100,0}$ $253_{12,8}$ $252_{28,4}$ $226_{2,0}$ $126_{13,2}$ $127_{14,4}$ $113_{5,6}$ $101_{2,0}$
129	benzo[b]fluoranteno	30.141	252	440,37	440,37	441,63[a] 441,74[b]	$252_{100,0}$ $250_{24,0}$ $224_{4,9}$ $126_{23,4}$ $125_{18,6}$ $113_{17,4}$	$252_{100,0}$ $250_{21,9}$ $224_{3,5}$ $126_{23,2}$ $125_{14,8}$ $113_{18,0}$
130	benzo[k]fluoranteno	30.212	252	441,09	441,16	442,56[b] 444,60[g]	$252_{100,0}$ $250_{25,1}$ $224_{4,2}$ $126_{28,4}$ $125_{24,3}$ $113_{18,1}$	$252_{100,0}$ $250_{23,7}$ $224_{3,6}$ $126_{22,7}$ $125_{15,7}$ $113_{6,9}$
131	benzo[a]fluoranteno	30.573	252	444,22		446,88[f] 447,77[c]	$252_{100,0}$ $250_{27,6}$ $224_{4,4}$ $126_{22,3}$ $125_{21,0}$ $113_{18,4}$	$252_{100,0}$ $250_{32,4}$ $224_{6,2}$ $126_{24,2}$ $125_{23,9}$ $113_{15,8}$
132	dibenzonaftofurano ou isômero	31.046	268	448,18		448,67[a]	$268_{100,0}$ $239_{21,3}$ $189_{3,5}$ $134_{20,6}$ $119_{19,1}$ $107_{8,9}$	
133	não identificado	31.158	302	449,28			$302_{100,0}$ $301_{11,9}$ $300_{14,9}$ $151_{30,7}$ $150_{25,4}$ $136_{6,1}$	

TABELA 16

HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno

(continua)

Nº	Substância	T_R *Analito* (minuto)	PM	I_r *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*	Fragmentos e intensidades (espectro de massas do analito)	Fragmentos e intensidades NIST.62
134	benzo[e]pireno	31.228	252	450,12	450,10	450,75[a] 453,51[c] 452,86[g]	$252_{100,0}$ $250_{29,5}$ $224_{3,5}$ $126_{20,6}$ $125_{26,7}$ $113_{18,5}$	$252_{100,0}$ $250_{28,2}$ $224_{3,3}$ $126_{14,5}$ $125_{18,0}$ $113_{8,0}$
135	dibenzonaftofurano ou isômero	31.231	268	450,14		450,75[a] 453,51[c] 452,86[g]		
136	benzo[a]pireno	31.414	252	451,92	451,59	452,95[a] 453,44[b]	$252_{100,0}$ $250_{23,8}$ $226_{6,2}$ $126_{24,0}$ $125_{16,7}$ $113_{23,5}$	$252_{100,0}$ $250_{23,7}$ $226_{6,4}$ $126_{19,6}$ $125_{15,2}$ $113_{12,0}$
137	dibenzonaftofurano	31.414	268	451,92		452,95[a]		
138	perileno	31.758	252	454,50		455,59[a] 456,22[b]	$252_{100,0}$ $250_{24,9}$ $248_{5,5}$ $224_{3,0}$ $126_{25,7}$ $125_{24,3}$ $112_{10,7}$	$252_{100,0}$ $250_{25,2}$ $248_{5,8}$ $224_{2,8}$ $126_{26,7}$ $125_{23,0}$ $113_{8,2}$
139	benzo[g]criseno ou isômero	35.095	278	483,57		483,25[a]		
140	dibenz[a,j]antraceno	35.508	278	487,53		488,81[a]		
141	indenopireno ou isômero		276	487,53		488,81[a]		

TABELA 16

HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras de emissão direta do forno

(conclusão)

Nº	Substância	T_R *Analito* (minuto)	PM	I_r *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*	Fragmentos e intensidades (espectro de massas do analito)	Fragmentos e intensidades NIST.62
142	Indeno[1,2,3-cd]pireno	35.881	276	490,80	490,69	492,60[a] 493,88[c] 493,88[f]	$276_{100,0}$ $275_{11,5}$ $274_{21,0}$ $138_{29,0}$ $137_{22,3}$ $123_{9,1}$	$276_{100,0}$ $275_{9,8}$ $274_{21,1}$ $138_{26,9}$ $137_{19,7}$ $123_{6,1}$
143	dibenz[a,h]antraceno	36.018	278	491,99	491,82	495,61[c] 495,45[b]	$278_{100,0}$ $276_{25,1}$ $250_{3,8}$ $139_{30,0}$ $138_{20,2}$ $125_{10,3}$ $113_{6,4}$	$278_{100,0}$ $276_{22,1}$ $250^{3,4}$ $139_{29,8}$ $138_{21,3}$ $125_{13,5}$ $113_{6,6}$
144	benzo[b]criseno	36.584	278	496,94		496,65[a] 497,66[b]		
145	benzo[g,h,i]perileno	36.958	276	500,20	500,29	501,32[b] 500,29[c]	$276_{100,0}$ $275_{12,8}$ $274_{22,5}$ $138_{39,3}$ $137_{29,3}$ $124_{8,3}$	$276_{100,0}$ $275_{10,4}$ $274_{21,2}$ $138_{37,2}$ $137_{27,6}$ $124_{4,8}$
146	dibenzo[def,mmo]criseno	37.581	276	505,49		506,49[a] 503,89[b] 505,29[f]	$276_{100,0}$ $275_{12,5}$ $274_{20,7}$ $138_{42,8}$ $137_{29,1}$ $124_{7,2}$	$276_{100,0}$ $275_{8,0}$ $274_{15,6}$ $138_{24,4}$ $137_{16,0}$ $124_{3,2}$

*Índice de retenção Lee (calculado em relação aos HPAs)

a = GUILLÉN et al.,1992 ; b = LEE et al.,1974 ; c = CASADESÚS et al.,1996 ; d = KöNING et al.,1983 ; e = GARRIGUES et al., 1987 ; f = WISE et al.,1988 g = ZAMPERLINI et al.,1997 ; h = BUNDT et al.,1991 ; i = PASCHKE et al.,1992.; j = DORNNELLY;et al.,1993

°Índice de retenção de Kováts (calculado em relação aos n-alcanos)

1 - HAWTHORNE, et al. , 1988 2 - HAWTHORNE, et.al. , 1989

As substâncias de n^{os} 01 e 02 do cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2) e do material particulado, FIGURAS 29 e 34 do APÊNDICE B, apresentaram o fragmento m/z 108 como pico base, que deve corresponder ao íon molecular do cresol. Os espectros de massas dessas substâncias apresentaram :

- m/z 107, bastante intenso, que deve ser resultante da quebra de uma ligação C-H benzílica e a perda de 17 unidades de massas que deve corresponder à saída do OH e formação do íon tropílio ($C_7H_6^+$) com m/z igual a 90;
- perda de CO (28 u) com provável formação do fragmento m/z igual a 79 e perda de H_2 resultando no fragmento m/z igual a 77.

Os valores dos índices de retenção dos analitos de n^{os} 01 e 02 (TABELA 16) evidenciam tratar-se do o-cresol e dos isômeros m- ou p-cresol respectivamente (HAWTHORNE et al., 1989, EDYE & RICHARDS., 1991).

O 2-metoxifenol, substância de n^{o} 03 encontrada na fração volátil (adsorvente XAD-2) e material particulado, FIGURAS 29 e 34 do APÊNDICE B, apresentou o fragmento m/z 124 referente ao íon molecular (M^+) e à perda de metila, resultando no fragmento m/z 109, que é o pico base. Apresentou ainda a quebra com perda de 28 u (CO) e formação de $C_5H_6O^+$ (m/z=81).

Observaram-se nos espectros de massas das substâncias de n^{os} 05, 06, 07 e 08, FIGURA 29 do APÊNDICE B, os fragmentos m/z 122, 107, 91, 79 e 77. O m/z 122 deve corresponder aos íons moleculares das substâncias (M^+) e os demais fragmentos são referentes às seguintes quebras: (M^+ - $^{\bullet}CH_3$)=107, (M^+ - $^{\bullet}CH_3$ - O)=91, (M^+ - $^{\bullet}CH_3$ - CO)=79, (M^+ - $^{\bullet}CH_3$ –CH_2O)=77. A fragmentação apresentada é característica de dimetilfenol, no entanto, a posição da metila não pode ser definida pelo espectro de massas. Os índices de retenção para os dimetilfenóis disponíveis na literatura não permite a distinção entre eles. O trabalho de HAWTHORNE et al. (1988), apresenta o índice de retenção para uma série de substâncias com peso molecular 122 encontradas em aerodispersóides provenientes da queima de madeira que foram identificadas como C_2-fenol.

A identificação de metoxifenóis, como o 4-etilguaiacol, 3-metoxipirocatecol, 4-metilcatecol, siringol, 4-allilguaiacol, p-propilguaiacol, vanilina, cis-4-propenilguaiacol, 4-propenilguaiacol, acetoguaiacona, acetonilguaiacol, 4-allilsiringol, 2,6-dimetóxi-4-(2-propenil)fenol, siringaldeído, trans-propenillsiringol e

1-(4-hidróxi-3,5-dimetoxifenil)etanona, foi possível devido às informações obtidas dos espectros de massas dos analitos e, principalmente, pela disponibilidade dos índices de retenção na literatura para esse grupo de substâncias (HAWTHORNE, et al., 1988, 1989; DORNNELLY, et al., 1993; EDYE & RICHARDS, 1991).

O o-cresol(01), m-, ou p-cresol(02), guaiacol(03), 4-metilguaiacol(09), catecol(10), naftaleno(11), siringol(24) e vanilina(29) foram as substância também identificadas por EDYE & RICHARDS (1991) e HAWTHORNE et al. (1989) em aerodispersóides provenientes da queima da madeira.

As estruturas das substâncias identificadas nas amostras de emissão direta do forno são apresentadas no APÊNDICE C.

Entre as substâncias identificadas encontram-se treze OXI-HPAs: 1-indanone, naftalenocarboxaldeído, dibenzofurano, metildibenzofurano (51, 53, 54) 9-fluorenona, 1H-fenalen-1-ona, benzonaftofurano(91, 92); 7H-benzo[c]fluoren-7-ona, 11H-benzo[b]fluoren-11-ona, 7H-benz[de]antraceno-7-ona, dibenzonaftofurano. Essas substâncias são formadas por meio da oxidação do grupo metila ligado ao anel aromático, reações produzidas durante a combustão de produtos fósseis, por isso estão presentes nas emissões veiculares e combustão do carvão (CHOUDHURY, 1982, RAMDAHL, 1983). Também são encontradas na queima de biomassa (RADZI BIN ABAS et al.,1995).

A ausência de dados referentes ao espectro de massas de algumas substâncias na TABELA 16, deu-se porque essas encontravam-se em concentração muito baixa e/ou com baixa resolução, dificultando a obtenção do espectro de massas sem íons de *background*.

Durante o processo de amostragem verificou-se a presença de um material denso de cor escura que se condensou na parede externa do forno e no amostrador (no porta filtro, no tubo do adsorvente XAD-2 e na mangueira após o filtro). Essa fração (o alcatrão), onde provavelmente se encontra o levoglucono, não foi investigada no presente estudo.

4.6.2. Perfis dos HPAs e n-alcanos de amostra de emissão direta do forno

Os n-alcanos identificados, C_{17} a C_{25}, nas amostras de emissão direta do forno são apresentados no cromatograma da FIGURA 44.

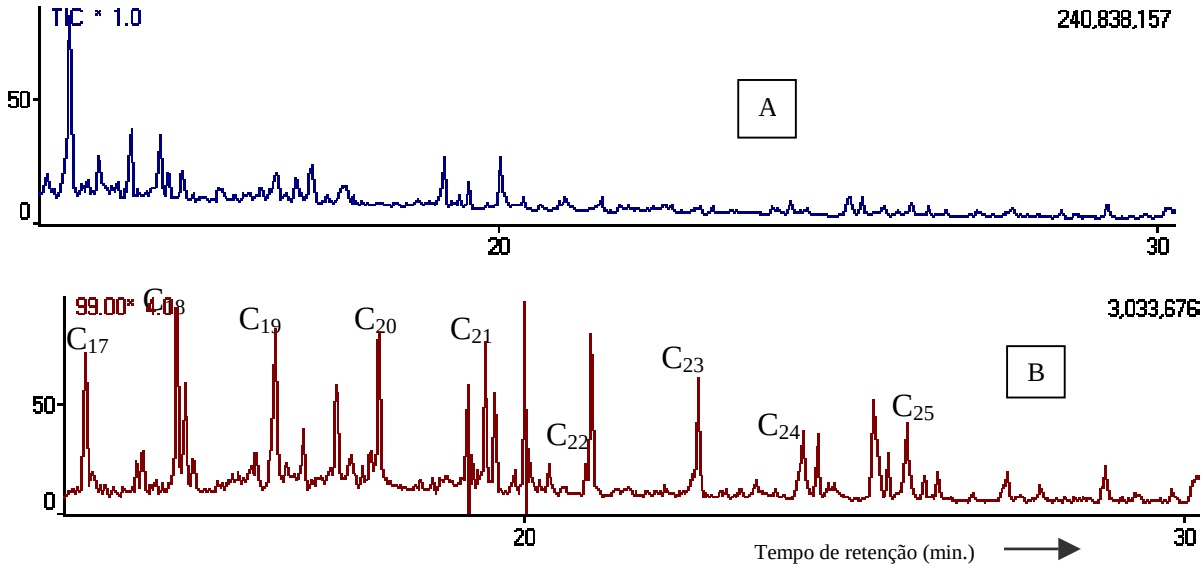


FIGURA 44 - Hidrocarbonetos alifáticos C_{17} a C_{25} no extrato do material particulado de amostra de emissão direta do forno

A: Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN)

B: Extração do íon m/z 99

O perfil apresentado pelo cromatograma do íon extraído (FIGURA 44 B) não revela nenhuma predominância dos números ímpares ou pares dos carbonos nas distribuições dos homólogos. Resultado semelhante foi observado por VASCONCELLOS et al.(1998), em estudo quantitativo com hidrocarbonetos saturados em amostras de emissão direta da queima de biomassa.

Hidrocarbonetos saturados, C_{18} a C_{35} , foram identificados no material particulado de emissão direta da queima de vegetação da floresta Amazônica, (RADZI BIN ABAS, et al.,1995). Neste trabalho, o perfil cromatográfico dos n-alcanos mostrou a predominância do C_{29} , C_{31} e C_{33} . Os autores ressaltam que os alcanos provenientes da queima de biomassa são indistinguíveis dos alcanos de origem natural presentes em aerossóis (componentes da cera de plantas).

O perfil do íon extraído do cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN), da fração de HPAs de emissão direta do forno, foi claramente marcado pelos homólogos não substituídos, principalmente pelos majoritários acenaftileno(33), fluoreno(43), fenantreno(64), antraceno(65), fluoranteno(86), pireno(90), benz[a]antraceno(113), criseno(114), benz[b]fluoranteno(129), benzo[a]fluoranteno(131), benzo[e]pireno(134), benz[a]pireno(136), perileno(138), indeno[1,2,3-cd]pireno(142), benzo[g,h,i]perileno(145), conforme mostram as FIGURAS 45 e 46.

A abundância das estruturas com quatro anéis condensados e o predomínio dos hidrocarbonetos não substituídos sobre os seus homólogos alquilados indica que os hidrocarbonetos têm origem pirolítica (LaFLAMME et al, 1978; SIMONEIT et al., 1985), diferenciando-se dos de origem natural.

Nem sempre os processos pirolíticos são caracterizados por produzir perfis de HPAs com predomínio dos não substituídos. Os HPAs derivados do petróleo apresentam-se como uma mistura bastante complexa, com o predomínio dos HPAs substituídos (SIMONEIT, 1985; ADAMOS et al.,1982), principalmente no que se refere à contribuição de fenantreno/antraceno e os seus homólogos substituídos. O fenantreno é substância minoritária frente aos metil e etil-fenantrenos, quando os mesmos são produzidos pela queima de combustíveis petroquímicos (ACEVES-TORRENTS, 1994).

O perfil do íon extraído do cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) apresentado pelo fenantreno/antraceno (178) e seus respectivos homólogos substituídos [metil-fenantreno(192), dimetil- ou etil-fenantreno(206), trimetil-fenantreno(220)] em amostras de emissão direta são mostrados na FIGURA 46. Esses compostos apresentam-se como majoritários frente aos metil-fenantrenos/ metil-antracenos, enquanto os demais talvez estivessem abaixo do limite de detecção (CG/EM-SCAN).

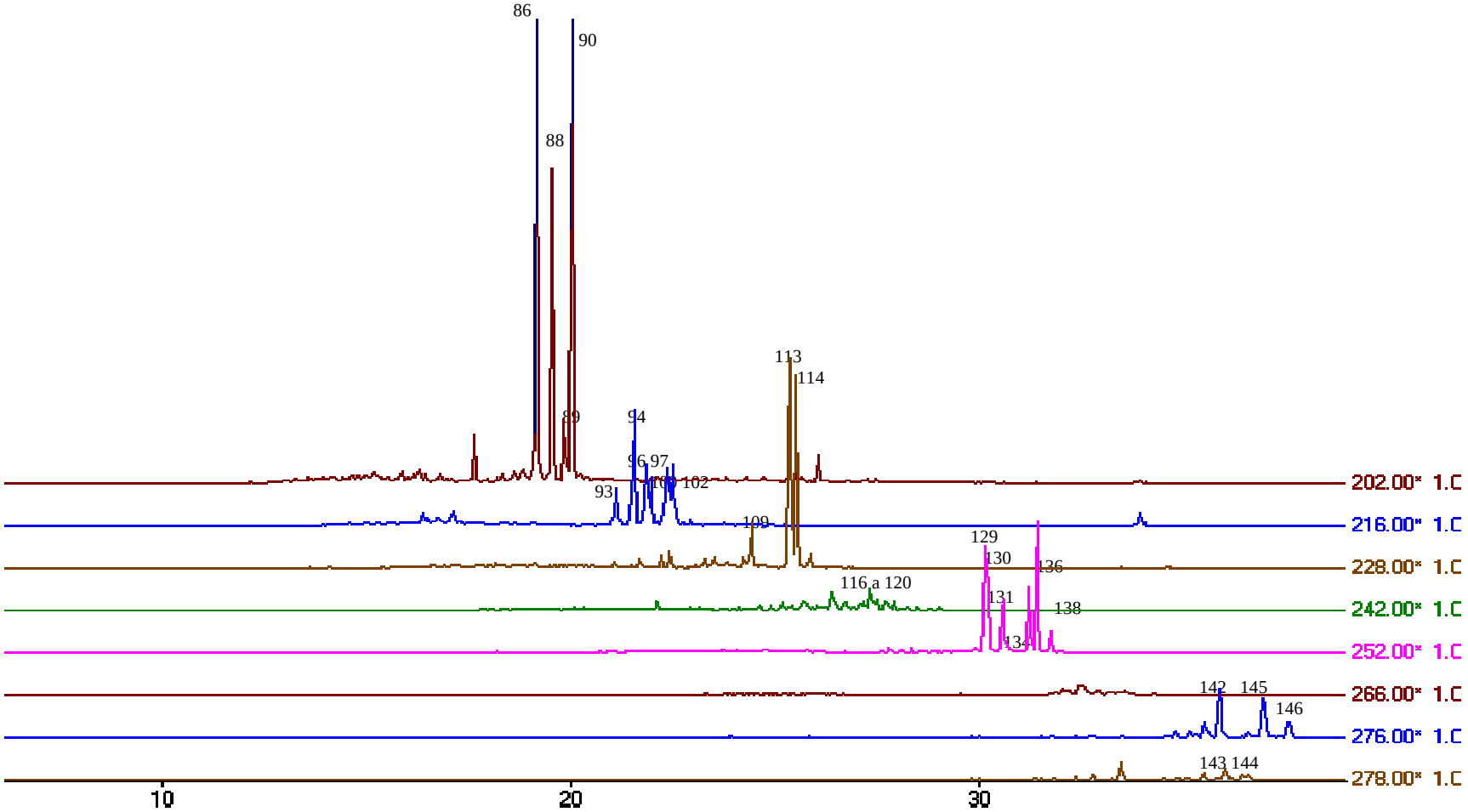


FIGURA 45 –Perfil dos íons extraídos do cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) do material particulado de amostra de emissão direta do forno:
m/z 202: (86)fluoranteno, (88) não identificado, (89)acefenantrileno, (90)pireno
m/z: 216: (93) e (102)metilpireno, (94)metilfluoranteno ou metilacenantrileno, (96)metilfluoranteno ou metil pireno, (97) benzo[a]fluoreno,, (100)2-metilpireno,
m/z:228: (109)benzo[c]antraceno; (113)benzo[a]antraceno, (114)criseno
m/z 242: (116)metilbenz[a]antraceno, (117)metilcriseno, (118)11-metilbenz[a]antraceno, (119)2-metilbenz[a]antraceno, (120)metilbenz[a]antraceno
m/z 252: (129)benzo[b]fluoranteno, (130)benzo[k]fluoranteno, (131)benz[a]fluoranteno, (134)benzo[e]pireno, (136)benzo[a]pireno, (138)perileno
m/z 276: (142)indeno[1,2,3-cd]pireno, (145)benzo[g,h,i]perileno, (146)dibenzo[def,mmo]criseno
m/z 278: (143) dibenz[a,h]antraceno, (144)benzo[b]criseno

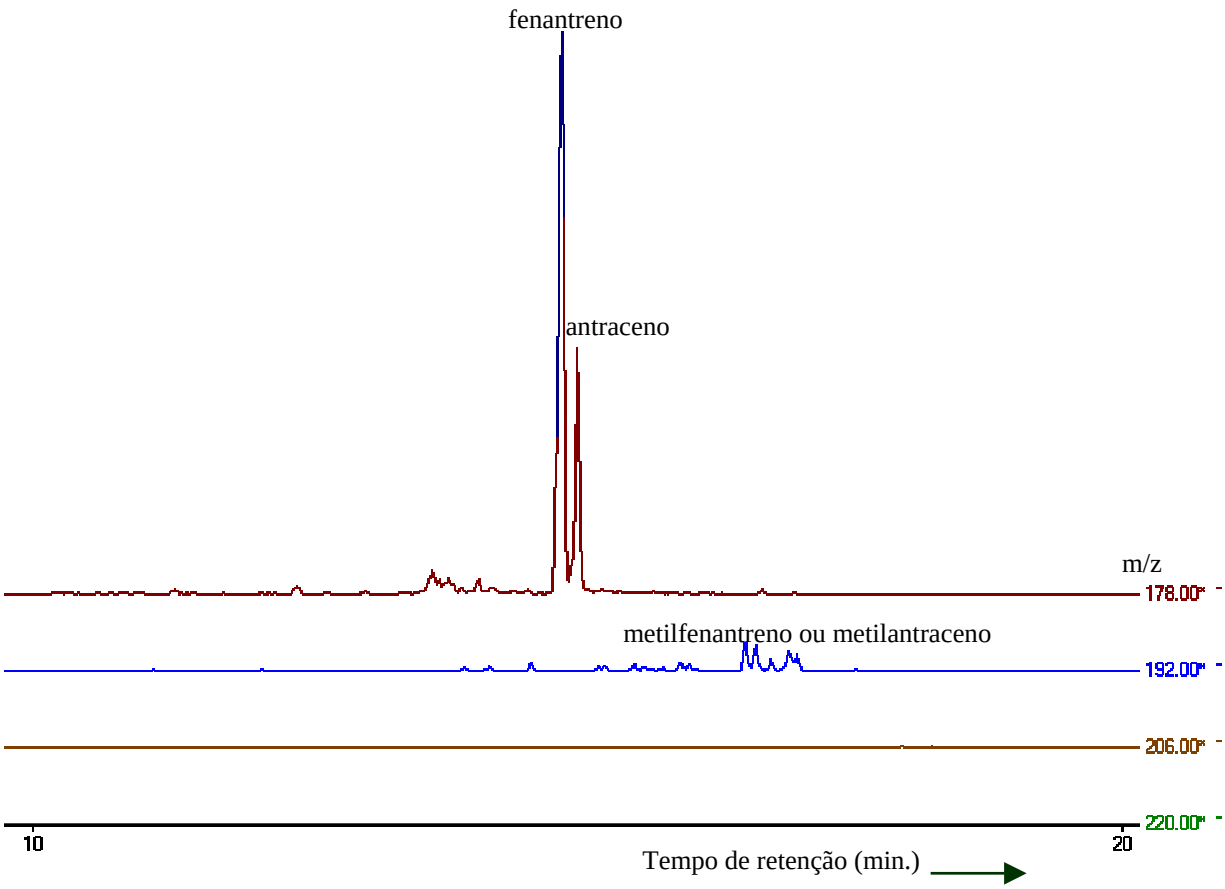


FIGURA 46 – Íons extraídos do cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2) de amostra de emissão direta do forno. Os íons extraídos são característicos do fenantreno/antraceno (178) e dos homólogos metilados (metil-, dimetil-, trimetil-, etil-).

4.6.3. Análise qualitativa de amostras ambientais.

A TABELA 17 mostra os HPAs, OXI-HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas nas amostras ambientais estudadas, perfazendo um total de 114 substâncias. As FIGURAS 47A a 47E mostram o cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2), a extração do íon característico de fenol (m/z 108) e os espectros de massas das substâncias de número 1 e 5.

As substâncias de massa molecular 134 e 166 foram investigadas por meio da extração do íon característico e do espectro de massas das substâncias obtido no cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) conforme mostram as FIGURAS 48A a 48K**.** O estudo referente à fragmentação e a comparação entre os espectros de massas com o banco de dados da NIST.62 evidenciaram tratar-se de dietilbenzenos as substâncias de n^{os} 2, 3 e 8, e de etildimetilbenzenos as substâncias de n^{os} 4 e 6 (espectros de massas vistos nas FIGURAS 48G e 48H). O pico 13, espectro de massas FIGURA 48F, deve ser do decahidro-dimetilnaftaleno.

A extração dos íons m/z 122 e 138 do cromatograma de íon total da fração volátil (adsorvente XAD-2) e espectros de massas das substâncias podem ser vistos nas FIGURAS 49C a 49H. Os espectros de massas, exceto o da FIGURA 49H, apresentaram o pico do íon molecular 122, pico base 107, que representa a perda de CH_3 (15 u) e o fragmento m/z 77 resultante da quebra, 107- CH_2O, íons característicos dos dimetil e etil-fenóis. O espectro de massas do 4-metilguaiacol pode ser visto na FIGURA 49H.

As FIGURAS 50A a 50F mostram o cromatograma de íon total do extrato obtido do material particulado da amostra ambiental n^{o} 5 e os espectros de massas provavelmente das substâncias: (16)naftaleno, (17)o-catecol e (18)n-decanal.

TABELA 17

Identidade provável de HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras ambientais

(continua)

Nº	SUBSTÂNCIA	PM	T_R *Analito*	I_R *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*
01	o-cresol	108	6.241	1051,8*		1049,9[i]
02	dietil-benzeno	134	6.250	1052,5*		
03	dietil-benzeno	134	6.333	1059,6*		
04	etil-dimetil-benzeno (-etil-o-xileno) ou isômero	134	6.358	1061,7*		
05	3-, ou 4-metilfenol (m-, p-cresol)	108	6.500	1073,9*		1071,3[i]
06	etil-dimetil-benzeno (-etil p-, o- ou m-xileno)	134	6.592	1081,7*		
07	isopropiltolueno ou etil-dimetil-benzeno	134	6.692	1090,3*		
08	dietil-benzeno	134	6.950	1112,8*		
09	tetrametil-benzeno	134	7.117	1127,6*		
10	etilfenol ou dimetilfenol	122	7.225	1137,0*		
11	dimetilfenol (2,5-, 2,6-, ou 2,4-xilenol)	122	7.342	1147,6		1147,0[j]
12	dimetilfenol (p-,o-, ou m-xilenol)	122	7.558	1166,7*		1166,3[j]
13	decahidro-dimetilnaftaleno	166	7.692	1178,6*		
14	dimetil ou etil-fenol	122	7.850	1192,6*		
15	4-metilguaiacol	138	7.871	1194,5*		1196,7[j,i]
16	naftaleno	128	7.880	199,96	200,00	200,00[a] 200,00[b]
17	1,2-benzenodiol (o-catecol) ou isômero	110	7.930	1199,8*		
18	n-decanal	156	7.975	1204,0*		

TABELA 17

Identidade provável de HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras ambientais

(continua)

Nº	SUBSTÂNCIA	PM	T_R *Analito*	I_R *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*
19	etil-trimetil-benzeno ou isômero	148	8.108	1206,7[*] 203,2		
20	trietil-benzeno ou isômero	162	8.208	1226,2[*] 204,6		
21	-metil -1,2-benzenodiol	124	8.633	1266,6[*]		
22	3-metóx i-1,2-benzenodiol (3-metoxicatecol)	140	8.667	1269,8[*]		1268,2[l]
23	p-etilguaiacol	152	8.825	1284,9[*]		1283,8[j,i]
24	metilcatecol ou isômero	124	8.933	1295,2[*]		
25	2-metilnaftaleno	142	9.277	219,86		218,14[b] 220,5[h]
26	1-metilnaftaleno	142	9.294	220,10		221,04[b]
27	2,6-dimetóxi-fenol (siringol)	154	9.533	1355,2[*]		1356,5[j,k]
28	2-metóxi-4-propil-fenol (p-propilguaiacol)	166	9.733	1375,4[*]		1373,3[j,k]
29	1,1'bifenil ou isômero	154	9.921	229,33		235,51[a] 233,96[b]
30	4-hidróxi-3-metóxi-benzaldeído (vanilina)	152	10.050	1407,3[*]		1407,4[j,i]
31	dimetilnaftaleno	156	10.200	233,04		
32	dimetilnaftaleno	156	10.358	235,58		237,58[b]
33	2-etilnaftaleno	156	10.428	236,30		237,74[a] 236,08[b]
34	1,2,3-trimetoxibenzeno (metilsiringol)	168	10.475	1450,5[*]		1452,5[j,i]
35	dimetilnaftaleno	156	10.569	238,53		237,71[b]
36	acenaftileno	152	10.696	240,45	240,53	244,63[b]

TABELA 17

Identidade provável de HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras ambientais

(continua)

Nº	SUBSTÂNCIA	PM	T_R *Analito*	I_R *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*
37	levoglucosano	162	10883	1491,1[*]		
38	acenafteno	154	11.052	245,85	245,90	253,15[a] 251,29[b]
39	dimetilnaftaleno	156	11.332	249,21		249,52[b]
40	trimetilnaftaleno	170	11.550	252,57		
41	trimetilnaftaleno	170	11.733	255,20		256,4[h]
42	trimetilnaftaleno	170	11.975	258,67		258,6[h] 257,80[i]
43	fluoreno	166	12.194	262,00	262,11	269,22[a] 267,70[g]
44	ácido tetranóico(ác.mirístico)	228	14.083	1752,1[*] 288,93		291,8[k]
45	9- fluorenona	180	14.204	290,24		294,79[b] 293,09[d]
46	metilfluoreno	180	14.460	293,90		293,48[a]
47	fenantreno	178	14.823	299,74	300,00	300,00[a] 300,00[b]
48	antraceno	178	14.974	301,37	301,39	301,05[a] 301,69[b]
49	1-fenilnaftaleno	204	16.513	315,21		315,19[b] 313,60[h]
50	metilfenantreno ou metilantraceno	192	16.591	316,13		
51	metilfenantreno ou metilantraceno	192	16.688	316,85		317,68[a]
52	1H-fenalen-1-ona	180	16.626	317,42		
53	3-metilfenantreno	192	16.829	318,17		318,53[a] 318,52[c]

TABELA 17

Identidade provável de HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras ambientais

(continua)

Nº	SUBSTÂNCIA	PM	T_R *Analito*	I_R *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*
54	4H-ciclopenta[def]fenantreno	190	16.937	319,50		320,76[c] 321,05[a]
55	2-metilfenantreno ou isômero	192	16.951	319,31		319,38[c] 319,13[g]
56	2-metilantraceno ou isômero	192	17.066	320,39		320,04[a] 321,57[b]
57	ácido n-hexadecanóico (ác.palmítico)	256	17.192	1963,5[*] 321,88		322,15[k]
58	2-fenilnaftaleno	204	17.655	326,13		329,78[a] 331,20[h]
59	4,5,9,10-tetrahidropireno	206	17.999	329,11		329,69[b]
60	4-etilfenantreno ou isômero	206	18.223	331,74		331,59[e]
61	3-etilfenantreno ou isômero	206	18.381	332,99		332,60[e]
62	9-etilfenantreno ou 3,6-dimetilfenantreno	206	18.651	335,46		335,40[e] 335,40[e]
63	1-etilfenantreno ou isômero	206	18.737	336,02		336,05[e] 335,71[g]
64	2,6-dimetilfenantreno ou 3,5-dimetilfenantreno	206	18.832	336,91		337,04[e] 336,45[e]
65	2,7-dimetilfenatreno	206	18.940	337,79		337,70[e]
66	2.10-, 3.10-dimetilfenantreno	206	19.106	339,47		339,80[e] 339,90[e]
67	fluoranteno	202	19.135	340,21	340,44	344,01[b] 343,92[c]
68	1.7-dimetilfenantreno	206	19.327	341,54		341,80[e]
69	1.4-dimetilfenantreno ou 1.5-dimetilfenantreno	206	19.590	344,09		344,00[e] 344,30[e]
70	acefenantrileno	202	19.833	346,67		347,59[c] 347,83[f]

TABELA 17

Identidade provável de HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras ambientais

(continua)

Nº	SUBSTÂNCIA	PM	T_R *Analito*	I_R *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*
71	pireno	202	19.997	348,28	348,46	351,22[b] 351,63[c]
72	benzonaftofurano	218	20.083	349,06		351,66[a]
73	ácido octadecanóico (ácido esteárico)	284	20.316	351,12		350,93[k]
74	benzonaftofurano	218	20.620	354,09		354,31[a]
75	metilpireno ou isômero	216	21.100	358,44		360,61[a]
76	metilfluoranteno ou metilacefenantrileno	216	21.466	362,47		362,11[c]
77	reteno (1-metil-7-sopropilfenantreno)	234	21.586	263,62		367,43[c] 368,67[b]
78	metilfluoranteno ou metilpireno	216	21.858	365,43		365,48[a] 365,28[c]
79	benzo[a]fluoreno	216	21.990	366,52		366,74[b] 366,75[c]
80	2-metilpireno ou isômero	216	22.388	370,18		370,22[a] 370,15[b]
81	metilpireno ou isômero	216	22.506	371,30		371,72[a]
82	dimetilfluoreno,-pireno	230	23.857	383,92		383,96[a]
83	1-etilpireno	230	23.975	385,02		385,35[b]
84	benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno	234	24.219	387,30		387,08[a]
85	7H-benzo[c]fluoren-7-ona ou isômero	230	24.352	388,55		390,44[d]
86	benzo[c]fenantreno	228	24.405	389,36		388,58[a] 391.30[b]
87	benzo[g,h,i]fluoranteno	226	24.431	389,69		389,60[b] 390,68[c]

TABELA 17

Identidade provável de HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras ambientais

(continua)

Nº	SUBSTÂNCIA	PM	T_R *Analito*	I_R *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*
88	benzo[b]nafto[1,2-d]tiofeno	234	24.581	390,69		390,33[a] 392,72[c]
89	11-H-benzo[b]fluoren-11-ona	230	24.967	394,30		394,04[d]
90	benz[a]antraceno	228	25.347	398,31	398,40	396,46[a] 398,50[b] 398,70[c]
91	criseno +trifenileno	228	25.505	399,84	400,00	400,00[a] 491,45[g]
92	7H-benz[de]antraceno-7-ona	230	26.067	404,72		406,54[b] 404,27[d]
93	metilbenz[a]antraceno ou isômero	242	26.419	407,36		406,26[a]
94	metilbenz[a]antraceno ou isômero	242	27.358	415,51		415,66[a]
95	3-metilcriseno ou metilbenz[a]antraceno	242	27.732	418,76		418,12[b] 418,55[a]
96	binaftaleno ou isômero	254	27.841	419,71		418,55[a]
97	4-metilcriseno	242	27.959	420,74		420,83[b]
98	2,2’ binaftaleno ou isômero	254	28.380	424,40		423,92[a] 423,91[b]
99	1,12-dimetilbenz[a]antraceno	256	29.762	436,43		436,82[b]
100	benzo[b]fluoranteno	252	30.136	440,11		441,63[a] 441,74[b]
101	benzo[a]fluoranteno	252	30.562	443,80		446,88[f] 447,77[c]
102	benzo[e]pireno	252	31.202	449,38	449,47	450,75[a] 452,86[g]

TABELA 17

Identidade provável de HPAs, fenóis, metoxifenóis e outras substâncias encontradas em amostras ambientais

(conclusão)

Nº	SUBSTÂNCIA	PM	T_R *Analito*	I_R *Analito*	I_R *Padrão*	I_R *Literat.*
103	benzo[a]pireno	252	31.411	451,34	451,59	452,95[a] 453,44[b]
104	perileno	252	31.733	454,11		455,59[a] 456,22[b]
105	1'1':3'' 1"-terfenil ,5-fenil ou isômero	306	32.233	458,27		
106	benzo[g]criseno ou isômero	278	34.944	483,61		483,25[a]
107	indenopireno ou isômero	276	35.516	487,14		488,81[a]
108	indeno[1,2,3-c,d]pireno	276	35.880	490,26	490,69	492,60[a] 493,88[c]
109	dibenz[a,h]antraceno	278	36.017	491,45	491,82	494,19[a] 495,61[c]
110	dibenz[a,c]antraceno	278	36.480	495,56		493,39[a] 495,01[b] 496,46[c]
111	benzo[b]criseno	278	36.615	496,07		496,65[a] 497,66[b]
112	dimetildibenzonaftofurano	282	36.652	496,40		496,65[a]
113	benzo[g,h,i]perileno	276	36.953	499,61	500,29	501,90[a] 501,32[b] 500,29[c]
114	dibenzo[def,mno]criseno	276	37.632	505,61		506,49[a] 503,89[b]

*Índice de retenção de Kováts (calculado em relação aos n-alcanos)
Índice de retenção de Lee (calculado em relação aos HPAs)
a = GUILLÉN et al.,1992 ; b = LEE et al.,1974 ; c = CASADESÚS et al.,1996 ; d = KÖNING et al.,1983 ; e = GARRIGUES et. al.,1987 ; f = WISE et al.,1988 ; g = ZAMPERLINI et al.,1997 ; h = BUNDT et al., 1991 ; i = PASCHIKE et al., 1992; j = HAWTHORNE et al., 1988; k = DONNELLY et al., 1993; l = HAWTHORNE et al., 1989

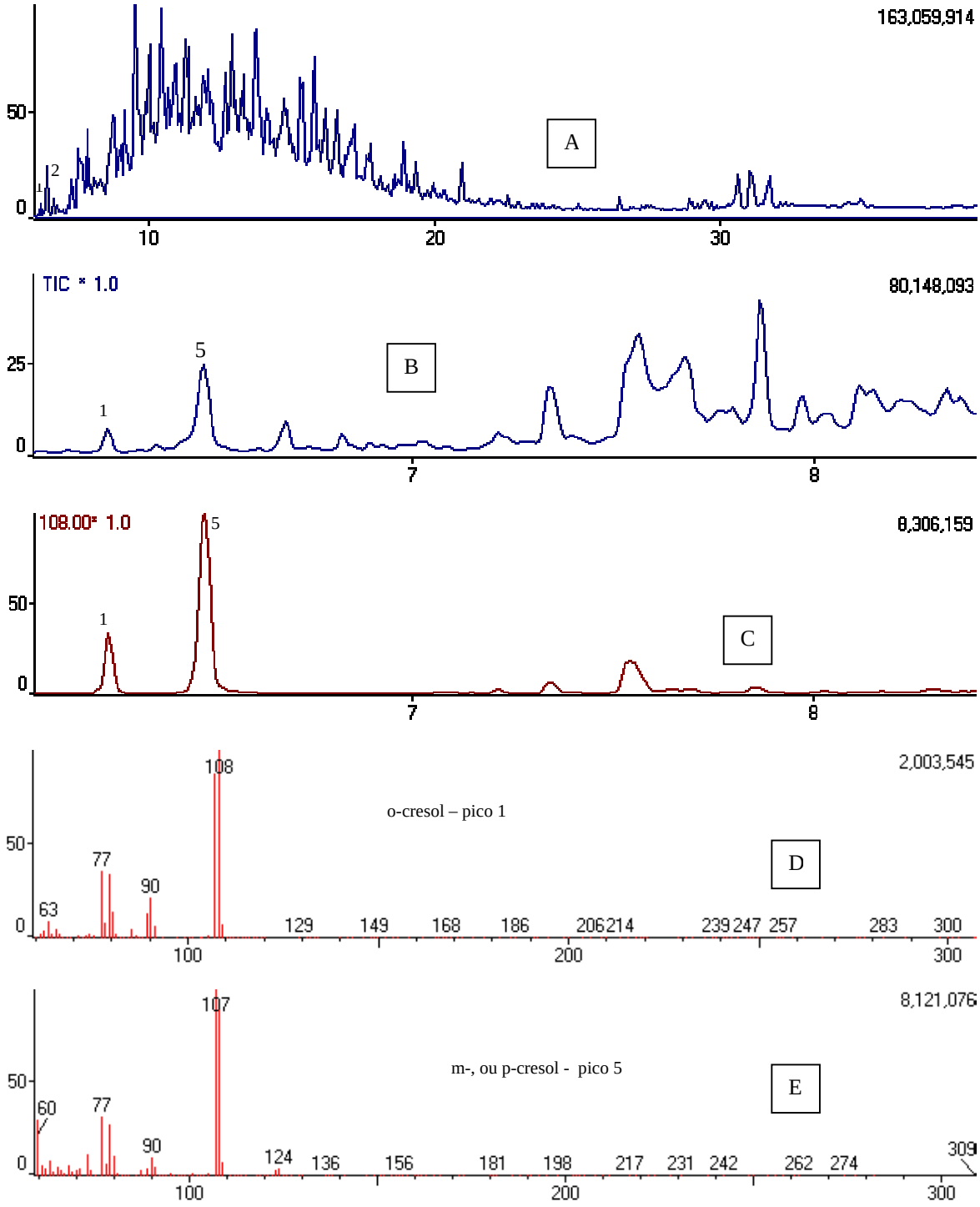


FIGURA 47 - A: Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental nº 5
B: Ampliação da escala de 6 a 8 minutos do cromatograma de íon total
C: Extração do íon m/z 108 característico do cresol
D e E: Espectros de massas das substâncias: (1)o-cresol; (5)m-, ou p-cresol

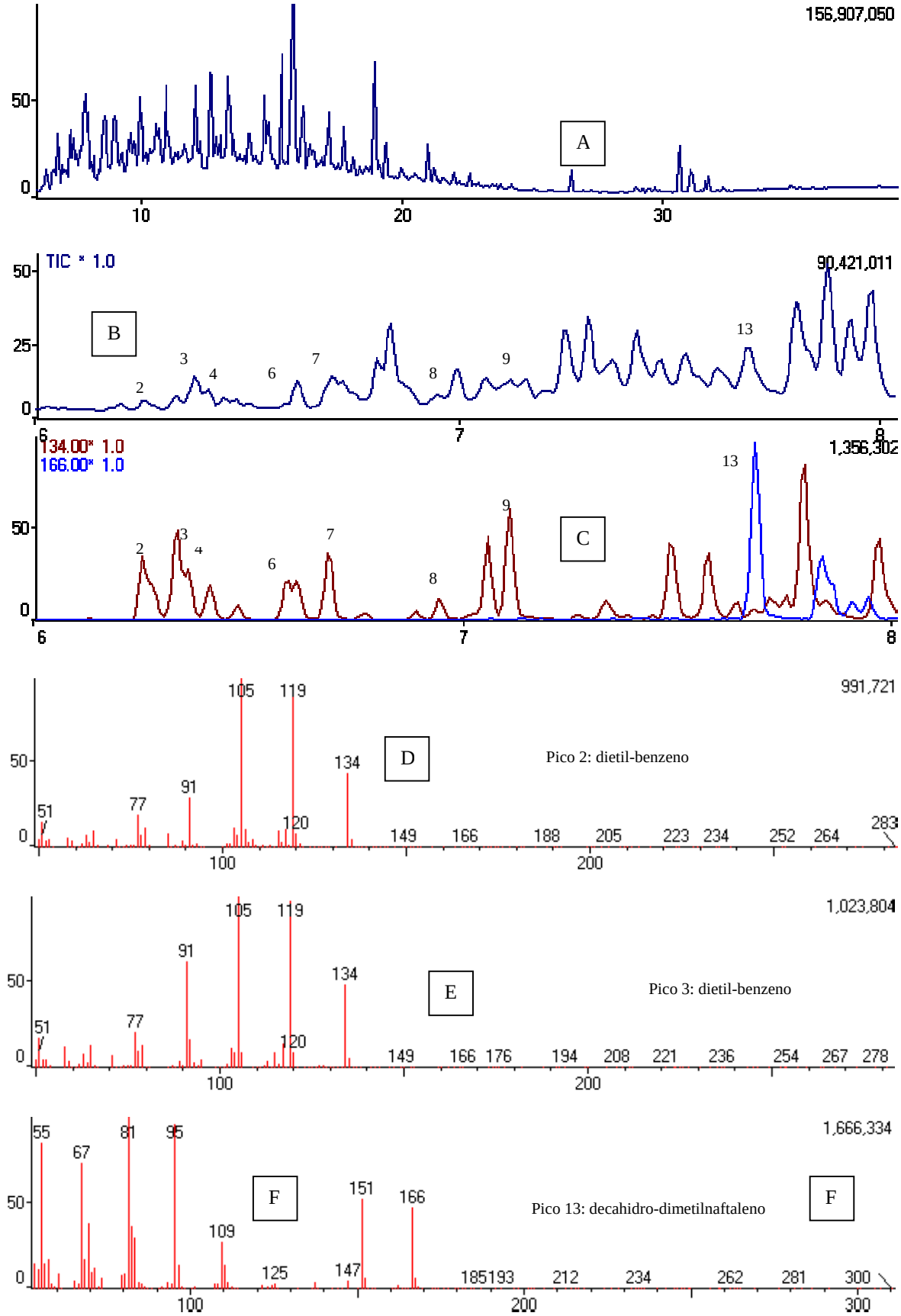
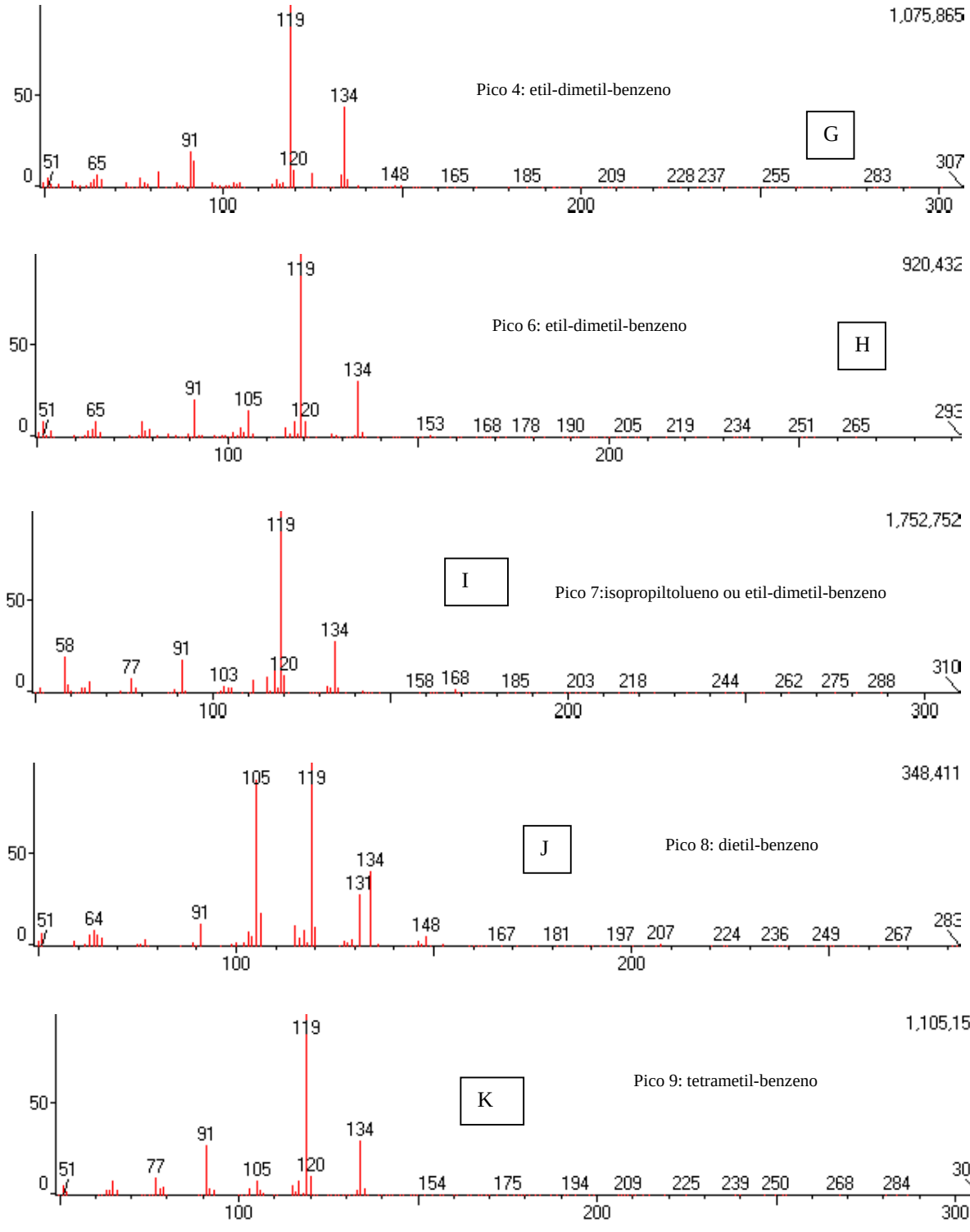
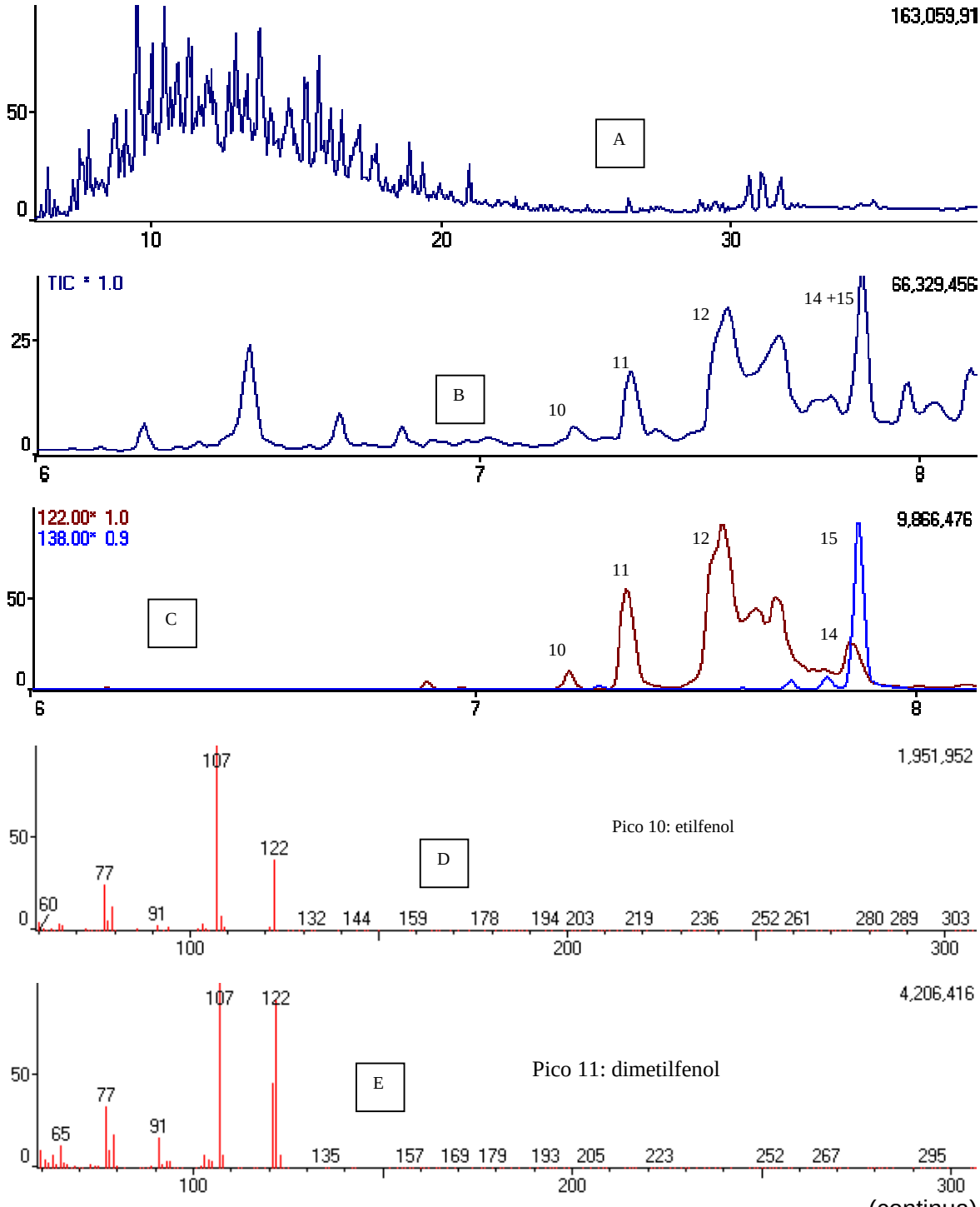


FIGURA 48 - A: Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental nº 14
B: Ampliação da escala de 6 a 8 minutos do cromatograma de íon total
C: Extração dos íons m/z 134 e 166
D a F: Espectros de massas das subst.: (2) e (3) dietil-benzeno (13) decahidro-dimetilnaftaleno



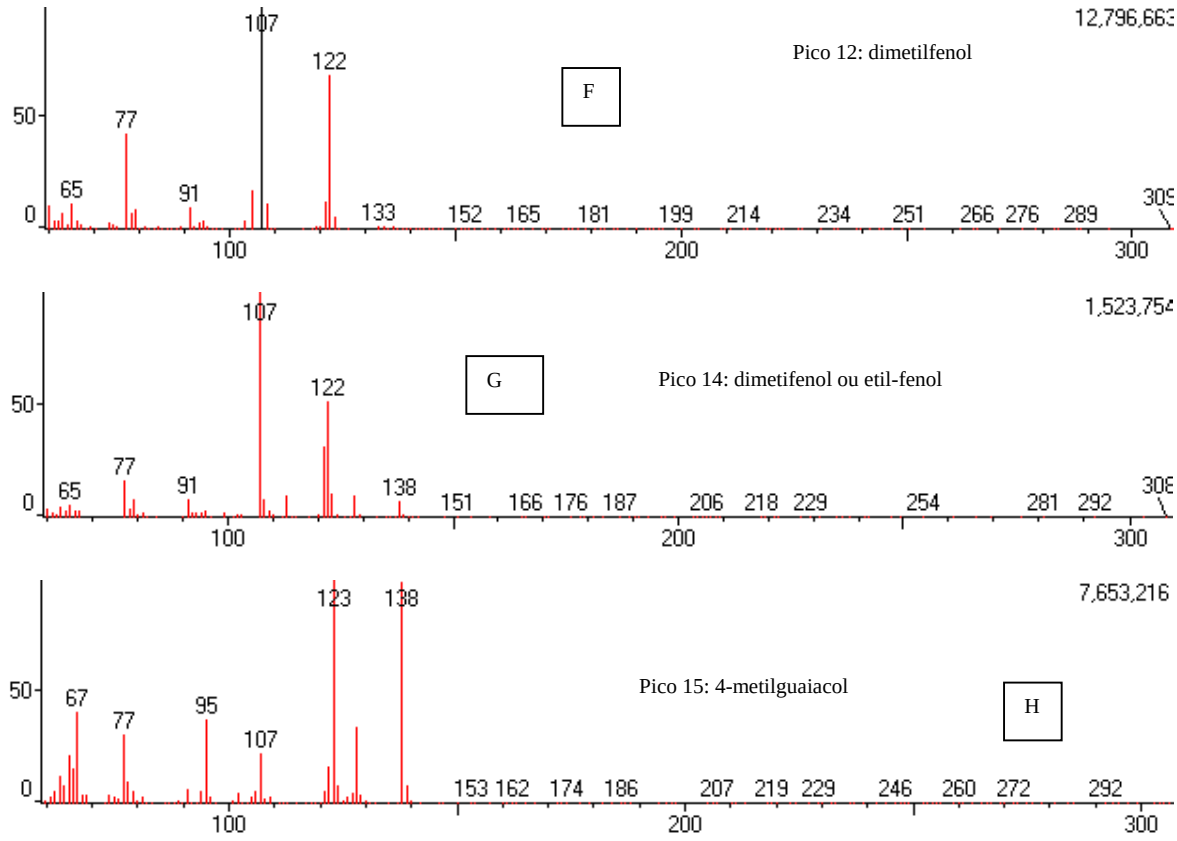
(conclusão)

FIGURA 48 - G, H, I, J, K: Espectros de massas das substâncias: (4) etil-dimetil-benzeno; (6) etil-dimetil-benzeno; (7)isopropiltolueno: (8)dietil-benzeno; (9)tetrametil-benzeno



(continua)

FIGURA 49 - A: Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental nº 5
B: Ampliação da escala de 6 a 8 minutos do cromatograma de íon total
C: Extração dos íons m/z 122 e 138
D e E: Espectros de massas das substâncias: (10)etilfenol ou dimetilfenol; (11)dimetilfenol (2,5-, 2,6-, ou 3,4- xilenol)



(conclusão)

FIGURAS 49F a 49H: Espectros de massas das substâncias: (12) e (14)dimetilfenol ou etilfenol; (15)4-metilguaiacol

.

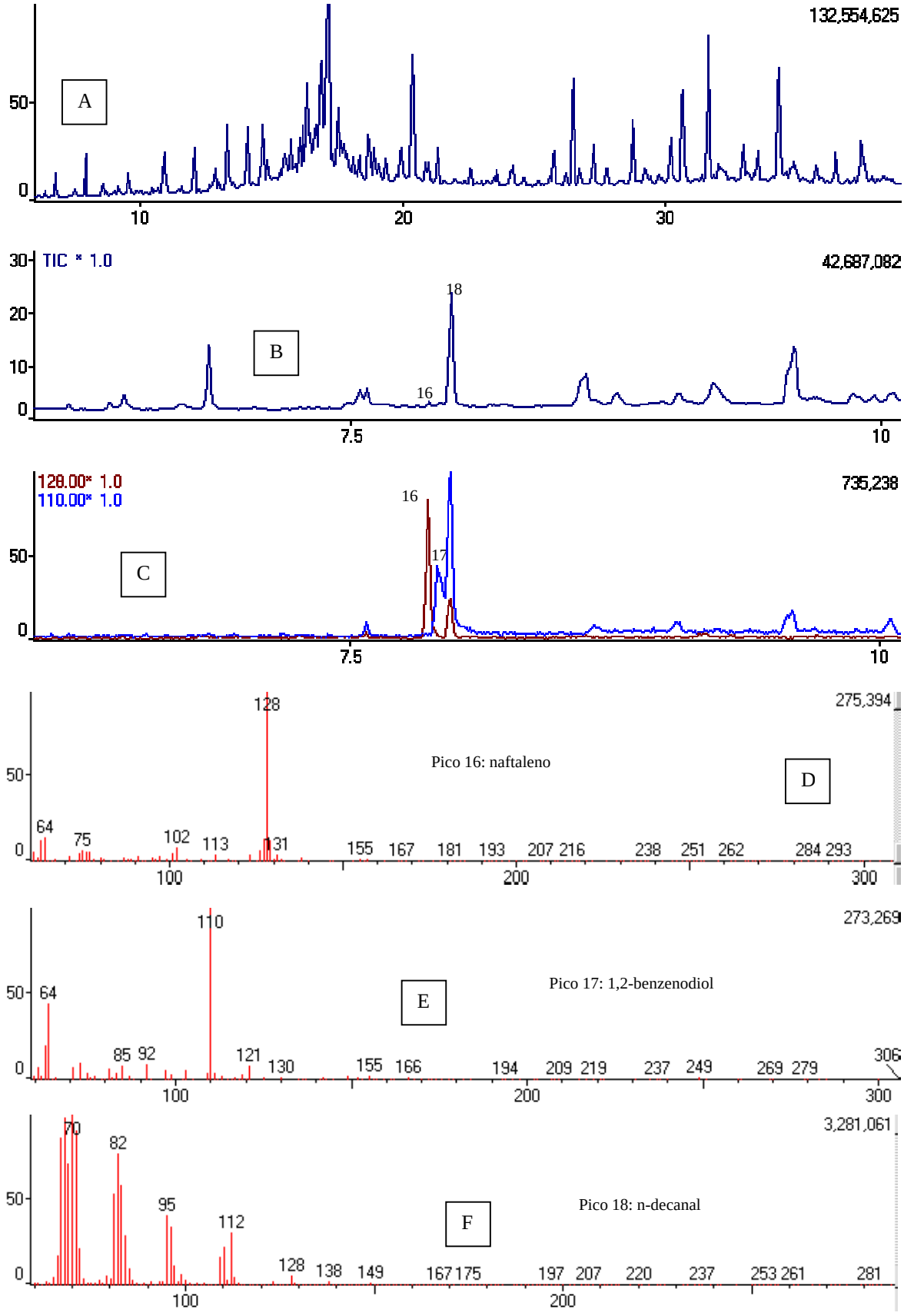


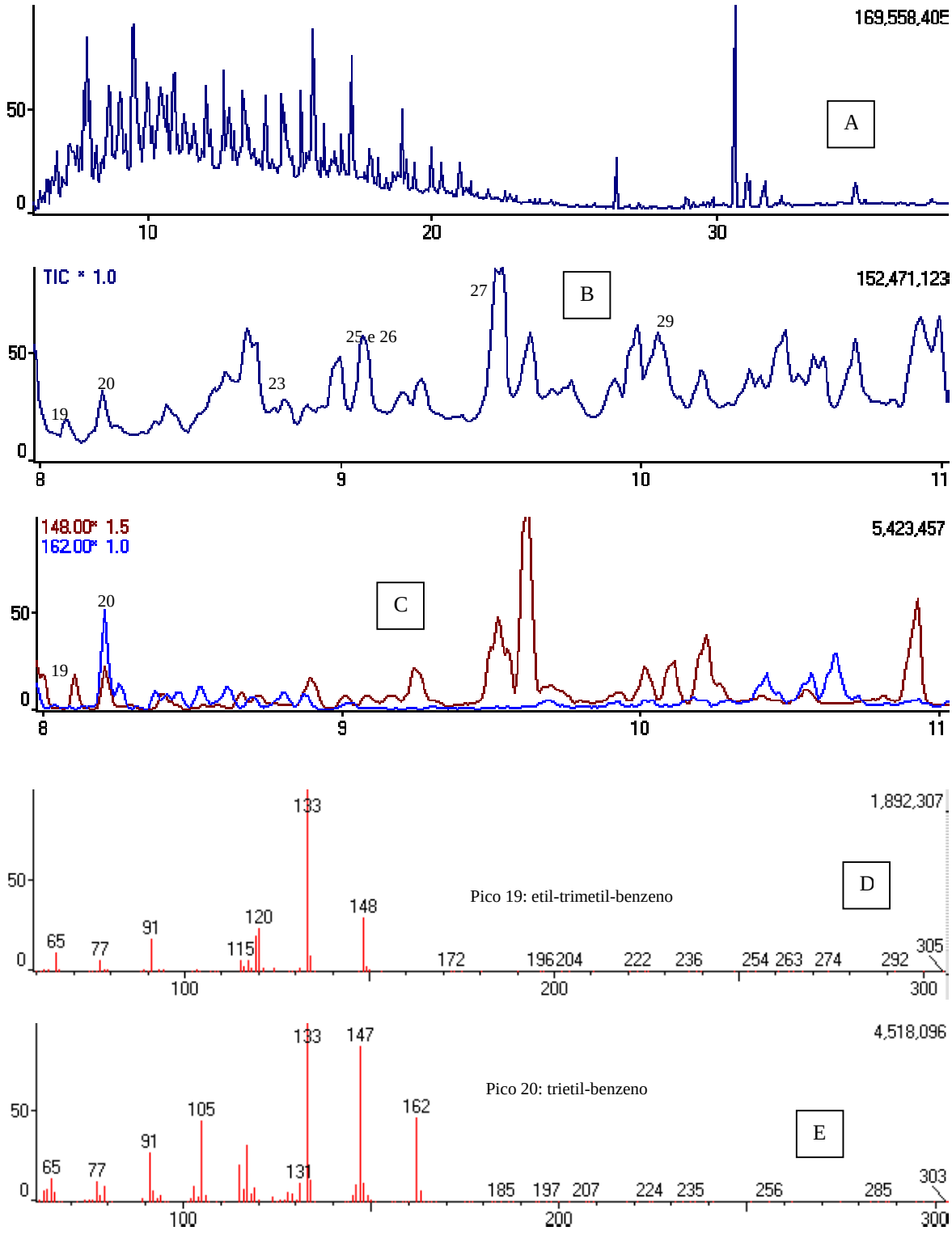
FIGURA 50 – A: Cromatograma de íon total (CG/EM - SCAN) do material particulado da amostra ambiental nº 7 B: Ampliação da escala de 6 a 8 minutos. C: Extração dos íons m/ z:128 e 110 D, E e F: Espectros de massas das subst.: (16)naftaleno; (17)1,2-benzenodiol ou isômero; (18)n-decanal.

A FIGURA 51A mostra o cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental nº 3, e as FIGURAS 51B a 51K mostram a extração dos íons m/z 148, 162, 152, 154, 142 e os espectros de massas das substâncias: (19)etil-trimetil-benzeno, (20)trietil-benzeno, (23)p-etilguaiacol, (25)2-metilnaftaleno, (26)1-metilnaftaleno, (27)2,6-dimetóxi-fenol, (30)4-hidróxi-3-metoxibenzaldeído(vanilina). A identificação das substâncias nºs 23, 25, 26, 27 e 30 foi possível por meio dos índices de retenção. A temperatura inicial da coluna, relativamente baixa (60 ^{o}C), permitiu a separação e conseqüentemente a identificação de substâncias voláteis ou semivoláteis como fenóis e hidrocarbonetos aromáticos (dietil-, metil-etil-, etil-trimetil-, e tetrametil-benzeno).

A extração dos íons m/z 124 e 140 foi efetuada no cromatograma de íon total da amostra nº 3, conforme mostra a FIGURA 52C. As substâncias (21)metil-1,2-benzenodiol, (22)3-metóxi-1,2-benzenodiol e (24)metilcatecol apresentaram os espectros de massas exibidos nas FIGURAS 52D a 52F.

Os espectros de massas das substâncias (28)p-propilguaiacol e (34)1,2,3-trimetoxibenzeno são exibidos na FIGURA 53.

As substâncias (37)levoglucosano, (44)ácido mirístico, (57)ácido palmítico e (73)ácido esteárico foram identificadas no material particulado, conforme mostra o cromatograma da FIGURA 54**.** Destaca-se que as amostras ambientais apresentaram homogeneidade quanto à composição, exceto em relação ao levoglucosano, que foi observado somente na amostra nº 3.



(continua)

FIGURA 51- A: Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental nº 3
B: Ampliação da escala de 8 a 10 minutos do cromatograma de íon total
C: Extração dos íons m/z 148 e 162
D e E: Espectros de massas das substâncias: (19) etil-trimetil-benzeno; (20)trietil-benzeno

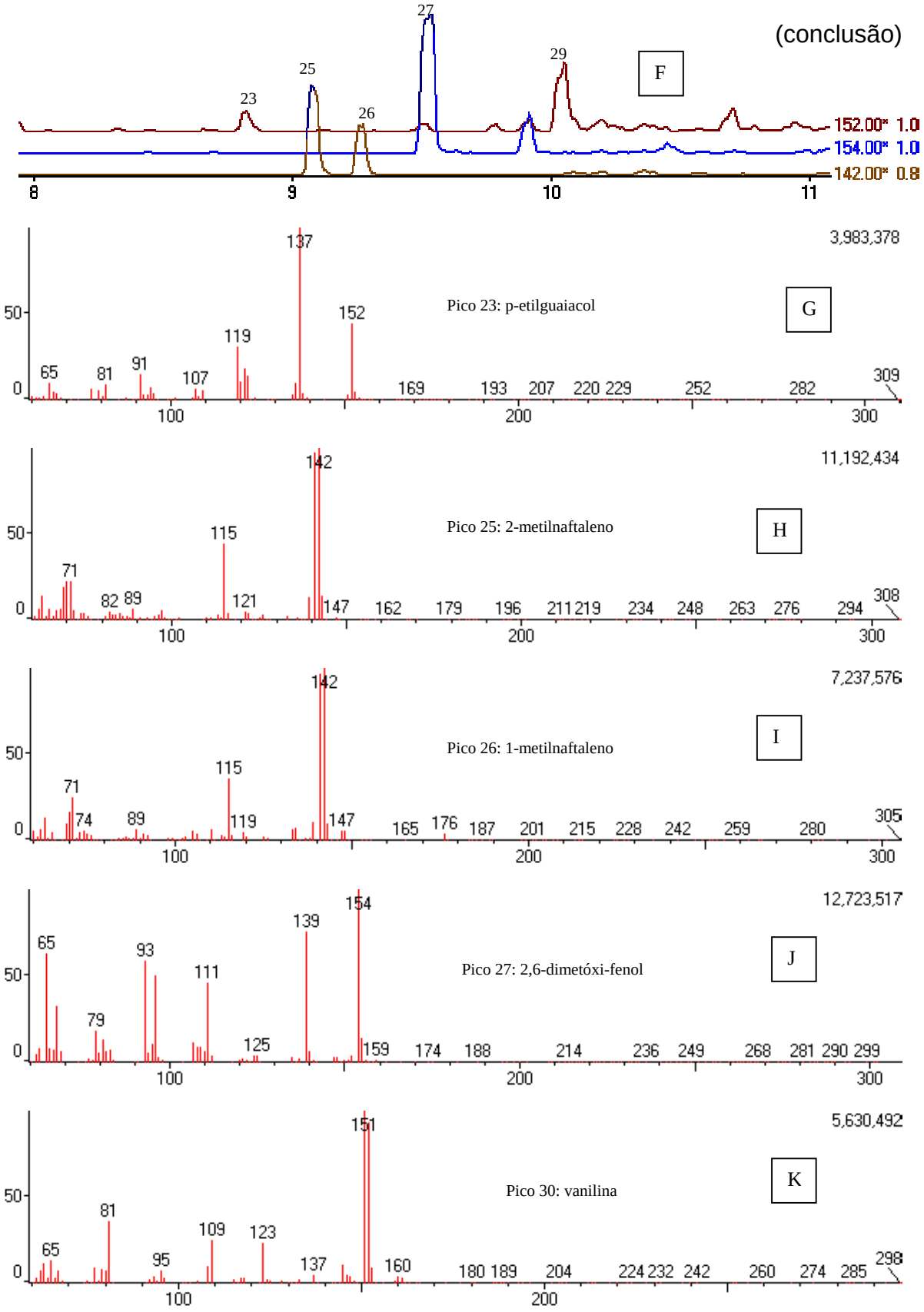


FIGURA 51 - F: Extração dos íons m/z 152, 154 e 142
G a K: Espectros de massas das substâncias: (23)p-etilguaiacol; (25)2-metilnaftaleno; (26)1-metilnaftaleno (27)siringol; (30)vanilina.

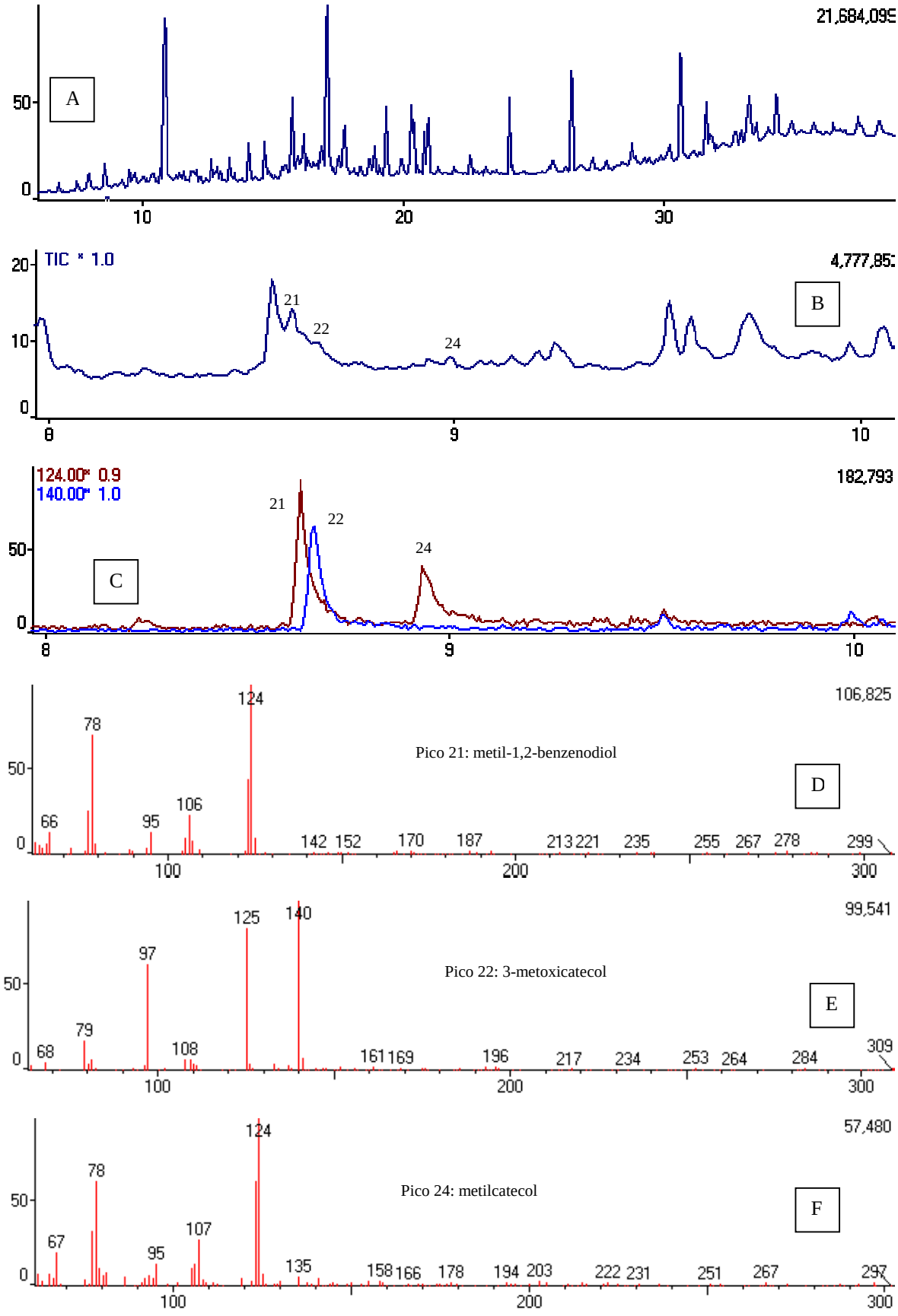


FIGURA 52 - A: Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) do material particulado da amostra ambiental nº 3 B: Ampliação da escala de 8 a 10 minutos do cromatograma de íon total C: Extração dos ions m/z: 124 e 140 D: Espectros de massas das substânicas: (21)metil-benzenodiol; (22)3-metóxi-1,2-benzenodiol(3-metoxicatecol); (24)metilcatecol ou isômero

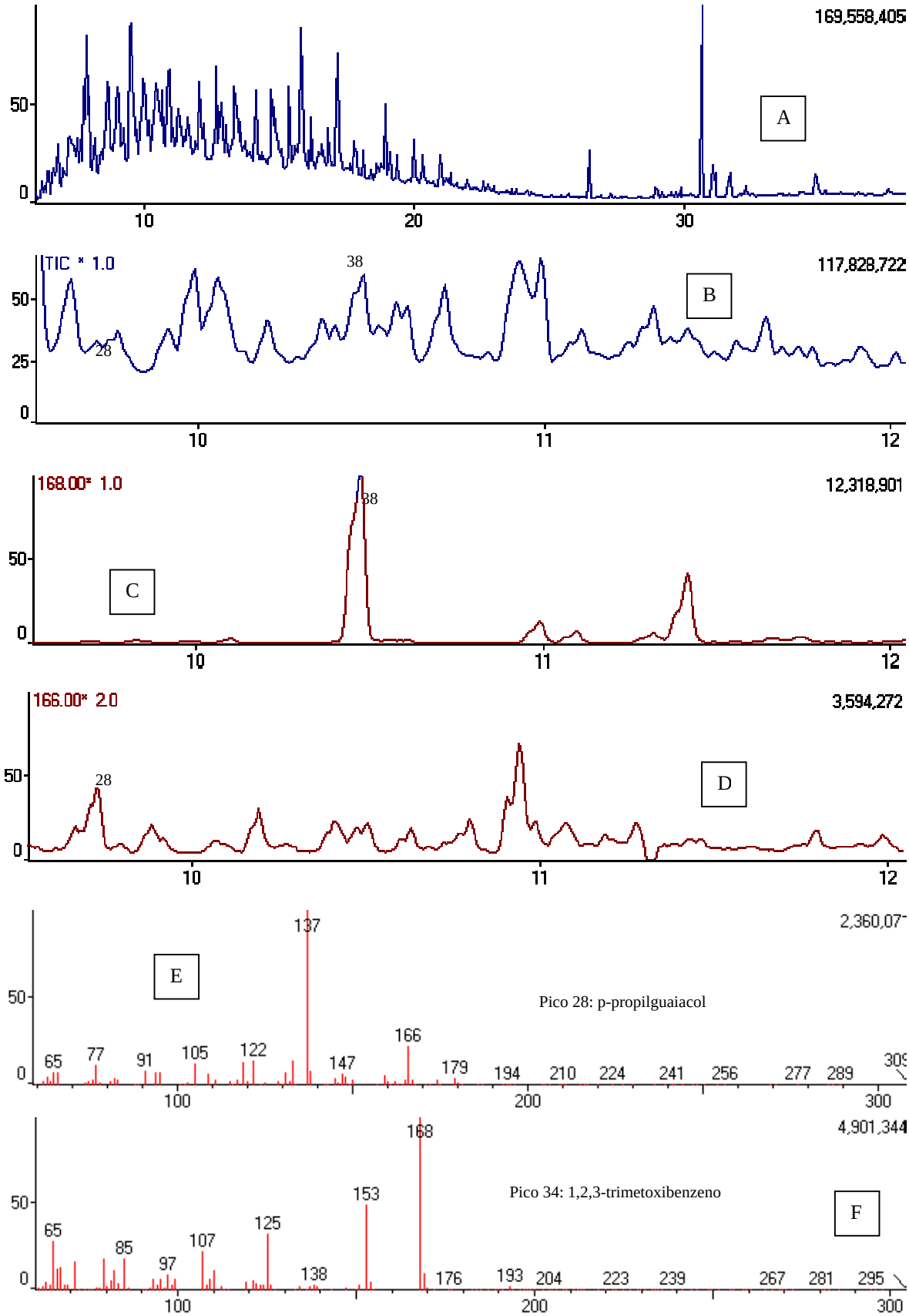


FIGURA 53 - A: Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental nº 3
B: Ampliação da escala de 9.5 a 12 minutos do cromatograma de íon total
C e D: Extração dos íons m/z 168 e 166
E e F: Espectros de massas das substânicas: (28) p-propilguaiacol; (34) metilsiringol

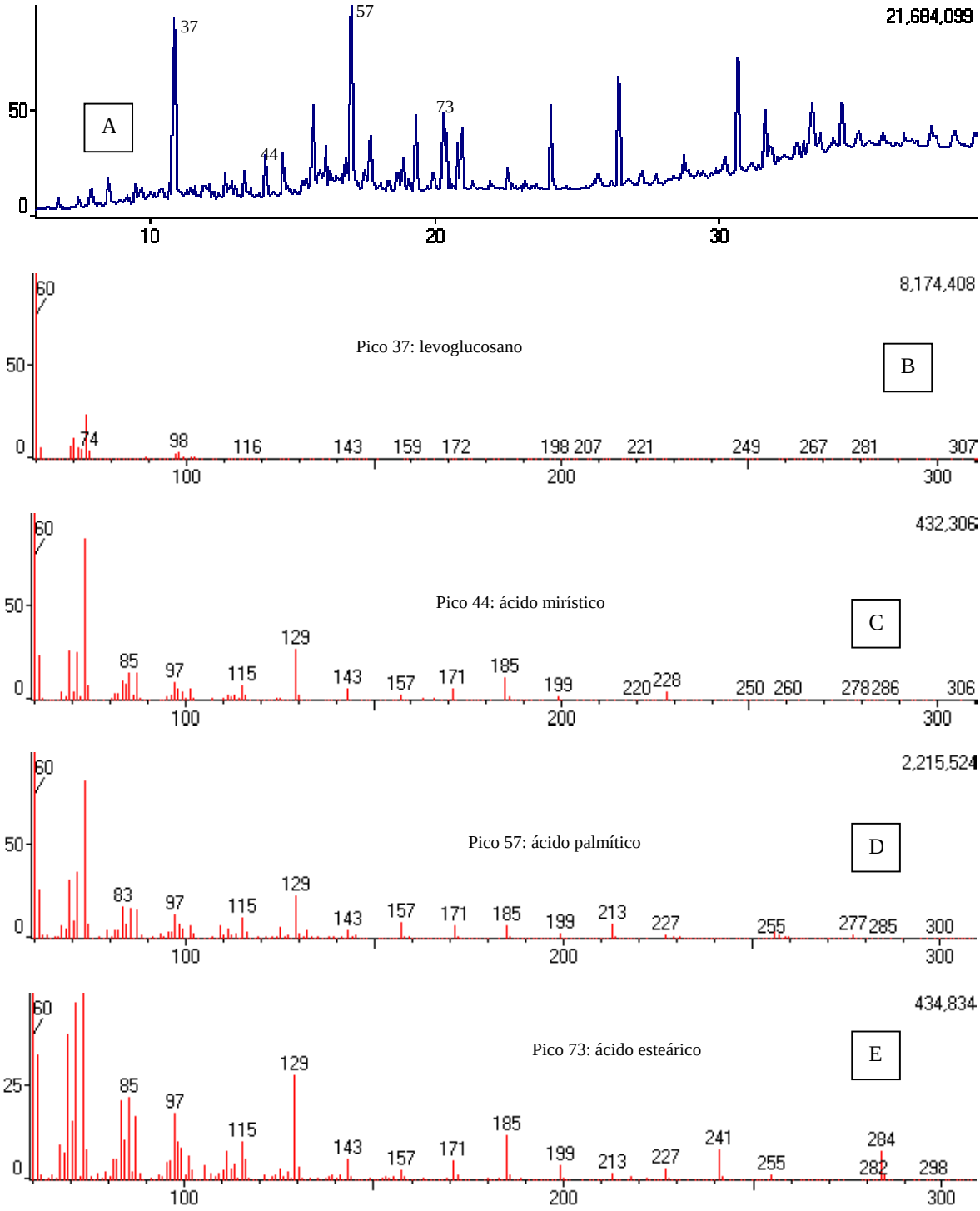


FIGURA 54 - A: Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) do material particulado da amostra ambiental nº 3
B: Espectro de massas da substância 37: levoglucosano
C: Espectro de massas da substância 44: ácido tetranóico
D: Espectro de massas da substância 57: ácido palmítico
E: Espectro de massas da substância 73: ácido octadecanóico (ácido esteárico)

A identificação das substâncias de massa molecular 154 e 156 foi realizada por meio dos espectros de massas, FIGURA 55, e índice de retenção, TABELA 17.

As substâncias (36)acenaftileno, (38)acenafteno, (43)fluoreno, (47)fenantreno e (48)antraceno foram identificadas nas amostras ambientais em análise realizada por CG/EM, no modo SIM, conforme pode ser observado nos *ionset* 1 e 2 da fração volátil (adsorvente XAD-2), FIGURAS 56A e 56B. Os tempos e os índices de retenção foram confirmados pela injeção de padrões. As substâncias (43)fluoreno e (47)fenantreno também foram detectadas por análise no modo SCAN, os espectros de massas obtidos são mostrados nas FIGURAS 56C e 56D.

Os espectros de massas das substâncias de massa molecular 170 (n^{os} 40, 41 e 42) são exibidos na FIGURA 57.

Os benzonaftofuranos foram identificados pelas análises por CG/EM, modo SCAN, conforme cromatograma de íon total e espectros de massas exibidos na FIGURA 58.

Os HPAs e OXI-HPAS de massa molecular 180, 190, 192, 204, 206 e 216 foram encontrados pelas análises por monitoramento de íons selecionados (SIM) da fração volátil (adsorvente XAD-2) e material particulado, conforme mostram as FIGURAS 59 e 60.

As substâncias (82)dimetilfluoreno, (83)etilpireno, (85) 7H-benzo[c]-7-ona, (89)11-H-benzo[b]fluoren-11-ona e (92)7H-benz[de]antraceno-7-ona foram encontradas no material particulado, conforme mostra FIGURA 60. Nessa mesma análise foram detectadas as substâncias: (87) benzo[g,h,i]fluoranteno, (84)benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno e (88)benzo[b]nafto[1,2-d]tiofeno. A presença de benzo[b]naftotiofenos (84 e 88) é um indicativo da contribuição de emissões relativas a combustíveis fósseis. Esses compostos estão ausentes em emissões relativas à queima de gasolina, mas quando presentes em aerossóis afetados por emissões de trânsito, pode ser um indicativo da contribuição de veículos a diesel (GRIMMER et al., 1981).

As substâncias de massa molecular 242, 254, 256 e 306 foram detectadas no material particulado conforme mostra a FIGURA 61.

Os HPAs de massa molecular 202, 228, 252, 276 e 278 podem ser vistos no cromatograma e *ionset* das FIGURAS 22 e 23, pág. 84 e 85.

Pôde-se observar homogeneidade quanto à composição química, a maioria absoluta das substâncias identificadas encontravam-se presentes em todas as amostras analisadas, isso é ilustrado com a da análise da amostra 14, FIGURAS 62 e 63**,** que mostram as substâncias identificadas exceto as de peso molecular 128, 152, 178, 228, 252, 276 e 278, cujos íons foram monitorados em uma outra análise da amostra.

Dentre as substâncias identificadas nas amostras ambientais, encontram-se quatro metoxifenóis derivados do guaiacol: o 4-metilguaiacol, p-etilguaiacol, p-propilguaiacol e vanilina que foram identificados também nas amostras de coleta de emissão direta do forno. Identificou-se o siringol e apenas um derivado, o metilsiringol. A ausência de p-propenilguaiacol e das substância derivadas do siringol (etilsiringol, 4-allilsiringol, propilsiringol, cis-propenilsiringol, siringaldeído, trans-propenilsiringol, 4-acetilsiringol), presentes nas amostras de emissão direta do forno, confirma a observação de HAWATHORNE et al, (1992), que essas substâncias degradam-se facilmente na atmosfera.

As FIGURAS 60 e 63 mostram a presença de reteno em baixa concentração nas amostras ambientais. O reteno é uma substância formada por alterações térmicas de diterpenóides presentes em resinas de plantas coníferas. Essa substância tem sido considerada um traçador da queima de biomassa quando presente em aerossóis urbanos (SIMONEIT,1999a, 1999b).

O estudo da composição química dos aerossóis ambientais revelou a presença do guaiacol e de seus derivados que são produtos de degradação da lignina, o HPA reteno**-** um produto de resina diterpenóide, e da substância levoglucosano - produto de degradação da celulose, evidenciando a contribuição da queima de biomassa para a formação dos mesmos.

A presença de alquilbenzeno e de benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno e benz[b]nafto[1,2-d]tiofeno em baixa concentração nos aerossóis ambientais revela que há uma pequena contribuição das emissões veiculares principalmente da queima de óleo diesel.

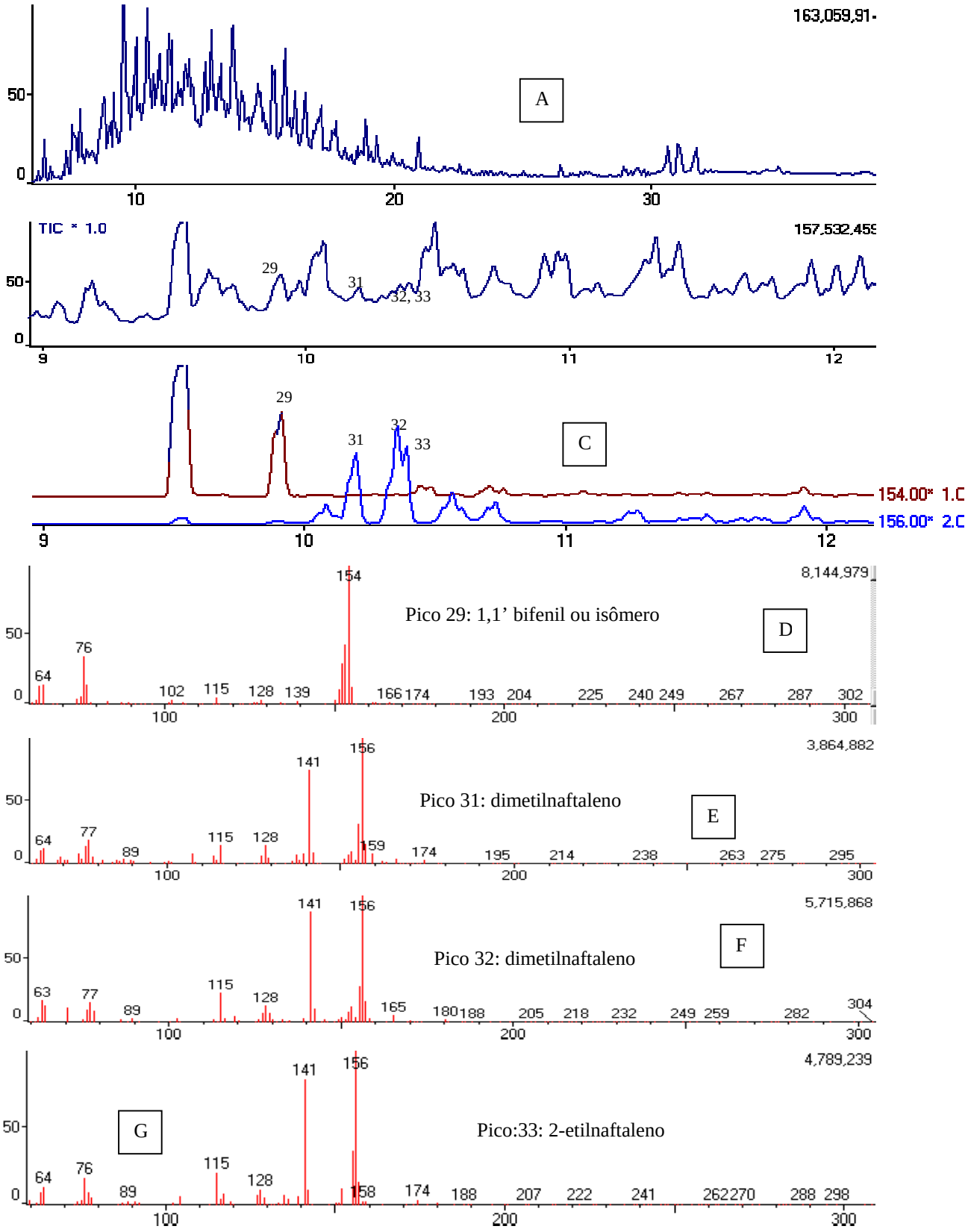


FIGURA 55 - A: Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental nº 5
B: Ampliação da escala de 9 a 12 minutos do cromatograma de íon total
C: Extração dos íons m/z 154 e156
D a G: Espectros de massas das substâncias: (29)1,1'bifenil; (31) e (32)dimetilnaftaleno; (33)2-etilnaftaleno

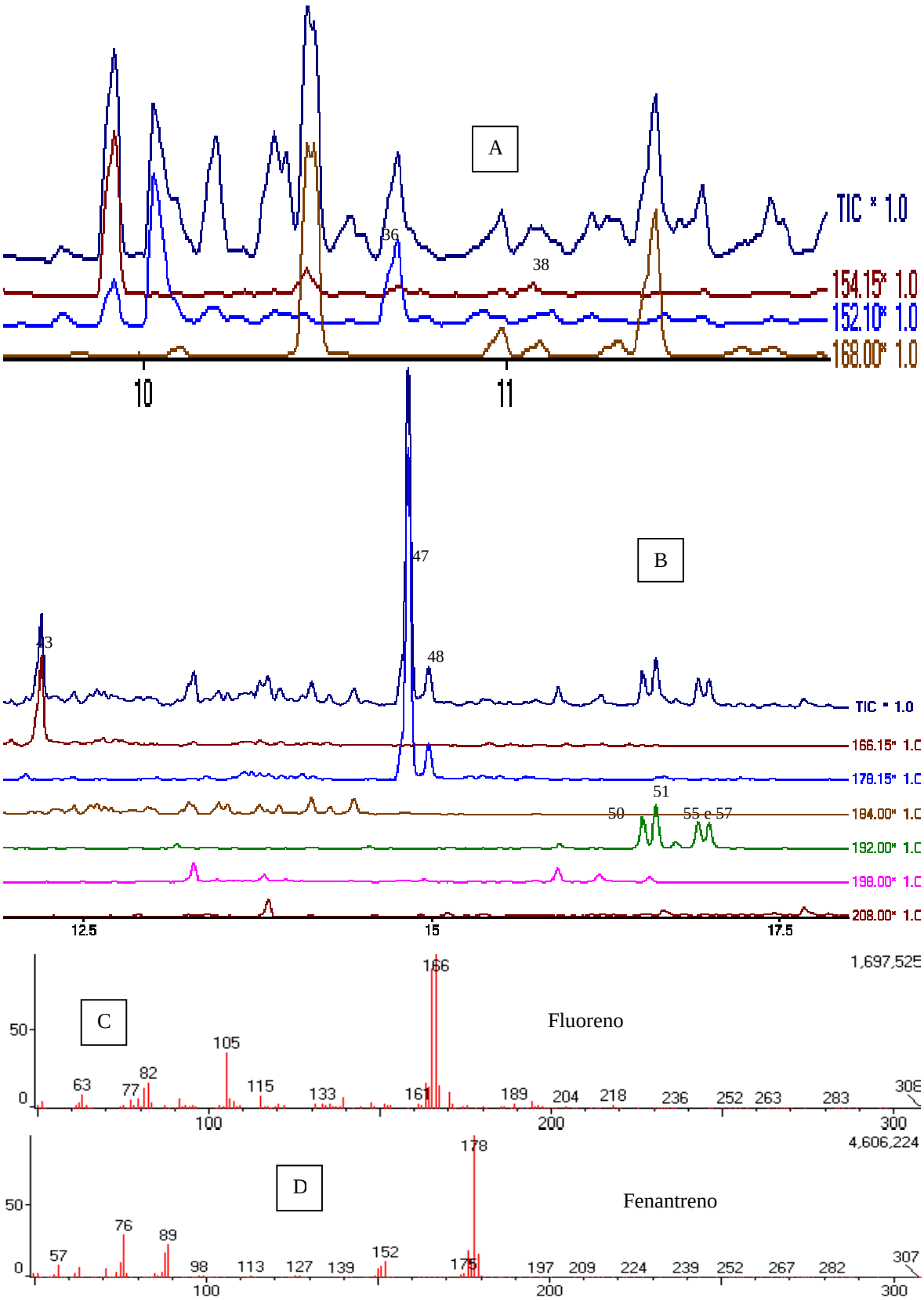


FIGURA 56 - A: TIC-SIM e íons selecionados no *ionset* 1 da análise da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental nº 6, substâncias: (36)acenaftileno; (38)acenafteno
B: TIC-SIM e íons selecionados no *ionset* 2 da análise da fração volátil da amostra ambiental nº 6, substâncias: (43)fluoreno; (50)e(51)metilfenantreno; (55)2-metilfenantreno; (57) ácido palmítico
C e D: Espectros de massas: (43)fluoreno; (47)fenantreno obtidos através da análise CG/EM-SCAN da amostra ambiental nº 6

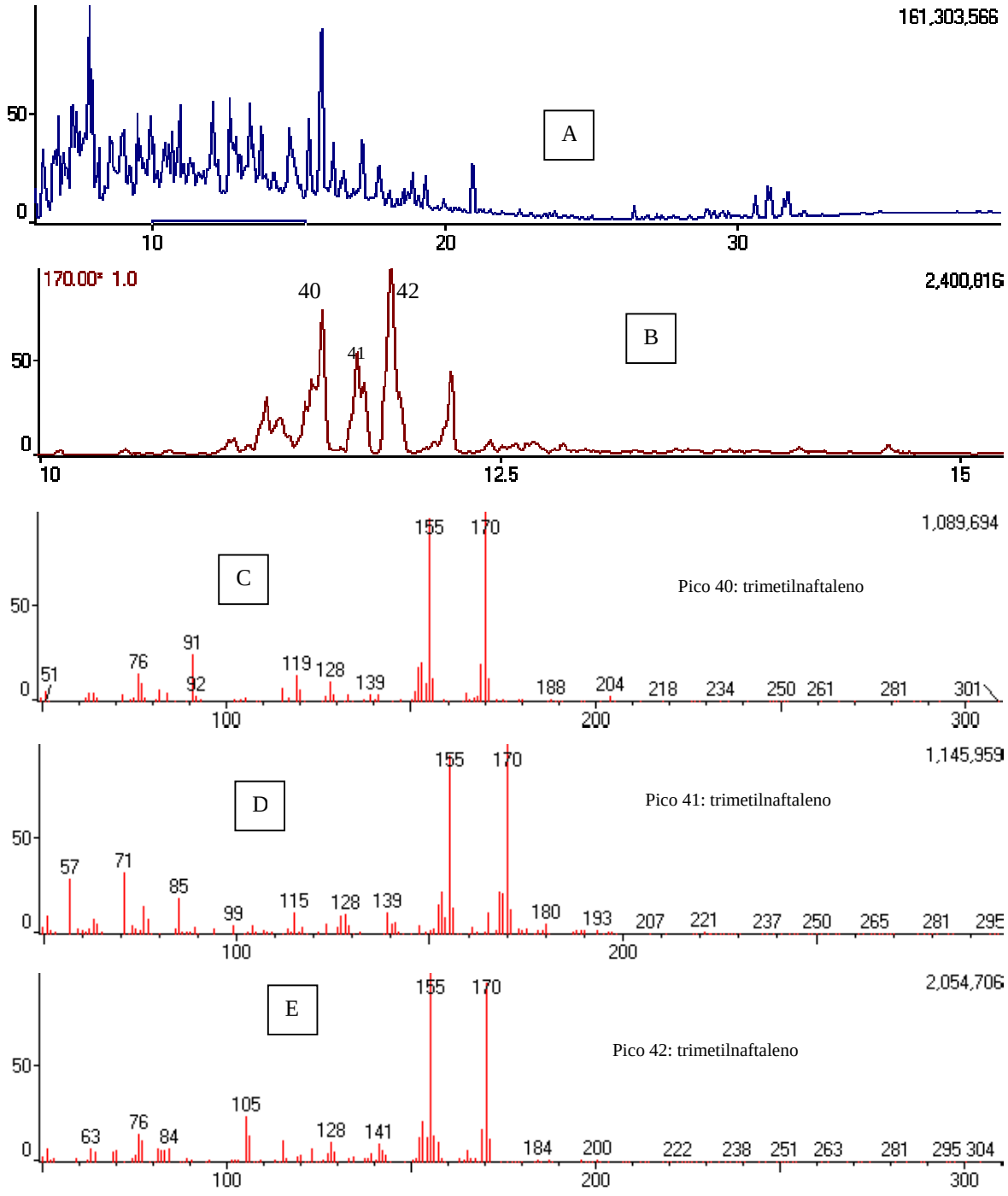


FIGURA 57 A: Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental nº 6
B: Extração do íon m/z 170 do cromatograma de íon total
C,D e E: Espectros de massas: (40), (41) e (42) trimetilnaftaleno

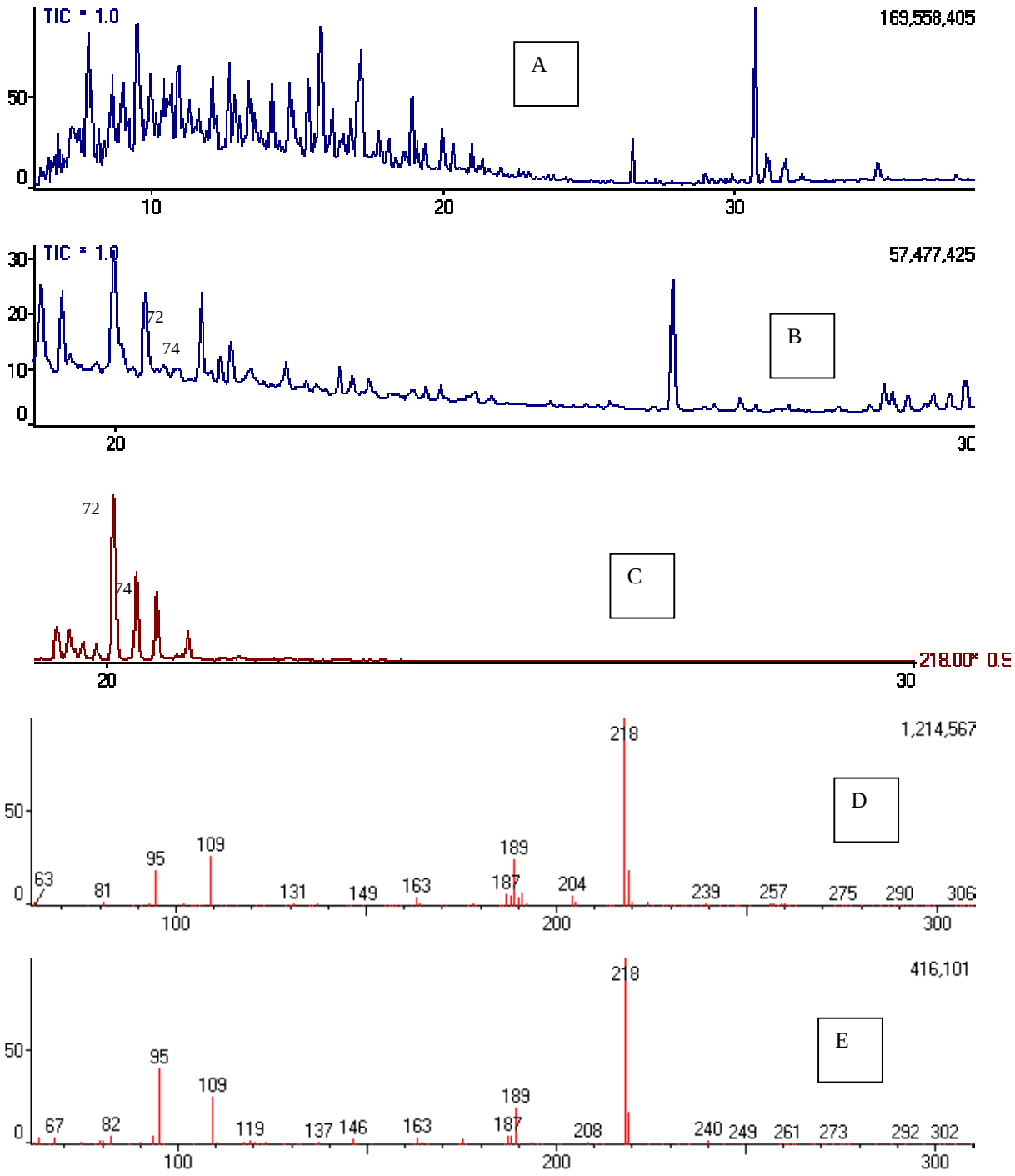


FIGURA 58 - A: Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental nº 3
B: Ampliação da escala do cromatograma de íon total
C: Extração do íon m/z 218
D e E: Espectros de massas dos benzonaftofuranos, picos nºs 72 e 74

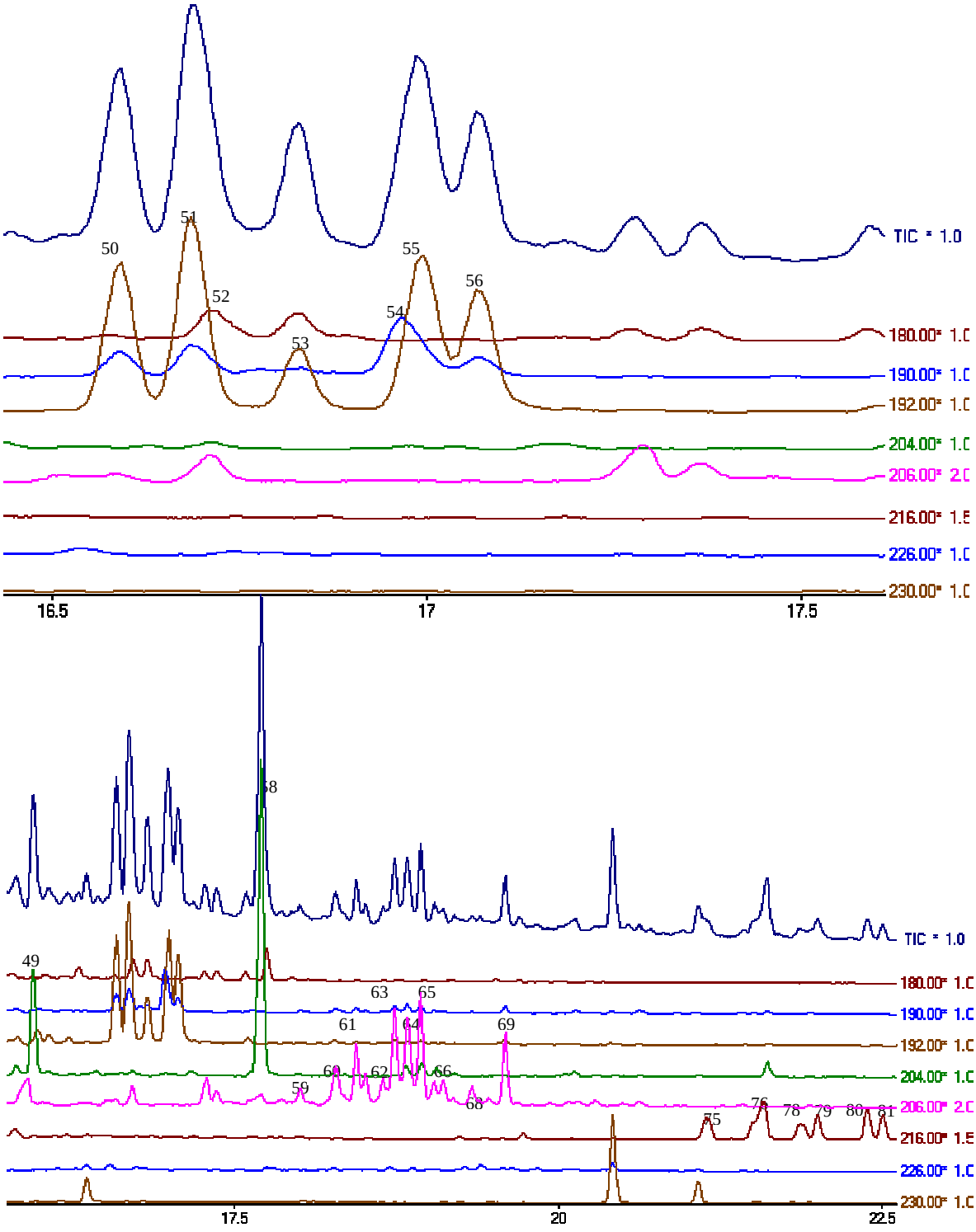


FIGURA 59 - Análise CG/EM-SIM (*ionset* 2) da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental nº 5. Substâncias: (49)1-fenilnaftaleno; (50) e (51)metilfenantreno ou metilantraceno;(52)1H-fenalen-1-ona;(53)3-metilfenantreno; (54)4H-ciclopenta[def]fenantreno; (55)2-metilfenantreno; (56)2-metilfenantreno; (58)2-fenilnaftaleno; (59)4,5,9,10-tetrahidropireno; (60)4-etilfenantreno; (61)3-etilfenantreno ou isômero; (62)9-etilfenantreno ou 3,6-dimetilfenantreno; (63)1-etilfenantreno ou isômero; (64)2,6-ou 3,5-dimetilfenantreno; (65)2,7-dimetilfenantreno; (66)2.10-,3.10-dimetilfenantreno; (68)1,7-dimetilfenantreno; (69)1,4- ou 1,5-dimetilfenantreno; (75)metilpireno ou metilfuoranteno; (76)metilfluoranteno ou metilacenantrileno; (78) metilfluoranteno ou metilpireno; (79)benzo[b]fluoreno; (80)2-metilpireno ou isômero; (81)metilpireno ou isômero

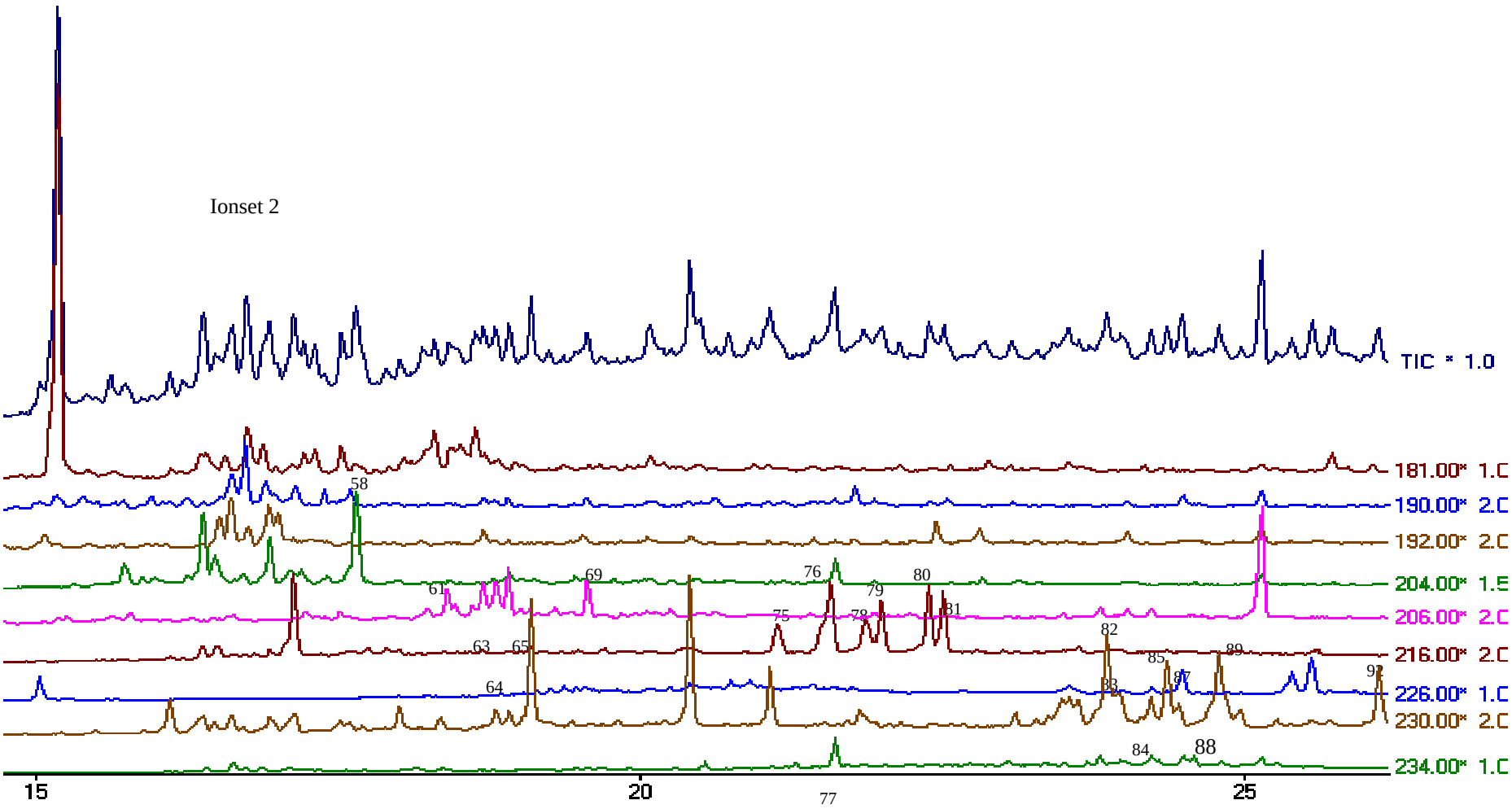


FIGURA 60 - Ionset 2 da análise CG/EM-SIM do material particulado (filtro) da amostra ambiental nº 5
Substâncias: (58)2-fenilnaftaleno; (61)3-etilfenantreno ou isômero, (63)1-etilfenantreno ou isômero; (64)2,6-, ou 3,5-dimetilfenantreno; (65)2,7-dimetilfenantreno; (69)1,4-,ou 1.5-dimetilfenantreno; (75)metilpireno ou metilfluoranteno; (76)metilfluoranteno ou metilacefenanrileno; (77)reteno, (78)metilfluoranteno ou benzo[a]fluoreno ou benzo[b]fluoreno (79)benzo[a]fluoranteno; (80)2-metilpireno ou isômero; (81)metilpireno ou isômero; (82)dimetilfluoreno, (83)etilpireno; (84)benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno (85)7H-benzo[c]fluorenona ou isômero; (87)benzo[g,h,i]fluoranteno; (88)benzo[b]nafto[1,2-d]tofeno; (89)11H-benzo[b]fluoren-11-ona (92)7H-benz[de]antraceno-7-ona

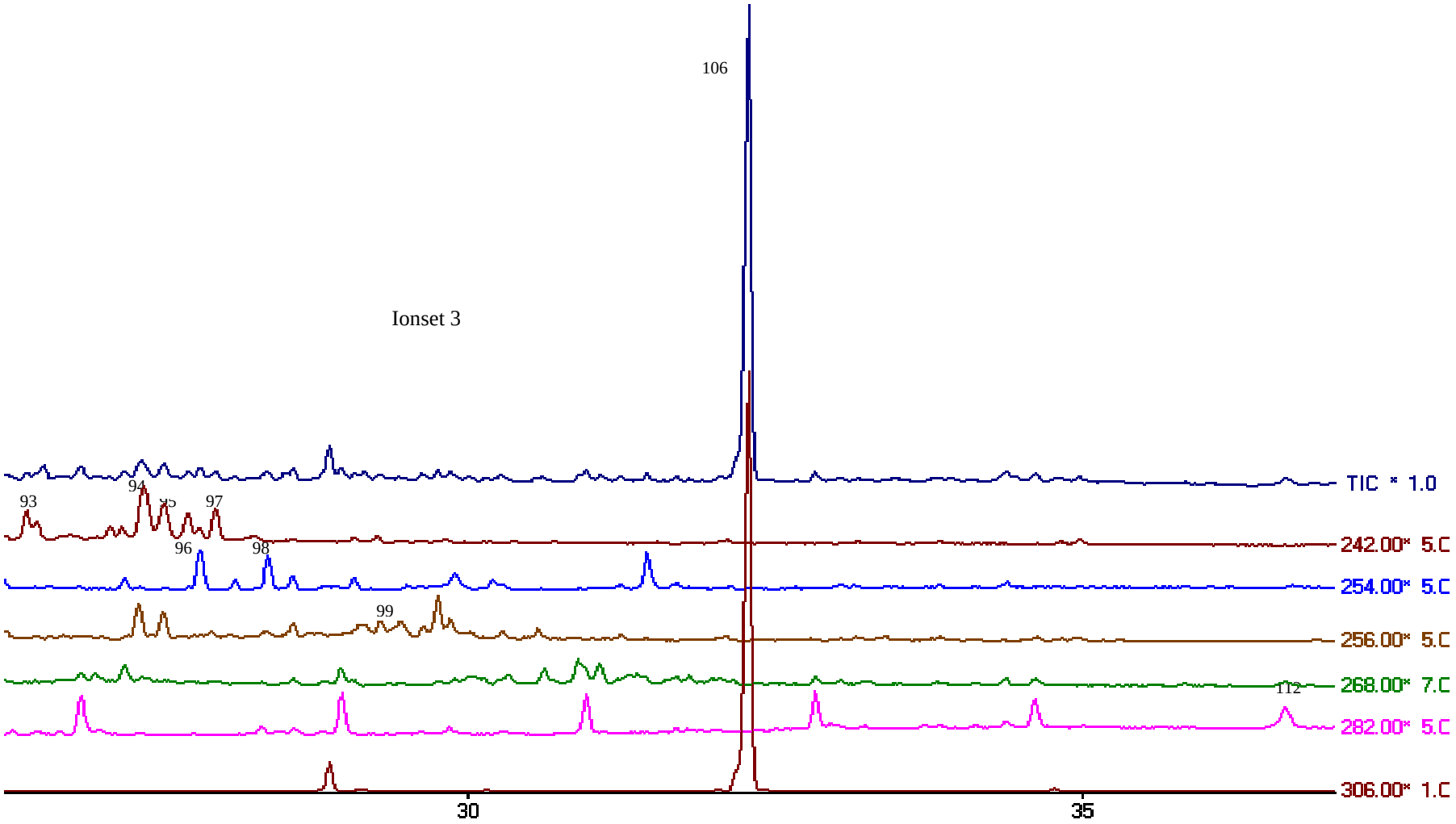


FIGURA 61 - Ionset 3 da análise CG/EM-SIM do material particulado(filtro) da amostra ambiental nº 5
Substâncias: (93)e (94)metilbenz[a]antraceno ou isômero; (95)3-metilcriseno ou metilbenz[a]antraceno; (96)binaftaleno ou isômero; (97)4-metilcriseno; (98)binaftaleno ou isômero; (99)1,12-dimetilbenz[a]antraceno; (105)1’ 1’ :3” 1” –terfenil-5-fenil ou isômero; (112)dimetildibenzonaftofurano

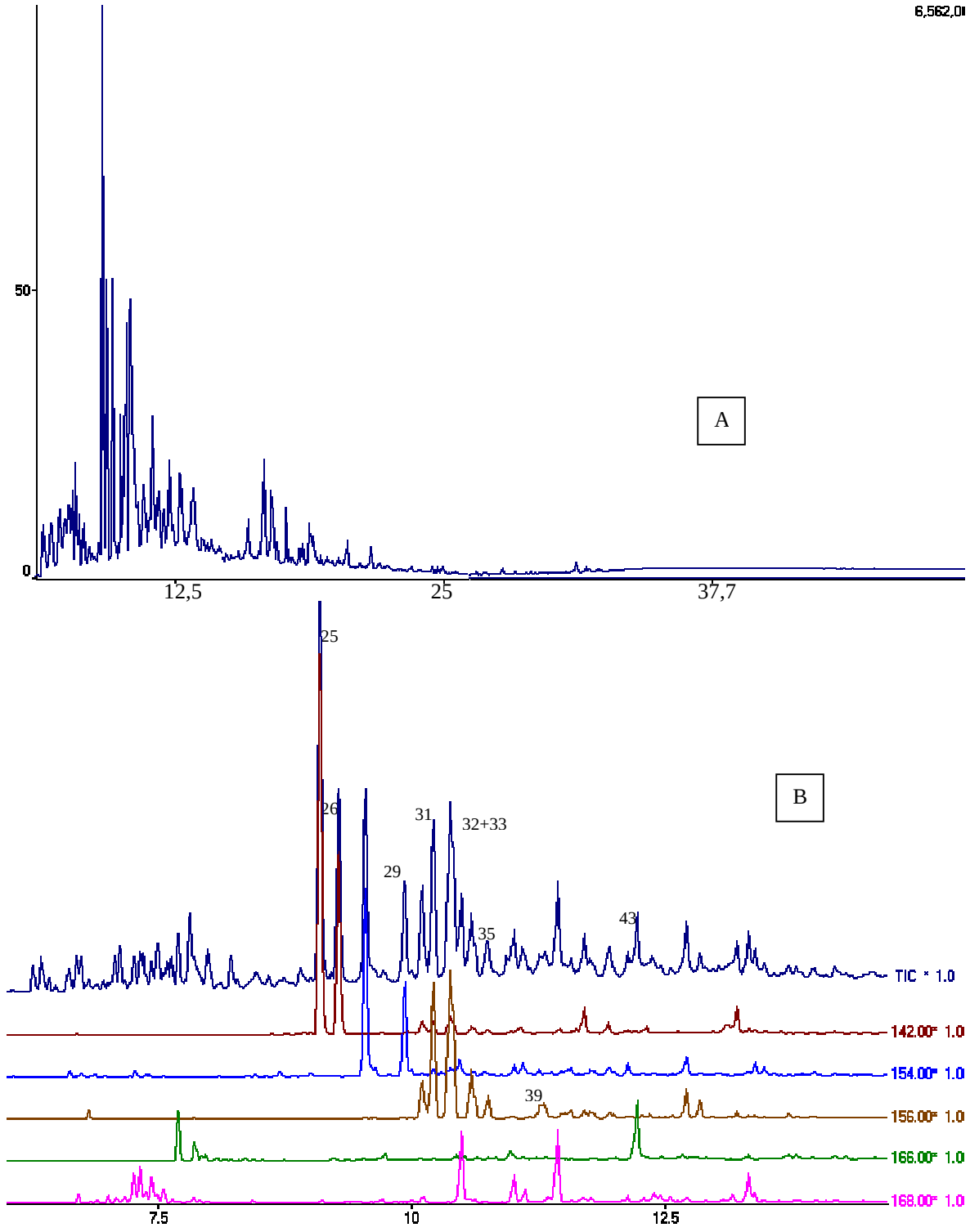


FIGURA 62 - A: Cromatograma de íon total (CG/EM-SIM) da fração volátil da amostra ambiental nº 14 B: *Ionset* 1 e íons selecionados na análise da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental nº 14. Substâncias: (25)2-metilnaftaleno; (26)1-metilnaftaleno; (29)1,1´bifenil ou isômero; (31)e(32)dimetilnaftaleno; (33)2-etilnaftaleno; (35) e (39)dimetilnaftaleno;(43)fluoreno

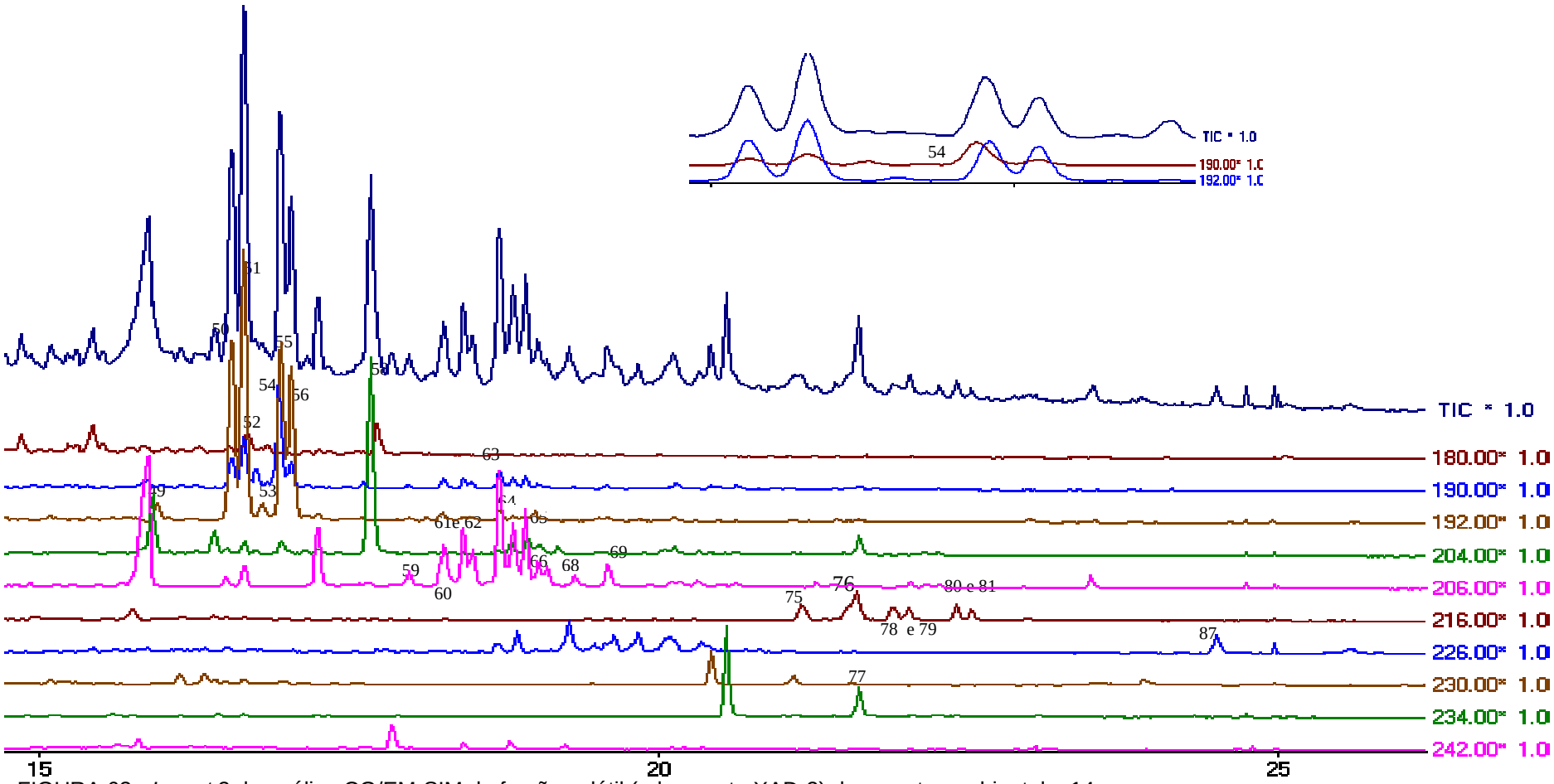


FIGURA 63 - *Ionset* 2 da análise CG/EM-SIM da fração volátil (adsorvente XAD-2) da amostra ambiental n.14

Substâncias: (49)1-fenilnaftaleno; (50)e (51)metilfenantreno ou metilantraceno; (52)1H-fenalen-1-ona; (53)3-metilfenantreno (54)4H-ciclopenta[def]fenantreno; (55)2-metilfenantreno; (56)2-metilfenantreno; (58)2-fenilnaftaleno; (59)4,5,9,10-tetrahidropireno; (60)4-etilfenantreno; (61)3-etilfenantreno ou isômero; (62)9-etilfenantreno ou 3,6-dimetilfenantreno; (63)1-etilfenantreno ou isômero; (64)2,6-ou 3,5-dimetilfenantreno; (65)2,7-dimetilfenantreno; (66)2.10-,3.10-dimetilfenantreno; (68)1.7-dimetilfenantreno; (69)1.4-, ou 1.5-dimetilfenantrno; (75)metilpireno ou metilfuoranteno; (76)metilfluoranteno ou metilacenantrileno; (77)reteno (78)metilfluoranteno ou metilpireno; (79)benzo[a]fluoreno; (80)2-metilpireno ou isômero; (81)metilpireno ou isômero; (87)benzo[g,h,i]fluoranteno

4.6.4. Perfis das frações de HPAs e n-alcanos em amostras ambientais

A FIGURA 64 mostra o fragmentograma do íon característico de n-alcanos (m/z 99) e os prováveis hidrocarbonetos presentes em amostras ambientais.

O perfil apresentado pela FIGURA 64 B revelou a predominância dos alcanos C_{27}, C_{29}, e C_{31} (números ímpares de carbono) na distribuição dos homólogos a partir do $C_{27,}$ diferente do perfil apresentado pelos alcanos na queima do eucalipto no forno, porém semelhante ao perfil encontrado por SIMONEIT et al.(1990).

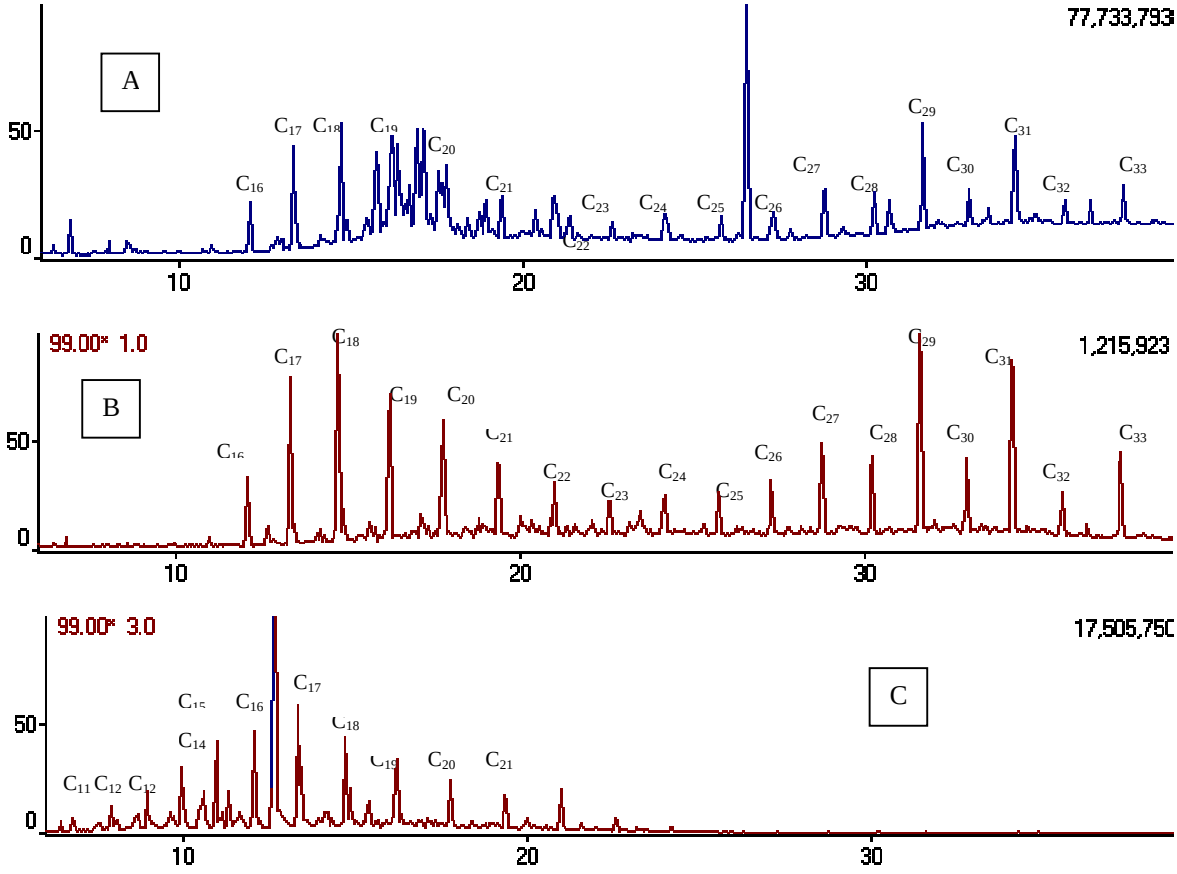


FIGURA 64 - Hidrocarbonetos alifáticos C_{11} a C_{33} em amostra ambiental
A: Cromatograma do íon total (TIC-CG/EM-SCAN) do material particulado da amostra ambiental nº14
B: Fragmentograma do íon m/z 99 do material particulado da amostra ambiental nº 14
C: Fragmentograma do íon m/z 99 da fração volátil (adsorventeXAD-2) da amostra ambiental n.14

A fração dos HPAs nas amostras ambientais apresentou um perfil para o cromatograma do íon extraído semelhante aos das amostras de emissão direta do forno, marcado pelos homólogos não substituídos, como o acenaftileno(36), fluoreno(43), fenantreno(47), fluoranteno(67), pireno(71), benz[a]antraceno(90), criseno(91), benzo[b]fluoranteno(100), benzo[a]fluoranteno(101), benzo[e]pireno(102), benzo[a]pireno(103), perileno(104), indeno[1,2,3-cd]pireno(108), benzo[g,h,i]perileno(109), exemplificado através da FIGURA 65.

Os perfis apresentados pelos HPAs e n-alcanos evidenciam o impacto causado pelas queimadas na composição química dos aerossóis ambientais.

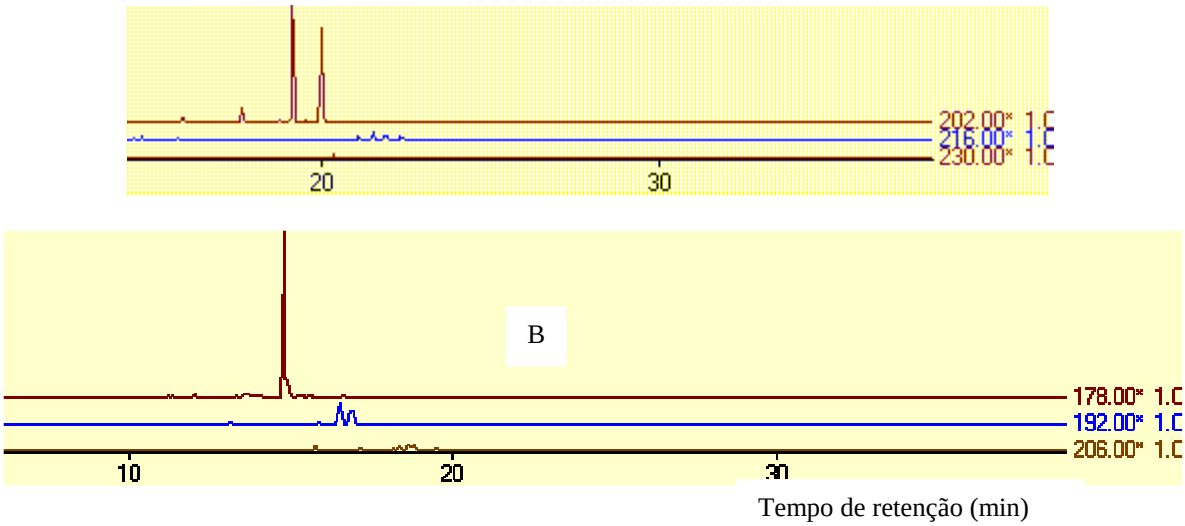


FIGURA 65 - A: Fragmentograma do íon m/z 202 característico do fluoranteno/pireno juntamente com a série do seus homólogos substituídos (m/z: 216 e 230) B: Fragmentograma do íon m/z 178 característico de fenantreno/antraceno juntamente com a série do seus homólogos substituídos (m/z 192, 206)

4.7. ESTIMATIVA DA CONCENTRAÇÃO DE HPAs NO AMBIENTE DE TRABALHO DAS CARVOARIAS

A TABELA 9 (pág. 75) mostra as concentrações dos quinze (15) HPAs quantificados em aerodispersóides provenientes da queima da madeira para a produção de carvão. Dos dezesseis (16) HPAs considerados prioritários pela EPA os HPAs: benz[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benz[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-cd]pireno, constituem os sete (7) HPAs com atividade carcinogênica em animais (*International Agency for Research on Cancer - IARC),* os demais são responsáveis por outros efeitos prejudiciais à saúde, conforme mostra a TABELA 18.

O gráfico da FIGURA 27 (pág. 97) mostra a distribuição dos HPAs na fase gasosa e partícula em amostras ambientais e de emissão direta do forno. Os sete HPAs considerados carcinogênicos foram encontrados nas amostras ambientais e de emissão direta do forno associados às partículas.

TABELA 18

Propriedades toxicológicas de algumas substâncias

Substância	Mutagenicidade (teste Ames) e carcinogenicidade (estudo em animais) e outras características
naftaleno	tóxico, irritante, inflamável
1-metilnaftaleno	mutagênico
acenaftileno	Irritante
acenafteno	Irritante
fenantreno	Mutagênico, irritante, inflamável, fotossensível
antraceno	irritante, fotossensível
2-metilfenantreno	mutagênico
2-metilantraceno	mutagênico
2-metilfenantreno	mutagênico
fluoranteno	mutagênico
pireno	mutagênico
benzo[a]fluoreno	cancerígeno, mutagênico
benzo[b]fluoreno	cancerígeno, mutagênico
benzo[c]fenantreno	cancerígeno
benz[a]antraceno	cancerígeno; mutagênico
criseno	cancerígeno, mutagênico
11-metilbenz[a]antraceno	mutagênico, cancerígeno
2-metilbenz[a]antraceno	mutagênico
4-metilcriseno	cancerígeno
1-metilcriseno	cancerígeno
benzo[b]fluoranteno	cancerígeno , mutagênico
benzo[k]fluoranteno	cancerígeno, mutagênico ,irritante
benzo[e]pireno	cancerígeno, mutagênico, teratogênico
perileno	mutagênico
benzo[a]pireno	cancerígeno, mutagênico, teratogênico
benzo[g]criseno	cancerígeno,
dibenz[a,j]antraceno	cancerígeno,
indeno[1,2,3-cd]pireno	cancerígeno,
dibenz[a,h]antraceno	cancerígeno, mutagênico
benzo[g,h,i]perileno	mutagênico

Fontes: NIOSH, 1994; KARCHER, 1998

Os níveis de concentração dos HPAs encontrados na atmosfera do local de trabalho não representam uma medida da verdadeira dose de HPAs recebida pelo trabalhador. A determinação da concentração de exposição individual a HPAs e o monitoramento biológico são técnicas que podem ser aplicadas para obtenção de informações sobre a quantidade de substâncias químicas recebidas e eliminadas pelo corpo humano, e os efeitos biológicos causados. O entendimento desses parâmetros permite avaliar o significado dos níveis de concentração do poluente no ambiente de trabalho. O método ideal para o monitoramento biológico deveria permitir a determinação do agente tóxico diretamente no órgão afetado, como isso nem sempre é possível, as concentrações de HPAs e seus metabólitos têm sido determinadas em fluídos corpóreos, principalmente urina e sangue. Os estudos de avaliação dos riscos à saúde do trabalhador devem incluir também os testes para medir a atividade mutagênica do aerossol e/ ou da fração orgânica extraída.

Com os dados disponíveis no momento é possível fazer algumas estimativas quanto à exposição a HPAs e outras substâncias químicas nas carvoarias.

A concentração total dos 15 HPAs determinados em aerodispersóides, amostrados a 1,5 m de distância do forno, foi de 17,7 e 7,9 $\mu g.m^{-3}$ de ar para as amostras - fornos 1 e 2. Os 7 HPAs cancerígenos representaram em média 9% da concentração total dos 15 HPAs (1,3 e 0,8 $\mu g.m^{-3}$ - fornos 1 e 2).

Esses valores foram obtidos na queima de aproximadamente 6 m^3 de eucalipto, considerando que a capacidade dos fornos utilizados nas carvoarias é de 8 m^3, a estimativa proporcional para os 15 HPAs corresponde a 23,6 e 10,5 $\mu g.m^{-3}$ de ar (fornos 1 e 2).

A TABELA 19 mostra o valor da concentração total dos15 HPAs obtida neste trabalho e valores determinados por outros pesquisadores em ambientes de trabalho.

TABELA 19

Concentração total dos HPAs em ambientes de trabalho

Ambiente de trabalho	Concentração total de HPAs ($\mu g.m^{-3}$)	Referência bibliográfica
carvoaria (neste trabalho)	10,5 – 23,6	
limpeza de chaminés	2,27-5,08	KNECHT et al.,1989
indústria de deposição de creosoto	1,2-22,3	ELOVAARA et al.,1990
pavimentação de estradas	9,5-94	TOLOS et al.,1990
fornos de coque	6-750	REUTERWALI et al., 1991

É bom lembrar que as carvoarias funcionam com vários fornos em atividade ao mesmo tempo e portanto o verdadeiro valor de concentração pode ser diferente do valor estimado.

A concentração total para 18 HPAs, determinados diretamente no jato de fumaça produzido pela queima de eucalipto em fogão de lenha, por OANH et al. (1999), foi de 957 $\mu g.m^{-3}$. Esse valor é muito superior ao encontrado no presente trabalho, justifica-se porque enquanto as coletas do material particulado e das substâncias voláteis foram realizadas canalizando-se a fumaça pelas tubulações metálicas até o amostrador no trabalho de OANH et al. neste a fumaça foi amostrada após a dispersão na atmosfera e as substâncias naftaleno, benzo[e]pireno e coroneno foram determinadas por OANH et al. e aqui não foram analisados quantitativamente.

As concentrações de BaP determinadas nas amostras de emissão direta do forno foram 232,55 e 153,99 $ng.m^{-3}$ para os fornos 1 e 2, respectivamente. Fazendo-se a estimativa proporcional para o forno com capacidade de 8 m^3 de madeira, as concentrações de BaP correspondem a 310,07 e 205,32 $ng.m^{-3}$ nas amostras – fornos 1 e 2, respectivamente. O valor médio estimado para a concentração de BaP nos dois fornos é igual a 257,7 $ng.m^{-3}$. Considerando que este representa o ambiente de trabalho de um carvoeiro, a concentração estimada de 257,7 $ng.m^{-3}$ de BaP é superior ao limite máximo permitido de 200 $ng.m^{-3}$ estabelecido pela OSHA (NIOSH, 1994; VAN-DELFT, et al.,1998).

Pode-se estimar a dose de HPAs carcinogênicos recebida pelos carvoeiros, via inalação do ar ambiente, aplicando o padrão EPA que considera a taxa de respiração de um indivíduo igual a 20 m^3/dia. Multiplicando o valor da taxa de respiração pelos valores médios referentes às concentrações dos 15 HPAs (17,1 $\mu g.m^{-3}$), dos 7 HPAs cancerígenos (1,39 $\mu g.m^{-3}$) e do BaP (257,7 $ng.m^{-3}$) obtêm-se os seguintes valores:

- 342 μg/dia é a estimativa da dose referente aos 15 HPAs;
- 27,7 μg/dia é a estimativa dos 7 HPAs carcinogênicos;
- 5153,9 ng/dia é a estimativa da dose de BaP.

5. CONCLUSÕES

A técnica de análise:

A cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM) mostrou- se adequada para a análise (separação, identificação e quantificação) de HPAs em aerossóis. O sistema cromatográfico apresentou desvio padrão relativo inferior a 0,1% para os tempos de retenção dos HPAs. O detector mostrou coeficientes percentuais de variação inferiores a 10% para as áreas dos padrões e respondeu linearmente às concentrações, em média, na faixa de 15 a 500 $ng.ml^{-1}$. Obtiveram-se para os 16 HPAs limites de detecção entre 2 e 19 $ng.ml^{-1}$ e quantificação entre 7 e 64 $ng.ml^{-1}$, para análise realizada pelo monitoramento de íons selecionados (CG/EM-SIM).

A extração dos HPAs com diclorometano/metanol (4:1) em banho ultra-sônico mostrou-se eficiente, propiciando recuperações para os HPAs entre 96 $\pm$ 3% e 105 $\pm$ 3%, exceto para os HPAs mais leves, que sofreram maiores perdas.

Distribuição gás-partícula:

A fase vapor foi responsável por mais de 90% da concentração dos HPAs com 3 anéis aromáticos(Aci, Ace, Flu, Fen e Ant), enquanto os HPAs com 5 e 6 anéis (BbF, BkF, BaP, In(1,2,3,-cd)P, DBahA, BghiP) encontravam-se quase totalmente associados às partículas. Os HPAs com 4 anéis: fluoranteno e pireno foram detectados em maior concentração na fase gasosa, enquanto mais de 80% do benz[a]antraceno e do criseno encontravam-se associados às partículas. Mais de 90% da quantidade obtida para os 7 HPAs carcinogênicos (BaA, Cri, BbF, BkF, BaP, DBahA, Ind(1,2,3-cd)P) encontrava-se no material particulado.

Caracterização das emissões produzidas na queima do eucalipto para a produção de carvão vegetal

O perfil cromatográfico dos HPAs em amostras de emissão direta do forno foi marcado pelos homólogos não substituídos: Aci, Flu, Fen, Ant , Flt, Pir, BaA, Cri, BbF, BaF, BeP, BaP, Per, Ind[1,2,3-cd]P e B[g,h,i]P, que se apresentaram em maior concentração. Os isômeros fenantreno e antraceno de massa molecular

178 mostraram-se majoritários frente aos seus homólogos substituídos (metil fenantreno/metil antraceno - 206).

Análises das amostras de emissão direta do forno por CG/EM-SIM, CG/EM-SCAN e cálculos dos índices de retenção de Lee e Kováts revelaram a presença de pelo menos 146 substâncias entre HPAs, OXI-HPAs, fenóis , metoxifenóis e outros poluentes. Os índices de retenção de Kováts para fenóis e metoxifenóis apresentaram excelente concordância com os valores da literatura, com desvio relativo $\leq$ 0,5%. Os índices de retenção de Lee para os HPAs apresentaram boa concordância com os valores da literatura, o desvio relativo obtido foi $\leq$ 2,2%.

Dos 15 HPAs quantificados os cinco mais abundantes foram: fenantreno, fluoreno, acenaftileno, antraceno, fluoranteno , representando 86% da concentração total.

A concentração ambiental, para a soma de 15 HPAs, a uma distância de 1,5 m do forno usado na produção de carvão vegetal foi estimada em 10,5 e 23,6 $\mu g.m^{-3}$ de ar. A concentração ambiental do BaP foi estimada em 257,7 $ng.m^{-3}$. A dose recebida por um trabalhador posicionado a aquela distância do forno foi estimada em 342 μg/dia para os 15 HPAs e em 5,2 μg/dia para o BaP. Cabe ressaltar a inexistência de legislação no que se refere às concentrações máximas de HPAS permitidas para atmosfera urbana e/ ou rural. Embora não se tenha feito um estudo completo para a avaliação dos riscos ocupacionais, a presença de todos os HPAs considerados prioritários pela EPA e pelo NIOSH, além de vários outros HPAs, alqui-HPAs, OXI-HPAs e fenóis nos aerodispersóides, constituem-se em agentes de riscos que, por si só, é um alerta quanto à exposição dos trabalhadores a esses e às graves conseqüências que podem trazer à saúde.

Amostras ambientais:

A concentração média do MP inalável, para as 14 amostras ambientais obtidas de julho a novembro/98 na cidade de Campo Grande foi de 32,85 $\mu g.m^{-3}$ de ar (valor mínimo: 19, 37 $\mu g.m^{-3}$ e valor máximo: 64,57 $\mu g.m^{-3}$).

A fração de HPAs nas amostras ambientais mostrou um perfil cromatográfico semelhante ao apresentado por amostras de emissão direta do forno, marcado pelos homólogos não substituídos, como o Aci, Flu, Fen, Flt, Pir, BaA, Cri, BbF, BaF, BeP, BaP, Per, Ind[1,2,3-cd]P, B[g,h,i]P.

Os cinco mais abundantes HPAs, dentre os 15 quantificados, foram: fenantreno, fluoranteno, pireno, fluoreno e acenaftileno. A concentração média para os 15 HPAs foi de 21,05 $ng.m^{-3}$ de ar . Para o BaP a concentração média apresentada foi de 0,25 $ng.m^{-3}$ (variou: 0,06 a 1,15 $ng.m^{-3}$) , representando 1,2% do total (dos 15HPAs). O valor médio obtido para o BaP mostrou-se similar a valores apresentados por grandes centros urbanos como Los Angeles, Hong-Kong, Rio de Janeiro e Melbourne, mas inferior ao valor guia estabelecido pela Holanda para reduzir os efeitos nocivos à saúde da população.

Os HPAs apresentaram contribuições relativas muito similares nas 14 amostras ambientais evidenciando a alta uniformidade das amostras.

A razão benz[a]antraceno/criseno igual a 0,70 $\pm$ 0,16 evidenciou que durante o período amostrado ocorreu a emissão contínua dos aerossóis.

Os valores obtidos para as proporções relativas entre HPAs de mesmo massa molecular mostraram que os HPAs presentes no ambiente estudado é originário da queima de biomassa.

O BeP é mais estável (meia vida 21,1h) do que o isômero BaP (meia vida 5,3 h). As amostras ambientais apresentaram maior concentração para o BeP, enquanto as amostras de emissão direta evidenciaram maior concentração para o isômero menos estável, o BaP, revelando a oxidação do BaP no ambiente, o envelhecimento do aerossol e a distância entre a fonte de emissão e o sítio receptor.

Os HPAs fenantreno, fluoranteno, pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno e benzo[g,h,i]perileno mostraram maior contribuição relativa em amostras ambientais, enquanto, o acenaftileno, acenafteno, fluoreno e antraceno apresentaram maior contribuição em amostras de emissão direta do forno. Isso parece demonstrar que as emissões referentes à queima de biomassa ocorrem apresentando maior contribuição de HPAs mais voláteis e que se perdem por diluição e por reações químicas secundárias de oxidação ou fotooxidação durante o transporte atmosférico.

Nas amostras ambientais um total de 114 substâncias foram identificadas, destacando-se a presença dos HPAs, os OXI-HPAS, fenóis, metoxifenóis e alquibenzeno. Dentre as substâncias fenólicas identificaram-se o siringol, o metilsiringol e quatro substâncias derivadas do guaiacol: o 4-

metilguaiacol, p-etilguaiacol, p-propilguaiacol e vanilina, produtos de degradação da lignina.

Os perfis cromatográficos dos HPAs e n-alcanos, a presença do HPA reteno, do levoglucosano e dos derivados do guaiacol revelaram que, para as amostras ambientais analisadas, a principal fonte de emissão de HPAs e outras substâncias é a queima de biomassa na zona rural (vegetação do cerrado, pastagem e madeira nas carvoarias). A presença de alquilbenzeno, benzo[b]nafto[2,1-d]tiofeno e benz[b]nafto[1,2-d]tiofeno em baixa concentração nos aerossóis ambientais revelou que há uma pequena contribuição das emissões veiculares, principalmente da queima de óleo diesel.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACEVES, M., GRIMALT, J. O. Gas chromatographic screening of organic compounds in urban aerosols. II. Changes in hydrocarbon composition during storage**. J. Chromatogr**., v.655, p.133-140, 1993a.

ACEVES, M., GRIMALT, J. O. Large and small particle size screening of organic compounds in urban air. **Atmos. Environ.**, v.27B, n.2, p.251-263, 1993b.

ACEVES-TORRENTS, M. **Estudi de la fracció lipídica en aerosols urbans.** Barcelona, 1994. Tese (Doutorado) - Universitat de Barcelona. 252p.

ADAMS, J.D., LAVOIE, E.S., HOFFMAN, D. Analysis of methylated polynuclear aromatic hydrocarbons by capillary GC: influence of temperature on the pyrosynthesis of anthracene, phenanthrene and their methylated derivatives**. J. Chromatogr. Sci.,** v.20, p.274-277, 1982.

AGHDAIE, N., ADID, S. Determination of some airborne polycyclic aromatic hydrocarbons in the Thran atmosphere. In: WORLD CLEAN AIR CONFERENCE, 7., 1986, Sydney. **Proceedings**… p.68-75.

AMES, B.N., MCCAAN, J., YAMASAKI, E. Methods for detecting carcinogens and mutagens with salmonella/mammalian microsome mutagenicity test. **Mulat. Res.,** v.113, p.347-364, 1975.

ANDREAE, M.O., BROWELL, E.V., GARSTANG, M. Biomass burning emissions and associates haze layers over Amazonia. **J. Geophys. Res.,** v.93, n.D2 p.1509-1527,1988.

ANDREAE, M. O., TALBOT, R.W., BERRESHEIM, H., BEECHER, K.M. Precipitation chemistry in Central Amazonia. **J. Geophys. Res.,** v.95, n.D10, p.16987-16999, 1990.

ANDREAE, M.O. Biomass burning: its history, use, and distribution and its impact on environmental quality and global climate. In: LEVINE, J.S. (Ed.) **Global biomass burning:** atmospheric climate and biophesric implications. Cambridge: MIT Press, 1991.

ANDREAE, M. O., CHAPUIS, A., CROS, B., FONTAN, J., HELAS, G., JUSTICE, C. Ozone and aitken nuclei over Equatorial Africa: airborne observations during DECAFE 88. **J. Geophys. Res**., v.96, n.D6, 6137-6148,1992.

ANDRADE, J.B., SARNO, P. Química ambiental em ação: uma nova abordagem para tópicos de química relacionados com o ambiente. **Quím. Nova,** v.13, n.3, p.213-221, 1990.

ANG, K.P., GUNASINGHAM, H, TAY, B.T. The distribution of polynuclear aromatic hydrocarbons in ambient air particulates in Singapore. **Environ. Monit. Assess.,** v.6, p. 171-180, 1986.

ANGER. J., MANNSCHRECK C., GUNDEL, J. Biological monitoring and biochemical effect monitoring of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. **Int. Arch. Occup. Environ. Health**., v.70, n.6, p.365-377, 1997.

ARTAXO, P., MAENHAUT, W., STORMS, H., GRIEKEN, R.V. Aerosol characteristics and sources for the Amazon basin during the wet season. **J. Geophys. Res.**, v.95, n.D10, p.16.985-985, 1990.

AZEVEDO, D.A., MOREIRA, L. S. SIQUEIRA, D.S. Composition of extractable organic matter in aerosols form urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. **Atmos. Environ.,** v.33, n.30, p.4987-5001, 1999.

BAEK, S.O., FIELD, R.A., GOLDSTONE, M.E, KIRK, P.W., LESTER, J.N. PERRY, R. A review of atmospheric PAH: sources, fate and behavior. **Water Air Soil Pollut.,** v.60, p.279-300, 1991.

BAI, F., NAKANISHI, Y., TAKAYAMA, K., PEI XH., TOKWAG, H., HARA, N. Ki-ras mutation and all proliferation of lung lesions induced by 1-nitropyrene in A/J Mice**. Mol. Carcinog.,** v.22, n.4, p.258-64, 1998.

BANERJEE, D.K. KHILLARE, P.S. A profile of benzo(a)pyrene in the ambient air of Delhi. In: WORLD CLEAN AIR CONFERENCE, 7., 1986, Sydney. **Proceedings…** p.296-299.

BARBOSA RODRIGUES, J. Aumenta 136% o número de focos. **Correio do Estado**, Campo Grande, 14 set. 1999. Caderno geral, p.8.

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. **Chem. Listy**, v.88, n.6, p.341-352, 1994.

BAYONA, JM., CASELLAS, M., FERNADEZ, P. SOLANAS, AM., ALBAIGES, J. Sources and seasonal variability of mutagenic-agents in the Barcelona city aerosol. **Chemosphere***,* v.29, n.3, p.441-450, 1994.

BEHYMER, T.D., HITES, R.A. Photolisis of HPA adsorbed on simulated atmospheric particulates. **Environ. Sci. Technol.,** v.19, p.1004-1006, 1985.

BELAND, F. A. , FULLERTON N.F., SMITH B.A., HEFLICH, R.H. Formation of DNA adducts and induction of mutations in rats treated with tumorigenic doses of 1,6-dinitropyrene. **Environ. Health Perspect.**, v.102, n.6, p.185-189, 1994.

BENTSEN, RK., HALGARD, K., NOTO, H., DAAE, HL., OVREBO, S. Correlation between urinary 1-hydroxypyrene and ambient air pyrene measured with na inhalable aerosol sampler and a total dust sampler in na electrode paste plant. **Sci. Total Environ.,** v.212, n.1, p. 59-67, 1998.

BOTKIN, D., KELLER, E.A**. Environmental Science:** earth as a living planet. New York : John Wiley & Sons, 1995.p.10-25.

BOUCHARD, M., VIAU, C. Urinary and billiary excretion kinetics of 1-hydroxypyrene following intravenous and oral administration of pyrene in rats. **Toxicology,** v. 127, n.1-3, p.69-84, 1998.

BRANISTEANU R., AILING, H. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in occupational versus urban environmental air. **Int. Arch. Occup. Environ. Health**, v.71, n.8, p.533-536, 1998.

BREKKE, O. L., SEGEN, E., BJERVE, KS. Tumor necrosis factor-induced release of endogenous fatty acids analyzed by a highly sensitive high-performance liquid chromatography method. **J. Lipid. Res.,** v.38, n.9, p.1913-22, 1997.

BRZE, Z.S., JAKUBOWSKI, M., CZERSKI, B. Elimination of 1-hydroxypyrene after human volunteer exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons**. Int. Arch. Occup. Environ. Health,** v.70, n.4, p.257-60, 1997.

BRUN, G.L., HOWELL, G.D., O'NEILL, H.J. Spatial and temporal patterns of organic contaminants in wet precipitation in Atlantic Canada. **Environ. Sci. Technol.**, v.25, p.1249-261, 1991.

BUNDT, J.B., HERBEL, W., STEINHART, H. Structure-type separation fuels by solid phase extraction and identification of the two- and three-ring aromatics by capillary GC-mass spectrometry**. J. High Resolut. Chromatogr.,** v.14, p.91-98, 1991.

CAMPANERO, M. A. Development and validation of an hplc method for determination of amphotericin B in plasma and sputum involving solid phase extraction. **Chromatographia,** v.46, n.11/12, p.641-647, 1997.

CAMPO GRANDE . Prefeitura Municipal. **Perfil Sócio-Econômico de Campo Grande Mato Grosso do Sul**. 2 ed. Campo Grande: Prefeitura Municipal de Campo Grande, 1993,122p.

CARICCHIA, A. M., CHIAVARINI, S., PEZZA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). **Atmos. Environ.,** v.33., n.23, 3731-3738, 1999.

CASADESÚS, R. M. **Estudi de la contaminació orgànica en registres sedimentaris de los Llacs Remots Europeus**: **Escura (Portugual) i Starolesnianske Pleso (Eslovàquia).** Barcelona, 1996. p.119. Tese (Licenciatura) - Facultat de Química, Universitat de Barcelona.

CASS, GR. Organic molecular traces for particulates air pollution sources. **Trac-Trends Anal. Chem.***,* v.17, n.6, p.356-366, 1998.

CHIANG, P.C., CIANG, Y.C., WANG, C. F., CHANG, S.C. Characterizations of air pollutants in the atmosphere at metropolitan area in northern Taiwan**. Environ. Sci. Res***.,* v.51, p.37-53, 1996.

CHOUDHURY, DR., BUSH, B. Chromatographic-spectrometric identification of airborne polynuclear aromatic-hydrocarbons. **Anal. Chem***.,* v.53, n.9, p.1351-1356, 1981.

CICCIOLI, P.; CECCINATO, A., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M., ZACCHEI, P., MIGUEL, AH., VASCONCELLOS, P.D. Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere**. J. Geophys. Res***.* v.101, n.D14, p.19567-19581, 1996.

COMISSÃO PERMANENTE DE INVESTIGAÇÃO E FISCALIZAÇÃO DO TRABALHO ESCRAVO NO MATO GROSSO DO SUL. **Relatório de visitas às carvoarias**. Campo Grande: CPI, 1995. (Relatório).

COMISSÃO PERMANENTE DE INVESTIGAÇÃO E FISCALIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO NO ESTADO DO MATO GROSSO DO SUL. **Síntese das visitas de inspeção às carvoarias**. Campo Grande: CPIF, 1998. 3p. (Relatório).

COUTINHO, L. M. O conceito de cerrado. **Rev. Bras. Bot.,** v.1, p.17-23, 1978.

CRUTZEN, P.J., ANDREAE, M.O. Biomass burning in the tropics: impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles**. Science,** v.250, p.1669-1678, 1990.

CRUTZEN, P.J., GOLDAMMER, J.G. **Fire in the environment: the ecological, atmospheric and climatic importance of vegetation fires.** New York: John Wiley & Sons, 1992. p.15-103.

CURRIE, L.A., HORTWITZ, W. IUPAC recommendations for defining and measuring detection and quantification limits. **Analusis**, v.2, n.5, p.M24-M26, 1994.

DEMARINI, D.M., LEMIEX, P.M., RYAN, J.V., BROOKS, L.R., WILLIAMS, R.W. Mutagenicity and chemical-analysis of emissions from the open burning of scrap rubber tires. **Environ. Sci. Technol.,** v.28, n.1, p.136-141, 1994.

DeWEIST, F., GOLWINKLER, R., GIELEN, J., ROHDIA, D. Influence of near ultraviolet irradiation on the mutagenicity of polynuclear aromatic hydrocarbons adsorbed on carbon black. In: COOKE, M. DENNIS, A. J. (Ed.) **Chemical analysis and biological fate:** polynuclear aromatic hydrocarbons**.** Columbus: Battelle Press, 1981.

DONNELLY, J.R., ABDEL-HAMID, M.S., JETER, J.L. Application of gas chromatographic retention properties to the identification of environmental contaminants. **J. Chromatogr**., v.642, p.409-415, 1993.

DOUCE, D.S., CLENCH, M. R., COOKE, M., WANG, J. Evidence for the adsorption of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by tree bark. **J. Chromatogr. A,** v.786, p.275-283, 1997.

EDYE, L. A., RICHARD, G.N. Analysis of condensates from wood smoke: components derived from polysaccharides and lignins. **Environ. Sci. Technol***,* v.25, n.6, p.1133-1137, 1991.

ELEVAARA, E., HEIKKILÄ, A., ALTO, T., RIIHIMÄKI, V**. Proceedings of the Nordisk Arbejdsmiljoemoede***,* v.39, p.35, 1990 apud HANSEN, A.M., POULSEN, O.M.,

SIGSGAARD, T., CHRISTENSEN, J.M. The vality of determination of α naphthol in urine as a marker for exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. **Anal. Chim. Acta***,* v.291, 341-347, 1994.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **SISCLIMA:** Sistema de dados meteorológicos. Campo Grande: Centro de Pesquisa de Gado de Corte, 1992 a 1999. (Boletim mensal).

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Projeto queimadas, Base de dados. [online] Disponível na Internet via WWW.URL:http://www.nma.embrapa.br/projetos/qmd/index.html. Arquivo capiturado em 20/04/2000.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Test method**: polynuclear aromatic hydrocarbons. Washington: EPA, 1982. p.1-10. (Method 610).

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air.** Research Triangle Park: EPA,.,1988a. (Method TO-13EPA 600/4-89-017).

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Evaluation and estimation of potencial carcinogenic risks of polynuclear agency.** Cincinatti: Carcinogen Assessment Group, 1988b.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Exposure factors handbook**. Washington: EPA, 1989. (EPA/600/8-89/043).

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Provisional guidance for quantitative risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons.** Washington: EPA, 1993. (ESEPA, EPA/600/R-93/089).

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, **J. Chromatogr. A**., v.676, p.375-388, 1994.

FEREK, R.J., REID, J.S., HOBBS, P.V., BLAKE D, R., LIOUSSE, C. Emission factors of hydrocarbons, halocarbons, trace gases and particles from biomass burning in Brazil. **J.Geophys. Res. Atmos.,** v.103, n.D24, p.32107-32118, 1998.

FROES, N.D.T. **Bol. SBCTA***,* Campinas, v.22, n.3-4, p.119-128, 1988.

FROMME, H., ODDOY, A., PILOTY, M., KRAUSE, M., LAHRZ, T. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and diesel engine emission inside a car and a subway train. **Sci. Total Environ.***,* v.217, p.165-173, 1998.

GALBALLY, I.E., GILLET, R.W. Process regulating compounds in the tropical atmosphere. In: RHODE, H.,. HERRERA, R. **Acidification in tropical countries**. New York: John Wiley, New York, 1988. p.73-116.

GARRIGUES, P., PARLANTI, E., RADKE, M., BELLOCQ, J., WILLISCH, H., EWALD, M. Identification of alkylphenanthrenes in shale oil and coal by liquid and capillary gas chromatography and high-resolution spectrofluorimetry**. J. Chromatogr.,**v.395, p.217-228, 1987.

GERDE, P., MUGGENBURG, BA., SCOTT, GG., LEWIS, JL., PYON, KH., DAHL, AR., Local metabolism in lung airways increases the uncertainty of pyrene as biomarker of polycyclic aromatic hydrocarbon exposure. **Carcinogenesis,** v. 19, n.3, 493-500, 1998.

GMEINER, G., KRASSNING, C., SCHMID, E., TAUSCH, H. Fast screening method for the profile analysis of polycyclic aromatic hydrocarbon metabolites in urine using derivatisation-solid-phase microextraction*.* **J. Chromatogr. B,** v.705, n.1, p. 132-138, 1998.

GOLDSTEIN, L.S., SAFE, S., WEYAND, E. Carcinogenicity of coal tars: a multidisciplinary approach *.* **Polycycl. Aromat. Compd.***,* v.7, p.161-174, 1994.

GRAEDEL, T.E. **The photochemistry of the troposphere.** New York: Academic Press, 1985. p.40-75.

GRIMMER, G. JHILDEBRAND, A. Investigations p.n. the carcinogenic burden by air pollution in man-XIII. Assessment of the contributions of passenger cars to air pollution by carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons. **Zbl. Barkt. Hyd. (I.Orig.),** v. B161, p.104-124, 1975.

GRIMMER, G., NAUJACK, K.W., SCHNEIDER, D. Changes in PAH profiles in different areas of city during the yea*r*. In*:* BJORSETH, A., DENNIS, A.J. (Ed.) **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons***:* chemistry and biological effects. Columbus: Battle Press, 1980. p.107-125.

GRIMMER, G., NAUJACK, K.W., SCHNEIDER, D. Comparison of the profiles areas of a city by glass-capillary-gas-chromatography in the nanogram range. **Int. J. Environ. Anal. Chem**., v.10, p.265-276,1981.

GRIMMER, G., JACOB, J., NAUJACKE, K.W., DETTBARN, G. Determination of polycyclic aromatic compounds emitted from brown-coal-fired residential stoves by gas chromatography/mass spectrometry**. Anal. Chem.,** v.55, n.6, p.892-900, 1983.

GRIMMER, G., JACOB, K.W., NAUJACK, K. W., DETTBARN, G. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, azaarenes, and thiarenes emitted from coal-fired residential furnaces by gas chromatography/mass spectrometry. **Anal. Chem***.,* v.322, p.595-602, 1985.

GRIMMER, G., BRUNE, H., DETTBARN, G., JACOB, J., MISFELD, J., MOHR, U., NAUJACK, KW., TIMM, J., WENZELHARTUNG, R. Relevance of polycyclic aromatic-hydrocarbons as environmental carcinogens. **Fresenius J. Anal. Chem.,** v.339, n.10, p.792-795, 1991.

GUERIN, M. R. Environmental tobacco smoke. In: HANSEN, L.E, EATOUGH. D.J. **Organic chemistry of the atmosphere.** Boca Raton: CRC Press, 1991. p.79-120.

GUERRA, C.L., OLIVEIRA, A. A. , ANDRADE, A. S., FERREIRA, M. R. **A produção de Carvão Vegetal no Estado do Mato Grosso do Sul:** um estudo da sua dinâmica sócio-econômica e ambient*al***.** Belo Horizonte: Agência Terra,1996. p.86. (Relatório).

GUILLÉN, M. D., IGLESIAS, M.J., DOMINGUES, A., BLANCO, C.G. Polynuclear aromatic hydrocarbon retention indices on SE-54 stationary phase of the volatile components of a coal tar pitch. **J. Chromatogr.,** v.591, p.287-295, 1992.

HADDAD, S., TARDIF, R., WITHEY, J., KRISHNAN, K. Rate of pyrene metabolism in rat liver post-mitochondrial fractions. **Toxicol. Lett.**, v.93, v.2-3, p 177-84, 1997.

HAEMISEGGER, E., JONES, A., STEIGERWALD, B., THOMSON, V. **The air toxics problems in the United States:** an analysis of cancer risk for selected pollutants. Washington: EPA, 1985. (Report. EPA-450/1-85-001)

HALSALL, C.J., COLEMAN, P.J. DAVIS, B.J. BURNETT, V. WATERHOUSE, K.S., HARDING, J.P. JONES, K.D. Polycyclic aromatic hydrocarbons in UK urban air. **Environ. Sci. Technol.**, v.28, n.13, p.2380-2386, 1994.

HAMPTON, C.V., PIERSON, W.R., HARVEY, T.M., UPDEGROVE, W.S., MARANO, R.S. Hydrocarbon gases emitted from vehicles on the road. 1. A qualitative gas-chromatography mass-spectrometry survey. **Environ. Sci. Technol**., v.16, n.5, p.287-298, 1982.

HAMPTON, C.V., PIERSON, W.R., SCHUETZLE, D., HARVEY, T.M.. Hydrocarbon gases emitted from vehicles on the road. 2. Determination of emission rates from diesel and spark-ignition vehicles. **Environ. Sci. Technol**., v.17, n.12, p.699-708, 1983.

HANSEN, L., DELBERT, J. **Organic chemistry of the atmosphere**. Boca Raton:: CRC PRESS, 1991. 341p.

HANSEN, A.M., POULSEN, O.M., SIGSGAARD, T., CHRISTENSEN, J.M. The vality of determination of α nafhthol in urine as a marker for exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. **Anal. Chim. Acta,** v.291, 341-347, 1994.

HAWTHORNE, S.B., MILLER, D.J., ROBERT, M.B. , KRIEGER, M.S. Identification of methoxylated phenols as candidate tracers for amospheric wood smoke pollution. **Environ. Sci. Technol**.,v.22, n.10, p.1191-1196, 1988.

HAWTHORNE, S.B., KRIEGER, M.S., MILLER, D.J., MATHIASON, M.B. Collection and quantitation of methoxylated phenol tracers for atmospheric pollution from residential wood stoves**. Environ. Sci. Technol.,** v.23, n.4, p.470-475, 1989.

HAWTHORNE, S. B., MILLER, J.D., LANGENFELD, J.J., KRIERGER, M.S. PM-10 High-Volume collection and quantitation of semi- and nonvolatile phenols, methoxylated phenols, alkanes, and polycyclic aromatic hydrocarbons from winter urban air and their relationship to wood smoke. **Environ. Sci.Technol***.,* v.26, p.2251-2262, 1992.

HEPP, H., SIEGMANN, K., SATTLER, K. New aspects of growth mechanisms for polycyclic aromatic-hydrocarbons in-diffusions flames . **Chem. Phys. Letters**, v.233, p.16-22, 1995.

HSU, CH., SKIPPER, PL. HARRIS, TM., TANNENBAUM, SR. Characterization of DNA adducts formed by cyclopenta[cd]pyrene epoxide. **Chem. Res. Toxicol***.,* v.10, n.2, p.248-53, 1997.

IARC. **Polynuclear aromatic:** chemical, environmental and experimental data. Lyon: INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, 1983. pt.1

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Secretaria de Planejamento e Coordenação Geral do Governo de Mato Grosso do Sul. **Altas mutirreferencial**. Campo Grande: IBGE, 1990. 48p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo demográfico de 1991**. Rio de Janeiro: IBGE, 1991.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Geografia do Brasil/ Região Centro-Oeste** . Rio de Janeiro: IBGE, 1989. v.1.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Contagem de 1996.** (online) Disponível na Internet http://www.ibge.gov.br. Arquivo capiturado em 20 de fevereiro de 1996.

KAMENS, R.M., GUO, J., GUO, Z., McDOW, S.R.M. Polynuclear aromatic hydrocarbons degradation by heterogeneus reactions with N_2 O_5 on atmospheric particles. **Atmos. Environ.,** v.24A, p.1161-1173, 1990.

KARCHER, W. **Spectral atlas of polycyclic aromatic compounds**. London: Kluwer, 1988. p.864.

KATZ, M., CHAN, C., TOSINE, H., SAKUMA, T. In: JONES, P.N., LEBER, P. (Ed.) **Polynuclear aromatic hydrocarbons.** New York: Ann Arbor Science, 1979. p.171.

KAUFMAN, Y.J., WARD, D., TANRE, D., HOLBEN, B.N., MENZEL, P., PEREIRA, M.C., RASMUSSEN, R. Biomass burning airborne and spaceborne experiment in the Amazonas (Base-A). **J. Geophys. Res.,** v.97, n.D13, p.14.581-14.599, 1992.

KAUFMAN, F.J., HOBBS, P.V., KIRCHHOFF, V.W.J.H., ARTAXO, P., REMER, L.A., HOLBEN, B.N., KING, M.D., WARD D.E., PRINS, E.M., LONGO, K.M., MATTOS, L.F., NOBRE, C.A., SPHINHIRNE, J.D., JI, Q., THOMPSON, A.M., GLEASON, J.F., CHISTOPHER, S.A., TSAY, S.C. Smoke, clouds, and Radiation-Brazil (SCAR_B) experiment. **J. Geophys. Res. Atmos.**, v.103,v.D24, p.31783-31808, 1998.

KAYALI-SAYADI, M.N., RUBIO-BARROSO, C. BECEIRO-ROLDAN, C. POLODIEZ, L.M. Rapid determination of PAHs in drinking water samples using solid-phase extraction and HPLC with programmed florescence detection. **J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.,** v.19, n.19, p.3135-3146, 1996.

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**. Atmos. Environ.,** v.29, p.533-542, 1995.

KIRCHCHOFF, V.W.J.H. **Queimadas na amazônia e efeito estufa**. São Paulo: Contexto, 1992.118p.

KNECHT, U., WOITOWITZ, H.J. Risk of cancer from the use of bitumen in road works. **Brit. J. Ind. Med.,** v.46, n.1, 24-30, 1989.

KöNING, J.; BACKHARD, E.; FUNCKE, W.; ROMANOWSKI, T. Determination of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter by capillary gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry. **Anal. Chem**., n.55, p.599-603, 1983.

KULJUKKA, T., SAVELA, K., VAARANRINTA, R., MUTANER, P. VEIDEBAUM, T., SORSA, M. Low response in uhite blood cell DNA adduts among workers in a highly polluted cookery. **Environ. J**. **Occup. Environ. Med.,** v.40, n.6, p.529-37, 1998.

LAFLAMME, R.E, HITES, R.A. The global distribution of PAHs in recent sediments. **Geochim. Cosmochim. Acta,** v.42, p.289-303, 1978.

LAMOUREUX, E., BROWNAWELL, B.J.,BOTHNER, M.H. Linear alkylbenzenes as traces of sewage-derived imputes of organic matter, PCBs, and PAHs to sediments at the 106-mile deep water disposal site. **Environ. Eng.,** v.2, n.3-4, p.325-342, 1996.

LANE, L.D. 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 : John Wiley & Sons, 1989. p.30-52.

LANE, L.D. Polycyclic aromatic hydrocarbons: atmospheric physics and chemistry. In : HANSEN, L.D., EATOUGH, D.J. **Organic chemistry of the atmosphere**. Boca Raton: CRC Press, 1991.

LAO, R.C., THOMAS, R.S., MONKKMAN, J.L. . Computerized gas chromatographic-mass spectrometric analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples**. J. Chromatogr**., v.112, p.681-700, 1985.

LEE, M.L., VASSILAROS, D.L. Retention indices for programmed-temperature capillary-column gas chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Anal. Chem.,** v. 51, n.6, p.768-773,1974.

LEE, M.L., PRADO,G.P. HOWARD, J.B., HITES, R.A. Source identification of urban airbone polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatographic mass spectrometry and high resolution mass spectrometry. **Biomed. Mass Spectrum.,** v.4, p.182, 1977.

LEE, M.L., NOVOTNY, M. V., BARTLE, K. D. **Analytical chemistry of polycyclic aromatic compounds**. New York: Academic Press, 1981.461p.

LEITE, F. **Validação em análise química ,** Campinas: Átomo, 1998. 224p.

LI, C.K., KAMENS, R.M. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as souce signatures in receptor modeling. **Atmos. Environ.,** v.27A, p.523-532, 1993.

LINDHARDT, B., HOLST, H., CHRISTESEN, TH. Comparison of soxhlet and shake extraction of polycyclic aromatic-hidrocarbons from coal-tar polluted soils sampled in the field**. Int. J. Environ. Anal. Chem**., v.57, n.1, p.9-19, 1994.

LONG, G. L., WINEFORDNER, J.D. Limit of detection a closer look at the IUPAC definition. Anal.Chem. v.55, n.7, p.712A- 724A, 1983.

LOPES, W.A., ANDRADE, J.B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos na atmosfera**. Quím. Nova,** v.19, n.5, p.497-516, 1996.

MAHNKE, K., KRAUS, P. Burning of biomass. an important souce for global PCDD/F emission. **Organohalogen. Compd.,** v.27, p.167- 177, 1996.

MASCLET, P., CACHIER, H., LIOUSSE, C., WORTHAM, H. Emissions of polycyclic aromatic-hydrocarbons by savanna fires. **J. Atmos.Chem.,** v.22, p.41-54, 1995.

MATO GROSSO DO SUL. Secretaria de Planejamento e Coordenação Geral do Governo de Mato Grosso do Sul. Diretrizes da ação governamental do governo Marcelo Miranda 1988-1991: macrozoneamento ambiental. Campo Grande: SEPAN, 1987. 58p.

MATO GROSSO DO SUL. Secretaria do Meio Ambiente. Resolução n.009, 20 abr. 1994. Licenciamento da atividade florestal. Diário Oficial, n. 3771, 20/04/94

MATO GROSSO DO SUL. Secretaria do Meio Ambiente. Resolução n.011, 21 set. 1994. Procedimento para reposição florestal. Diário Oficial, n. 3771, 28/09/94

MATININS B. S., KADO, N.Y., CARVALHO, L.R.F., OKAMOTO, R.A, GUNDEL, L. A. Genotoxicity of fractionated organic material in airbone particles from São Paulo, Brazil. **Mutat. Res.**, v.446, p.83-94, 1999.

MEYER, U., KOLLNER, B., WILLENBRINK, J., KRAUSE, G.H.M. Effects of different ozone exposure regimes on photosynthesis, assimilates and thousand grain weight in spring wheat. **Agr. Ecosyst. Environ.**, v.78, n.1, p.49-55, 2000.

MCDOW, SR., VARITIAINE, M. SUN, QR., HONG, YS, YAO, YL., KAMENS, RM. Combustion aerosol water-content and it effect on polycyclic aromatic hydrocarbon reactivity. **Atmos. Environ.,** v.19, n.7, p.797, 1995.

McKENZIE, L.M., HAO, W.M., RICHARDS, G.N., WARD, D. E. Quantification of major components emitted from smoldering combustion of wood. **Atmos. Environ.,** v. 28, n.20, p.3283-3292, 1994.

MENZIE, C. A., POTOCKI, B.B., SANTODONATO, J. Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. **Environ. Sci. Technol.,** v.25, n.7, p.1278-1284,1992.

MERCANTE, M.A**. O Processo de florestamento em áreas de cerrado e seus efeitos ambientais:** o caso do Mato Grosso do Sul . São Paulo, 1994. 120p. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo.

MITCHELL, C., KLOPMAN, G., ROSENKRANZ, H.S. Computer automated evaluation of mutagenicity and carcinogenicity of selected polycyclic aromatic hydrocarbons. In *:* COOKE, M., DENNIS, A.J. (Ed.) **Polynuclear aromatic hydrocarbons: chemistry, characterization and carcinogenesis***.* Richland: Battle Press, 1986.

MOREIRA-NORDEMANN, L.M., RÉ POPPI, N., GIRARD, P. Biomass burning in central brazil and impact on the atmospheric composition. In: WMO - IGAC CONFERENCE ON THE MEASUREMENT AND ASSESSMENT OF ATMOSPHERIC COMPOSITION. Abstracts, Beijing (China); IGAC, 9-14/out/1995, p.10.

MOREIRA-NORDEMANN, L.M., GIRARD, P., RÉ POPPI, N. Química da precipitação atmosférica na cidade de Campo Grande-MS. **Rev**. **Bras. Geofís.,** v.15, n.1, 1997.

MURRAY, J.J., POTTIE, R.F., PUPP, C. Vapor-pressures and enthalpies of sublimation of 5 polycyclic aromatic Hydrocarbons. **Can. J. Chem**., v.52, n.4, p.557-563, 1974.

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES. **Polycyclic aromatic hydrocarbons:** evaluation of sources and effects. Washington: NAS, 1983.

NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL SATETY AND HEALTH. **Manual of analytical methods.** 4.ed. Cincinnati: NIOSH, 1994. n.2, p.3-7 (Method 5515)

NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL SATETY AND HEALTH. **Pocket guide to chemical hazards**. Cincinnati: NIOSH, 1997. (Publication n.97-140)

NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL SATETY AND HEALTH. **Manual of analytical methods.** 4.ed. n. 3, p.2-9. (Method 5506)

NIELSEN, T. Reactivity of polycyclic aromatic-hydrocarbons toward nitrating species. **Environ. Sci. Technol.,** v.18, n.3, p.157-163, 1984a.

NIELSEN, T., SEITZ, B., RAMDAHL, T. Occurrence of nitro PAH in the atmosphere in rural area. **Atmos. Environ.,** v.18, p.2159, 1984b.

NIELSEN T., JORGENSEN HE, LARSEN JC., POLSEN M. City air pollution aromatic hydrocarbons and other mutagens: occurrence, sources and health effects. **Sci. Total Environ.**, v.190, p.41-49, 1996.

NOLL, I.B., TOLEDO, M.C.F. Benzo(a)pireno em carnes defumadas pelos processos caseiro e industrial. **Rev. Bras. Toxicol.,** v.10, n.1, p.19-23, 1997.

OANH, N. T. K., REUTERGARDH L. B., DUNG, N.T. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and particulate matter from domestic combustion of selected fuels. **Environ. Sci. Technol.,** v.33, n.16, p.2703-2709, 1999.

OFFENBERG, J.H., BAKER, J.E. Aerosol size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and over water atmospheres. **Environ. Sci. Technol.**, v.33, n.19, p.3324-3331, 1999.

ORAVAINEN, K.H., SAASTAMOINEN, J.J. Emissions from wood combustion in fireplaces. **Thermochem. Biomass Convers**., v.2, p.1482-1491, 1997.

OROS, D.R., SIMONEIT, B.R.T. Identification of molecular traces in organic aerosols from climate vegetation subjected to biomass burning. **Aerosol Sci. Technol.**, v.31, n.6,433-445, 1999.

PANTHER, B.C., HOOPER, M.A, TAPPER, N.J. A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments. **Atmos. Environ.**, v.33, p.4087-4099, 1999.

PAPAGEORGOPOULOU, A. MANOLI, E. TOULOUMI, E., SAMARA, C. Polycyclic aromatic in the ambient air of Greek towns in relation to other atmospheric pollutants. **Chemosphere,** v.39, n.13, p.2183-2199, 1999.

PASCHKE, A., HERBEL, W., STEINHART, H. Determination of mono-to tetracyclic aromatic hydrocarbons in lubricating oil. **J. High Resolut. Chromatogr.**, v.15, p.827-833, 1992.

PHILLIPS, DH., GROVER, PL. Polycyclic-hidrocarbon activation-bay regions and beyond. **Drug Metab. Rev.***,* v.26, n.1-2, p.443-467, 1994.

PITTS, J.N. SWEETMAN, J. A., ZIELINSKA, B., WINER, A. M., ATKINSON, R. Determination of 2-nitrofluorantheno and 2-nitropyrene in ambient particulate organic matter: evidence of atmospheric reactions. **Atmos. Environ***.,* v.19, p.1601-1608, 1985.

PREUS, R., DAPPRICH, J., WALTER, NG. Probing RNA-protein interactions using pyrene-labeled-oligodeoxyynucleotides: obta replicase efficiently binds small RNAs by recognizing pyrimide residues. **J. Mol. Biol,** v.273, n.3, p.600-13, 1997.

POPI, W., VAHRENHOLZ, C. SCHELLC., GRIMMER, G., DETTBARN, G., KRAUS, R. DNA single strand breakage, DNA adducts, and sister chromatid exchange in lymphocytes and phenanthrene and pyrene metabolites in urine of coke oven workers. **Occup. Environ. Med**.,v.54, n.3, p.176-83, 1997.

POTT, F., OBERDÖRSTER, G. Intake and Distribution of PAH. In: GRIMMER, G. (Ed.) **Environmental carcinogens:** polycyclic aromatic hydrocarbons*.* Boca Raton: CRC Press, 1983. 30-48p.

RADZI BIN ABAS, M., 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.

RAMDAHL, T. Polycyclic aromatic ketones in environmental samples. **Environ. Sci, Technol.,** v.17, p.666-670, 1983.

REIMER, G., SUAREZ, A. Comparison of supercritical fluid extraction and Soxhlet extraction for the analysis of native polycyclic aromatic hydrocarbons in soils. **J. Chromatogr. A**, v.699, p.253-363, 1995.

REMER L.A. , KAUFMAN, Y.J., HOLBEN, B.N., THOMPSON, A.M. McNAMARA D. Biomas burning aerosol size distribution and modeled optical properties. **J. Geophys. Res. Atmos.,** v.103, n.D24, p.31891-31891, 1998.

REUTERWALL, C., ARINGER, L., ELINDER, C.G., RANNUNG, A., LEVIN, JO, JURINGE, L., ÖNFELT, A. Assessment of genotoxic exposure in swedish coke-oven work by different methods of biological monitoring. **Scan. J. Work. Environ. Health,** v.17, n.2, p.123-132 , 1991.

RIZZO DA MATTA, M**. Extração com fluido supercrítico de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em sólidos ambientais**. São Carlos, 1992. 115p. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Instituto de Física e Química de São Carlos - Universidade de São Paulo.

ROGGE, W.F., MAZUREK, M.A., HILDEMANN, L.M., SIMONEIT, B.R.T. Qantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. **Atmos. Environ.,** v.27A, n.8, p.1309-1330, 1993.

SARKANEN, K.V., LUDWIG, C.H. **Lignins**. New York: J. Wiley & Sons, 1971.

SCHAUER, J.J., KLEEMAN, M.J., CASS, G.S., SIMONEIT, B.R.T. Measurement of emissions from air pollution sources. 2.C-1 through C-30 organic compounds from medium duty diesel trucks. **Environ. Sci. Technol.,** v.33, n.10, p.1578-1587, 1999.

SETZER, A. W., PEREIRA, M. C. P. Project SEQE Report for 1988 – Remote Sensing of Biomass Burning (in Portuguese), INPE Inter, Rep., 1990.

SIMONEIT, B.R.T. Application of molecular marker analysis to vehicular exhaust for source reconciliation's. **Int. J. Environ. Anal. Chem.** , v.22, p. 203-233, 1985.

SIMONEIT, B.R.T., COX., R.E., STANDLEY, L.J. Organic matter of the troposphere-IV: lipids in Harmattan aerosols of Nigeria. **Atmos. Environ.,**v.22, p.983-1004, 1988.

SIMONEIT, B.R.T., CARDOSO, J.N., ROBISON, N. A assessment of the origen and composition of higher molecular weight organic matter in aerosols over Amazonia. **Chemosphere,** v.21, p.1285-1301, 1990.

SIMONEIT, B.R.T. ROGGE, W.F. MAZUREK, M.A. STANDLEY, L.J. HILDEMANN, L.M., GASS, G.R. Lignin pyrolysis products, lignans, and resin acids as specific tracers of plant classes in emissions from biomass combustion**. Environ. Sci. Technol.,** v. 27, p.2533-2541,1993.

SIMONEIT, B.R.T., SCHAUER, J.J., NOLTE, C.G., OROS, D.R., ELIAS, V.O., FRASER, M.P., ROGGE, W.F., CASS, C.R. Levoglucosano, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. **Atmos. Environ.,** v.33, n.3,p.173-182,1999a.

SIMONEIT, B.R.T. A review of biomarker compounds as source indicators and tracers for air pollution. **Environ. Sci. Poll. Res**., v.6, n.13, p.159-169, 1999b.

SOUZA, A, OLIVEIRA,C.R., LAURETTO, M.S. Potencial climático para zoneamento e planejamento agrícola do Mato Grosso do Sul. **Lav. Arrozeira**, Porto Alegre, v.44, n.395, p.16-19, 1991.

SPRINGER, D.L., MAHLUM, D.D., WESTEBERG, R.B., HOPKINS, K.L., FRAZIER, M.E., LATER, D.W., WEIMER, W.C. Carcinogenesis, Metabolism and Binding Studies of Complex Organic Mixtures. In *:* COOKE,M., DENNIS, A.J. (Ed.) **Polynuclear aromatic hydrocarbons:** chemistry*,* characterization and carcinogenesis. Richland : Battelle Press, 1986. p.16-32.

STRICKLAND, P. T., KANG, D., BOWMAN, ED., FITZWILLIAM A., DOWNING, TE., ROTHMAN N. Identification of 1-hydroxypyrene glucuronide as a major pyrene metabolite in human urine by synchronous Fluorescence Spectroscopy and Gas Chromatography-Mass Spectrometry*.* **Carcinogenesis**, v.15,n.30, p. 483-7, 1994.

SUZUKI, T.; KANOH, T.; ISHIMORI, M; IKEDA, S.; OHKUNI, H. Adjuvant activity of diesel exhaust particulates (DEP) in production of anti-Ige and anti IgG1 antibodies to mite allergen in mice. **J. Clin. Lab. Immunol.**, v**.**48,n.5, p187-99, 1996.

TOLOS, W.P., SHAW, P.B. LOWRY, L.K. MAcKENZIE, B.A. , DENG, J., MARKEL, H.L. **Appl. Occup. Environ. Hyg**., v.5, p. 303, 1990 apud HANSEN, A.M., POULSEN, O.M., SIGSGAARD, T., CHRISTENSEN, J.M. The vality of

determination of α nafhthol in urine as a marker for exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. **Anal. Chim. Acta***,* v.291, 341-347, 1994.

TWEEDE KAMER DER STATEN-GENERAAL 18604, n. 1-2, p.108-109. Den Haag, (1984/1985).

UMWELTSBUNDESAMT. **Luftqualitätskriterien für ausgewählte polyzyllische aromatische Kohlenwassertoffe. Berchte** . Berlin: Erich Schimidt Verlag, 1979.

VALERIO, F., LAZZAROTO, A. Photochemical degradation of PAH in real and laboratory conditions. **Int. J. Anal. Chem.,** v.23, p.135-151, 1985.

VAN BEKKUM, YM., SCHEEPERS, PT., VAN DEN BROEK, PH., VELDERS, DD., NOORDHOEK, J.; BOS, RP. Determination of hemoglobin adducts following oral administration of 1-nitropyrene to rats using gas chromatography-tandem mass spectrometry. **J.Chromatogr. B,** v.701, n.1, p.19-28, 1997.

VANDECASTEELE C., BLOCK B.C. **Modern methods for trace element determination**.New Tork: John Wiley & Sons, p.69,1994

VAN-DELFT, JH., STEENWINKEL, MJ., VAN-ASTEN, JG., VAN ES, J., KRAAK, ª, BAAN, RA. Monitoring of occupational exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in a carbon-electrode manufacturing plant. **Ann. Occup. Hyg.** v.42, n.2, p.105-114, 1998.

VASCONCELLOS, P.C., ARTAXO, P. E., CICCIOLI, P., CECINATO, A., BRANCALEONI, E., FRATTONI, M. Determinação dos hidrocabonetos saturados e polícíclicos aromáticos presentes no material particulado da atmosfera Amazônica. **Quím. Nova,** v.21, n.4, 385-393, 1998.

VENKATARAMN, C., FRIEDLANDER, S.K. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. **Environ. Sci. Technol.,** v.28, n.4, p.563-572, 1994.

VIEIRA, B.M., FORTI, M.C., TAVARES, M.F.M., MOREIRA-NORDEMANN, L.M. Na, Ca, K, Mg e Cl^{-1} atmosféricos na região leste do estado de São Paulo. Ver. Bras. Geofis. V.6, n.1, p.17-23, 1988.

VON-MUTIUS, E. The environmental predictors of allergic diseases. **J. Allergy Clin. Immunol.**, v.105, n.1, p.9-19, 2000.

VYSKOCIL, A., FIALA, Z., FIALOVA, D., KRAJAK, V., VIAU, C. Environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in Czech Republic*.* **Hum*.* Exp*.* Toxicol.,** v.16,n.10, p. 589-95, 1997.

WARD, D.E., KAUFFMAN, J.B., BABBIT, R.E., CUMMINGS, D.L., DIAS, B., HOLBEN, B.N., KAUFMAN, T.J., RASMUSSEN, R.A., STZER, A.W. Smoke and fire characteristics for cerrado and deforestation burns in Brazil: Base-B Experiment. **J. Geophys. Res.,** v.97, n.D13, p.14.601-14.619, 1992.

WATTS, R., LEWTAS, J., STEVENS, R., HARTLAGE, T., PINTO, J. Czech-U.S. EPA health study: assessment of personal and ambient air exposures to PAH and organic mutagens in the teplice District of Northern Bohemia**. Int. J. Environ. Anal. Chem.,** v.56, n.4, p.271-287, 1994.

WILD, S. R., JONES, K.C. Polynuclear aromatic-hydrocarbons in the united-kingdom environment- A preliminary source inventory and budget**.** **Environ. Pollut***.,* v.88, n.1, p.91-108, 1995.

WILLIAMS, M.R., FISHER, T.R., MELACK, J.M. Chemical Composition and deposition of rain in the central Amazon Brazil. **Atmos. Environ.,** v.31, n.2, p.207-217, 1997.

WISE, S.A., BENNER,B, A., BYRD, G.D., CHELER, S.N. REBBET, R.E. SCHANTZ M.M. - Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coal tar standard reference material. **Anal. Chem.,** v.60, p.887-894, 1988.

WISHNOK, J. S. Environmental carcinogens: in vivo monitoring using CG/MS. **Anal. Chem.**, v.64, n.23, p.1126-111130, 1992.

WORNAT, M.J., HURT, R.H., YANG, N.Y.C., HEADLEY, T.J. **Combust. Flame**, v.100, p.131-143, 1995.

WU, C.H., SALMEEN, I., NIKI, H. Fluorescence spectroscopic study of reactions between gaseous ozone and surface-adsorbed polycyclic aromatic-hydrocarbons. **Environ. Sci. Technol***.,* v.18, n.8, p.603-607, 1984.

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, n.11/12, p.655-664, 1997.

7. APÊNDICE

7.1. APÊNDICE A - MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

7.1.1. Solventes utilizado

Os solventes orgânicos utilizados na extração dos HPAs e preparo de soluções padrões foram todos de alta pureza: metanol, diclorometano e isooctano *Nanograde (Mallinckrodt,* Alemanha) e acetona Grau Cromatográfico (*Health Hazard, USA).*

7.1.2. Padrões cromatográficos

Ampolas de 1,0 mL, *(4-8905 - SUPELCO, USA),* lote 37H0322, contendo hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em solução de diclorometano / benzeno (1:1), com concentração de 2000 $\mu g.mL^{-1}$ dos seguintes HPAs: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benz[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[a]pireno, benzo[k]fluoranteno, indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenz[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno; considerados contaminantes prioritários pela *Environmental Proctetion Agency* (EUA).

Os hidrocarbonetos saturados (C_{10} a C_{21}) utilizados como substâncias padrões para cálculo do índice de retenção de alguns compostos foram obtidos da *Sigma-Aldrich, USA* (HSL-15), lote 37H9005.

7.1.3. Solução de padrão estoque

A solução estoque contendo os 16 HPAs, utilizada neste trabalho, foi preparada em isooctano pela diluição de 1,0 mL da solução padrão de 2000 $\mu g.mL^{-1}$ (ampola da SUPLECO descrita no item 7.1.2) e o volume elevado para 100,0 mL em um balão volumétrico aferido. A solução resultante de 20 $\mu g.mL^{-1}$ foi estocada em frasco escuro bem vedado a - 20 ^{0}C.

7.1.4. Soluções de Trabalho

As concentrações das soluções de trabalho, variaram de 20 a 2000 ng.mL^{-1}, e foram preparadas em isooctano, em balões volumétricos aferidos de 5 ou 10 mL, a cada 2 semanas. As soluções foram protegidas da luz com papel alumínio e guardadas em freezer.

7.1.5. Limpeza da vidraria

Todos os materiais de vidro utilizados neste trabalho foram tratados com solução sulfocrômica e em seguida lavados com água corrente, sabão Extran MA 02 neutro da Merck por 30 minutos em banho ultra-sônico, e enxaguados com água ultra pura do sistema Milli-Q. Pipetas Pasteur, tubos de ensaio, frascos etc., exceto o material volumétrico, foram secos em estufa e posteriormente aquecidos a 400 ^{0}C em mufla por 12 horas. Os balões e pipetas volumétricas para se obter uma secagem mais rápida foram tratadas com acetona *nanograde* .

7.1.6. Cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas (CG/EM)

Utilizou-se nas análises o cromatógrafo gasoso, GC-17A , acoplado ao Espectrômetro de Massas, QP 5000 da *Shimadzu* (Japão), que possui as seguintes características:

Scan range : 10-700 u

Técnica de ionização por impacto eletrônico (E.I.) com energia de 70 eV.

Processador de dados CLASS 5000, e banco de dados NIST.62 com 62.235 espectros de massas.

7.1.7. Banho de Ultra Som

O banho ultra-sônico da *"Unic Ultrasonic Cleaner"* , modelo USC 1400, frequência de 40 kHz foi utilizado nas extrações dos HPAs em amostras ambientais e de emissão direta do forno..

7.2. APÊNDICE B – CROMATOGRAMAS DE ÍONS TOTAIS E EXTRAÇÂO DE ÍONS EM ANÁLISES DE AMOSTRAS DE EMISSÃO DIRETA DO FORNO

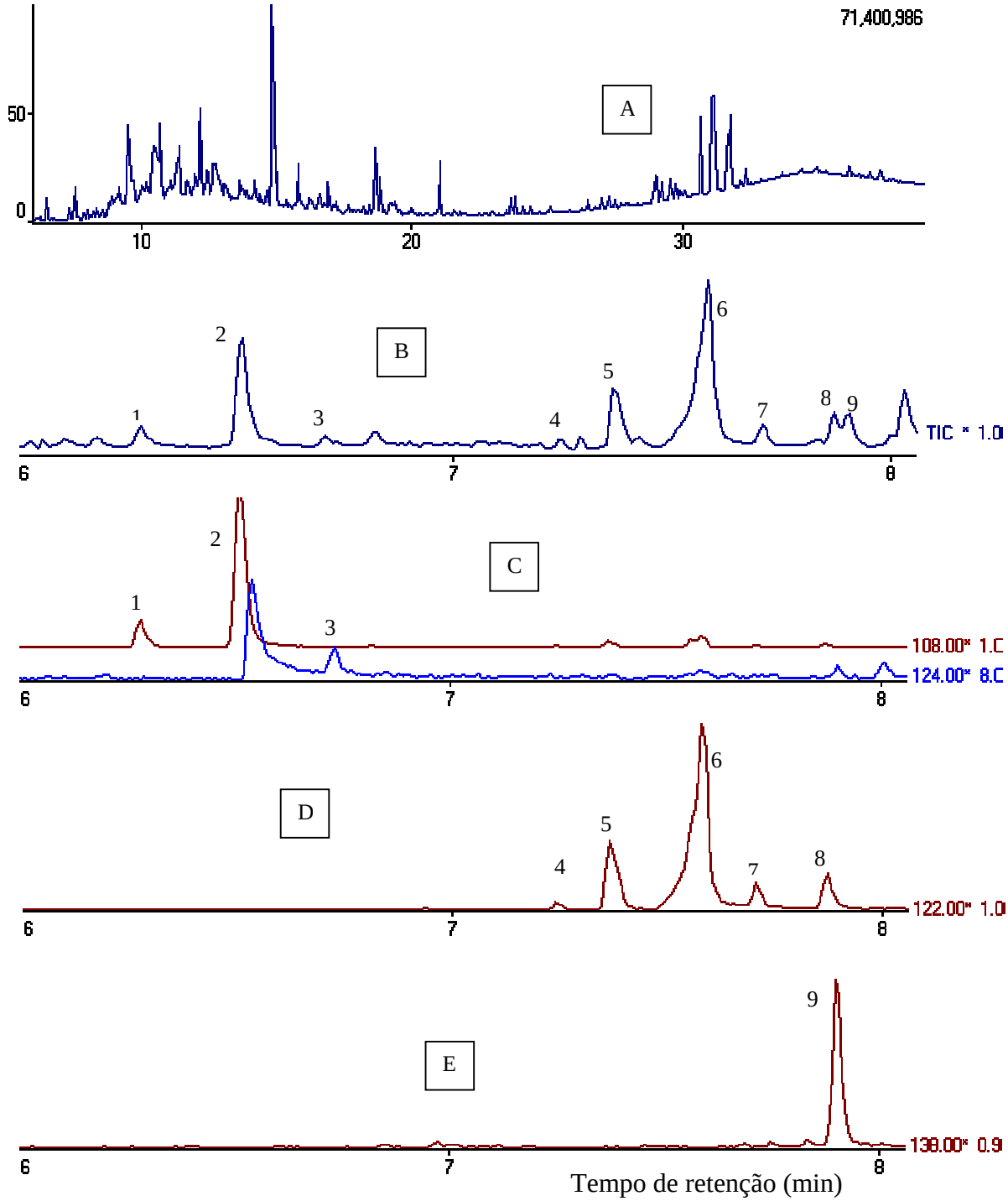


FIGURA 29 – A: Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2) de amostra de emissão direta do forno
B: Ampliação da escala de tempo (6 a 8 minutos) do TIC-CG/EM
C: Extração dos íons m/z 108 e 124: (1)o-cresol; (2)m, p-cresol; (3)2-metoxifenol
D: Extração do íon m/z 122: (4)3-,ou 2-etilfenol ; (5) a (8)dimetifenol
E: Extração do íon m/z 138: (9)4-metiguaiacol.

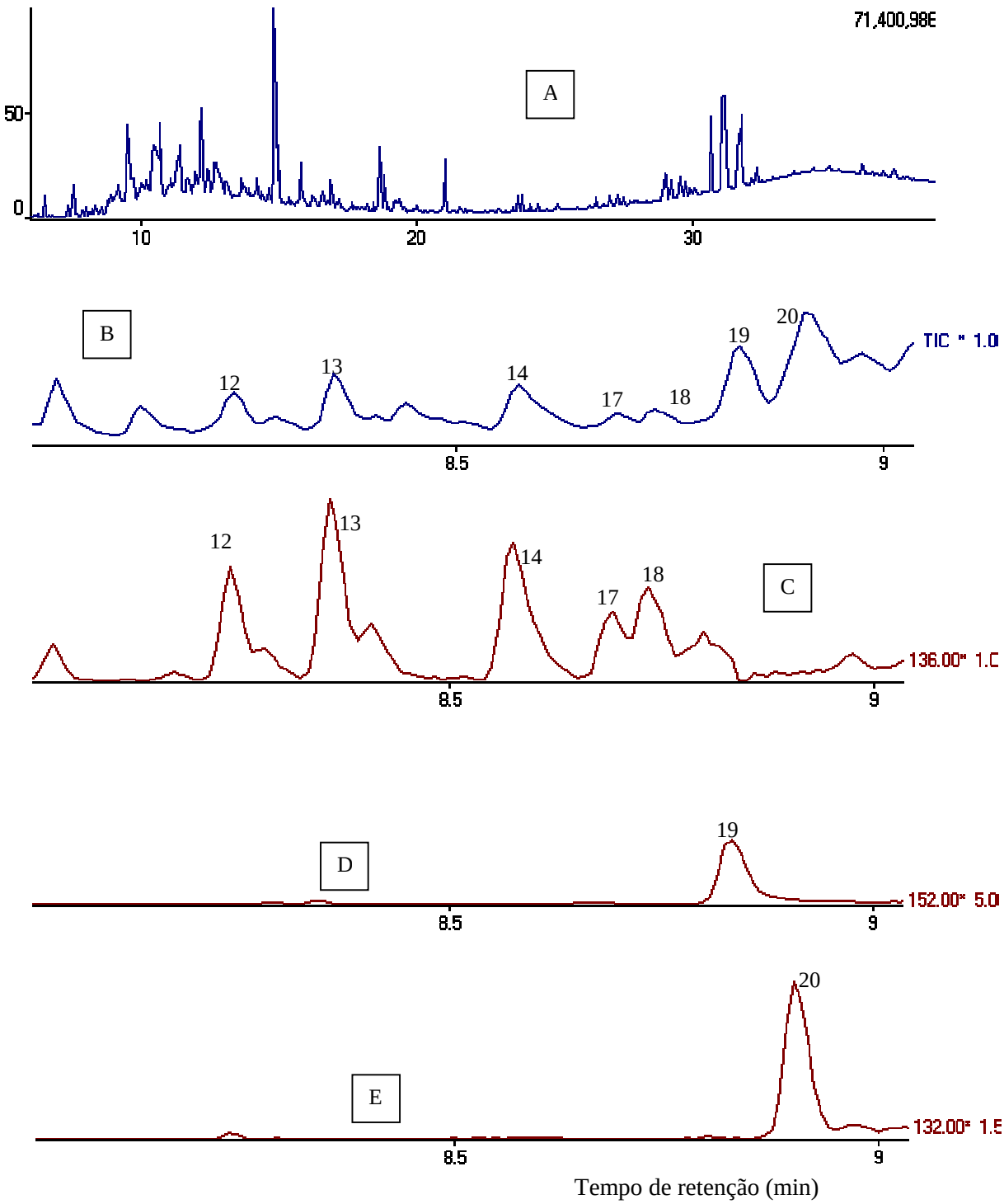


FIGURA 30 - A: Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2) de amostra de emissão direta do forno
B: Ampliação da escala de tempo (8 a 9 minutos) do TIC-CG/EM
C: Extração do íon m/z 136 do cromatograma de íon total: (12)2,4,6-trimetilfenol ; (13)etil-metilfenol; (14)trimetilfenol; (17) trimetilfenol; (18)2,3,5-trimetilfenol
D: Extração do íon m/z 152: (19)p-etilguaiacol
C: Extração do íon m/z 132: (20)1-indanone

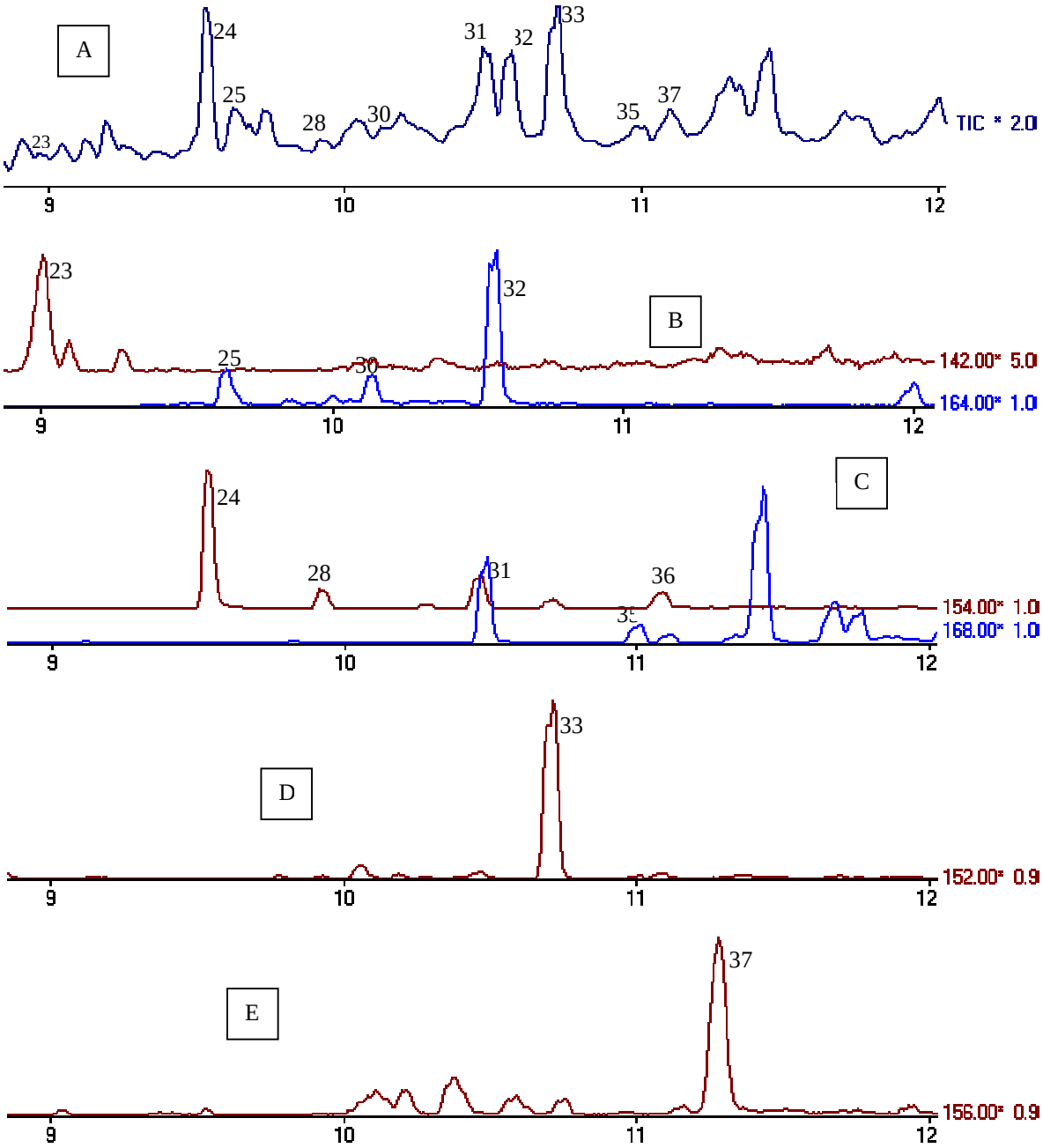


FIGURA 31 - A: Ampliação da escala de tempo (9 a 12 minutos) do cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2), de amostra de emissão direta do forno

B: Extração dos íons m/z 142 e 164: (23)2-metilnaftaleno; (25)4-alliguaiacol; (30) isoeugenol; (32)trans-isoeugenol

C: Extração dos íons m/z 154 e 168: (24)siringol; (28)1,1' bifenil; (31)1,2,3-trimetoxibenzeno; (35)difenilmetano ou isômero; (36)acenafteno

D: Extração do íon m/z 152: (33)acenaftileno

E: Extração do íon m/z 156: (37)naftalenocarboxaldeído

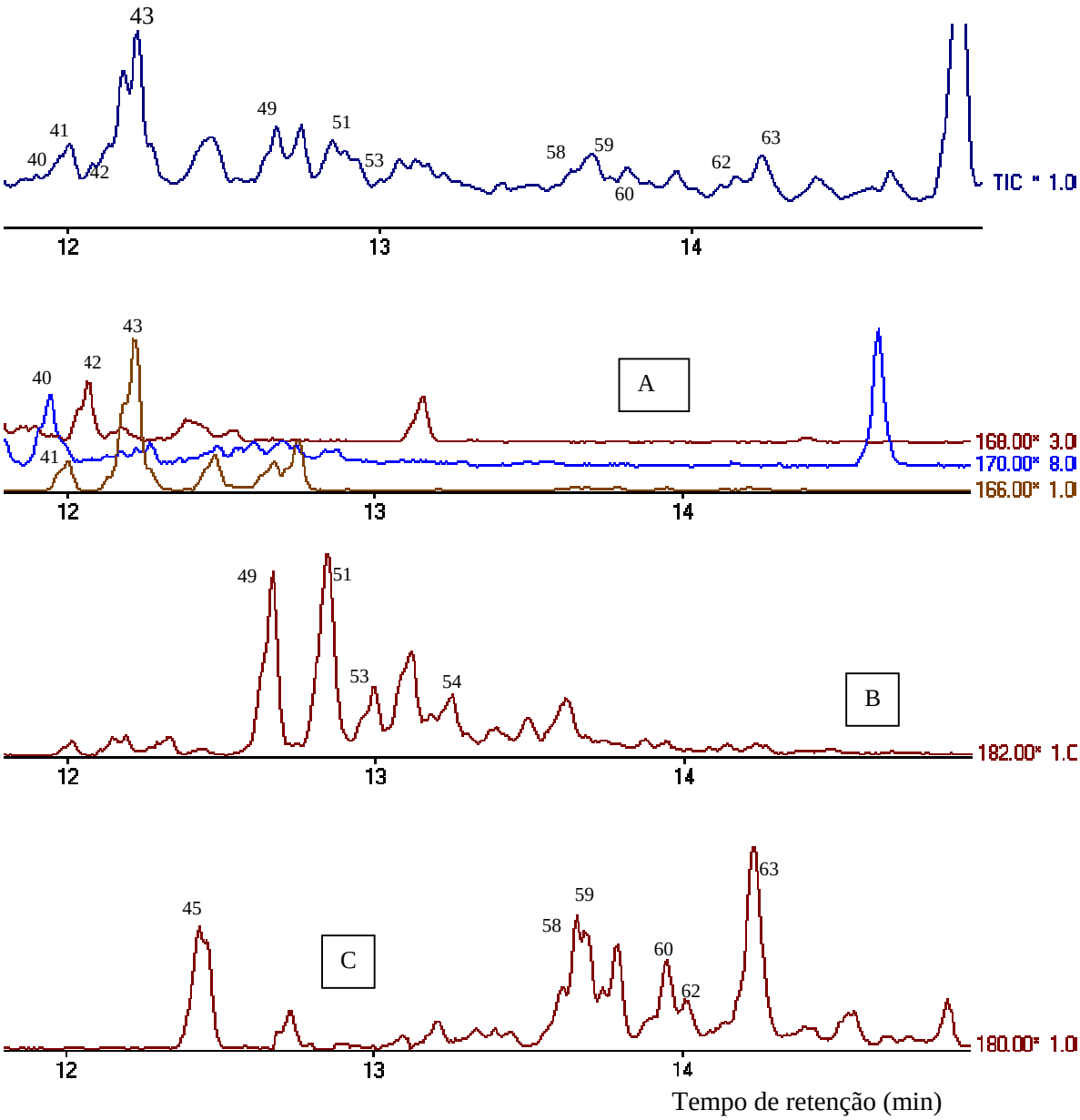


FIGURA 32 - A: Ampliação da escala de 11.8 a 15.9 minutos do cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) do extrato da fração volátil (adsorvente XAD-2) de amostra de emissão direta do forno

B: Extração dos íons m/z 168, 170 e 166: (40)trimetilnaftaleno; (41)fenaleno; (42)dibenzofurano; (43)fluoreno

C: Extração do íon m/z 182: (49)dimetilbifenila; (51)metildibenzofurano; (53)metildibenzofurano; (54)dimetildibenzofurano

D: Extração do íon m/z 180: (45)metilfluoreno; (57) a (59)metilfluoreno; (61)9,10-dihidrofenantreno; (62)9-fluorenona

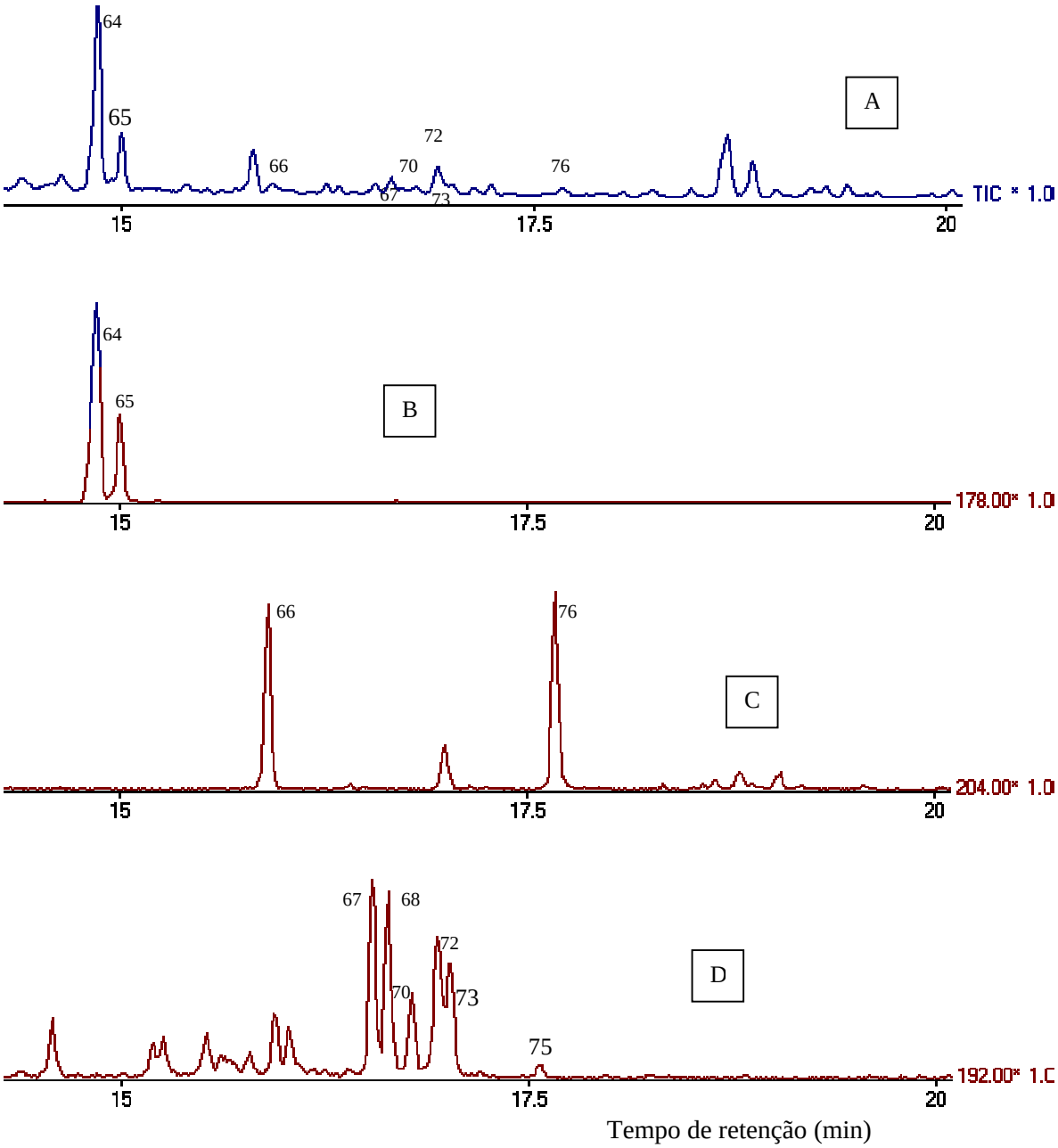


FIGURA 33 - A: Ampliação da escala de 14.3 a 20 minutos do cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) da fração volátil (adsorvente XAD-2) de amostra de emissão direta do forno
B: Extração do íon m/z 178: (64)fenantreno; (65)antraceno
C: Extração do íon m/z 204: (66)1-fenilnaftaleno; (76)2-fenilnaftaleno
D: Extração do íon m/z 192:
(67) e (68)metilfenantreno ou metilantraceno; (70)3-metilfenantreno;
(72)2-metilfenantreno; (73)2-metilantraceno; (75)metilfenantreno ou isômero

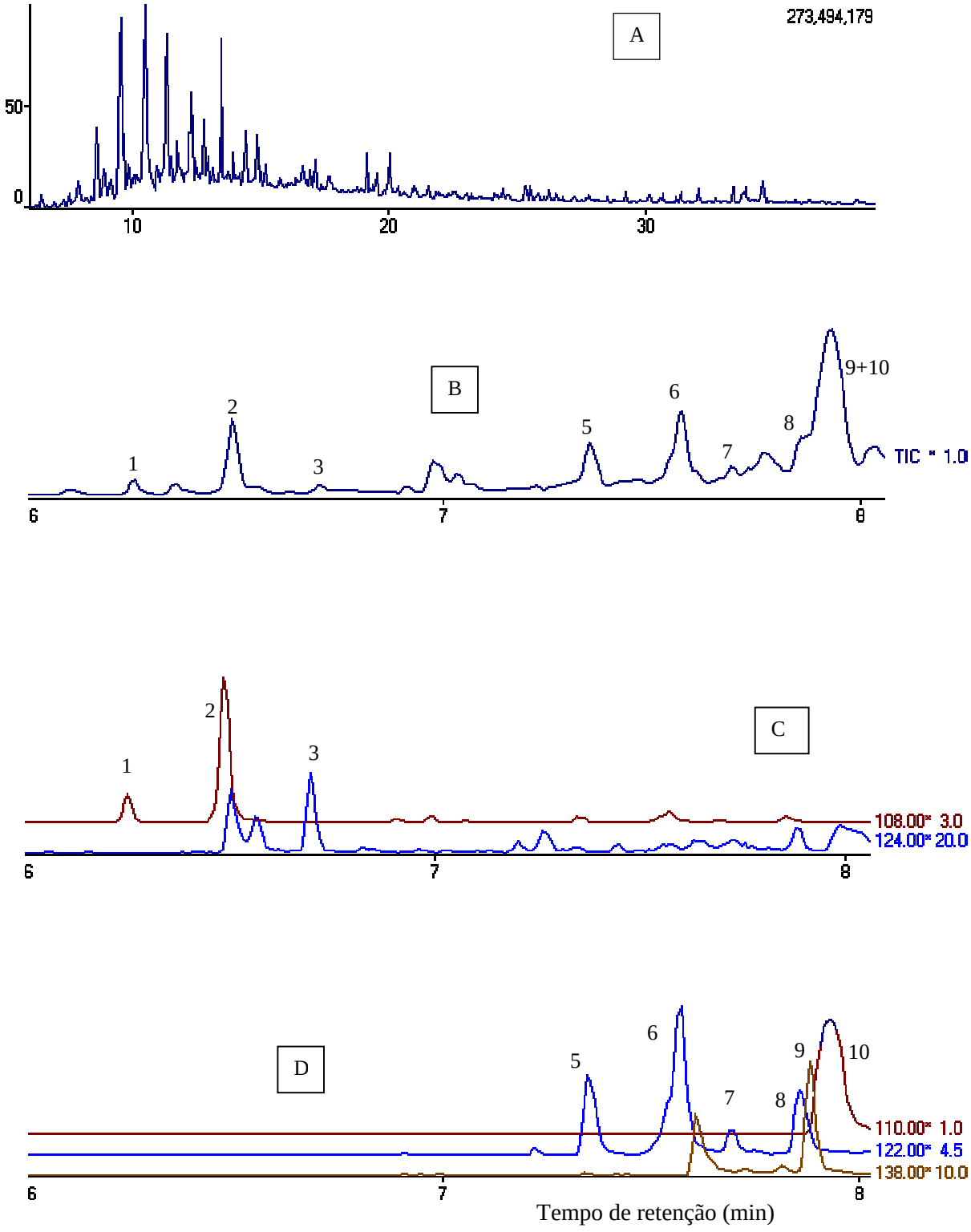


FIGURA 34 - A: Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) do material paticulado (filtro) de amostra de emissão direta do forno
B: Ampliação da escala de tempo (6 a 8 minutos) do TIC-CG/EM
C: Extração dos íons m/z 108 e 124: (1) o-cresol; (2) m,p-cresol; (3) 2-metoxifenol
D: Extração dos íons m/z 122, 110, 138: (5)dimetilfenol; (6)dimetilfenol; (7)dimetilfenol; (8)dimetilfenol; (9)4-metilguaiacol; (10)1,2-benzenodiol

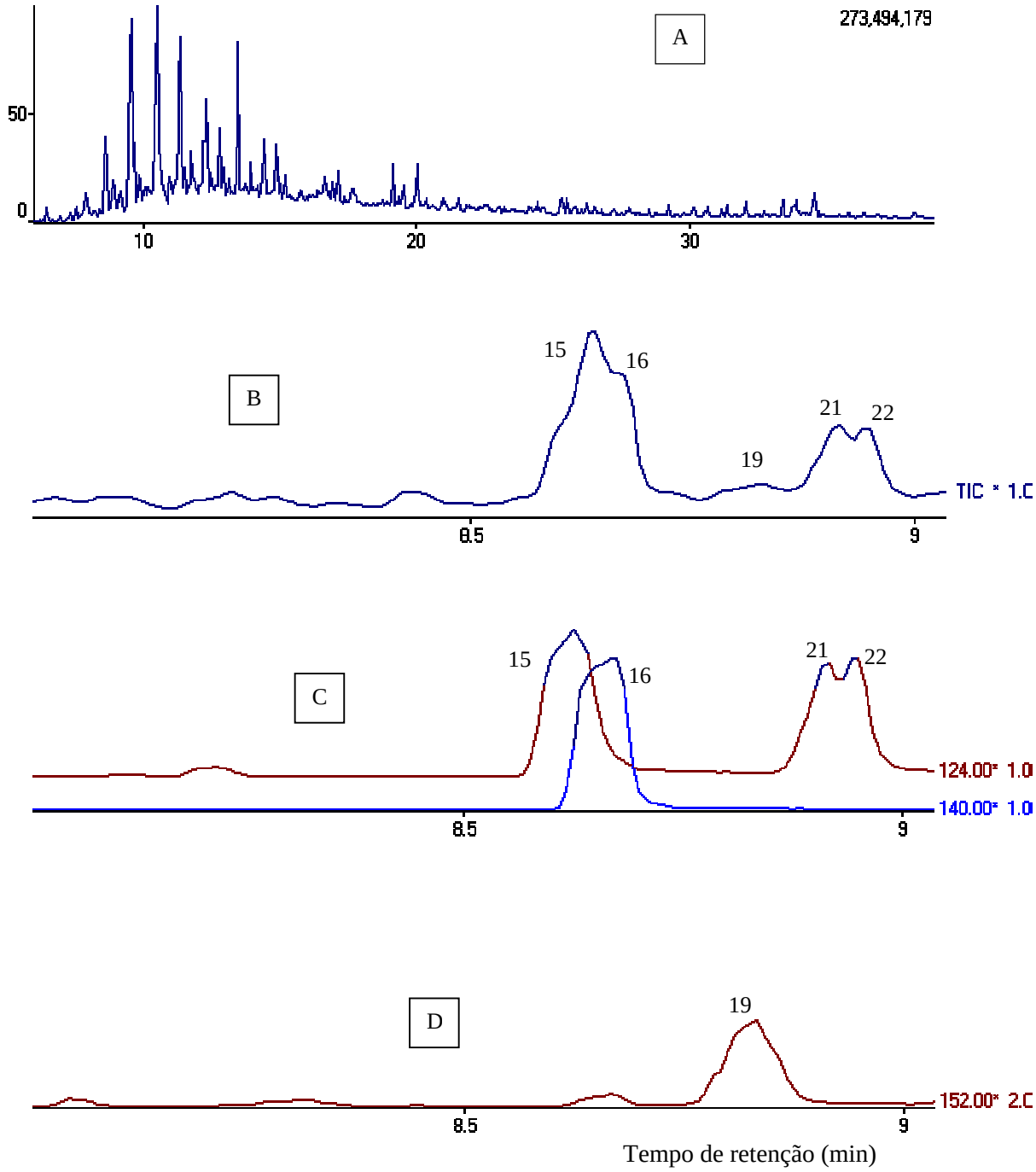


FIGURA 35 - A: Cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) do material particulado (filtro) de amostra de emissão direta do forno
B: Ampliação da escala de templo (8 a 9 minutos) do TIC-CG/EM
C: Extração dos íons m/z 124 e 140: (15)metil-1,2-benzenodiol; (16)3-metoxipirocatecol); (21)4-metilcatecol; (22) metil-1,2-benzenodiol
D: Extração do íon m/z 152: (19)etilguaiacol

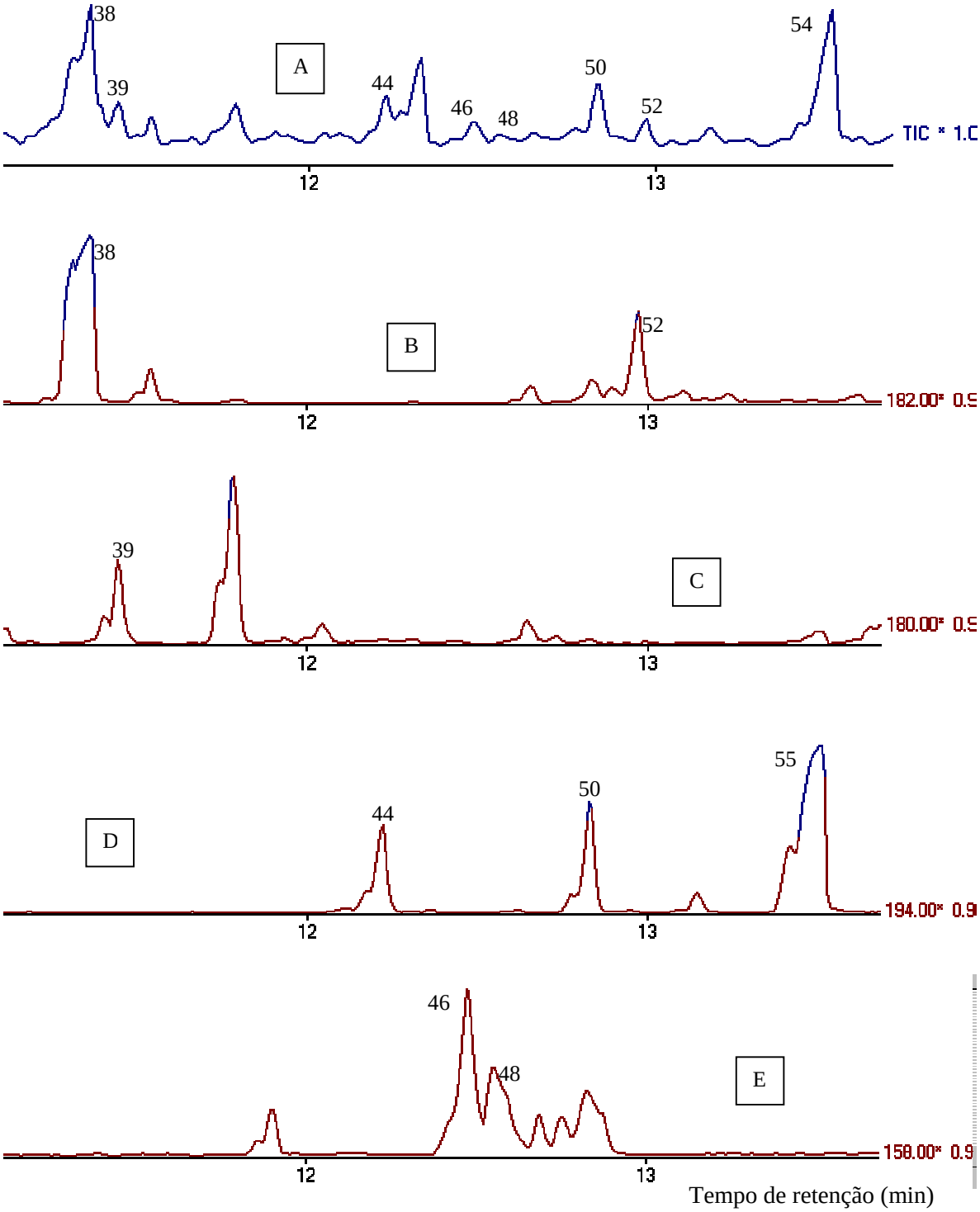


FIGURA 36 - A: Ampliação da escala de 11,0 a 13,0 minutos do cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) do material particulado (filtro) de amostra de emissão direta do forno
B: Extração do íon m/z 182: (38)etilsiringol; (52)siringaldeído;
C: Extração do íon m/z 180: (39)acetonilguaiacol
D: Extração do íon m/z 194: (44) 4-allilsiringol; (50) cis-propenilsiringol; (55):trans-propenilsiringol;
E: Extração do íon m/z 158: (46) metil-1-naftaleno; (48) metil-1-naftaleno

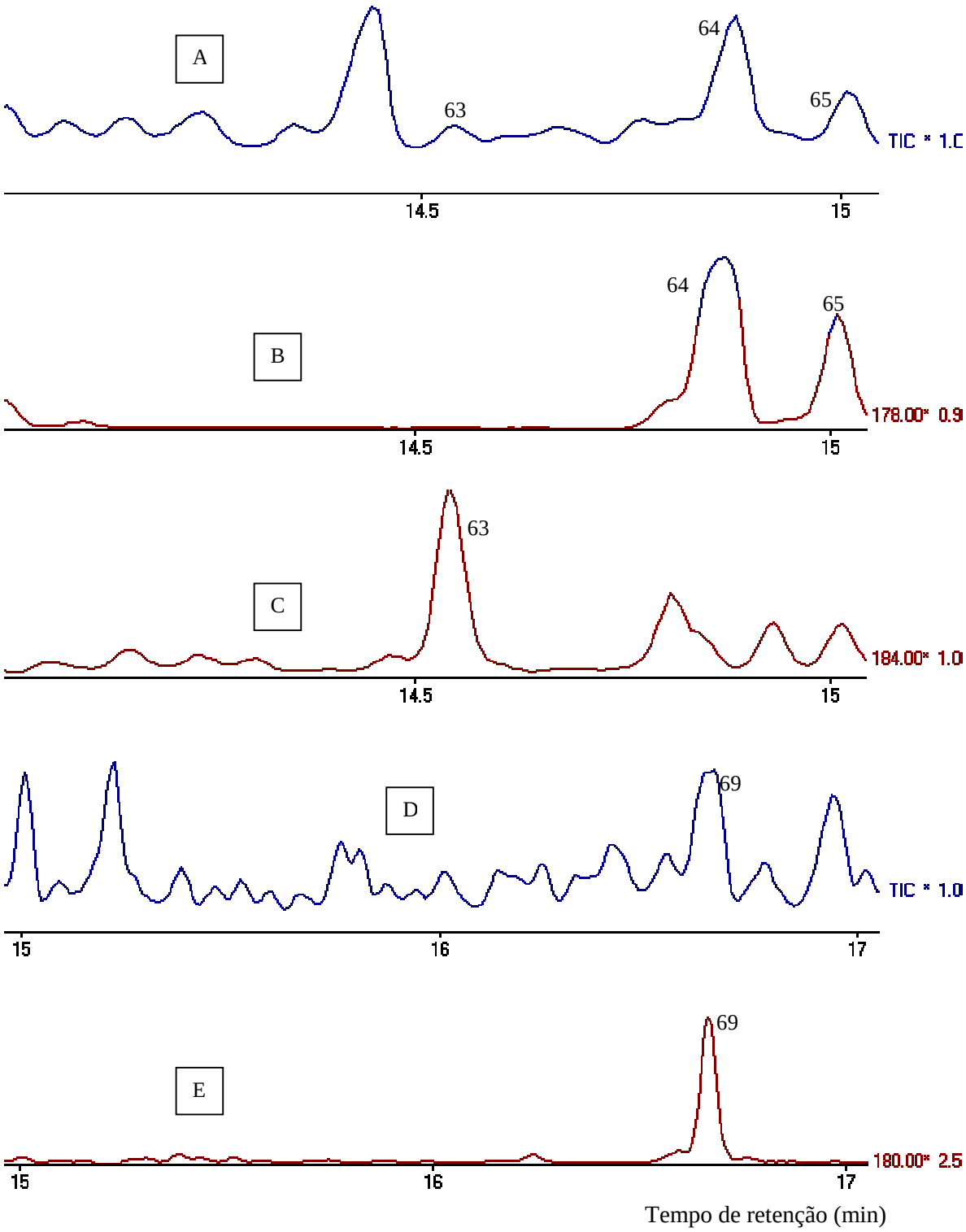


FIGURA 37 - A: Ampliação da escala de 14 a 15 minutos do cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) do material particulado (filtro) de amostra de emissão direta do forno
B: Extração do íon m/z 178: (64)fenantreno; (65)antraceno;
C: Extração do íon m/z 184: (63)2-hidroxidibenzofurano
D: Ampliação da escala de 15 a 17 minutos
E: Extração do íon m/z 180: (69)1H-fenalen-1-ona

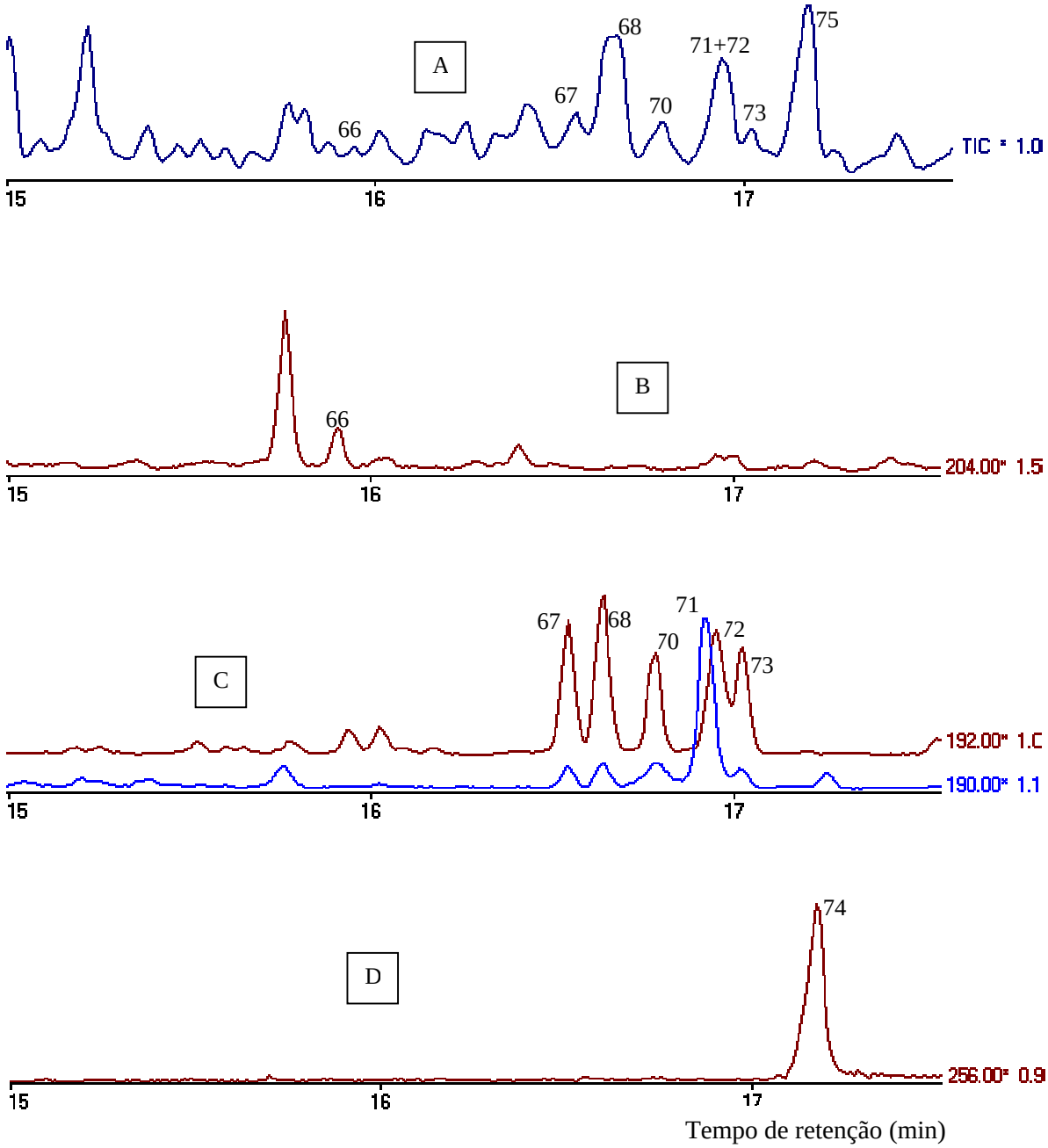


FIGURA 38 - A: ampliação da escala de 15 a 17,5 minutos do cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) do material particulado (filtro) de amostra de emissão direta do forno

B: Extração do íon m/z 204: (66)1-fenilnaftaleno

C: Extração do íon m/z 192 e 190: (67)metilfenantreno ou metilantraceno; (68)metilfenantreno ou metilantraceno; (70)3-metilfenantreno ou isômero; (71)4H-ciclopenta[def]fenantreno; (72)2-metilfenantreno ou isômero; (73)2-metilantraceno ou isômero

D: Extração do íon m/z 256: (74)ácido hexadecanóico

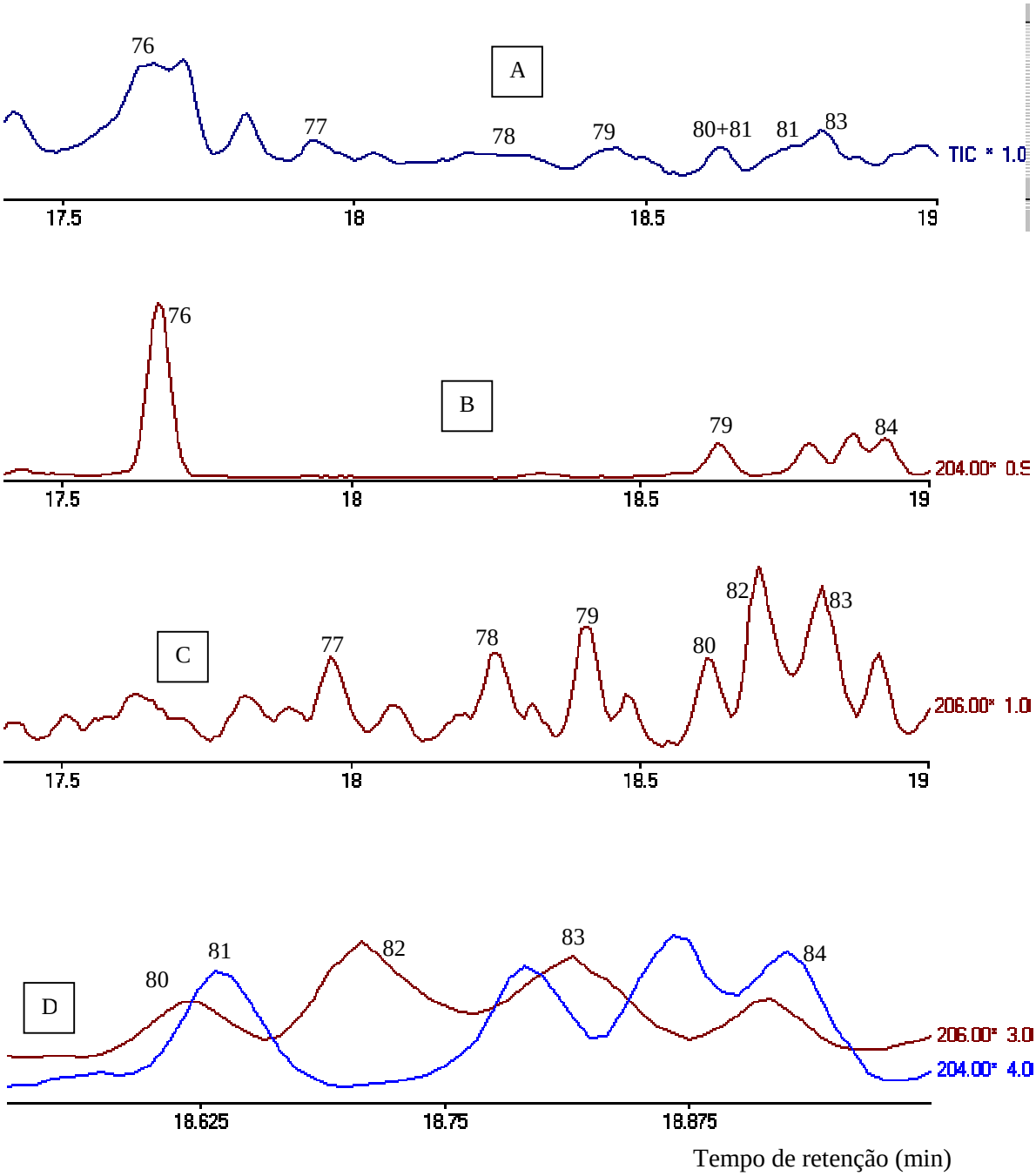


FIGURA 39 - A: Ampliação da escala de 17.5 a 19.0 minutos do cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) do material particulado (filtro) de amostra de emissão direta do forno

B: Extração do íon m/z 204: (76)2-fenilnaftaleno; (81)não identificado; (84)não identificado

C: Extração do íon m/z 206: (77)4,5,9,10-tetrahidropireno; (78)4-etilfenantreno ou isômero; (79)3-etilfenantreno ou isômero; (80)9-etilfenantreno ou isômero; (82)1-etilfenantreno ou isômero; (83)3,5-dimetilfenantreno ou isômero

D: Ampliação e superposição das extrações m/z 204 e 206

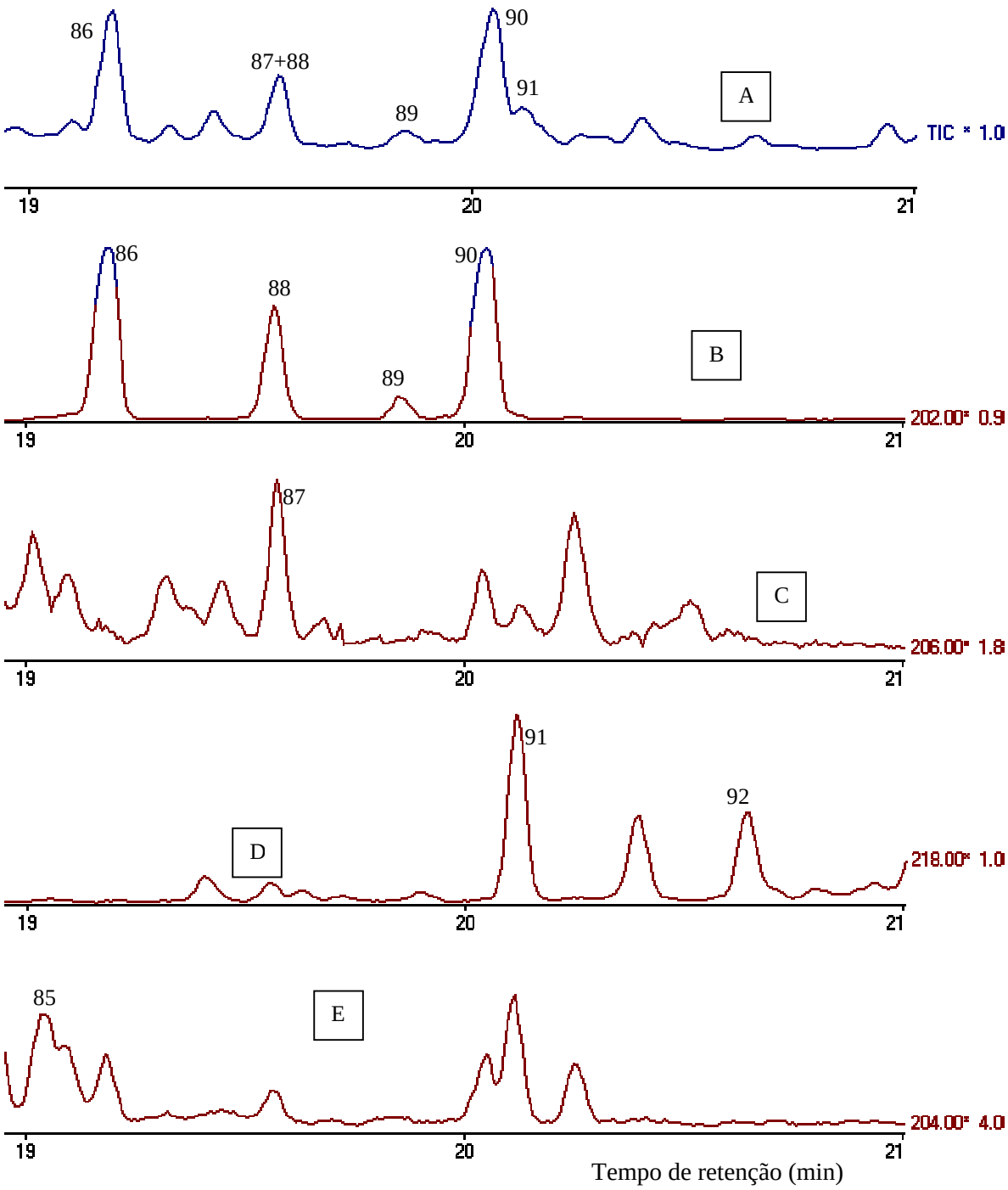


FIGURA 40 - A: Ampliação da escala de 19 a 21 minutos do cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) do material particulado (filtro) de amostra de emissão direta do forno
B: Extração do íon m/z 202: (86)fluoranteno; (88) não identificado; (89) acefenantrileno; (90) pireno
C: Extração do íon m/z 206: (87) 4,9-4,10-/1,9-dimetilfenantreno
D: Extração do íon m/z 218: (91) benzonaftofurano; (92) benzonaftofurano
E: Extração do íon m/z 204: (85) dihidropireno ou isômero

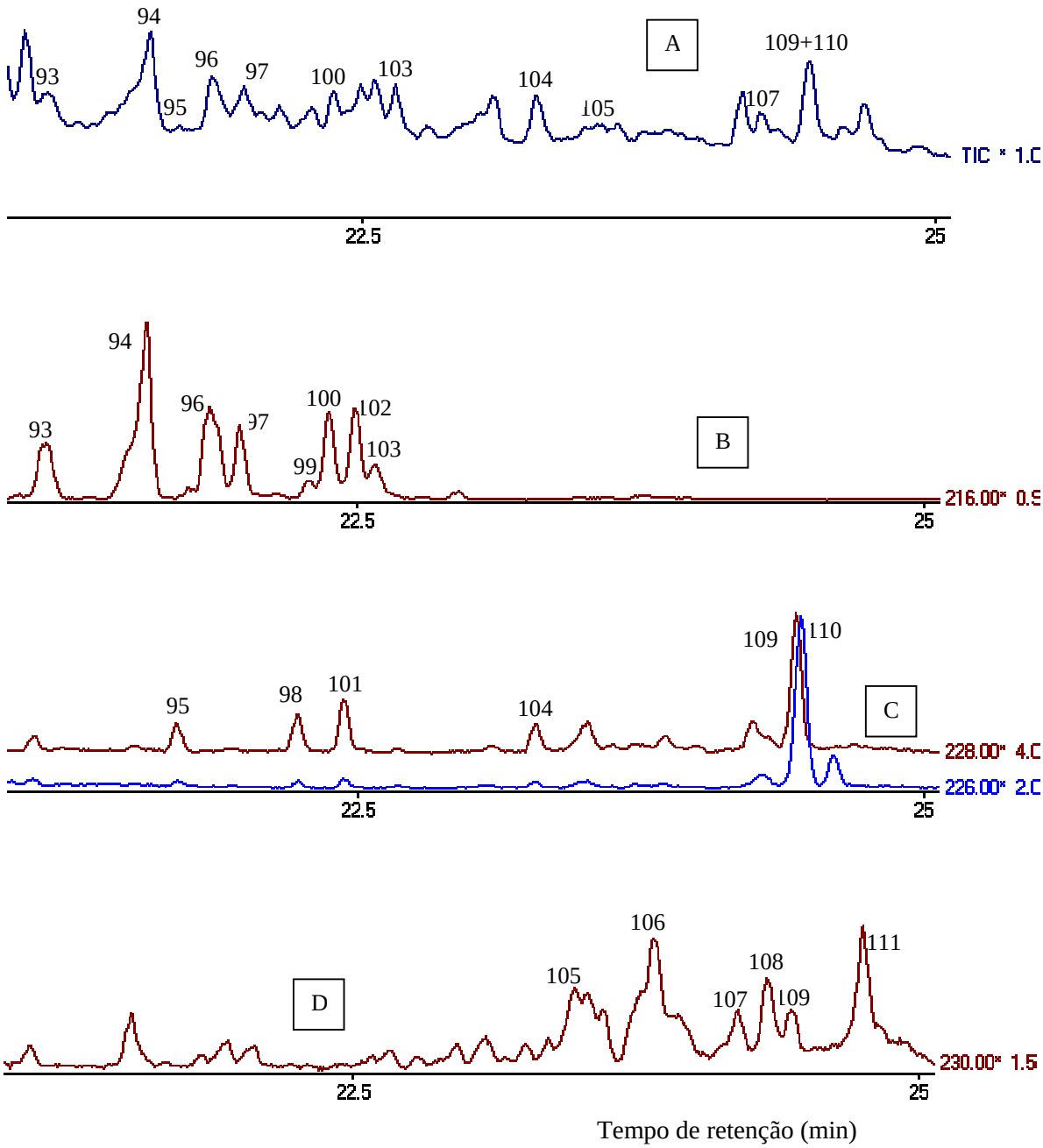


FIGURA 41. A: Ampliação da escala de 21 a 25 minutos do cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) do material particulado (filtro) de amostra de emissão direta do forno
B: Extração do íon m/z 216: (93) e (94)metilpireno ou metilacenantrileno; (96) metilfluoranteno ou metilpireno; (97)benzo[a]fluoreno; (99)Benzo[b]fluoreno; (100)2-metilpireno ou isômero; (102)metilpireno; (103)1-metilpireno
C: Extração dos íons m/z 228 e 226: (95), (98) , (101) e (104)não identificado; (109)benzo[c]fenantreno; (110)benzo[g,h,i]fluoranteno
D: Extração do íon m/z 230: (105)dihidrocriseno; (106)dimetilpireno ou dimetilfluoranteno; (107)2,7-dimetilpireno; (108)7H-benzo[c]fluoren-7-ona ou isômero; (111)11H-benzo[b]fluoren-11-ona

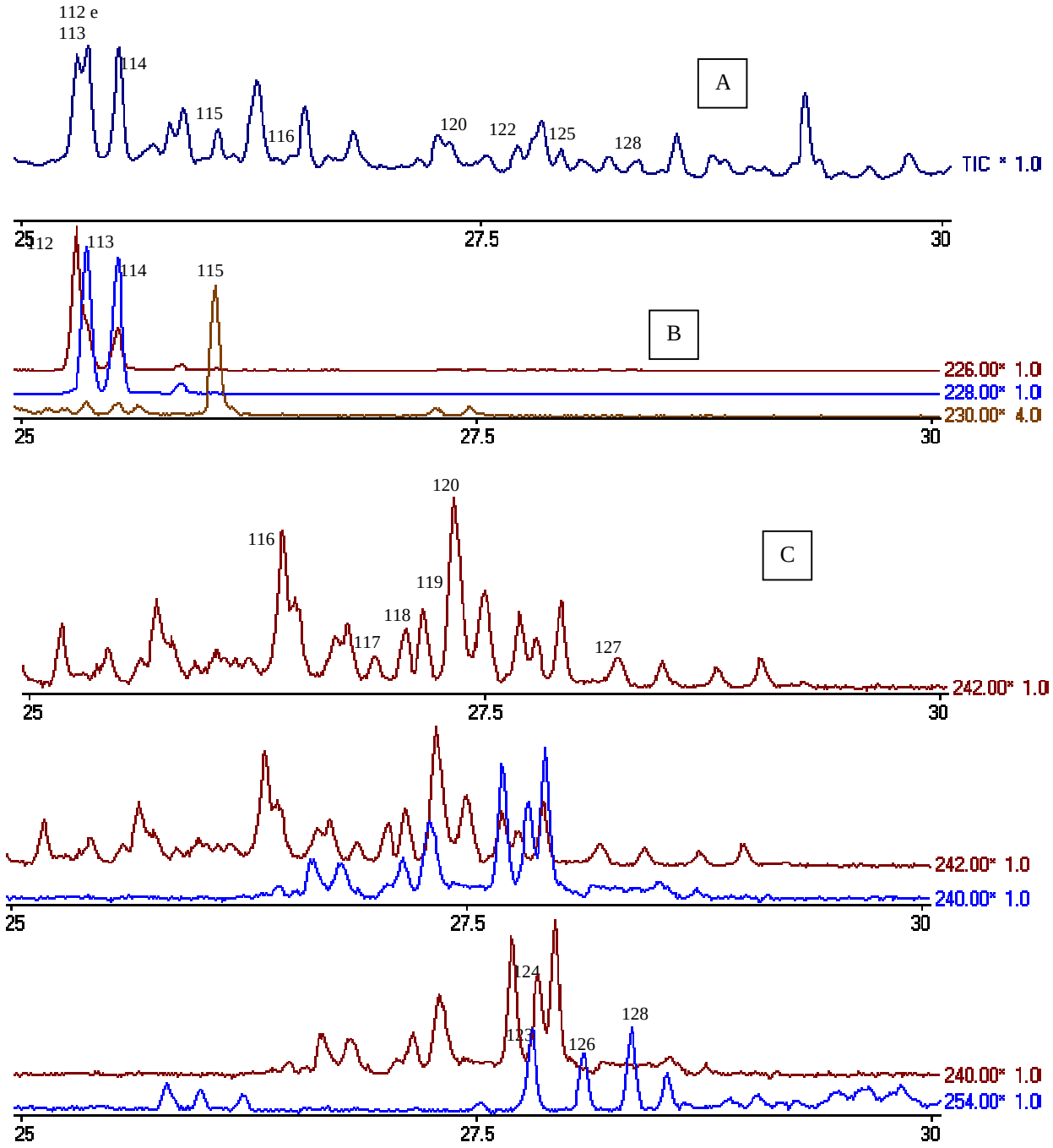


FIGURA 42 - A: Ampliação da escala de 25 a 30 minutos do cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) do material particulado (filtro) de amostra de emissão direta do forno

B: Extração dos íon m/z 226, 228, 230: (112)ciclopenta[cd]pireno; (113)benzo[a]antraceno (114)criseno + trifenileno; (115)7H-benz[de]antraceno-7-ona

C: Extração do ion m/z 242: (116)metilbenz[a]antraceno ; (117)metilcriseno ou isômero; (118)11-metilbenz[a]antraceno; (119)2-metilbenz[a]antraceno; (120)metilbenz[a]antraceno ou isômero; (127)1-metilcriseno

D: Extração dos íons m/z 240 e 242: (122)2H-ciclopenta[def]criseno ou isômero; (124) 4H-ciclopenta[def]trifenileno (125)4-metilcriseno

E: Extração dos íons m/z 240 e 254: (123)binaftaleno ou isômero; (124)4H-ciclopenta[def]trifenileno ou isômero; (126)binaftaleno ou isômero; (128)2,2' binaftaleno ou isômero

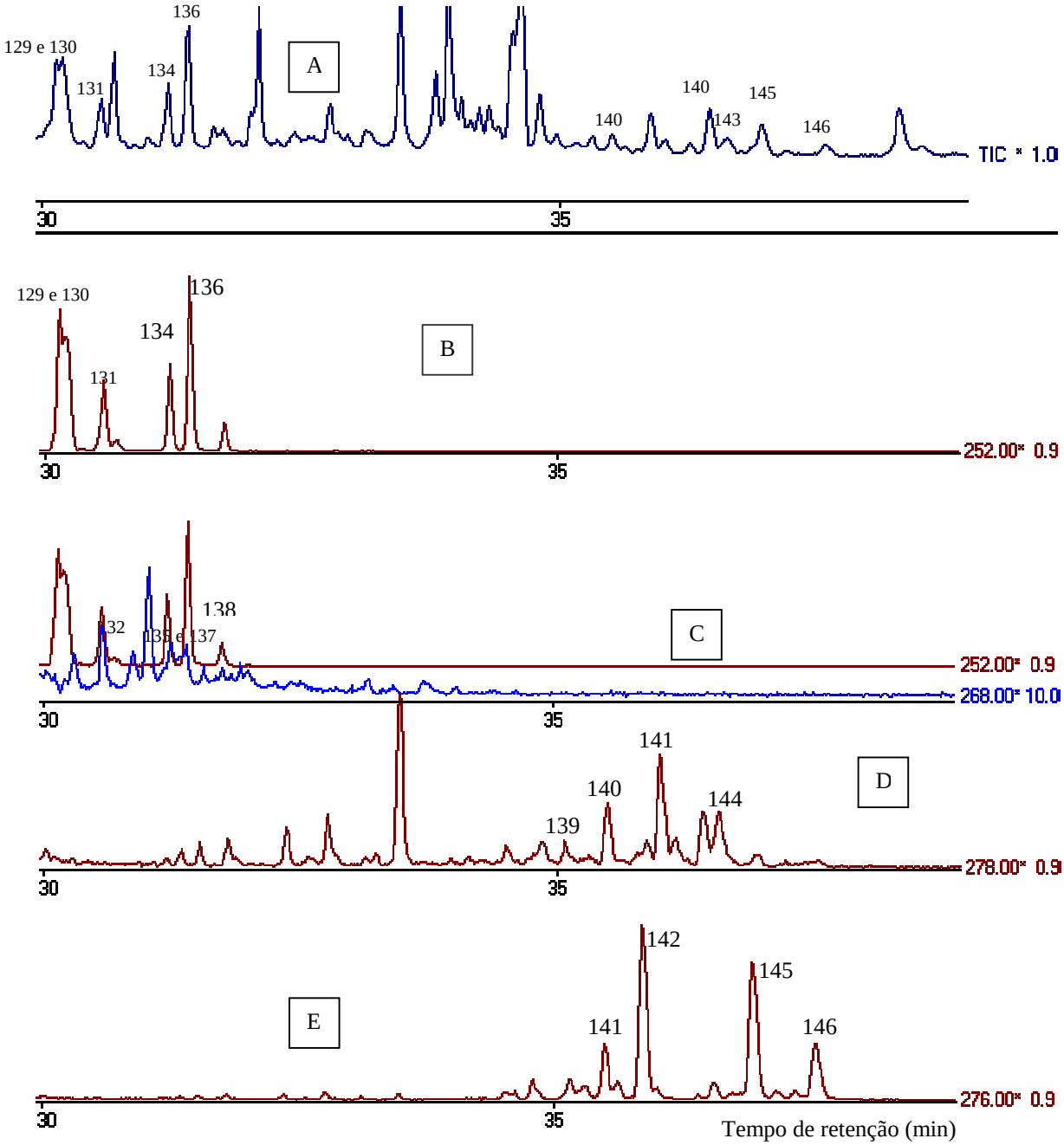
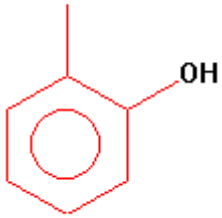
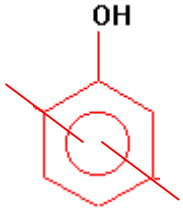


FIGURA 43 – A: Ampliação da escala de 30 a 40 minutos do cromatograma de íon total (CG/EM-SCAN) do material particulado (filtro) de amostra de emissão direta do forno
B: Extração do íon m/z 252: (129)benzo[b]fluoranteno; (130)benzo[k]fluoranteno; (131)benzo[a]fluoranteno; (134)benzo[e]pireno;(136)benzo[a]pireno; (138)perileno;
C: Extração do íon m/z 268 e sobreposição ao íon m/z 252: (132), (135) e (137)dibenzonaftofurano ou isômero;
D: Extração do íon m/z 278: (139)benzo[g]criseno ou isômero; (140)dibenzo[a,j]antraceno; (143)dibenz[a,h]antraceno;; (144)benzo[b]criseno
E: Extração do íon m/z 276: (141)indenopireno ou isômero; (142)indeno[1,2,3-cd]pireno; (145)benzo[g,h,i]perileno;(146)dibenzo[def,mmo]criseno

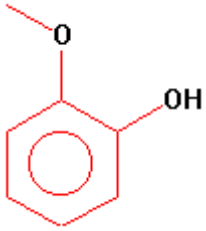
7.3. APÊNDICE C – ESTRUTURA MOLECULAR DOS FENÓIS, METOXIFENÓIS E HPAs IDENTIFICADOS EM AMOSTRAS DE EMISSÃO DIRETA DO FORNO



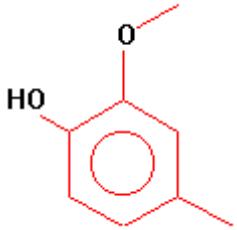
(01) o-cresol



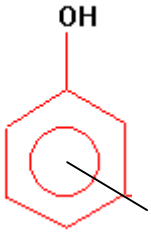
(06), (07) e (08) dimetilfenol



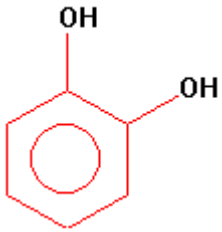
(03) o-guaiacol



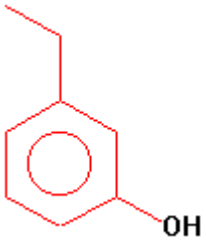
(09) 4- metilguaiacol



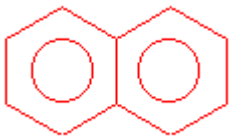
(02) m-,p-cresol



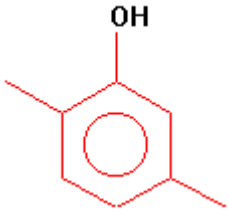
(11) 1,2-benzenodiol ou isômero



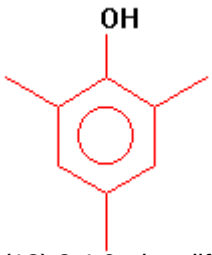
(04) 3-, ou 2-etilfenol



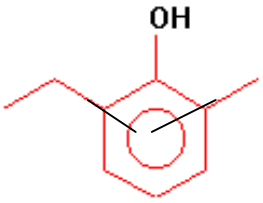
(10) naftaleno



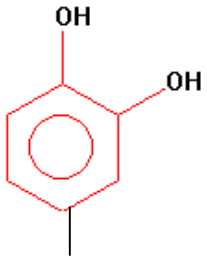
(05) dimetilfenol (2,5-, 2,6-, ou 2,4)



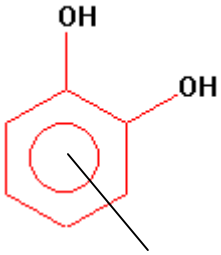
(12) 2,4,6-trimetilfenol ou isômero



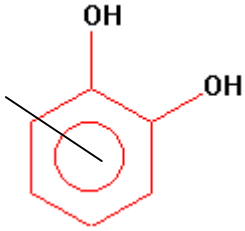
(13) -etil-metilfenol



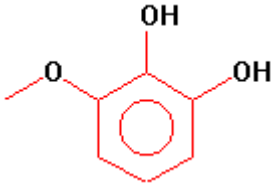
(21) 4-metilcatecol



(15) metil-1,2-benzenodiol

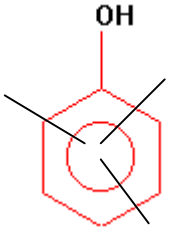


(22) metil-1,2-benzenodiol

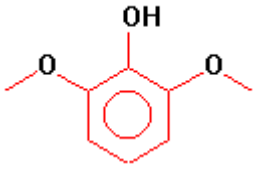


(16) 3-metóxi-1,2-benzenodiol

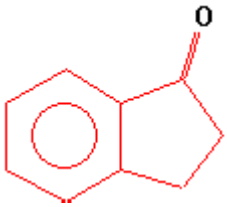
(23) 2-metilnaftaleno



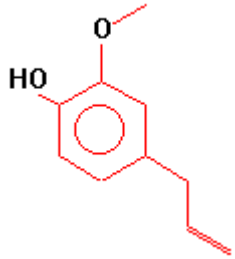
(14),(17) e (18) trimetilfenol



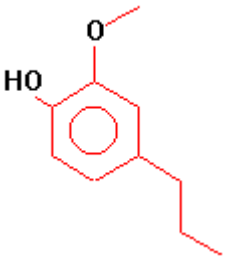
(24) 2,6-dimetoxifenol (siringol)



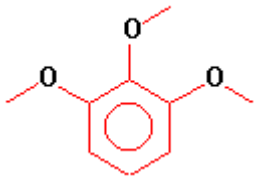
(20) 1-indanone



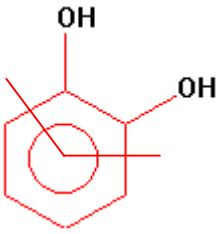
(25) 4-allilguaiacol (p-eugenol)



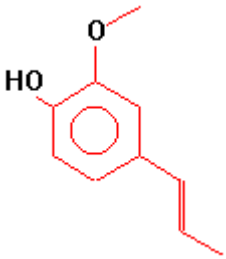
(26) 2-metóxi-4-propilfenol
(p-propilguaiacol)



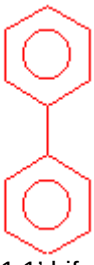
(31) 1,2,3-trimetoxibenzeno
(metilsiringol)



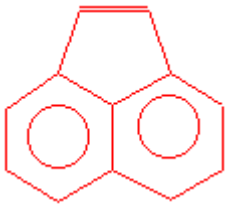
(27) dimetil –1,2-benzenodiol
(C_2-catecol)



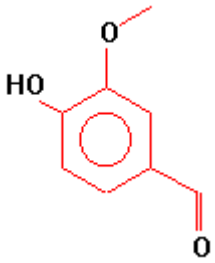
(32) trans-4-propenilguaiacol
(trans-isoeugenol



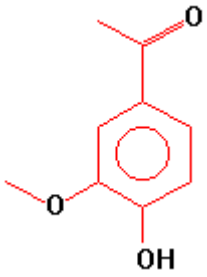
(28) 1,1’ bifenil



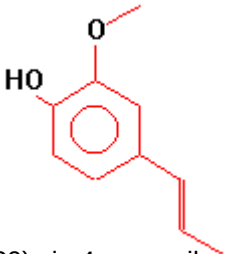
(33) acenaftileno



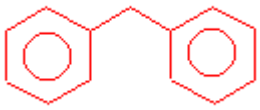
(29) 4-hidróxi-3-metóxi-benzaldeído
(vanilina)



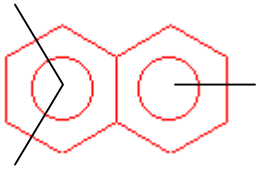
(34) acetoguaiacona



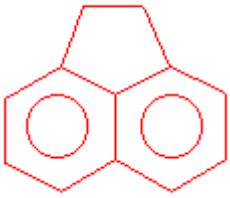
(30) cis-4-propenilguaiacol
(isoeugenol)



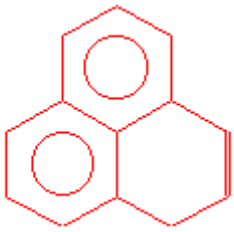
(35) difenilmetano



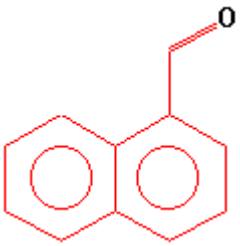
(40) trimetilnaftaleno



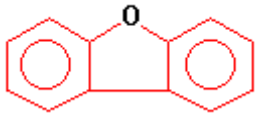
(36) acenafteno



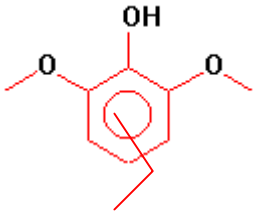
(41) fenaleno



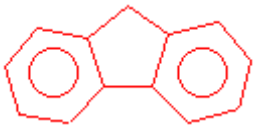
(37) naftalenocarboxaldeído



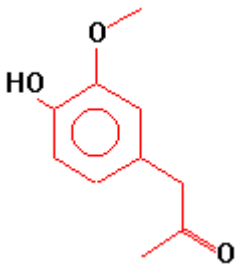
(42) dibenzofurano



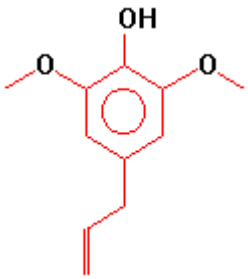
(38) etilsiringol



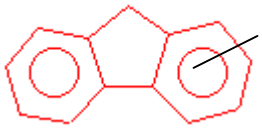
(43) fluoreno



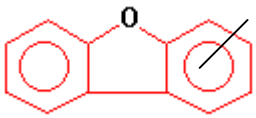
(39) acetonilguaiacol



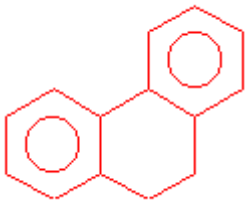
(44) 4-allilsiringol



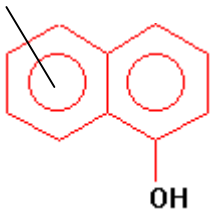
(45) metilfluoreno



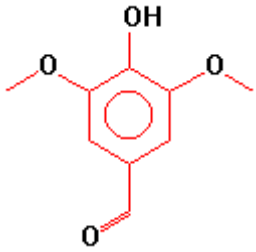
(51), (53) e (54) metildibenzofurano



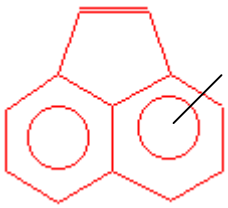
(61) 9,10-dihidrofenantreno



(46) e (48) metil-1-naftalenol

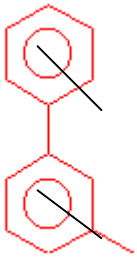


(52) siringaldeído

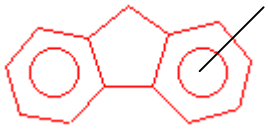


(47) metilacenaftileno

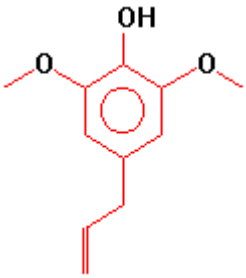
(56) p-, ou m-hidroxibifenila



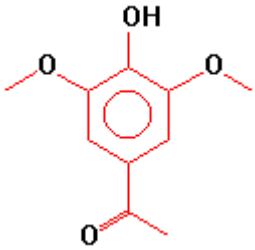
(49) dimetilbifenila



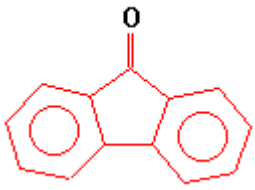
(57), (58) e (59) metilfluoreno



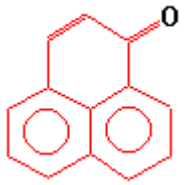
2,6-dimetóxi-4-(2-propenil)fenol
(50) cis-, (55) trans-propenilsiringol



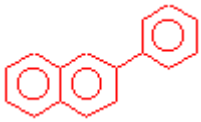
(60) 1-[4-hidróxi-3,5-dimetoxifenil]etanona
(acetosiringona)



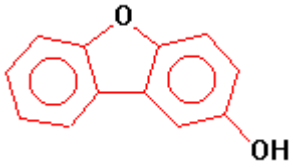
(62) 9-fluorenona



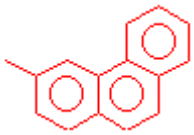
(69) 1H-fenalen-1-ona



(76) 2-fenilnaftaleno

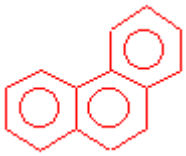


(63) 2-dibenzofuranol

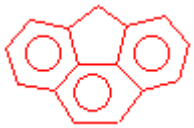


(70) 3-metilfenantreno ou isômero

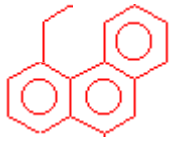
(77) 4,5,9,10-tetrahidropireno



(64) fenantreno

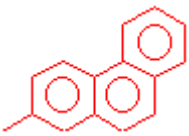


(71) 4H-ciclopenta[def]fenantreno

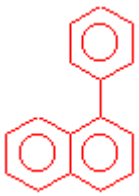


(78) 4-etilfenantreno ou isômero

(65) antraceno

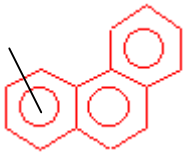


(72) 2-metilfenantreno ou isômero



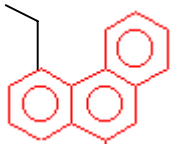
(66) 1-fenilnaftaleno

(73) 2-metilantraceno ou isômero

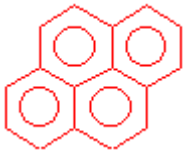


(67), (68) e (75) metilfenantreno

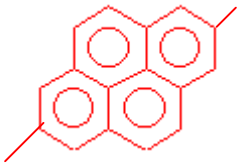
(74) ácido hexadecanóico



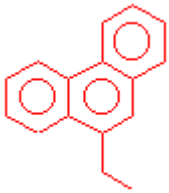
(79) 3-etilfenantreno ou isômero



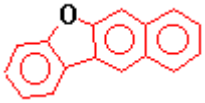
(90) pireno



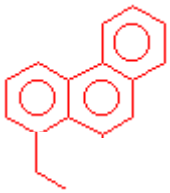
(107) 2,7-dimetilpireno



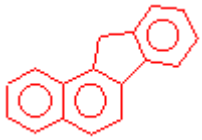
(80) 9-etilfenantreno



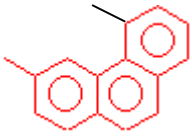
(91) e (92) benzonaftofuranos



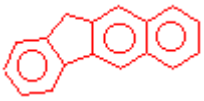
(82) etilfenantreno



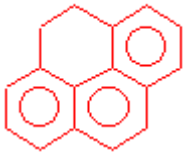
(97) benzo[a]fluoreno



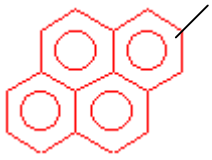
(83) 3,5-dimetilfenantreno



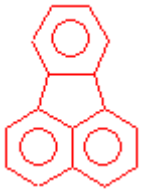
(99) benzo[b]fluoreno



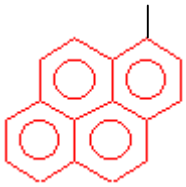
(85) dihidropireno



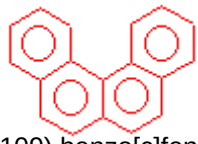
(100) 2-metilpireno



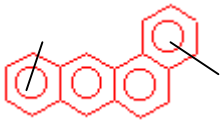
(86) fluoranteno



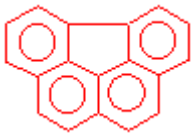
(103) 1-metilpireno



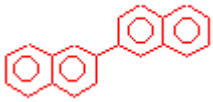
(109) benzo[c]fenantreno



(121) dimetilbenz[a]antraceno

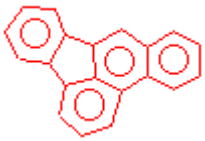


(110) benzo[g,h,i]fluoranteno

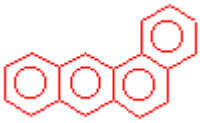


(128) 2,2' - binaftaleno

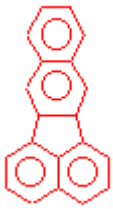
(112) ciclopenta[cd]pireno



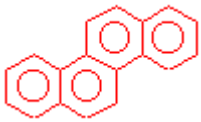
(129) benzo[b]fluoranteno



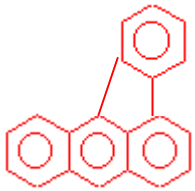
(113) benz[a]antraceno



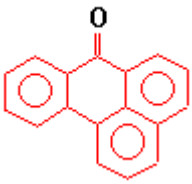
(130) benzo[k]fluoranteno



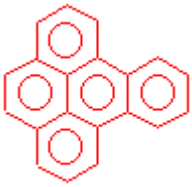
(114) criseno



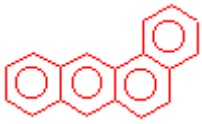
(131) benzo[a]fluoranteno



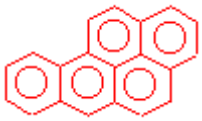
(115) 7H-benz[de]antraceno-7-ona



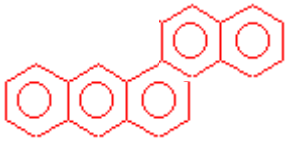
(134) benzo[e]pireno



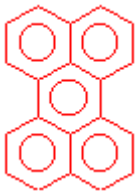
(116),(118) e (120) metilbenz[a]antraceno



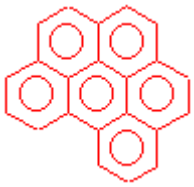
(136) benzo[a]pireno



(144)benzo[b]criseno



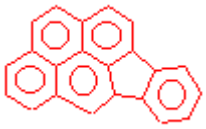
(138)perileno



(145) benzo[g,h,i]perileno

(140) dibenz[a,j]antraceno

(146) dibenzo[def,mmo]criseno



(142) indeno[1,2,3-cd]pireno