

**UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA CAMPUS DE
ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**INFLUÊNCIA DA QUEIMA DE
CANA-DE-AÇÚCAR NA PRESENÇA DE HPAS EM
AMBIENTE RESIDENCIAL**

JOYCE CRISTALE

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
2008**

JOYCE CRISTALE

**INFLUÊNCIA DA QUEIMA DE
CANA-DE-AÇÚCAR NA PRESENÇA DE HPAs EM
EM AMBIENTE RESIDENCIAL**

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Mary Rosa Rodrigues de Marchi

Araraquara 2008

FICHA CATALOGRÁFICA

C933i	Cristale, Joyce Influência da queima de cana-de-açúcar na presença de HPAs em ambiente residencial / Joyce Cristale. – Araraquara : [s.n], 2008 103 f. : il. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Mary Rosa Rodrigues de Marchi 1. Química analítica. 2. Cana-de-açúcar. 3. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 4. Ar. I. Título.
-------	--

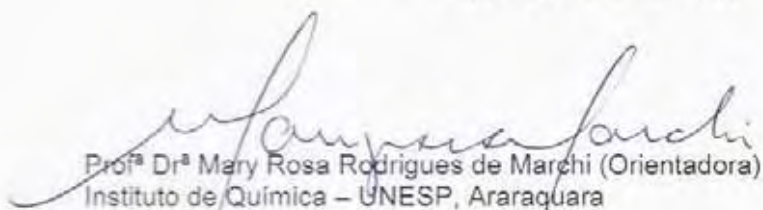
Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

JOYCE CRISTALE

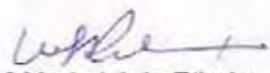
Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química.

Araraquara, 27 de março de 2008.

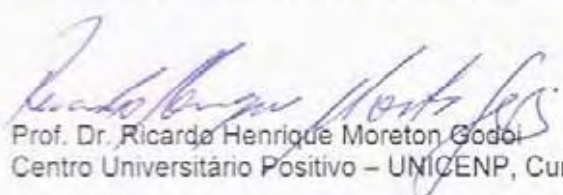
BANCA EXAMINADORA



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



Profª Drª Maria Lúcia Ribeiro
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Ricardo Henrique Moreton Godoi
Centro Universitário Positivo – UNICENP, Curitiba

DADOS CURRICULARES

JOYCE CRISTALE

1. DADOS PESSOAIS

1.1 Nascimento: 09/11/1982

1.2 Nacionalidade: Brasileira

1.3 Naturalidade: São Paulo

1.4 Estado Civil: Solteira

1.5 Filiação – Pai: Umberto Antônio Cristale

Mãe: Helena Maria Sonego Cristale

1.6 Profissão: Química

1.9 Endereço: Rua Sorocaba, 60, Vila Bela Vista, CEP 14800-050, Araraquara, SP.

1.10 Endereço Profissional: Rua Professor Francisco Degni, s/nº, Quitandinha, Instituto de Química de Araraquara – UNESP, Departamento de Química Analítica, CEP 14800-900, Araraquara, SP.

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1 Bacharel em Química: Curso de bacharelado em Química, concluído em 10/12/2005, Universidade Estadual Paulista – UNESP.

2.2 Mestrado em Química: Curso de pós-graduação em Química, concluído em 03/2008, no Instituto de Química de Araraquara – UNESP.

3. PRÊMIOS

Prêmio Lavoisier – Melhor Aluno do curso de Bacharelado em Química 2002/2005. Cedido pelo Conselho Regional de Química – IV Região (CRQ-IV), Janeiro, 2006.

4. RESUMOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

3.1 SILVA, F. S.; CRISTALE, J.; ZOCCOLO, G. J.; MARCHI, M. R. R. In: 2º BrMASS - Congresso Brasileiro de Espectrometria de Massas, 2007, Campinas, SP. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) por GC-MS/MS.

3.2 ZOCCOLO, G. J.; BIZI, R. S.; GALVÃO, D.; SILVA, F. S.; CRISTALE, J.; MARCHI, M. R. R. In: 2º BrMASS - Congresso Brasileiro de Espectrometria de Massas, 2007, Campinas, SP. Desenvolvimento de método em LC-ESI- MS/MS para análise de fitoestrógenos em palha de soja.

3.3 CRISTALE, J.; SILVA, F. S.; MARCHI, M. R. R. In: XV Congresso Nacional de Toxicologia, 2007 – Búzios, RJ. Análise de HPAs: comparação das técnicas GC-MS/MS e HPLC-Fluorescência.

3.4 CRISTALE, J.; SILVA, F. S.; MARCHI, M. R. R. In: ENQA - Encontro Nacional de Química analítica, 2007 - João Pessoa, PB. Influência da queimada de cana-de-açúcar na qualidade do ar em ambientes “*indoor*”: primeiros resultados.

AOS MEUS PAIS, UMBERTO E HELENA
ESSENCIAIS EM MINHA VIDA,
POR TODO O ESFORÇO A MIM DEDICADO,
PELA ORIENTAÇÃO, APOIO E INCENTIVO
DURANTE ESSES ANOS TODOS.

AGRADEÇO...

A Deus, por me dar saúde e oportunidades

Á Prof^ª. Dr^a. Mary Rosa Rodrigues de Marchi, mais que pela orientação, mas pela amizade, incentivo e apoio

Ao Prof. Dr. Joaquim G. M. Neto por gentilmente emprestar as bombas de amostragem

Aos meus pais, pelo imenso amor e por serem meu porto seguro

Ao meu irmão Umberto, pelo apoio, amor e amizade

À minha avó Maria, pelo amor e incentivo

Ao meu namorado Filipe, pelo imenso carinho, amizade e por poder contar sempre

Ao Flávio, por ser um grande amigo, pela alegria e por tudo que me ensinou

Ao Guilherme e José Antônio, pelas risadas e grande amizade

Á Dona Mariley, por tornar nosso trabalho mais fácil e agradável

A todos os meus amigos do laboratório, pela amizade e apoio

Às minhas grandes amigas Fernanda e Fabiana, por serem minhas irmãs e por saber que posso contar sempre

Às minhas companheiras de república nesta fase da minha vida: Aline, Camila, Sayonara e Laninha, pelas risadas, companheirismo, amizade e apoio

A todos os funcionários do Instituto de Química, depois de seis anos juntos

Á Capes, pela bolsa concedida.

A TODOS, MUITO OBRIGADO!

**QUE OS NOSSOS ESFORÇOS
DESAFIEM AS IMPOSSIBILIDADES.
LEMBRAI-VOS DE QUE AS GRANDES
PROEZAS DA HISTÓRIA FORAM
CONQUISTAS DO QUE PARECIA
IMPOSSÍVEL**

(CHARLIE CHAPLIN)

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives are associated with an increased incidence of various types of cancers in humans. PAHs are generated in events of incomplete combustion and among the different sources generating these substances, the burning of biomass in the production of sugar cane in Brazil has deserved attention. The soot from the burning of sugar cane plantations remains in suspension in the air and has an influence on the levels of PAHs in the atmosphere outdoors, and consequently may influence the quantity of these substances in indoor environments; and the assessment of these indoor environments was the aim of this work. Sampling of particulate matter and the gas phase was done every 24 hours in the non-harvesting period (03 to 28/01/08) and the harvesting period of the sugar cane (01/08 to 25/08) inside an Araraquara residence located within 5 km of the closest sugarcane plantations. The extraction methodology for the PAHs in the atmospheric particulate matter was optimized and validated. A low variation coefficient was obtained in the chromatographic system (an average of 2.5%) and correlation coefficients above 0.99 for analytical curves adjusted for 13 PAHs, demonstrating accuracy and linearity appropriate for the HPLC/Fluorescence system. The best results for the optimization of the extraction method were obtained using a sequential extraction with 3 portions of 20 mL of hexane / acetone (1:1, v / v) for periods of 10 minutes in an ultrasonic bath, and recoveries of over 70% were obtained for the PAHs analyzed (except for Benzo[a]pyrene - 40%), indicating good accuracy for the methodology adopted for extraction. In assessing the performance of the method, fortified samples and a certified reference material (NIST 1649) were used. The profiles of PAHs found in the samples for the harvesting period (august/2007) and samples for the non-harvesting period (january/2008) were different and higher concentrations of PAHs in atmospheric particulate matter and gas phase were found in August 2007. The molecules Chryzene, Benzo[e]pyrene, Dibenzo[ah]anthracene, Benzo[ghi]perylene, Indene[1,2,3-cd]pyrene were detected only in August 2007 (harvesting). In the gas phase, only molecules of Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene and Pyrene were detected in both the harvesting and non-harvesting periods. Compared with studies in other Brazilian cities (São Paulo-SP, Campo Grande - MS and Campos de Goytacazes - RJ), the values found for the PAHs are similar to those found in Sao Paulo (University City) and Campos de Goytacazes for outdoor environments, and below those reported for Campo Grande also for outdoor environments. Concentrations of PAHs ranged from 16.7 to 62.8 ng.m⁻³ in the harvesting period and from 5.8 to 15.5 ng.m⁻³ in the non-harvesting period. The results obtained in this work in relation to the PAH profile and concentrations found were very similar to those obtained outdoors in a previous study, conducted in Araraquara during periods of harvesting and non-harvesting of the sugar cane (2002/2004) and this suggests that the main source of indoor PAHs are outdoor sources. The application of a model that uses molecular ratios between PAH concentrations of the same molecular weight to infer the origin of the PAHs was used, and the burning of grass, the family which sugar cane belongs to, stands out. The results of this work showed that significant changes occurred in the air inside the residence, situated in Araraquara between august/2007 and january/2008, and that these results may have been influenced by the burning of sugar cane. This work is the first in Brazil to investigate the influence of the burning of sugar cane on the quality of the air within residential environments and that further work should be done to assess the health risks that exposure to these compounds can cause.

Keywords: sugar cane, PAH, indoor pollution, HPLC-Fluorescence, Araraquara.

RESUMO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados são associados ao aumento da incidência de diversos tipos de cânceres no homem. Os HPAs são gerados em processos de combustão incompleta, e dentre as inúmeras fontes geradoras dessas substâncias, a queima de biomassa na produção de cana-de-açúcar no Brasil tem merecido atenção deste grupo de pesquisa. A fuligem proveniente da queima de plantações de cana-de-açúcar permanece em suspensão no ar, e em estudos anteriores foi demonstrado que está correlacionada com o aumento de HPAs na atmosfera, podendo consequentemente influenciar na quantidade dessas substâncias presentes em ambientes internos, cuja avaliação foi o objetivo deste trabalho. Foram realizadas coletas de material particulado e de fase gasosa (a cada 24 horas) no período de entressafra (03 a 28/01/2008) e no período de safra de cana de açúcar (01/08 a 25/08/2007) no interior de uma residência de Araraquara situada a 5 km dos canaviais mais próximos. A metodologia de extração de HPAs de material particulado atmosférico foi otimizada e validada. Foram obtidos baixos coeficientes de variação no sistema cromatográfico (média de 2,5%) e coeficientes de correlação acima de 0,99 para as curvas analíticas ajustadas para 13 HPAs, demonstrando precisão e linearidade adequadas para o sistema HPLC-Fluorescência. Na otimização da metodologia de extração os melhores resultados foram obtidos utilizando-se extração sequencial com 3 porções de 20 mL de Hexano/Acetona (1:1, v/v) por períodos de 10 minutos em banho de ultra-som, e obteve-se recuperação acima de 70% para os HPAs analisados (exceto Benzo[a]pireno – 40%), indicando boa exatidão na metodologia de extração adotada. Na avaliação do desempenho do método foram utilizadas amostras fortificadas e material de referência certificado (NIST 1649). Os perfis de HPAs encontrados nas amostras referentes ao período de safra (agosto/2007) e de entressafra (janeiro/2008) foram diferentes, e as maiores concentrações de HPAs em material particulado atmosférico e em fase gasosa foram encontrados em agosto/2007. As moléculas Criseno, Benzo[e]pireno, Dibenzo[a,h]antraceno, Benzo[g,h,i]perileno, Indeno[1,2,3-cd]pireno foram detectadas apenas em agosto/2007 (safra). Tanto na safra quanto na entressafra foram detectadas as moléculas Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno e Pireno em fase gasosa. Em comparação com estudos realizados em outras cidades brasileiras (São Paulo-SP, Campo Grande-MS e Campos de Goytacazes-RJ), os valores encontrados para HPAs são similares aos encontrados em São Paulo (Cidade Universitária) e Campos de Goytacazes, para ambientes externos e inferiores aos reportados para Campo Grande, também para ambientes externos. As concentrações de HPAs variaram entre 16,7 e 62,8 ng.m⁻³ na safra e entre 5,8 e 15,5 ng.m⁻³ na entressafra. Os resultados obtidos neste trabalho, tanto em relação ao perfil dos HPAs quanto suas concentrações relativas, foram muito semelhantes aos obtidos para ar exterior em um estudo anterior, realizado em Araraquara nos períodos de safra e de entressafra de cana-de-açúcar (2002-2004), o que sugere que a principal fonte de HPAs “indoor” sejam as fontes “outdoor”. A aplicação de um modelo que utiliza razões moleculares entre concentrações de HPAs de mesma massa molecular para inferir a origem dos HPAs foi utilizado, e dentre as possíveis fontes apontadas pelo modelo destaca-se a queima de gramíneas (família a que a cana-de-açúcar pertence). Os resultados demonstraram que mudanças significativas ocorreram no ar do interior de uma residência de Araraquara entre agosto/2007 e janeiro/2008, e que a queima de cana-de-açúcar pode ter influenciado na concentração e no perfil dos HPAs encontrados. Destaca-se que este é o primeiro trabalho no Brasil a investigar a influência da queima de cana-de-açúcar na qualidade do ar de ambientes residenciais e que outros trabalhos devem ser desenvolvidos para avaliar o risco à saúde que esta exposição pode causar.

Palavras chaves: cana-de-açúcar, HPA, ambientes internos, HPLC-Fluorescência, Araraquara.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estruturas dos HPAs considerados prioritários pelo NIOSH (NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH, 1998)	21
Figura 2 - Localização do local de amostragem deste trabalho em relação à Rodovia Washington Luiz e o local de coleta de ar exterior em estudo efetuado anteriormente (ANDRADE, 2004).....	37
Figura 3 - Localização do ponto de amostragem em relação aos canaviais, que compreendem praticamente toda a área agricultável à esquerda da Rodovia Washington Luiz, assinalada na figura.....	38
Figura 4 - Esquema ilustrativo da posição do local de amostragem no interior da residência onde foram realizadas as coletas de material particulado. Estão em destaque (verde) as portas externas e janelas da residência.	39
Figura 5 - Ilustração do sistema de amostragem utilizado	39
Figura 6 - Procedimento de extração utilizado neste trabalho.....	45
Figura 7 - Ilustração da camada analítica e da camada controle no cartucho adsorvente contendo XAD-2	47
Figura 8 - Exemplo de determinação da faixa linear da curva de calibração.	50
Figura 9 - Comparação das porcentagens de recuperação de HPAs adicionados a filtros PFTE entre duas misturas de solventes de extração diferentes.....	52
Figura 10 - Comparação entre as porcentagens de recuperação de cada HPA extraído de SRM 1649a com cada mistura de solvente	54
Figura 11 - Resultados da otimização de metodologia de extração de 13 HPAs adsorvidos em material particulado (SRM 1649a) para cada experimento (Tabela 7)	57
Figura 12 - Gráficos de Pareto (a) e de Efeitos Principais (b) obtido para o Benzo[a]pireno, segundo os resultados de porcentagem de recuperação obtidos no planejamento experimental fatorial completo (3 fatores e dois níveis – Tabela 7)....	58
Figura 13 - Cromatogramas HPLC-Flu do extrato do filtro PFTE (branco) e de uma solução padrão de 16 HPAs.....	61
Figura 14 - Cromatogramas HPLC-Flu do extrato do adsorvente XAD-2 (branco) e de uma solução padrão 16 HPAs.....	62
Figura 15 - Exemplo de perfil cromatográfico obtido para os extratos dos filtros e do XAD-2 em cada época de amostragem	66

Figura 16 - Concentrações de HPA em material particulado coletado a cada dia de amostragem em agosto de 2007 (safra).	70
Figura 17 - Concentração de HPA em material particulado coletado a cada dia de amostragem em janeiro de 2008 (entressafra)	71
Figura 18 - Concentração de cada HPA em fase gasosa coletado em: (a) agosto de 2007 (safra); (b) janeiro de 2008 (entressafra)	72
Figura 19 - Contribuição relativa total (gás + partícula) de cada HPA coletado em: (a) agosto/2007 (safra); (b) janeiro/2008 (entressafra).	73
Figura 20 - Soma das concentrações de HPAs-Leves (massa molecular = 202) e HPAs Pesados (massa molecular > 202) nas épocas de safra e de entressafra de cana-de-açúcar.....	77
Figura 21 - Comparação entre a contribuição relativa de cada HPA em material particulado atmosférico obtidos neste trabalho (<i>“indoor”</i>) e um trabalho anterior (ANDRADE, 2004 - <i>“outdoor”</i>), nos períodos de safra e de entressafra de cana-de-açúcar.	80
Figura 22 - Razões moleculares entre as concentrações de HPAs-Total (partícula+gás), referentes às amostras do período de entressafra de cana-de-açúcar	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação de 17 HPAs segundo os grupos de potencial carcinogênico (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, 2008)	22
Tabela 2 - Características físico-químicas dos HPAs	24
Tabela 3 - Concentrações de HPAs “indoor” descritas na literatura.	28
Tabela 4 - Definição de alguns parâmetros utilizados em etapas de validação de um método analítico	32
Tabela 5 - Concentração dos HPAs na solução padrão mista	41
Tabela 6 - Massa de cada HPA adicionada a cada um dos filtro PTFE	43
Tabela 7 - Experimentos realizados na otimização de metodologia de extração de HPAs adsorvidos a material particulado.	46
Tabela 8 - Limite de detecção (LD), intervalo de quantificação, equação da reta e coeficiente de correlação obtidos para cada HPA analisado por HPLC-Flu	51
Tabela 9 - Valores certificados para concentração, desvio padrão (SD) e coeficiente de variação (CV) de treze HPAs contidos no material de referência certificado (SRM 1649a).....	53
Tabela 10 - valores de $t_{calculado}$ para cada HPA comparados em relação à porcentagem de recuperação em SRM 1649a. $t_{tabelado} = 2,228$	55
Tabela 11 - Porcentagem de recuperação de cada HPA adicionado ao tubo adsorvente XAD-2 e extraído com HEX/ACT (1:1).	56
Tabela 12 - Melhores resultados de porcentagem de recuperação de cada HPA obtidos no gráfico de Efeitos Principais, resultantes da variação de 2 níveis e 3 fatores	59
Tabela 13 - Condições climáticas dos dias de agosto de 2007 (amostragem – safra)	64
Tabela 14 - Condições climáticas dos dias de janeiro de 2008 (amostragem – entressafra).....	65
Tabela 15 - Comparação entre as concentrações médias de cada HPA no interior de uma residência, em dias chuvosos e não chuvosos (Janeiro/2008)	65
Tabela 16 - Média aritmética e intervalo de concentração, em ng m^{-3} , para cada HPA em cada época de amostragem. Estão apresentadas as concentrações de HPA total (gás + partícula), e HPA adsorvido à partícula.	68

Tabela 17 - Concentrações de HPAs para diversas localidades brasileiras	75
Tabela 18 - Comparação entre as concentrações de HPA encontradas em Araraquara “indoor” (este trabalho) e “outdoor”	79
Tabela 19 - Concentrações de HPAs na atmosfera, tendo como fonte principal a queima de biomassa	81
Tabela 20 - Razões Moleculares referentes a algumas fontes de HPAs	83
Tabela 21 - Origem de HPAs correspondentes às razões entre concentrações de HPAs, segundo o modelo proposto por Yunker et al. (2002)	83
Tabela 22 - Concentrações médias de HPAs obtidas em material particulado gerado durante a queima de cana-de-açúcar e razões moleculares calculadas a partir destes dados.....	88

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

“*Hi-Vol*”: High Volume (amostrador de ar de alta capacidade).

“*indoor*”: ambiente interno

“*Low-Vol*”: Low Volume (amostrador de ar de baixa capacidade).

“*outdoor*”: ambiente externo

Ant: Antraceno

BaA: Benzo[a]antraceno

BaP: Benzo[a]pireno

BeAc: Benzo[e]acefenantrileno

BeP: Benzo[e]pireno

BghiP: Benzo[g,h,i]perileno

BkF: Benzo[k]fluoranteno

Cri: Criseno

CV: coeficiente de variação

DahA: Dibenzo[a,h]antraceno

DCM/MeOH (4:1): solução de diclorometano e metanol na razão volumétrica de 4:1

EPA: ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (Agência de Proteção Ambiental – Estados Unidos)

FE: fase estacionária

Fen: Fenantreno

Fl: Fluoranteno

Flu: Fluoranteno

FM: fase móvel

FR: fator de resposta

GC: gas chromatography (cromatografia gasosa)

HEX/ACT (1:1): solução de hexano e acetona na razão volumétrica de 4:1

HPAs: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

HPAs-Leves: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com massa molecular igual ou abaixo de 202 g.mol^{-1}

HPAs-Pesados: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com massa molecular maior que 202 g.mol^{-1}

HPLC: high performance liquid chromatography (Cromatografia líquida de alta resolução)

HPLC-Flu: cromatografia líquida acoplada ao detector de fluorescência

IARC: INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (Agencia Internacional de Pesquisa em Câncer)

Ind: Indeno[1,2,3-cd]pireno

LD: limite de detecção (observado)

LQ: limite de quantificação (observado)

MM: massa molecular

NIOSH: NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY HEALTH (Instituto Nacional de Saúde e Segurança Ocupacional – Estados Unidos)

NIST: NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia – Estados Unidos)

P.E.: ponto de ebulição

P.F.: ponto de fusão

PFTE: Politetrafluoretileno (Teflon^{MR})

Pir: Pireno

PM: particulate material (material particulado atmosférico)

PUF: espuma de poliuretano

SD: desvio padrão

SRM 1649a: material de referência certificado 1649a – NIST

UV: ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

$\bar{x}$: média aritmética dos valores medidos

x_i : valor medido

n : número de medidas

m^3 : metro cúbico

α : nível de significância

L: litro

mg: miligrama

min: minuto

N_2O_2 : dióxido de dinitrogênio

ng: nanograma

NO_2 : dióxido de nitrogênio

OH: hidroxila

R^2 : coeficiente de correlação

$t_{calculado}$: coeficiente de Student calculado

$t_{tabelado}$: coeficiente de Student tabelado

μL : microlitros

XAD-2: tubos contendo resina estireno divinilbenzeno

SUMÁRIO

SUMÁRIO	18
1 INTRODUÇÃO.....	19
1.1 Os HPAs e o câncer.....	19
1.2 Formação, propriedades físicas e remoção dos HPAs na atmosfera	23
1.3 A cana-de-açúcar no Brasil.....	25
1.4 Queima de cana-de-açúcar e a qualidade do ar “outdoor” e “indoor”	26
1.5 Amostragem de HPAs em ambientes internos.....	28
1.6 Extração de HPAs de amostras de ar atmosférico.....	29
1.7 Análise de HPAs por HPLC-Flu	31
1.8 Validação Analítica.....	32
2 OBJETIVOS.....	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 Materiais.....	34
3.1.1 Reagentes, solventes e padrões.....	34
3.1.2 Equipamentos.....	34
3.2 Local de amostragem e estratégia de amostragem	35
3.3 Análise simultânea de 16 HPAs por HPLC-Flu	40
3.4 Validação de Metodologia Analítica.....	41
3.4.1 Estudo da linearidade e dos limites de detecção e de quantificação do sistema HPLC-Flu	41
3.4.2 Avaliação do processo de extração de HPAs	42
3.4.3 Otimização de metodologia de extração.....	45
3.4.4 Estudo de Interferentes na Resposta Cromatográfica.....	46
3.4.5 Avaliação da eficiência de coleta de HPAs com o tubo adsorvente XAD-2	47
3.5 Análise das amostras.....	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1 Validação de metodologia analítica	49
4.1.1 Estudo da linearidade e dos limites de detecção e quantificação do HPLC-Flu	49
4.1.2 Avaliação do Processo de Extração de HPAs	51
4.1.3 Otimização de metodologia de extração.....	56
4.1.4 Estudo de interferentes na resposta cromatográfica	60
4.2 Condições Climáticas e dispersão dos poluentes	63
4.3 Análise das amostras.....	66
4.4 Comparação entre HPAs “indoor” e “outdoor” em Araraquara	78
4.5 Origem dos HPAs	82
5 CONCLUSÃO	89
REFERÊNCIAS	91
APÊNDICE	96

1 INTRODUÇÃO

Dentre as diversas enfermidades resultantes da exposição humana a agentes ambientais, o câncer pode ser considerado a que resulta em maior preocupação e sofrimento à população. Pesquisas revelam que diversos tipos de câncer são resultado da interação genética e fatores ambientais, e que a pré-disposição genética ao câncer é responsável por apenas cinco por cento dos casos da doença (PERERA, 1997). A elevada taxa de mortalidade e o fato de os tratamentos para o câncer serem dispendiosos, demorados e normalmente trazerem muito sofrimento aos doentes, expõem claramente os benefícios potenciais que o entendimento, a avaliação e o controle da exposição humana a substâncias que possuam atividade carcinogênica/mutagênica podem trazer.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados são associados ao aumento da incidência de diversos tipos de câncer no homem. Muitas dessas substâncias comportam-se como potenciais carcinógenos e eficientes mutágenos, sejam reagindo diretamente, ou após sofrerem transformações metabólicas com o DNA (PEREIRA NETTO et al., 2000). Dessa maneira, o monitoramento dos níveis ambientais destas substâncias, o conhecimento das suas vias de penetração no organismo e de seu metabolismo, e a avaliação precoce de seus efeitos biológicos, são fundamentais para o entendimento e o conhecimento dos níveis seguros de exposição humana a esses compostos.

1.1 Os HPAs e o câncer

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) compreendem uma família de compostos que possuem dois ou mais anéis aromáticos condensados. Estas substâncias, bem como seus derivados nitrados e oxigenados, têm ampla distribuição e são encontrados como constituintes de misturas complexas em todos os compartimentos ambientais (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 1998; PEREIRA NETTO et al., 2000). Os HPAs podem ser encontrados em plantas terrestres e aquáticas, solos, sedimentos, águas continentais e marinhas e na atmosfera (TAO et al., 2004; LIBRANDO et al., 2004; WILCKE et al., 2003; ZHANG et al., 2004; ANGERER; MANNUSCHRECK; GÜNDEL, 1997).

Dezesseis destes compostos estão incluídos como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental - EPA (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1998), enquanto o Instituto Nacional de Saúde e Segurança Ocupacional – NIOSH (NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH, 1998) prioriza dezessete HPAs para investigação. O composto adicional na lista NIOSH é o Benzo[e]pireno. A Figura 1 apresenta as estruturas dos dezessete HPAs tidos como poluentes prioritários pelo NIOSH.

Agente mutagênico é aquele capaz de causar mutações direta ou indiretamente, ou seja, alterações do material genético de uma célula que não resultam de segregação ou recombinação. A mutação pode ser espontânea ou induzida por agentes físicos, químicos ou biológicos, e incidindo sobre células somáticas pode levar a um processo carcinogênico no próprio indivíduo, caso ocorra em células germinativas pode produzir doenças ou malformações nas gerações futuras (BOSSO, 2000).

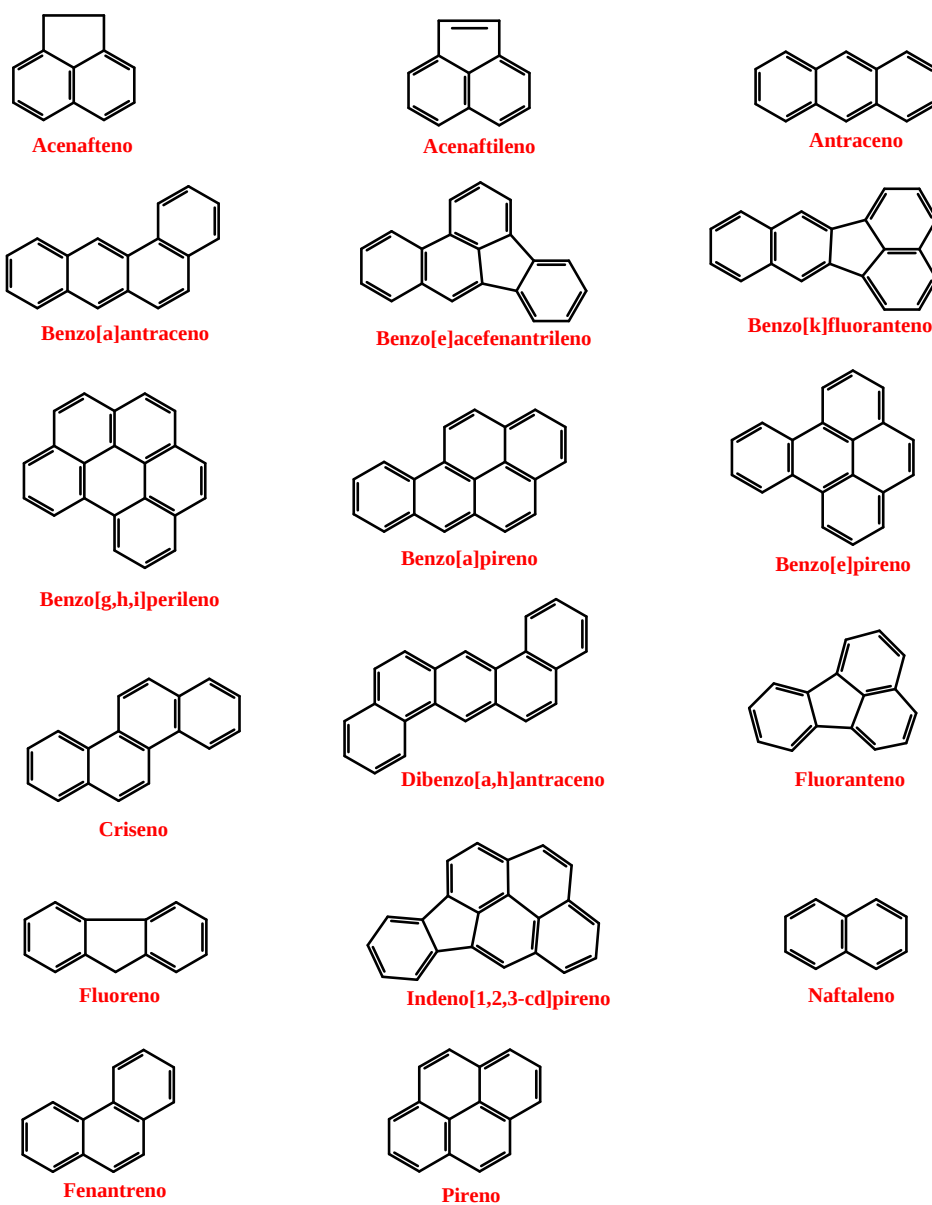


Figura 1 - Estruturas dos HPAs considerados prioritários pelo NIOSH (NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH, 1998)

Dentre as diversas classes de substâncias capazes de causar dano no DNA, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados ocupam lugar de destaque. A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer - IARC (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, 2008) classifica os agentes químicos em grupos, segundo o seu potencial carcinogênico:

- Grupo 1: o composto é carcinogênico aos humanos.
- Grupo 2: o composto é provavelmente carcinogênico. Este grupo compreende dois subgrupos:
 - Subgrupo 2A: probabilidade de ser carcinogênico aos humanos.
 - Subgrupo 2B: possibilidade de ser carcinogênico aos humanos.
- Grupo 3: não classificado quanto à carcinogenicidade aos humanos.
- Grupo 4: o composto provavelmente não é carcinogênico aos humanos.

A Tabela 1 apresenta os 17 HPAs prioritários agrupados, segundo a classificação do IARC.

Tabela 1 - Classificação de 17 HPAs segundo os grupos de potencial carcinogênico (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER, 2008)

Grupo 1	Grupo 2 A	Grupo 2B	Grupo 3
		Naftaleno	Acenaftileno
		Benzo[e]acefenantrileno	Acenafteno
		Benzo[a]antraceno	Antraceno
Benzo[a]pireno	Dibenzo[a,h]antraceno	Benzo[k]fluoranteno	Fluoreno
		Criseno	Fenantreno
		Indeno[1,2,3-cd]pireno	Fluoranteno
			Benzo[e]pireno
			Pireno
			Benzo[g,h,i]perileno

Dessa maneira, a avaliação da exposição humana aos HPAs, associada a estudos de níveis de toxicidade ao homem, é de grande importância para a saúde pública. Para que a avaliação qualitativa e quantitativa desses hidrocarbonetos policíclicos aromáticos dispersos no ambiente seja possível, é necessário compreender os mecanismos de formação dessas substâncias a fim de identificar suas possíveis fontes e subsidiar ações no sentido de minimizar ou erradicar o aporte destas substâncias para o ambiente.

1.2 Formação, propriedades físicas e remoção dos HPAs na atmosfera

Os HPAs são formados em processos de combustão incompleta, a altas temperaturas e, deste modo, são essencialmente emitidos por todos os tipos de combustão. Quando a matéria orgânica é queimada, em geral é formada uma grande variedade de HPAs em diferentes níveis de concentração, e a complexidade das misturas de HPAs dependem das fontes emissoras (YUNKER et al., 2002).

A formação pirolítica dos HPAs é bastante complexa e variável, dependendo de fatores como pressão e temperatura. O esquema mecanístico aceito para esta reação envolve a polimerização via radicais livres, em várias etapas, até a formação de núcleos aromáticos condensados (BADGER et al., 1958; LOPES; ANDRADE, 1996).

Dentre suas inúmeras fontes, podem ser citadas as de origem natural, como por exemplo, os incêndios florestais que ocorrem espontaneamente e erupções vulcânicas; e as de origem antropogênica, tais como: processos de combustão de material orgânico (particularmente a exaustão de motores a diesel ou a gasolina), queima de biomassa vegetal, exaustão de plantas de incineração de rejeitos, fumaça de cigarro e processos industriais, por exemplo, a produção de alumínio e a gaseificação do coque (PEREIRA NETTO et al., 2000).

Quando os HPAs são lançados na atmosfera, seja devido às atividades antropogênicas ou naturais, eles podem estar presentes em fase gasosa ou adsorvidos a material particulado, e essa distribuição depende da pressão de vapor dos compostos e da temperatura do ambiente. A Tabela 2 apresenta algumas propriedades físicas dos 16 HPAs tidos como poluentes prioritários segundo a Environmental Protection Agency (1998).

HPAs com diferentes massas moleculares possuem diferentes coeficientes de distribuição gás-partícula, e a contribuição na fase gasosa diminui com o aumento da massa molecular (LOPES; ANDRADE, 1996). Naftaleno e Acenafteno são predominantes na fase gasosa, enquanto que o coeficiente de distribuição partícula/gás para o Fenantreno e o Antraceno variam de 0,027 a 0,088. Para o Fluoranteno e o Pireno os valores são de 0,26 e 0,49 respectivamente, enquanto que Benzo[a]antraceno, Criseno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[e]pireno, Benzo[a]pireno, Benzo[e]acefenantrileno são encontrados predominantemente na

fase particulada, e as razões variam de 3,15 a 11,5 (PELTONEN; KULJUKKA, 1995).

A atmosfera possui mecanismos de remoção dos HPAs por processos físicos e químicos que dependem de condições como: incidência de radiação solar, clima (chuvas, ventos, etc.), presença de outros poluentes e reatividade química. A deposição seca e úmida são os principais processos físicos de remoção dos HPAs da atmosfera, que existem em fase vapor ou associado a partículas, sendo importantes nesse processo as características físicas e o tamanho das partículas, que também influi diretamente no transporte atmosférico. Já os processos químicos potencialmente mais importantes para a remoção dos HPAs da atmosfera são a fotólise e a reação com o radical hidroxila durante o dia, a reação com o radical NO_3 e com N_2O_5 no período noturno, e a reação com ozônio durante o dia e a noite (LOPES; ANDRADE, 1996).

Tabela 2 - Características físico-químicas dos HPAs

HPA	FM	MM	PF ⁰ C	PE ⁰ C	Sinônimos
Naftaleno	C_{10}H_8	128,17	80,2	218	Nafteno
Acenaftileno	C_{12}H_8	152,20	92,5	280	Acenaftaleno
Acenafteno	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	154,21	93,4	279	
Fluoreno	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}$	166,22	115	295	
Fenantreno	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	178,23	99,2	340	
Antraceno	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	178,23	215	340	
Fluoranteno	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	202,26	108	384	Benzo[j,k]fluoreno
Pireno	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	202,26	151	404	Benzo[d,e,f]fenantreno
Benzo(a)antraceno	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	228,29	167	435	1,2-benzantraceno; benzo[b]fenantreno; 2,3-benzofenantreno; tetrafenô
Criseno	$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	228,29	258	448	1,2-benzofenantreno; benzo[a]fenantreno
Benzo(e)acefenantrileno	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	252,32	168	-	Benzo[b]fluoranteno; 3,4-benzofluoranteno; 2,3-benzofluoranteno
Benzo(k)fluoranteno	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	252,32	217	480	11,12-benzofluoranteno
Benzo(a)pireno	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	252,32	177	495	3,4-benzopireno; 6,7-benzopireno
Dibenzo(a,h)antraceno	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$	278,35	270	524	1,2,5,6-dibenzantraceno
Benzo(g,h,i)perileno	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$	276,34	278	-	1,12-benzoperileno
Indeno(1,2,3-cd)pireno	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$	276,34	164	-	2,3-fenilenopireno

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

1.3 A cana-de-açúcar no Brasil

A cana-de-açúcar é pertencente à família das gramíneas, um grupo amplamente distribuído de plantas vasculares e de fácil adaptação, sendo que seu gênero é o *Saccharum* e somam cerca de 30 espécies. A cana-de-açúcar é cultivada em áreas tropicais e subtropicais, em mais de 80 países do mundo (SILVA, 2005). No Brasil, a produção de cana-de-açúcar teve enorme expansão nos anos 70 do século XX, devido principalmente ao programa Pró-álcool. Hoje o Brasil é o maior produtor mundial de cana-de-açúcar, seguido por Índia e Austrália.

A produção brasileira de cana-de-açúcar na safra 2006/07 foi de 475,73 milhões de toneladas, superior em 10,3% à da safra anterior, que foi de 431,41 milhões de toneladas. Do total produzido, 242,16 milhões de toneladas (50,9%) destinam-se à fabricação de açúcar, 183,82 milhões (38,6%) à produção de álcool, e o restante, 49,74 milhões (10,5%), destina-se à fabricação de cachaça, alimentação animal, sementes, fabricação de rapadura, açúcar mascavo e outros fins. O estado de São Paulo é responsável por 60% da produção nacional de cana-de-açúcar, e a área destinada ao cultivo de cana-de-açúcar em 2006 foi de 3.288,8 hectares (COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO, 2007).

Na época da colheita da cana-de-açúcar, que se estende de maio a novembro a cada ano (no sudeste do Brasil), costuma-se queimar previamente a plantação para facilitar o corte manual das plantas. A evaporação de água causada pelo calor da queima aumenta o teor de sacarose por tonelada de cana, além de diminuir o tempo para a finalização da colheita. O rendimento do trabalhador, quando a cana é queimada, é de três a quatro vezes superior quando comparado com a cana crua (ANDRADE, 2004).

A ampliação crescente da área destinada ao cultivo de cana-de-açúcar associado à prática da queimada sugere que o volume de fuligem suspenso na atmosfera deve crescer gradativamente. Portanto, o estudo da influência dessa prática sobre a qualidade do ar merece urgente atenção.

1.4 Queima de cana-de-açúcar e a qualidade do ar “outdoor” e “indoor”

A atmosfera constitui o principal meio de transporte e depósito para os compostos orgânicos emitidos por fontes poluidoras. O potencial tóxico dessas partículas em suspensão na atmosfera depende da sua composição química e do grau de retenção dessas partículas na principal via de ingresso, a via respiratória (ACEVES; GRIMALT, 1993).

A queima de biomassa utilizada como manejo agrícola na produção de cana-de-açúcar no Brasil é uma fonte importante de HPAs. A fuligem proveniente da queima de plantações de cana-de-açúcar permanece em suspensão no ar e tem sido apontada como fonte geradora de HPAs (ZAMPERLINI; SILVA; VILEGAS, 1997; ANDRADE, 2004; VASCONCELLOS; MAGALHÃES; BRUNS, 2007), e como responsável pelo aumento de incidência de casos de afecções respiratórias na população da região de Araraquara (ARBEX et al., 2000).

Nesse contexto, um estudo foi desenvolvido no Instituto de Química da Unesp de Araraquara – SP pelo aluno de doutorado Sandro José de Andrade (2004), onde foi avaliada a influência da queimada de cana-de-açúcar na qualidade do ar atmosférico. Esse estudo foi realizado para ar exterior, utilizando de um amostrador “Hi-vol” localizado a 7 metros do chão, a 5 km dos canaviais mais próximos e situado na zona urbana da cidade. Foi verificado que a quantidade de HPAs durante a época de safra é até 4 vezes maior que na época de entressafra, mostrando que a atmosfera de Araraquara/SP sofre transformação significativa no período da safra de cana-de-açúcar.

No entanto, os humanos gastam muito tempo de sua vida em ambientes internos. A população gasta em média 90% do seu tempo em ambientes internos (OHURA et al., 2004), enquanto que de acordo com Klepeis, Ott, e Switzer (1996) as pessoas gastam em média cerca de 69% de seu tempo no interior de residências. Dessa maneira, qualquer avaliação de riscos à saúde humana, causados pela exposição à poluição atmosférica, requer um entendimento detalhado dos níveis desses poluentes “indoor”.

Numerosos trabalhos são encontrados na literatura sob a temática de HPAs em interiores. As fontes “indoor” de HPAs podem ser de natureza interna (fornos e fogões, fumantes, queima de incenso, etc) e de natureza externa (queima de

biomassa, automóveis, indústrias). A proximidade dos ambientes internos a áreas industriais e ruas de tráfego intenso pode influenciar muito no aumento das concentrações de HPAs (LI, A. et al. 2005). Por outro lado, a presença de fumantes é a principal fonte “*indoor*” dessas substâncias (LIU; ZHU; SHEN, 2001; OHURA et al., 2002). Além disso, estudos associam a presença de forno a lenha no interior das residências ao aumento significativo da concentração de HPAs no interior das mesmas (KUMAR et al., 2004).

Os HPAs são predominantemente encontrados (>80%) adsorvidos em material particulado fino, até 2,5 µm de diâmetro (PM 2,5). A quantidade de HPAs em PM 2,5 pode ser até uma ordem de grandeza maior que em partículas maiores (PM > 10 e PM 2,5-10) (OHURA et al., 2004). Wallace (1996) estimou que a concentração “*indoor*” de partículas finas pode ser até 0,65 vezes a concentração “*outdoor*” destas partículas, enquanto que para partículas maiores pode ser até 0,43 vezes, indicando que os HPAs podem ser encontrados em concentrações relevantes em ambientes internos.

Um estudo de HPAs em residências de não-fumantes da cidade de Chicago (EUA) (LI, C. et al., 2005) constatou que a razão entre as concentração de HPAs dentro e fora das residências foram muito próximas a um, mostrando que a qualidade do ar exterior afeta significativamente a qualidade do ar interior.

A Tabela 3 apresenta a concentração total de HPAs e a concentração de Benzo[a]pireno obtidos em alguns estudos realizados no interior de residências.

Diante dos resultados obtidos em trabalhos disponíveis na literatura, pode-se inferir que a concentração “*outdoor*” de HPAs pode afetar significativamente a concentração “*indoor*” dessas substâncias, porém as fontes de HPAs internas devem ser levadas em consideração para evitar erros de interpretação dos dados.

Sendo assim, o estudo da influência da queimada de cana-de-açúcar sobre concentração de HPAs em ambientes externos é de fundamental importância para conhecimento da influência dessa fonte na concentração dessas moléculas em ambientes internos, uma vez que não há estudos que relacionem a safra de cana-de-açúcar aos níveis de HPAs encontrados no interior das residências.

Tabela 3 - Concentrações “indoor” de HPAs descritas na literatura

Local de Amostragem	Nº de HPAs estudados	SHPAs	Benzo[a]pireno
Áreas comercial, industrial e residencial, Japão ¹	18	0,60 ng m ⁻³	0,31 ng m ⁻³
Área urbana de Pavia, Itália ²	7	17,17 ng m ⁻³	0.40 ng m ⁻³
Residências rurais com fogão a lenha, China ³	7	4,47 µg m ⁻³ (verao) 7,27 µg m ⁻³ (inverno)	0,50 µg m ⁻³ (verão) 0,73 µg m ⁻³ (inverno)
Área urbana de Taipei, Taiwan ⁴	15	267 ng m ⁻³	1,7 ng m ⁻³
Residências de fumantes e não fumantes de Berlin, Alemanha ⁵	12	5,97 ng m ⁻³ (fumantes) 2,40 ng m ⁻³ (não-fumantes)	0,65 ng m ⁻³ (fumantes) 0,25 ng m ⁻³ (não-fumantes)
Residências de área urbana de Guangzhou, China ⁶	19	55,39 ng m ⁻³	4,19 ng m ⁻³

¹Ohura et al. (2004). ²Minoia et al. (1997). ³Anuj et al. (2004). ⁴LI ; RO (1999).

⁵ Fromme et al. (2004). ⁶ LI, C. et al. (2004).

1.5 Amostragem de HPAs em ambientes internos

Na amostragem de HPAs no ar em ambientes internos muitos trabalhos utilizam bombas de vácuo de baixa capacidade, operando a vazões entre 1 e 3 L.min⁻¹ (OHURA et al., 2004; MINOIA et al., 1997; KUMAR et al., 2004). Esse tipo de amostrador opera em vazões que simulam a respiração humana e são mais adequados que os de alta capacidade (“Hi-Vol”), utilizados para amostragem “outdoor” (cerca de 1000 L ou 1 m³ min⁻¹), pois por trabalharem sobre baixos fluxos esses amostradores não modificam significativamente a dinâmica do ar de ambientes internos.

No sistema de amostragem à baixa vazão, é conectado à bomba um cassete contendo um filtro que tem o papel de coletar o material particulado atmosférico. Ao sistema também pode estar conectado um adsorvente, que tem o papel de reter as moléculas de HPAs que estão na fase gasosa.

Dentre os diferentes tipos de filtros disponíveis comercialmente, os mais utilizados para amostragem “indoor” são os de PFTE e os de fibra de vidro, e diâmetro de 37 mm (OHURA et al., 2004; MINOIA et al., 1997; NAUMOVA et al., 2003; LI; RO, 2000; LI, A. et al., 2005). Os filtros de PFTE apresentam algumas vantagens em relação a outros tipos de filtros, que são atribuídas à menor degradação de HPAs na superfície desses filtros, em comparação com os outros tipos (PELTONEN; KULJUKKA, 1995).

Na escolha do adsorvente para coleta de HPAs em fase gasosa, deve ser considerada a eficiência e a capacidade do adsorvente, a estabilidade química, a baixa afinidade por vapor de água e a facilidade de recuperação das moléculas adsorvidas (PELTONEN; KULJUKKA, 1995). Para amostragem de HPAs em ambientes internos, os sorventes utilizados mais frequentemente são XAD-2 e espuma de poliuretano (PUF) (NAUMOVA et al., 2003; LI; RO, 2000; LI, A. et al., 2005).

1.6 Extração de HPAs de amostras de ar atmosférico

Os procedimentos de extração de HPAs em material particulado descritos na literatura envolvem, em geral, as seguintes etapas: 1-) extração com solventes (soxhlet, banho de ultra-som, extração assistida por microondas ou com solventes pressurizados -ASE); 2-) concentração do extrato (rota evaporador seguido de leve fluxo de nitrogênio); 3-) dissolução do extrato seco em solvente apropriado; 4-) análise (OHURA et al., 2004; AZEVEDO; SANTOS; AQUINO NETO, 2002; MINOIA et al., 1997; KARTHIKEYAN et al., 2006).

A extração por Soxhlet e a extração em banho de ultra-som são as técnicas mais utilizadas para extração de HPAs de material particulado atmosférico. A EPA recomenda a extração por soxhlet para HPAs em material particulado atmosférico (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1999), enquanto que o NIOSH recomenda o uso de ultra-som para extração de HPAs em material particulado atmosférico em ambientes ocupacionais (NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH, 1998).

A extração por banho de ultra-som apresenta algumas vantagens em relação à extração por Soxhlet, como a possibilidade de utilização de volume de solvente e tempo de extração menores.

Muitos trabalhos na literatura utilizam uma mistura de diclorometano e metanol na proporção volumétrica de quatro para um (DCM/MeOH (4:1)) como solvente de extração (ANDRADE, 2004; AZEVEDO et al., 2002; RÉ-POPPI; SANTIAGO-SILVA, 2005; MINOIA et al., 1997).

Em um estudo recente os autores obtiveram boa recuperação (67-98%) para doze HPAs utilizando extração assistida por microondas e uma mistura isovolumétrica de hexano e acetona (HEX/ACT (1:1)) (KARTHIKEYAN et al., 2006). Sob as mesmas condições, os resultados foram comparáveis aos obtidos utilizando diclorometano como solvente extrator. Levando em consideração que o diclorometano é um dos solventes mais utilizados para extração de HPAs em material particulado atmosférico (OHURA et al., 2004; MINOIA et al., 1997; KUMAR et al. 2004) o trabalho de Karthikeyan et al. (2006) sugere que a mistura HEX/ACT (1:1) é um possível candidato à substituição do diclorometano para extração em banho de ultrasson e Soxhlet.

Para validação de procedimento de extração de HPAs em material particulado atmosférico, muitas vezes faz-se uso de material de referência certificado, que são materiais acompanhados de um certificado que possui o valor de concentração de uma dada substância, ou outra grandeza para cada parâmetro, e uma incerteza associada, fornecidos por organizações conhecidas e confiáveis. Por exemplo, o NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (2008) fornece o material de referência SRM 1649a que é referente à material particulado urbano, e foi utilizado por Karthikeyan et al. (2006) na validação de método de extração de HPAs utilizando HEX/ACT (1:1).

1.7 Análise de HPAs por HPLC-Flu

As propriedades físicas e químicas das moléculas de HPAs permitem que misturas complexas das mesmas sejam analisadas tanto por cromatografia gasosa (GC) quanto por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC).

Na cromatografia líquida de alta eficiência, o processo cromatográfico consiste na distribuição dos analitos entre uma fase móvel (FM) e uma fase estacionária (FE), sendo que a FM percola continuamente a FE. Na fase estacionária, devido às suas propriedades de superfície, ocorrem mecanismos de retenção que consiste de repetidas etapas de sorção e dessorção ou de partição entre os analitos, a FE e a FM ao longo da coluna cromatográfica. Os processos físicos de sorção e dessorção são baseados principalmente em atrações eletrostáticas ou dipolares (forças de Van Der Waals), incluindo a formação de pontes de hidrogênio, e os de partição baseiam-se na diferença de solubilidade dos componentes da amostra na FE e FM. A separação ocorre graças à diferença entre os coeficientes de distribuição de componentes distintos entre as fases. (SILVA, 2006).

Os detectores mais utilizados para análise de HPAs por HPLC são os de absorção no UV e o detector de fluorescência. É importante ressaltar que na análise de traços, caso comum em análises ambientais, é fundamental o uso de métodos analíticos com baixos limites de detecção. A literatura indica a técnica de HPLC com detector de fluorescência (HPLC-Flu) como um dos mais sensíveis métodos para determinação de HPAs. Além disso, trata-se de um detector seletivo, ou seja, apenas são detectadas as moléculas que fluorescem nos comprimentos de onda de excitação e emissão selecionados. A escolha da excitação ótima e do comprimento de emissão não necessariamente corresponde ao máximo no espectro de fluorescência de cada composto, mas sim nas condições que permitem a análise das moléculas com a menor interferência de outros componentes na amostra (PELTONEN; KULJUKKA, 1995).

1.8 Validação Analítica

O objetivo da validação consiste em demonstrar que o método analítico é adequado para o seu propósito. Os parâmetros envolvidos na validação mais utilizados são: seletividade, precisão, exatidão, linearidade, intervalo de trabalho e limites de detecção e quantificação. Na Tabela 4 estão resumidas as definições destes termos.

Tabela 4 - Definição de alguns parâmetros utilizados em etapas de validação de um método analítico

<i>Seletividade:</i>	▪ capacidade do método analítico em detectar o analito na presença de outros interferentes.
<i>Linearidade:</i>	▪ capacidade do método de gerar resultados linearmente proporcionais à concentração do analito.
<i>Intervalo de Trabalho:</i>	▪ faixa entre o menor e o maior nível que permite a quantificação do analito com precisão, exatidão e linearidade aceitáveis.
<i>Exatidão:</i>	▪ concordância entre o valor real do analito na amostra e o estimado pelo processo analítico.
<i>Precisão:</i>	▪ parâmetro que avalia a proximidade entre várias medidas efetuadas em uma mesma amostra, usualmente expressa em química analítica como o desvio padrão ou coeficiente de variação de uma série de medidas.
<i>Sensibilidade:</i>	▪ capacidade do método em distinguir, com determinado nível de confiança, duas concentrações próximas
<i>Limite de Detecção (LD):</i>	▪ menor valor de concentração ou massa do analito que produz um sinal analítico igual a um mínimo detectável.
<i>Limite de Quantificação (LQ):</i>	▪ menor concentração do analito que pode ser quantificada com exatidão e precisão aceitável

(RIBEIRO et al., 2003)

Para um instrumento de análise, o LD e o LQ podem ser calculados de três maneiras diferentes: método visual, método relação sinal/ruído (normalmente três vezes) e o método baseado em parâmetros da curva analítica (JARDIM et al., 2004). O método visual de determinação do LD consiste em verificar experimentalmente, através da injeção de diferentes concentrações do analito, qual é a menor delas que permite a distinção entre o sinal do produzido pelo analito e a linha de base.

2 OBJETIVOS

Os HPAs são conhecidos por suas características mutagênicas e carcinogênicas aos humanos, e a queima de cana-de-açúcar causa um incremento na quantidade desses compostos na atmosfera em ambiente externo. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho é avaliar quali e quantitativamente a presença de HPAs no ar do interior de uma residência em Araraquara, nas épocas da safra e entressafra da cultura de cana-de-açúcar, e comparar o perfil de HPAs para o ar interior com o encontrado para ar exterior em estudos anteriores do grupo de pesquisa em que está inserido este trabalho, para inferir se a origem dos HPAs do ar interior é a mesma do ar exterior.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

3.1.1 Reagentes, solventes e padrões

- Padrões sólidos individuais (pureza > 98%) de HPAs obtidos do laboratório Dr. EHRENSTORFER GMBH (Augsburg, Alemanha), exceto Benzo(k)fluoranteno e Benzo(g,h,i)perileno fornecidos pela SIGMA-ALDRICH BRASIL Ltda;
- Acetonitrila (grau HPLC, MALLINCKRODT CHEMICALS);
- Metanol (grau HPLC, MALLINCKRODT CHEMICALS);
- Diclorometano (grau HPLC, MALLINCKRODT CHEMICALS);
- *n*-Hexano (grau HPLC, MALLINCKRODT CHEMICALS);
- Acetona (grau HPLC, MALLINCKRODT CHEMICALS);
- Água desionizada obtida do sistema Milli-Q plus, MILLIPORE;
- Material de Referência Certificado NIST – SRM 1649a.

3.1.2 Equipamentos

- Balança, METTLER TOLEDO AG245;
- Banho de ultra-som, THORNTON – 40KHz;
- Evaporador Rotativo, TECNAL TE-210;
- HPLC Pro Star Autosampler 4000 e detector de fluorescência 360, VARIAN;
- Coluna Cromatográfica C-18 (SUPELCOSIL LC PAH – 250 mm x 4,6 mm x 5 µm) SUPELCO;
- Bomba de amostragem Bulk Basic-5, BULK;
- Filtros PTFE, 37 mm (diâmetro), 1 µm (poro), MILLIPORE;
- Tubo Adsorvente XAD-2 (100/50 mg), SKC.

3.2 Local de amostragem e estratégia de amostragem

Araraquara localiza-se na região central do estado de São Paulo, a 21° 47'31" de latitude e 48° 10'52" de longitude. O Município possui um clima "Tropical de Altitude", caracterizado por duas estações bem definidas: um verão com temperaturas altas (média de 31° C) e pluviosidade elevada e um inverno de temperaturas amenas e pluviosidade reduzida. A área total do município de Araraquara é de 1.312 km², com cerca 80 km² ocupados pelo espaço urbano. A partir de 1930, a cultura do café na região de Araraquara gradativamente foi sendo substituída pela cultura da cana-de-açúcar. Hoje a vocação agrícola de Araraquara se divide predominantemente entre a cana-de-açúcar e a laranja (ANDRADE, 2004).

A amostragem foi realizada no interior de uma residência térrea localizada na região urbana da cidade de Araraquara, situada a aproximadamente 5 km dos canaviais mais próximos, a 10 metros de uma via de tráfego baixo e a cerca de 300 metros da rodovia Washington Luiz (Figuras 2 e 3). Este local foi escolhido pois está situado próximo ao local em que foi efetuado um estudo ao longo de três anos quanto à presença de HPAs em amostra de ar exterior, neste mesmo grupo de pesquisa (ANDRADE, 2004), para maior facilidade de comparação posterior dos dados.

Foram efetuadas 25 coletas diárias durante 8 horas por dia para cada época de amostragem [safra (agosto de 2007) e entressafra (janeiro de 2008)]. A escolha do horário de coleta diária levou em consideração a liminar do governo estadual, publicada no diário oficial no dia 3 de julho de 2007 (GLOBO.COM.G1, 2007), referente à proibição da queima de lavouras de cana-de-açúcar durante o dia (entre as 6:00 e 20:00 horas), no período de 6 de julho a 15 de outubro. Dessa maneira, as coletas diárias referentes ao período de safra, realizadas em agosto de 2007, foram efetuadas entre 0:00 e 8:00 horas, por tratar-se do horário esperado para deposição do material particulado gerado durante a queima de cana-de-açúcar, que permanece em suspensão no ar e é arrastado pelo vento até a região urbana da cidade de Araraquara. Para possibilitar a comparação dos dados, o mesmo horário de coleta foi seguido no mês de janeiro de 2008 (entressafra). Além disso, no período noturno o tráfego de automóveis é reduzido nas proximidades do local de amostragem, e também não é usual nessa residência a utilização do fogão entre as 0:00 e 8:00,

minimizando os efeitos de outras fontes geradoras de HPA. A coleta do material particulado neste horário também se correlaciona melhor com a exposição humana que pode ocorrer dentro das residências, uma vez que neste horário a permanência de pessoas nas residências é próxima de 100%.

O sistema de amostragem foi colocado em um cômodo no qual não existem fontes potenciais de HPAs, como fogão ou outras fontes de aquecimento. Nesta residência os moradores não são fumantes. Durante os períodos de coleta, nas raras ocasiões de visita de pessoas que possuem o hábito de fumar, os visitantes foram orientados a fazê-lo no lado de fora desta residência e distante de portas e janelas abertas. A Figura 4 apresenta a posição do local de amostragem no interior da residência onde foram feitas as coletas de material particulado atmosférico.

A metodologia de amostragem que foi seguida é a recomendada pelo NIOSH (NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH, 1998). Para isso, foi utilizada uma bomba de amostragem “low-vol” Buck-Basic-5 da marca Buck, conectada a um sistema de filtro e tubo adsorvente. Um filtro de PFTE (Milipore, Massachussets, USA) foi utilizado para recolher o material particulado atmosférico e este foi conectado em série a um tubo adsorvente XAD-2 (SKC, Eighty Four, USA), com diâmetro de 8 mm, comprimento de 110 mm e com 150 mg de adsorvente, divididos em duas porções: 100 e 50 mg. O filtro PFTE coleta o material particulado (material particulado total), onde os HPAs podem estar adsorvidos, e o XAD-2 retém os HPAs mais voláteis. Em agosto/2007 foram efetuadas 25 coletas com filtro PFTE + XAD-2, enquanto que em janeiro/2008 foram efetuadas 10 coletas com filtro PFTE + XAD-2 e 15 coletas com apenas o filtro PFTE. A vazão utilizada foi de 2 litros/minuto, que é a recomendada pelo método do NIOSH (NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH, 1998) para determinação de HPAs em ambientes ocupacionais, pois simula a respiração humana. O sistema de amostragem foi colocado a 1,30 m do chão, equivalente à altura média que se encontra o nariz de uma pessoa sentada em uma cadeira. Uma ilustração do sistema de amostragem está apresentada na Figura 5. A fim de garantir que a quantidade de HPA coletada esteja coerente com os limites de detecção e quantificação do método analítico utilizado, a amostragem foi feita em quadruplicata, ou seja, foram utilizados quatro sistemas de amostragem ligados simultaneamente para cada evento de amostragem.



Figura 2 - Localização do local de amostragem deste trabalho em relação à Rodovia Washington Luiz e o local de coleta de ar exterior em estudo efetuado anteriormente (ANDRADE, 2004)



Figura 3 - Localização do ponto de amostragem em relação aos canais, que compreendem praticamente toda a área agricultável à esquerda da Rodovia Washington Luiz, assinalada na figura

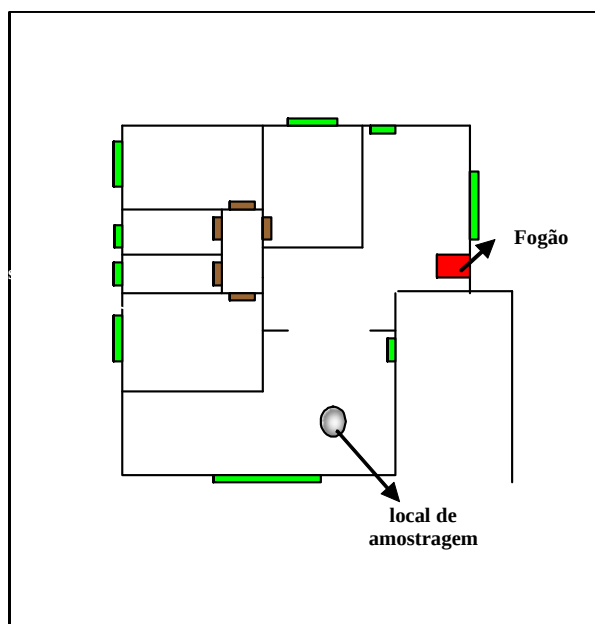


Figura 4 - Esquema ilustrativo da posição do local de amostragem no interior da residência onde foram realizadas as coletas de material particulado. Estão em destaque (verde) as portas externas e janelas da residência.

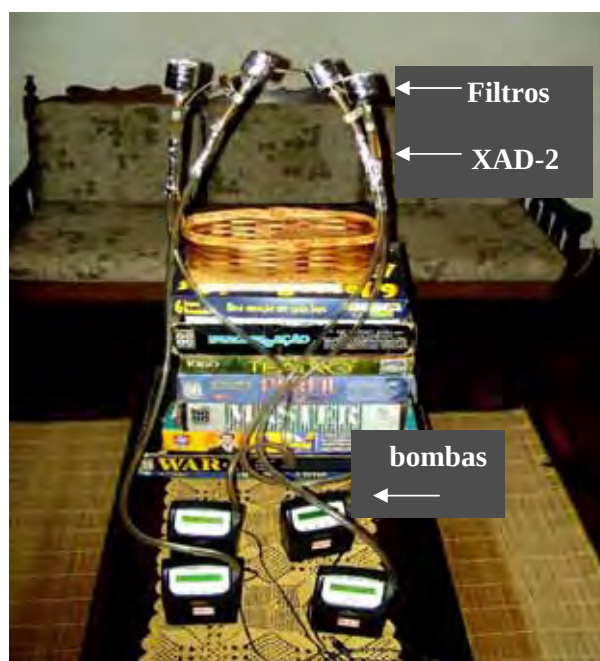


Figura 5 - Ilustração do sistema de amostragem utilizado

Depois de efetuada a coleta, o material de amostragem (filtro e XAD-2) contendo o material atmosférico foi armazenado em freezer (-20°C) vedado e envolto com papel alumínio até a extração.

3.3 Análise simultânea de 16 HPAs por HPLC-Flu

A técnica HPLC-Flu foi escolhida para realizar a análise quali e quantitativa dos HPAs nos extratos das amostras de material particulado atmosférico referentes às épocas de safra e entressafra de cana-de-açúcar.

Foi seguido o método cromatográfico otimizado e validado anteriormente nesse mesmo grupo de pesquisa (Silva, 2006), que inclui os seguintes parâmetros:

- Coluna: SUPELCOSIL LC PAH (250 mm x 4,6 mm x 5 µm) – SUPELCO
- Fase móvel: acetonitrila/H₂O 60% (5') ---- (20') ----> 100% (15')
- Volume de injeção : 25 µL (autosampler)
- Detecção por fluorescência:

Intervalo de tempo(min)	λ_{exc} (nm)	λ_{em} (nm)
0 – 10	220	322
10-32	240	392
32-40	300	498

3.4 Validação de Metodologia Analítica

3.4.1 Estudo da linearidade e dos limites de detecção e de quantificação do sistema HPLC-Flu

Para o estudo da linearidade do sistema HPLC-Flu, foram realizadas análises de soluções contendo concentrações conhecidas dos 16 HPAs. Primeiramente, foram preparadas soluções estoque individuais dos padrões sólidos em acetonitrila. A partir das soluções padrão de cada HPA foi preparada uma solução padrão mista (16 HPAs em acetonitrila), considerando-se a diferença do fator de resposta dos HPAs nas condições cromatográficas utilizadas. As concentrações de cada analito nesta solução estoque estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Concentração dos HPAs na solução padrão mista

HPA	Concentração (ng.mL ⁻¹)	HPA	Concentração (ng.mL ⁻¹)
Naftaleno	180,32	Criseno	369,46
Acenafteno	42,46	Benzo[e]pireno	247,68
Fluoreno	133,92	Benzo[e]acenanftrileno	151,32
Fenantreno	483,8	Benzo[k]fluoranteno	19,8
Antraceno	13,38	Benzo[a]pireno	41,76
Fluoranteno	1406	Dibenzo[a,h]antraceno	1176,56
Pireno	121,52	Benzo[g,h,i]perileno	1881,6
Benzo[a]antraceno	90,3	Indeno (1,2,3-cd)pireno	1820,4

A partir de diluições da solução padrão mista, foram originadas oito soluções padrão de concentrações diferentes. Foram efetuadas análises dessas soluções injetando-se no sistema HPLC-Flu o volume de 25 µL de cada solução em triplicata e em ordem crescente de concentração.

Foram calculados o fator de resposta (FR), o desvio padrão (SD) e o coeficiente de variação (CV) conforme as equações:

Equação 1 - $FR = \frac{\text{área média do pico}}{\text{concentração da solução}}$

Equação 2 - $SD = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$

Equação 3 - $CV = \frac{SD \cdot 100}{FR}$

Onde:

FR = Fator de Resposta

SD = Desvio Padrão

$\bar{x}$ = média aritmética dos valores medidos

x_i = valor medido

n = número de medidas

CV = Coeficiente de Variação

Para determinação do LD foi utilizado o método visual. O LQ do equipamento foi determinado a partir da relação entre o fator de resposta e a concentração dos analitos, para estudo do intervalo linear de quantificação.

3.4.2 Avaliação do processo de extração de HPAs

Os parâmetros de escolha de solvente de extração adotados nesse trabalho levaram em consideração a eficiência de extração do solvente e a sua toxicidade.

Duas misturas de solvente, DCM/MeOH (4:1) e HEX/ACT (1:1), utilizadas em trabalhos anteriores (ANDRADE, 2004; AZEVEDO; SANTOS; AQUINO NETO, 2002; RÉ-POPPI; SANTIAGO-SILVA, 2005; KARTHIKEYAN et al., 2006) foram testadas e comparadas em relação à capacidade de extrair HPAs de material particulado atmosférico. Levando em consideração que do ponto de vista de carcinogenicidade

a mistura HEX/ACT (1:1) é menos tóxica que a mistura DCM/MeOH (4:1), pois a exposição prolongada ao diclorometano é possivelmente carcinogênica aos humanos (NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH, 2000), foi avaliado o poder de extração dessas duas misturas de solventes a fim de verificar a viabilidade da utilização da mistura de solvente menos tóxica (HEX/ACT (1:1)).

A metodologia seguida para comparação da eficiência de extração de HPAs utilizando as duas misturas de solventes envolveu duas etapas: 1-) fortificação do filtro PFTE (Milipore) com solução padrão de 16 HPAs seguido de extração, segundo recomendação do NIOSH para estudo de controle de qualidade analítica (NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH, 2000); 2-) extração de HPAs de material de referência certificado (material particulado atmosférico urbano – SRM 1649a - NIST).

Para fortificação dos filtros PFTE foram tomados conjuntos de quatro filtros e dispostos em uma placa de petri. Ao conjunto de filtros foi adicionado 100 µL de uma solução padrão mista de 16 HPAs, de modo que a concentração de cada HPA no extrato final fosse coerente com o intervalo de quantificação da curva de calibração de cada HPA. A Tabela 6 apresenta a massa de cada HPA adicionada a cada um dos quatro filtros. Após a fortificação, os filtros foram deixados em repouso ao abrigo de luz por quatro horas, para total evaporação do solvente da solução padrão mista (acetonitrila) e para que os analitos interagissem com a matriz (filtro). O próximo passo foi submeter os filtros à extração com cada mistura de solvente. O procedimento foi realizado em triplicata (três conjuntos de filtros para cada sistema de solvente extrator).

Tabela 6 - Massa de cada HPA adicionada a cada um dos filtro PFTE

HPA	massa (ng)	HPA	massa (ng)
Fenantreno	3,0	Benzo[e]acenanfrileno	0,9
Antraceno	0,08	Benzo[k]fluoranteno	0,1
Fluoranteno	8,7	Benzo[a]pireno	0,2
Pireno	0,7	Dibenzo[a,h]antraceno	7,3
Benzo[a]antraceno	0,6	Benzo[g,h,i]perileno	11,7
Criseno	2,3	Indeno (1,2,3-cd)pireno	11,3
Benzo[e]pireno	1,5		

O SRM 1649a é proveniente de área urbana metropolitana, e embora não seja da mesma natureza do material particulado coletado no interior da residência escolhida, localizada em uma cidade de porte médio e distante de vias de tráfego intenso, esse material certificado permite uma boa aproximação de resultados. Foram tomadas seis porções de 10 mg de SRM 1649a, que foram submetidas ao procedimento de extração (três porções para cada mistura de solvente).

O mesmo procedimento de extração foi seguido em ambas as etapas (filtros fortificados e SRM 1649a). Os filtros ou o SRM 1649a foram transferidos para um erlenmeyer de 125 mL. Foi adicionada uma porção de 20 mL da mistura extratora (HEX/ACT (1:1) ou DCM/MeOH (4:1)). O erlenmeyer foi vedado com parafilme e levado ao banho de ultra-som por 10 min. O sistema foi coberto com papel alumínio para evitar contato com a luz, pois os HPAs são fotodegradáveis (WANG et al., 2007). Esse procedimento foi repetido por mais duas vezes. Após essa etapa, em um balão de fundo redondo de 250 mL coberto com papel alumínio, o extrato foi concentrado até cerca de 2 mL em rotaevaporador a 40°C. O extrato concentrado foi transferido para um frasco âmbar de 4 mL e foi seco com fluxo brando de nitrogênio. O extrato seco foi dissolvido com 600 µL de acetonitrila grau HPLC, filtrado em membrana de celulose regenerada com 0,45 µm de poro e analisado por HPLC-Flu. Este procedimento foi nomeado como procedimento de extração padrão, e foi utilizado em outras etapas desse trabalho. A Figura 6 apresenta o fluxograma do procedimento de extração padrão.

A avaliação da eficiência de extração de HPAs do adsorvente XAD-2 foi realizada segundo a metodologia recomendada pelo National Institute for Occupational Safety and Health (1998). Para isso, três conjuntos de quatro tubos adsorventes XAD-2 foram fortificados com 100 µL de uma solução padrão mista de 16 HPAs. A fortificação foi efetuada pela adição da solução padrão à camada analítica do tubo adsorvente. Foi utilizada a mistura de solventes HEX/ACT (1:1) e foi seguido o procedimento de extração padrão (Figura 6).

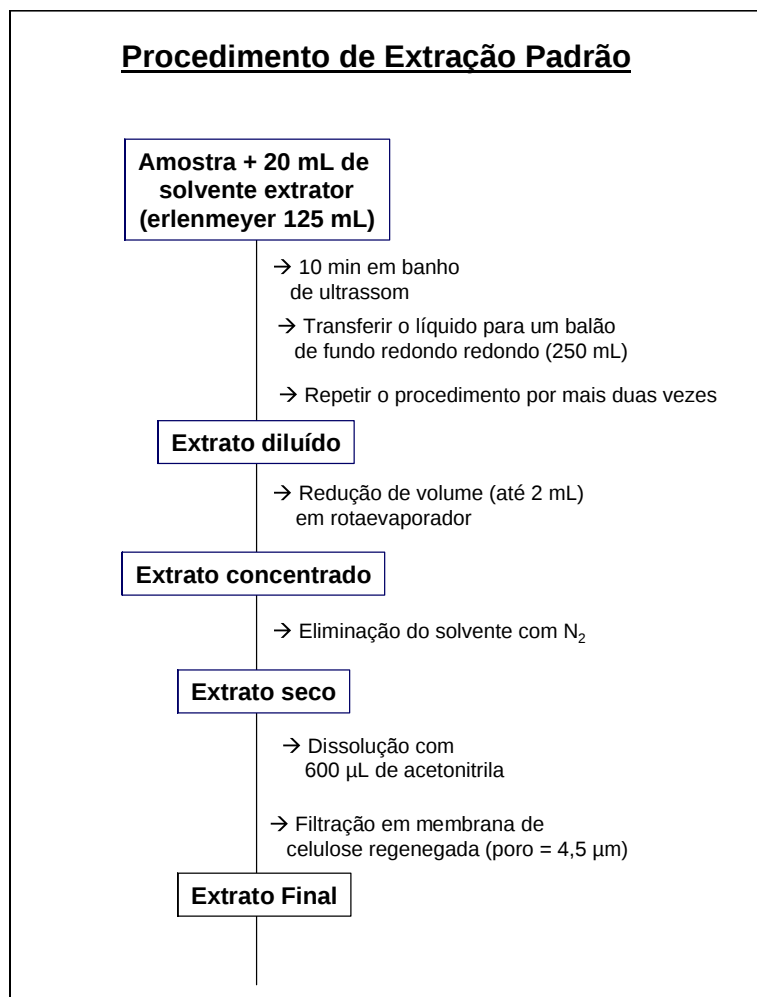


Figura 6 - Procedimento de extração utilizado neste trabalho

3.4.3 Otimização de metodologia de extração

Foi realizada a otimização do procedimento de extração utilizando misturas de hexano e acetona. Um planejamento fatorial completo, variando simultaneamente três fatores, em dois níveis, foi utilizado. Os fatores estudados foram: tempo de extração, razão hexano/acetona e o volume de solvente extrator. A Tabela 7 apresenta os experimentos realizados. A massa de SRM 1649a utilizada foi de 1 mg, que é coerente com a massa de material particulado total encontrado em interiores de residências urbanas, conforme dados da literatura (OHURA et al., 2004; NAUMOVA et al., 2003). As etapas do procedimento de extração seguidas na

otimização foram as mesmas que as do procedimento de extração padrão (Figura 6). Cada experimento foi efetuado em triplicata.

Na análise estatística dos resultados, foi utilizado o gráfico de Pareto e de Efeitos Principais, que são ferramentas estatísticas que permitem avaliar o quanto um fator é significativo nos níveis em que estão sendo avaliados na etapa de otimização.

Tabela 7 - Experimentos realizados na otimização de metodologia de extração de HPAs adsorvidos a material particulado.

Experimento	Tempo de extração (minutos)	Hexano/Acetona (v/v)	Volume de solvente (mL/mg de SRM 1649a)
1	10	1:1	20:1
2	10	1:2	20:1
3	10	1:1	15:1
4	10	1:2	15:1
5	15	1:1	20:1
6	15	1:2	20:1
7	15	1:1	15:1
8	15	1:2	15:1

3.4.4 Estudo de Interferentes na Resposta Cromatográfica

Foi realizada uma investigação de possíveis interferentes na resposta do sistema cromatográfico. Nessa etapa, objetivou-se avaliar se os materiais utilizados na coleta das amostras (filtros e tubos adsorventes XAD-2) poderiam interferir na resposta dos HPAs estudados, ou seja, se estes materiais ao serem submetidos ao procedimento de extração padrão dão origem a picos com os mesmos tempos de retenção dos analitos, quando analisados no sistema HPLC-Flu.

Para isso, três conjuntos de quatro filtros novos (não utilizados) e três conjuntos de quatro cartuchos adsorventes XAD-2 novos foram submetidos ao procedimento de extração padrão (Figura 6), utilizando HEX/ACT (1:1) e analisados por HPLC-Flu.

3.4.5 Avaliação da eficiência de coleta de HPAs com o tubo adsorvente XAD-2

O tubo adsorvente XAD-2 possui duas camadas: analítica e controle. A camada analítica tem por finalidade reter os analitos durante o processo de amostragem e a camada controle serve para avaliar se não há perda do analito por insuficiência de material adsorvente. A Figura 7 apresenta uma fotografia do tubo adsorvente XAD-2, onde pode ser observada a camadas analítica e a controle.

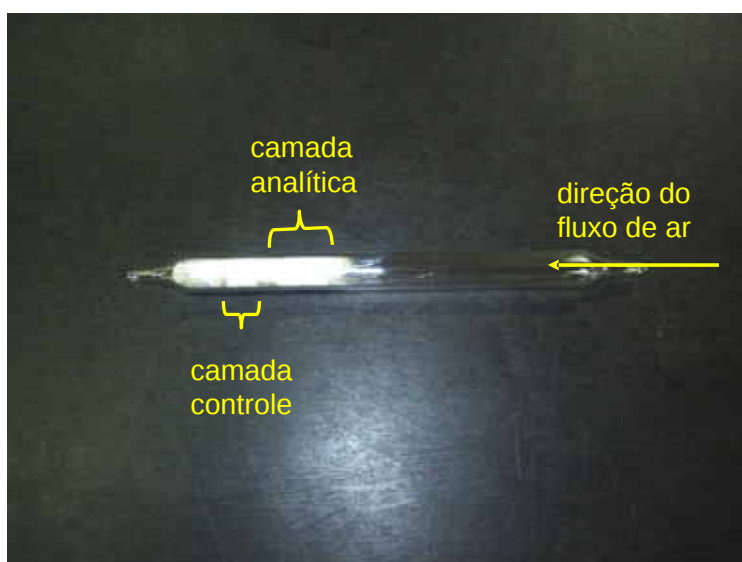


Figura 7 - Ilustração da camada analítica e da camada controle no cartucho adsorvente contendo XAD-2

Para avaliação da eficiência de coleta de HPAs com os tubos adsorventes, foi realizada a análise das camadas controle referentes a três dias de amostragem, para cada período de coleta: safra e entressafra de cana-de-açúcar. Se a análise dos extratos das camadas controle não apresentarem concentração significativa de HPAs (menores de 10% da concentração encontrada na camada analítica), será assumido que a amostragem foi eficiente para coleta de HPAs em fase gasosa.

3.5 Análise das amostras

Cada evento de amostragem diária, tanto no período de safra como no de entressafra de cana-de-açúcar, deram origem a quatro filtros contendo o material particulado coletado e quatro tubos adsorventes XAD-2. Os quatro filtros de cada dia de amostragem foram retirados do freezer, reunidos e tratados simultaneamente segundo o procedimento de extração padrão (Figura 6), utilizando HEX/ACT (1:1). Da mesma forma, as resinas XAD-2 da camada analítica de cada conjunto de quatro tubos adsorventes foram transferidas para um erlenmeyer de 125 mL e submetidas ao mesmo procedimento de extração. Os extratos dos filtros e XAD-2 foram analisados separadamente por HPLC-Flu.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Validação de metodologia analítica

4.1.1 Estudo da linearidade e dos limites de detecção e quantificação do HPLC-Flu

Na construção das curvas analíticas para dezesseis HPAs, as áreas dos picos obtidos após injeções de oito soluções padrão mistas, em concentrações diferentes, no sistema HPLC-Flu, apresentaram boa precisão, com CV médio de 2,8 %, sendo que o maior e o menor valor de CV encontrados foram 0,1 % e 12,8 % respectivamente. Porém, foram observados os maiores valores de CV para o Naftaleno, o Acenafteno e o Fluoreno, que variaram de 8,4 % a 12,8 %.

A faixa de concentração dos analitos que permite obter resposta linear para este detector foi determinada a partir do gráfico obtido plotando-se o fator de resposta (área média/concentração) pela concentração. Para determinação do intervalo de quantificação foram admitidos os pontos compreendidos entre 20% acima ou abaixo do valor da média aritmética da razão área/concentração para cada HPA em cada concentração, conforme ilustrado na Figura 8. Não foi possível a determinação da faixa linear para o Naftaleno e o Acenafteno devido à grande dispersão dados gerados para essas moléculas nas condições cromatográficas utilizadas, desta maneira estes analitos não foram quantificados neste trabalho.

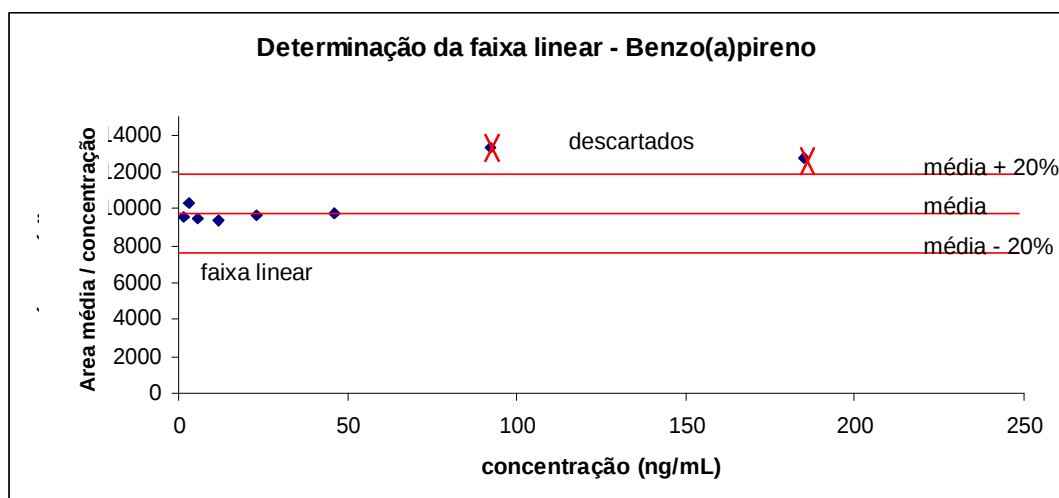


Figura 8 - Exemplo de determinação da faixa linear da curva de calibração

Após determinado o intervalo de quantificação, foram ajustadas as curvas de calibração a partir da regressão linear dos pontos obtidos plotando a área média dos picos de cada HPA pela concentração correspondente. A Tabela 8 apresenta os valores de LD, os intervalos de quantificação obtidos, as equações da reta das curvas de calibração e os respectivos coeficientes de correlação (R^2). Pode ser observado que foram obtidos coeficientes de correlação maiores que 0,99 para quase todos os HPAs. Todas as curvas analíticas foram construídas com pelo menos 5 pontos. O limite de detecção e o intervalo de quantificação obtidos são coerentes com a concentração de HPAs relatadas anteriormente na literatura para ambiente residencial (OHURA et al., 2004; MINOIA et al., 1997; FROMME et al., 2004; LI, C. et al., 2004).

Tabela 8 - Limite de detecção (LD), intervalo de quantificação, equação da reta e coeficiente de correlação obtidos para cada HPA analisado por HPLC-Flu

HPA	LD (ng.mL ⁻¹)	Intervalo de quantificação (ng.mL ⁻¹)	Equação da reta	R ²
Fluoreno	0,3	1 a 16	$y = 3.10^{-5}.x + 0,5457$	0,9942
Fenantreno	0,9	2 a 241	$y = 7.10^{-5}.x + 4,1066$	0,9959
Antraceno	0,03	0,1 a 6	$y = 4.10^{-6}.x - 0,0963$	0,9689
Fluoranteno	2,8	5 a 175	$y = 0,0003.x + 0,7179$	0,9998
Pireno	0,2	0,9 a 60	$y = 3.10^{-5}.x + 1,2397$	0,9957
Benzo[a]antraceno	0,2	0,3 a 45	$y = 3.10^{-5}.x + 0,6417$	0,9958
Criseno	0,7	1 a 123	$y = 0,0001.x + 0,133$	0,9998
Benzo[e]pireno	0,5	1 a 124	$y = 0,0001.x + 0,0113$	0,996
Benzo[e]acenanfrileno	0,3	0,6 a 19	$y = 6.10^{-5}.x + 0,1381$	0,9996
Benzo[k]fluoranteno	0,04	0,07 a 10	$y = 5.10^{-6}.x - 0,0409$	0,9984
Benzo[a]pireno	0,08	0,3 a 21	$y = 1.10^{-5}.x + 0,3175$	0,9961
Dibenzo[a,h]antraceno	2,3	5 a 588	$y = 0,0002.x + 9,3029$	0,9957
Benzo[g,h,i]perileno	3,7	7 a 940	$y = 0,0004.x + 17,021$	0,9955
Indeno (1,2,3-cd)pireno	3,6	3 a 113	$y = 0,0002.x + 0,2385$	0,9985

4.1.2 Avaliação do Processo de Extração de HPAs

Os extratos obtidos após a extração dos filtros fortificados com a solução padrão mista de 16 HPAs e do material de referência certificado (SRM 1649a) foram submetidos à análise por HPLC-Flu.

A Figura 9 apresenta uma comparação entre as duas misturas de solvente extratoras, relacionando a porcentagem de recuperação de HPAs adicionados a quatro filtros PTFE. A barra de variação indicada no gráfico para cada HPA é referente ao desvio padrão dos resultados. Pode ser observado que o perfil de extração de ambas as misturas de solventes foram bastante semelhantes, e ambas as misturas apresentaram recuperação satisfatória (acima de 70%) para a maioria dos HPAs, com exceção do Naftaleno, Acenafteno e Fluoreno, o que é esperado

pela maior volatilidade destes HPAs. Observando de maneira geral os resultados, atentando apenas para o valor médio de cada porcentagem de recuperação e desprezando o desvio padrão superior e inferior das medidas, a mistura DCM/MeOH (4:1) parece apresentar porcentagem de recuperação ligeiramente superior à mistura HEX/ACT (1:1). Porém, ao observar os resultados mais detalhadamente, pode ser observado que seis dos dezesseis HPAs estudados apresentam sobreposição do intervalo de erro de medida. Dessa maneira, apenas com as informações apresentadas até agora, não é possível afirmar que a porcentagem de recuperação dessas seis moléculas (Fluoranteno, Benzo[e]pireno, Benzo(a)pireno, Dibenzo[a,h]antraceno, Benzo[g,h,i]perileno, Indeno(1,2,3-cd)perileno) são consideravelmente diferentes entre si.

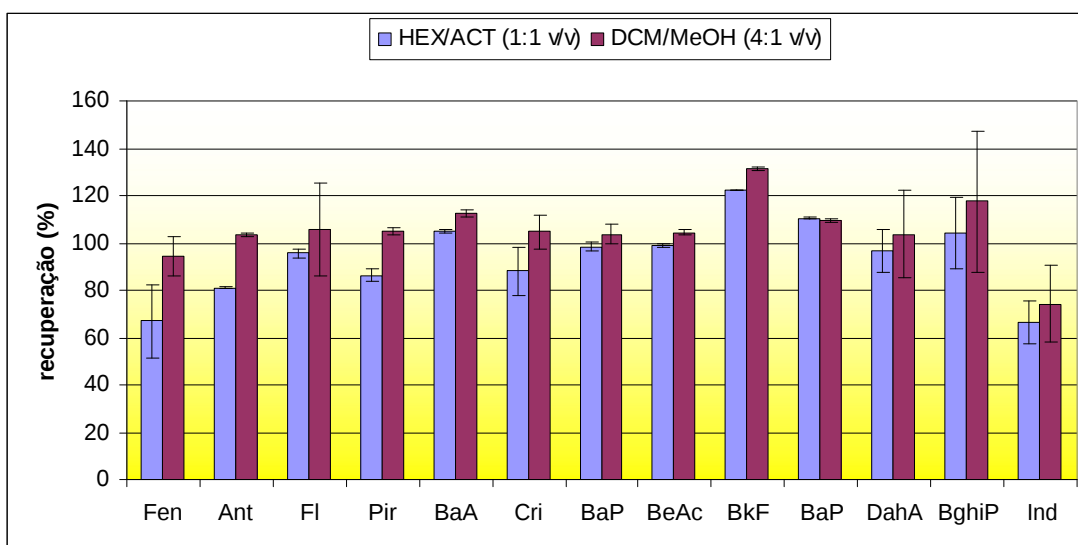


Figura 9 - Comparação das porcentagens de recuperação de HPAs adicionados a filtros PFTE entre duas misturas de solventes de extração diferentes

Um comportamento semelhante foi observado nas extrações de HPAs adsorvidos no material de referência certificado SRM 1649a. A Tabela 9 apresenta a concentração de cada HPA no SRM 1649a (não são certificados os valores das concentrações de Naftaleno, Acenafteno e Fluoreno).

Tabela 9 - Valores certificados para concentração, desvio padrão (SD) e coeficiente de variação (CV) de treze HPAs contidos no material de referência certificado (SRM 1649a)

HPA	Concentração (ng.mg ⁻¹)	SD	CV (%)
Fenantreno	4,14	0,37	8,9
Antraceno	0,432	0,082	18,9
Fluoranteno	6,45	0,18	2,7
Pireno	6,25	0,25	4,0
Benzo(A)antraceno	2,208	0,073	3,3
Criseno	4,049	0,06	1,5
Benzo[e]pireno	3,09	0,19	6,1
Benzo[e]acenanftrileno	6,45	0,64	9,9
Benzo(k)fluoranteno	1,913	0,031	1,6
Benzo(a)pireno	2,509	0,87	34,7
Dibenzo[a,h]antraceno	0,288	0,023	7,9
Benzo[g,h,i]perileno	4,01	0,91	22,7
Indeno (1,2,3,-cd) pireno	3,18	0,72	22,6

A Figura 10 apresenta as porcentagens de recuperação de cada HPA no SRM 1649a. As recuperações dos HPAs foram superiores a 70%, com exceção do Benzo[a]pireno, que apresentou a menor porcentagem de recuperação (cerca de 40%), com ambos os sistemas de solventes extratores. A observação da sobreposição do desvio padrão entre as extrações efetuadas, com cada sistema de solvente para cada HPA, mais uma vez não permite afirmar que a porcentagem de recuperação dessas moléculas extraídas do SRM 1649a são significativamente diferentes entre si. No entanto, nota-se que, de um modo geral, a precisão (dada pelas barras de desvio) é pior para o sistema solvente DCM/MeOH (4/1), podendo estar relacionada ao longo tempo necessário para a evaporação à secura do extrato obtido, quando comparado com o outro sistema extrator, cuja evaporação à secura, chega a ser 3 vezes mais rápida.

A pior recuperação, apresentada pelo Benzo(a)pireno, relaciona-se à interação muito forte deste analito com o material particulado em questão, que por ser de uma área urbana, tem uma contribuição extremamente importante de fuligem de diesel, conforme explicitado na monografia sobre este lote do material de

referência SRM 1649a (NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, 2008). O material estudado neste trabalho tem uma contribuição muito menor de fuligem de diesel, por ter sido coletado em uma região de baixo tráfego de caminhões. Desta maneira, pode-se inferir que a extractibilidade de Benzo[a]pireno possa ser melhor para as amostras coletadas do que foi para o SRM1649a.

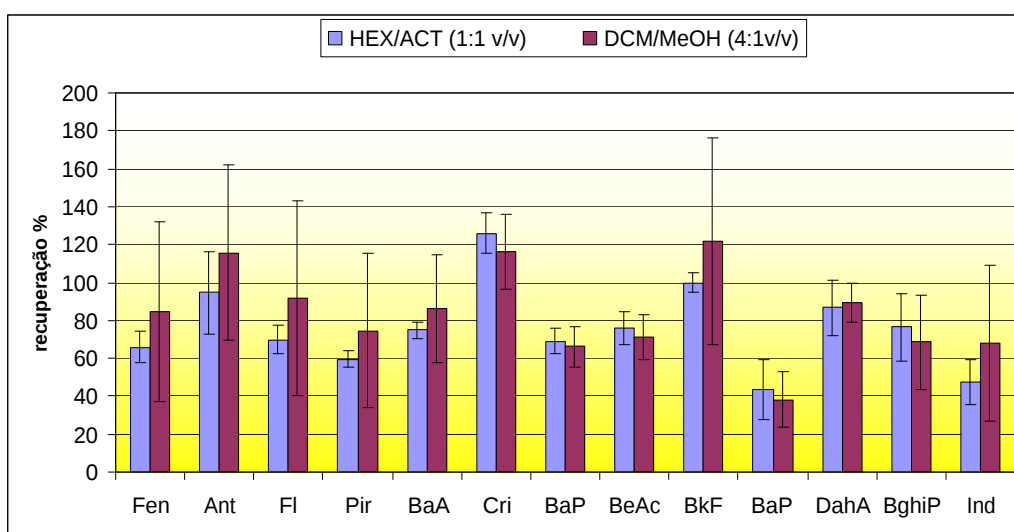


Figura 10 - Comparação entre as porcentagens de recuperação de cada HPA extraído de SRM 1649a com cada mistura de solvente

A fim de decidir se os dois grupos de medidas (extração com cada mistura de solvente) são ou não diferentes entre si, foi efetuado um teste estatístico (Teste t) para comparação de dois conjuntos de medidas (HARRIS, 1999).

Para dois grupos de dados consistindo em n_1 e n_2 medidas (com médias de $\bar{x}_1$ e $\bar{x}_2$), o valor de t foi calculado segundo a fórmula:

$$\text{Equação 4 - } t_{\text{calculado}} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{SD_{\text{agrupado}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

Onde:

$$\text{Equação 5 - } SD_{\text{agrupado}} = \sqrt{\frac{SD_1^2(n_1 - 1) + SD_2^2(n_2 - 1)}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Aqui, $SD_{agrupado}$ é um desvio padrão agrupado fazendo uso de ambos os grupos de dados, e n_1 e n_2 são o número de medidas. Foram realizadas seis medidas ($n_1 = n_2 = 6$) para cada sistema de solvente (três repetições injetadas em duplicata), e o desvio padrão das medidas de porcentagem de recuperação foi calculado segundo a Equação 2. Foi admitido intervalo de confiança de 95% e o $t_{tabelado}$ para $n_1 + n_2 - 2$ graus de liberdade é 2,228. Se o $t_{calculado}$ referente à recuperação de cada HPA for menor que o $t_{tabelado}$, então as recuperações com cada mistura de solventes não são significativamente diferentes. Conforme pode ser visualizado na Tabela 10, todos os valores de $t_{calculado}$ foram inferiores ao valor de $t_{tabelado}$. Pode-se concluir que as recuperações com cada mistura de solvente estudada não são significativamente diferentes. Diante desses fatos, a mistura HEX/ACT (1:1) foi escolhida, pois possui toxicidade inferior, além de apresentar melhor repetibilidade (precisão intraensaio e interensaio).

Tabela 10 - Valores de $t_{calculado}$ para cada HPA comparados em relação à porcentagem de recuperação em SRM 1649a. $t_{tabelado} = 2,228$

HPA	$t_{calculado}$	HPA	$t_{calculado}$
Fenantreno	0,000328	Benzo[e]acenanftrileno	-0,04032
Antraceno	-0,00011	Benzo[k]fluoranteno	0,017587
Fluoranteno	0,001568	Benzo[a]pireno	0,010853
Pireno	-0,04708	Dibenzo[a,h]antraceno	0,042516
Benzo[a]antraceno	-0,00792	Benzo[g,h,i]perileno	-0,03421
Criseno	-0,15608	Indeno (1,2,3-cd)pireno	0,007539
Benzo[e]pireno	-0,17909		

Diante destes resultados, para avaliação do processo de extração de HPAs adsorvidos no tubo adsorvente XAD-2 foi utilizada a mistura de solvente HEX/ACT (1:1).

A Tabela 11 apresenta os resultados obtidos. Não foi possível a análise de recuperação de Fluoreno, devido a interferentes extraídos da matriz XAD-2 que eluíram no tempo de retenção desse analito, conforme discutido em detalhes adiante.

Tabela 11 - Porcentagem de recuperação de cada HPA adicionado ao tubo adsorvente XAD-2 e extraído com HEX/ACT (1:1)

HPA	%recuperação média $\pm$ SD (n=3)	HPA	%recuperação média $\pm$ SD (n=3)
Fenantreno	91 $\pm$ 6	Benzo[e]acenanftrileno	92 $\pm$ 14
Antraceno	72 $\pm$ 9	Benzo[k]fluoranteno	78 $\pm$ 3
Fluoranteno	129 $\pm$ 11	Benzo[a]pireno	111 $\pm$ 2
Pireno	102 $\pm$ 7	Dibenzo[a,h]antraceno	127 $\pm$ 3
Benzo[a]antraceno	99 $\pm$ 1	Benzo[g,h,i]perileno	103 $\pm$ 2
Criseno	94 $\pm$ 4	Indeno (1,2,3-cd)pireno	75 $\pm$ 5
Benzo[e]pireno	95 $\pm$ 7		

SD: desvio padrão da média

n: número de experimentos

4.1.3 Otimização de metodologia de extração

Após escolhida a mistura de solvente HEX/ACT (1:1), foi realizado um estudo das melhores condições de extração, ou seja, aquelas capazes de extrair maior quantidade de HPAs adsorvidos em material particulado. A Figura 11 apresenta os resultados obtidos após a realização dos experimentos de otimização (Tabela 7). Pode ser observado que o perfil de extração de HPAs foi muito semelhante. A concentração das moléculas Dibenzo[a,h]antraceno, Benzo[g,h,i]perileno e Indeno[1,2,3-cd]pireno estavam abaixo do LD, e portanto não foram detectadas.

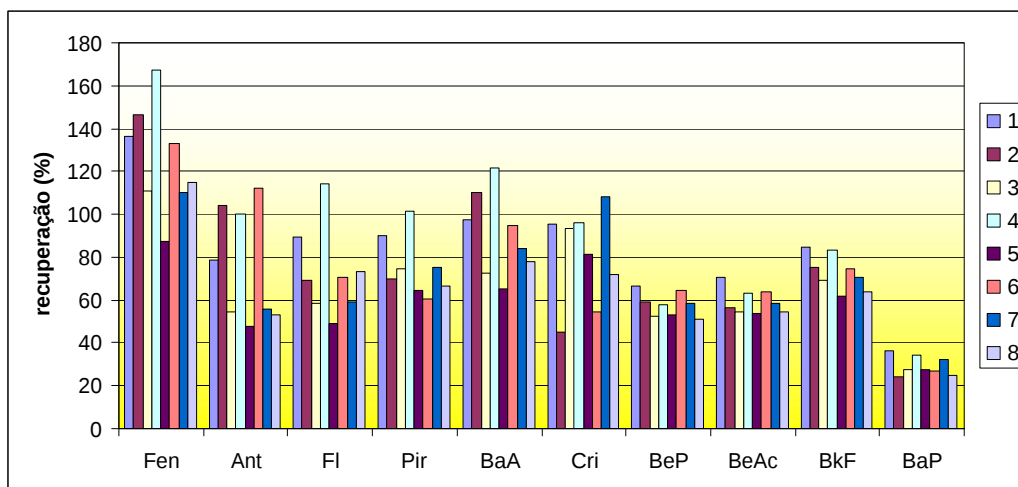
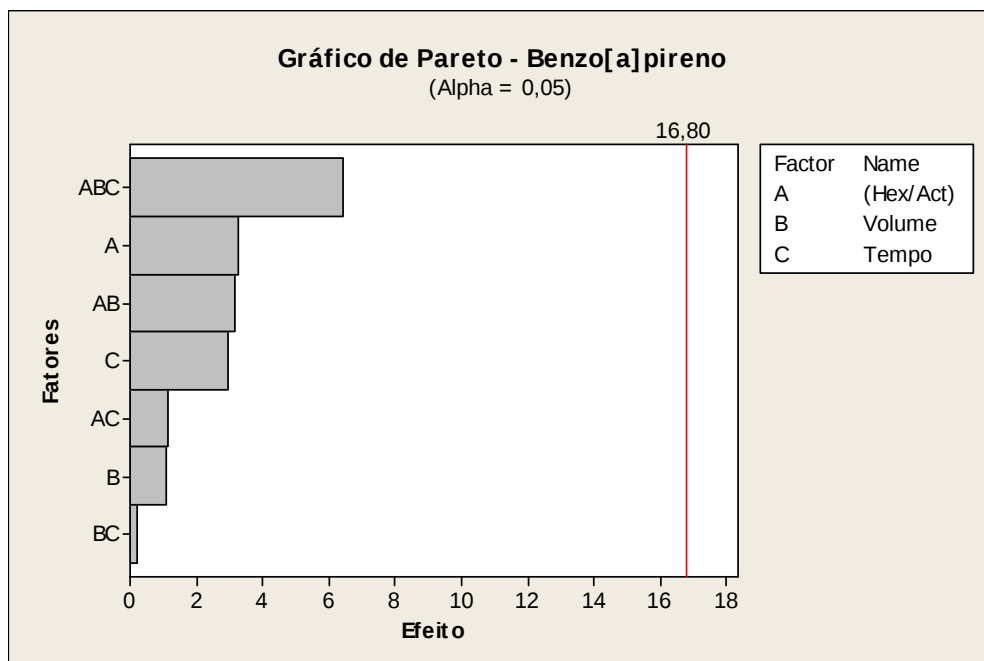


Figura 11 - Resultados da otimização de metodologia de extração de 13 HPAs adsorvidos em material particulado (SRM 1649a) para cada experimento (Tabela 7)

A partir dos resultados obtidos, foram construídos os gráficos de Pareto e de Efeitos Principais. A Figura 12 apresenta os gráficos de Pareto e de Efeitos Principais para o Benzo[a]pireno. No gráfico de Pareto, as barras no eixo y representam as categorias de interesse (fatores) e interações entre estas. A linha em destaque (vermelho) representa o percentual acumulado, que é um indicador de significância mínima, e tem por finalidade auxiliar no julgamento da relevância de um fator na resposta. Pode ser observado na Figura 12 (a) que nenhum fator ou interação entre fatores cruzou a linha de percentual acumulado, demonstrando que a variação de nenhum fator foi significativa em relação aos resultados.

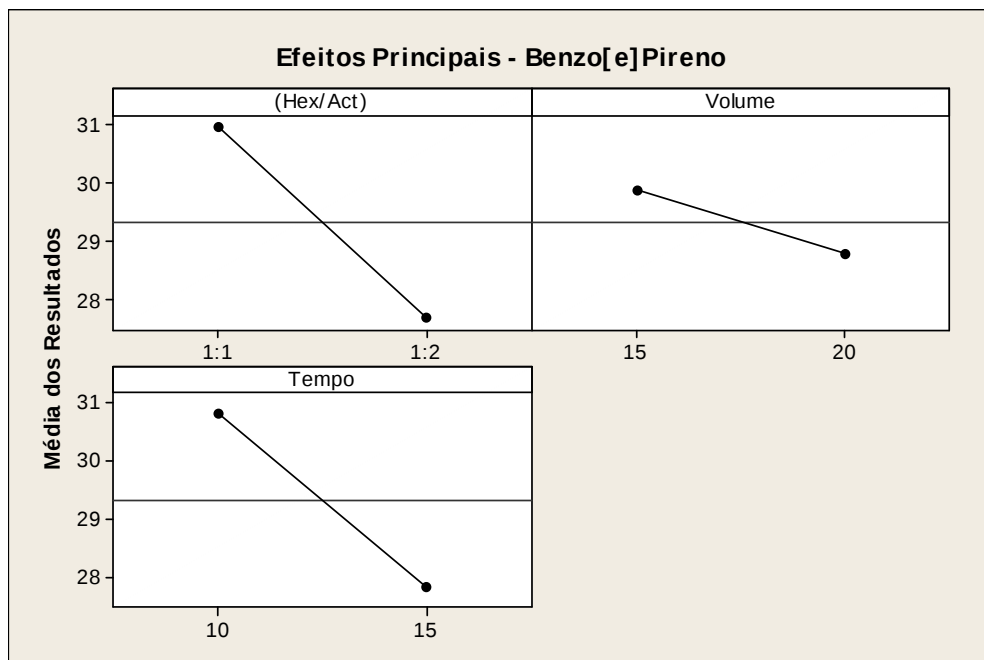
No gráfico de efeitos principais (Figura 12 (b)), quanto maior a inclinação da reta em relação ao valor médio de resposta, mais significativo é o fator. Pode ser observado nessa figura que a alteração de todos os fatores apresentou algum ganho em porcentagem de recuperação para o Benzo[a]pireno, embora o gráfico de Pareto tenha indicado que nenhum fator ou combinação de fatores tenha sido significativo, com nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$).

Os Gráficos de Pareto e de Efeitos Principais foram construídos para os demais HPAs, e estão apresentados no APÊNDICE I. Em todos os casos, as barras do gráfico de Pareto não se aproximaram da linha de percentual acumulado, indicando que nenhum fator leva a ganhos significativos em porcentagem de recuperação para nenhuma das moléculas.



α : nível de significância

(a)



(b)

Figura 12 - Gráficos de Pareto (a) e de Efeitos Principais (b) obtido para o Benzo[a]pireno, segundo os resultados de porcentagem de recuperação obtidos no planejamento experimental fatorial completo (3 fatores e dois níveis – Tabela 7)

Para tomar a decisão sobre quais condições utilizar, foi construído um gráfico reunindo as observações apresentadas no gráfico de Efeitos Principais para todas as moléculas, levando em consideração ganhos pequenos em porcentagem de recuperação que a variação de determinado fator causa. A Tabela 12 apresenta esses resultados, e pode ser observado que a mistura HEX/ACT (1:1) foi mais adequada para 60% dos HPAs estudados, o tempo de 10 min de extração foi melhor em 60% dos casos, sendo que para o Fluoreno esse fator não foi significativo, e finalmente, o tempo de 10 min em banho de ultra-som foi mais adequado em todos os casos que esse fator foi significativo.

Dessa maneira, as condições escolhidas foram: mistura extratora HEX/ACT (1:1), tempo de extração de 10 min e volume de solvente de 20 mL.

Tabela 12 - Melhores resultados de porcentagem de recuperação de cada HPA obtidos no gráfico de Efeitos Principais, resultantes da variação de 2 níveis e 3 fatores

HPA	HEX/ACT (1:1 v/v)		Volume (mL)		Tempo (min)	
	1:1	1:2	15	20	10	15
Fen		x		x	x	
Ant		x		x	x	
Fluo		x	ns	ns	x	
Pir	x		x		x	
BaA		x		x	x	
Cri	x		x		x	
BeP	x			x	ns	ns
BeAc	x			x	ns	ns
BkF	x			x	x	
BaP	x		x		x	

ns: não significativo

x: refere-se ao fator mais adequado, encontrado no gráfico de efeitos principais

4.1.4 Estudo de interferentes na resposta cromatográfica

Os extratos de três tubos adsorventes XAD-2 e de três filtros PFTE foram analisados por HPLC-Flu. Os cromatogramas gerados na análise dos filtros e dos tubos adsorventes, sobrepostos com o cromatograma de uma solução padrão de 16 HPAs, estão apresentados na Figura 13 e na Figura 14 respectivamente.

Na Figura 13, a comparação entre o cromatograma do branco do filtro PFTE e o cromatograma de um padrão de HPAs revela que há forte interferência da matriz para algumas moléculas, pois há picos muito intensos nos tempos de retenção referentes aos três primeiros HPAs (Naftaleno, Acenafteno e Fluoreno) impossibilitando a análise confiável dessas substâncias. Existem picos pouco intensos provenientes do branco do filtro PFTE que eluem nos tempos de retenção de outros HPAs, como é o caso do Fenantreno, Antraceno e Pireno. Para minimizar os efeitos dessa interferência, foi calculada a média das áreas de três brancos de filtros PFTE e esses valores foram subtraídos dos valores das áreas referentes a cada HPA presentes nas amostras coletadas no interior de uma residência. O mesmo procedimento foi aplicado para o branco do tubo adsorvente XAD-2, que possui interferência do sorvente na análise de Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno e Pireno, conforme pode ser visualizado na Figura 14. A análise de Naftaleno, Acenafteno e Fluoreno é muito prejudicada, também nesse caso, por influência da matriz.

Conforme verificado em todo o processo de validação, a análise de Fluoreno apresentou muitas incertezas, tanto na resposta do detector, pois apresentou maiores valores de CV entre as áreas dos picos, quanto pela grande influência das matrizes filtro PFTE e tubo adsorvente XAD-2, que apresenta picos muito intensos na região que essa molécula elui. Além disso, na análise dos filtros fortificados com solução padrão de 16 HPAs, foi observado que o índice de recuperação foi baixo para o Fluoreno. Diante desses fatos, além do Naftaleno e Acenafteno, excluídos nas etapas iniciais de validação, optou-se por excluir os resultados obtidos também para o Fluoreno, tanto no filtro PFTE quanto no tubo adsorvente XAD-2 amostrados, pois a incerteza dos resultados seria muito grande.

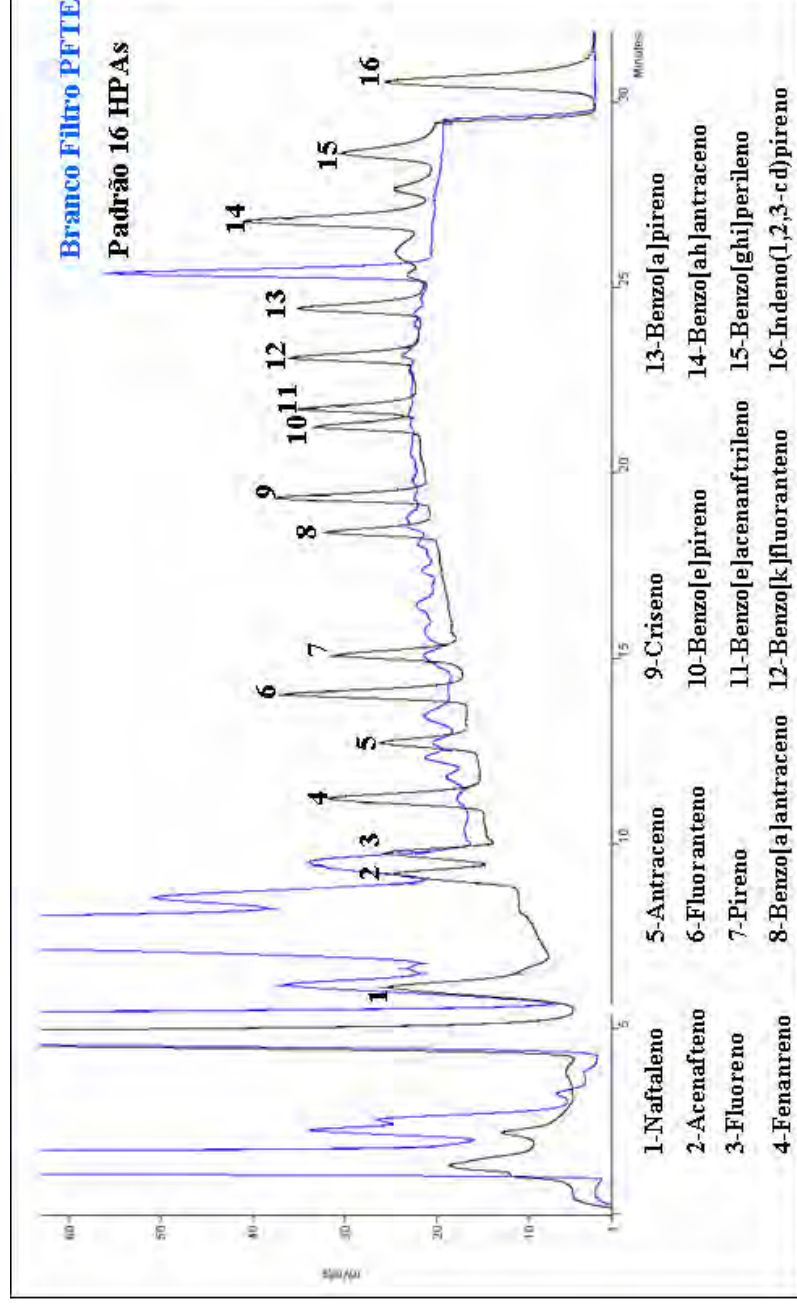


Figura 13 - Cromatogramas HPLC-Flu do extrato do filtro PTFE (branco) e de uma solução padrão de 16 HPAs

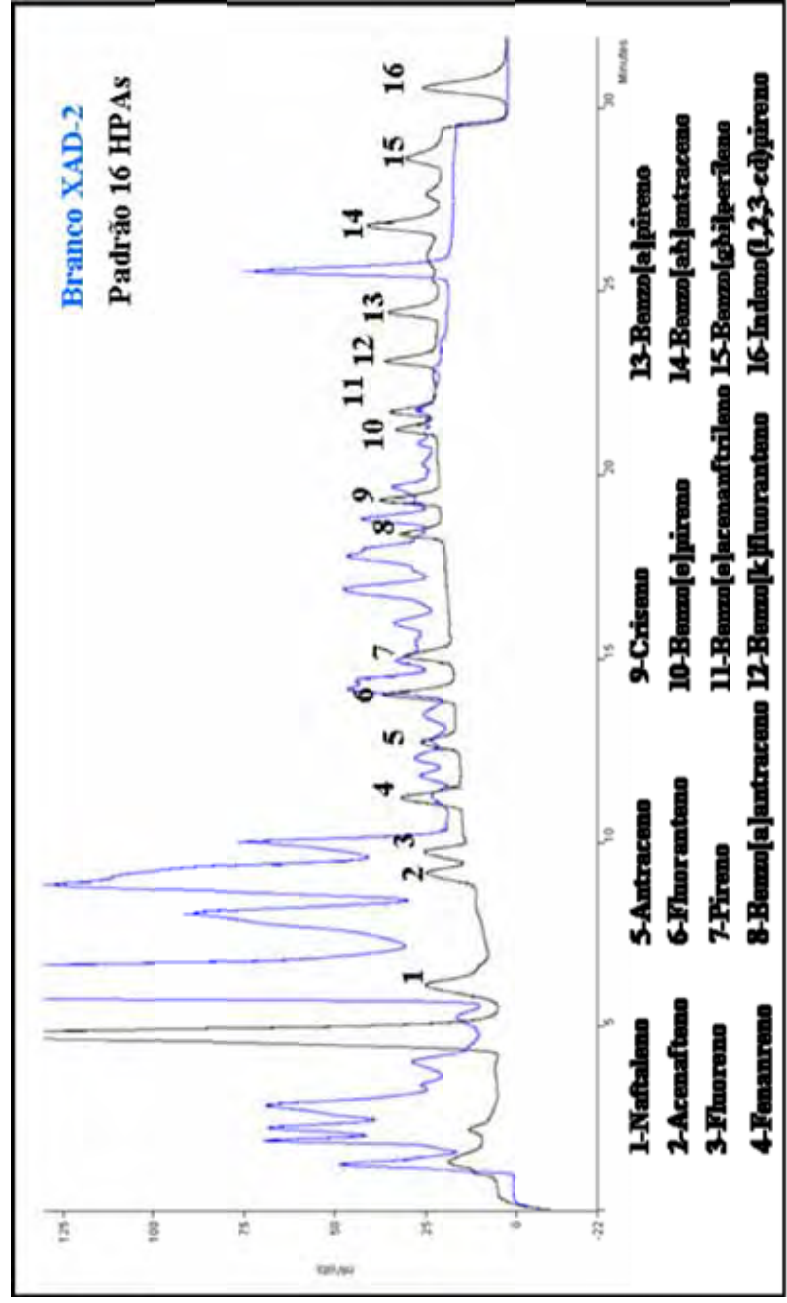


Figura 14 - Cromatogramas HPLC-Flu do extrato do adsorvente XAD-2 (branco) e de uma solução padrão 16 HPAs

4.2 Condições Climáticas e dispersão dos poluentes

As condições climáticas são de fundamental importância para a dispersão dos poluentes no ar. Dessa forma, nos meses de estiagem e temperatura mais baixa, a concentração de material particulado na atmosfera é muito elevada, enquanto que nos meses de elevada pluviosidade e temperaturas mais altas, ocorre uma drástica diminuição de material particulado em suspensão. Além disso, em temperaturas mais elevadas, ocorre um deslocamento de várias substâncias, inclusive os HPAs, para a fase de vapor (ANDRADE, 2004).

As Tabelas 13 e 14 mostram as condições climáticas de Araraquara nos dias em que foram efetuadas as coletas: agosto/2007 (safra) e Janeiro/2008 (entressafra).

A temperatura média para os dias de amostragem em agosto/2007 foi de $20,1 \pm 1,2$ °C enquanto que para o período de amostragem em janeiro/2008 foi de $22,1 \pm 1,3$ °C. Não houve, portanto, diferença significativa na temperatura entre os períodos de amostragem.

A umidade relativa foi muito mais elevada em janeiro/2008 (68,5 a 88,2 %) do que em agosto/2007 (35,0 a 67,3 %), sendo que no mês de janeiro ocorreram 14 dias com chuvas (45 % do período). As concentrações dos HPAs em dias chuvosos e não chuvosos no mês de Janeiro/2008 estão apresentadas na Tabela 15. Pode ser observado pelos valores médios, que a ocorrência de chuva não alterou significativamente a concentração dessas moléculas no interior da residência estudada.

Tabela 13 - Condições climáticas dos dias de agosto de 2007 (amostragem – safra)

DATA	TEMP (°C)	PRESSAO (mBa)	CHUVA	UMIDADE (%)
1/8/2007	18,2	1022,0	N	57,5
2/8/2007	19,3	1022,4	N	52,6
3/8/2007	19,2	1022,3	N	55,1
4/8/2007	19,3	1022,2	N	53,6
5/8/2007	19,3	1021,4	N	59
6/8/2007	19,1	1020,2	N	59,8
7/8/2007	20,1	1019,9	N	54,6
8/8/2007	20,8	1021,2	N	48,5
9/8/2007	20,5	1021,7	N	48,7
10/8/2007	20,6	1021,4	N	50,3
11/8/2007	20,7	1023,5	N	47,2
12/8/2007	18,9	1023,4	N	60,7
13/8/2007	20,6	1023,0	N	52,4
14/8/2007	19,7	1022,2	N	49,3
15/8/2007	18,9	1023,5	N	52,1
16/8/2007	19,0	1023,0	N	49,1
17/8/2007	19,4	1021,7	N	46,4
18/8/2007	19,2	1020,8	N	52,2
19/8/2007	19,7	1020,5	N	51,4
20/8/2007	20,5	1019,8	N	47,1
21/8/2007	19,7	1021,4	N	56,0
22/8/2007	20,0	1022,3	N	52,1
23/8/2007	21,2	1019,1	N	46,6
24/8/2007	21,4	1017,7	N	41,4
25/8/2007	22,2	1016,5	N	35,0
26/8/2007	23,6	1015,9	N	31,7
27/8/2007	21,3	1016,2	N	54,0
28/8/2007	20,1	1017,8	N	66,2
29/8/2007	19,6	1021,0	N	64,5
30/8/2007	19,0	1022,3	N	67,3
31/8/2007	21,7	1022,3	N	57,3

Dados fornecidos pelo aeroporto Bartolomeu de Gusmão de Araraquara

N: não ocorreu

Tabela 14 - Condições climáticas dos dias de janeiro de 2008 (amostragem – entressafra)

DATA	TEMP (°C)	PRESSAO (mBa)	CHUVA	UMIDADE (%)
1/1/2008	24,3	1014,6	S	70,1
2/1/2008	23,5	1015,8	S	73,7
3/1/2008	23,0	1017,3	N	74,7
4/1/2008	23,0	1017,1	N	71,6
5/1/2008	23,3	1016,2	S	73,5
6/1/2008	21,4	1014,9	S	84,3
7/1/2008	22,2	1014,3	N	77,2
8/1/2008	23,3	1012,9	N	69,1
9/1/2008	24,0	1012,3	N	68,5
10/1/2008	24,0	1011,7	N	68,5
11/1/2008	22,8	1013,8	N	78,0
12/1/2008	23,5	1014,8	N	75,1
13/1/2008	21,9	1016,1	N	85,6
14/1/2008	20,9	1017,1	N	86,0
15/1/2008	21,4	1015,6	N	76,5
16/1/2008	21,5	1014,8	N	78,0
17/1/2007	23,0	1014,5	N	72,8
18/1/2008	23,5	1014,7	N	72,5
19/9/2007	21,3	1014,6	S	87,3
20/1/2008	21,3	1014,4	S	85,8
21/1/2008	21,4	1015,1	S	83,4
22/1/2008	20,8	1016,1	N	77
23/1/2008	20,9	1016,8	S	79,3
24/1/2008	21,4	1017,7	S	83,3
25/1/2008	21,3	1016,4	S	84,0
26/1/2008	21,0	1016,2	S	81,5
27/1/2008	20,6	1016,2	S	77,7
28/1/2008	19,1	1015,9	N	89,2
29/1/2008	19,8	1013,0	S	88,2
30/1/2008	21,8	1009,3	S	82,3
31/1/2008	22,5	1007,9	N	78,7

Dados fornecidos pelo aeroporto Bartolomeu de Gusmão de Araraquara

N: não ocorreu

S: ocorreu

Tabela 15 - Comparação entre as concentrações médias de cada HPA no interior de uma residência, em dias chuvosos e não chuvosos (Janeiro/2008)

HPA	Dias chuvosos (ng.m ⁻³)	Dias não chuvosos (ng.m ⁻³)	HPA	Dias chuvosos (ng.m ⁻³)	Dias não chuvosos (ng.m ⁻³)
Fen	1,1	1,1	BeAc	0,05	0,04
Ant	0,03	0,02	BkF	0,05	0,03
Fl	nd	0,2	BaP	0,07	0,04
Pir	0,7	0,7	DahA	nd	nd
BaA	0,07	0,02	BghiP	nd	nd
Cri	0,05	nd	Ind	nd	nd
BeP	0,2	nd			

nd: não detectado, ou seja, abaixo do limite de detecção (Tabela 8)

4.3 Análise das amostras

As amostras de mesmo período apresentaram perfil cromatográfico semelhante, tanto para os extratos dos filtros quanto para os extratos de XAD-2. A Figura 15 apresenta um exemplo do perfil cromatográfico observado em cada época de amostragem para os extratos do filtro e XAD-2.

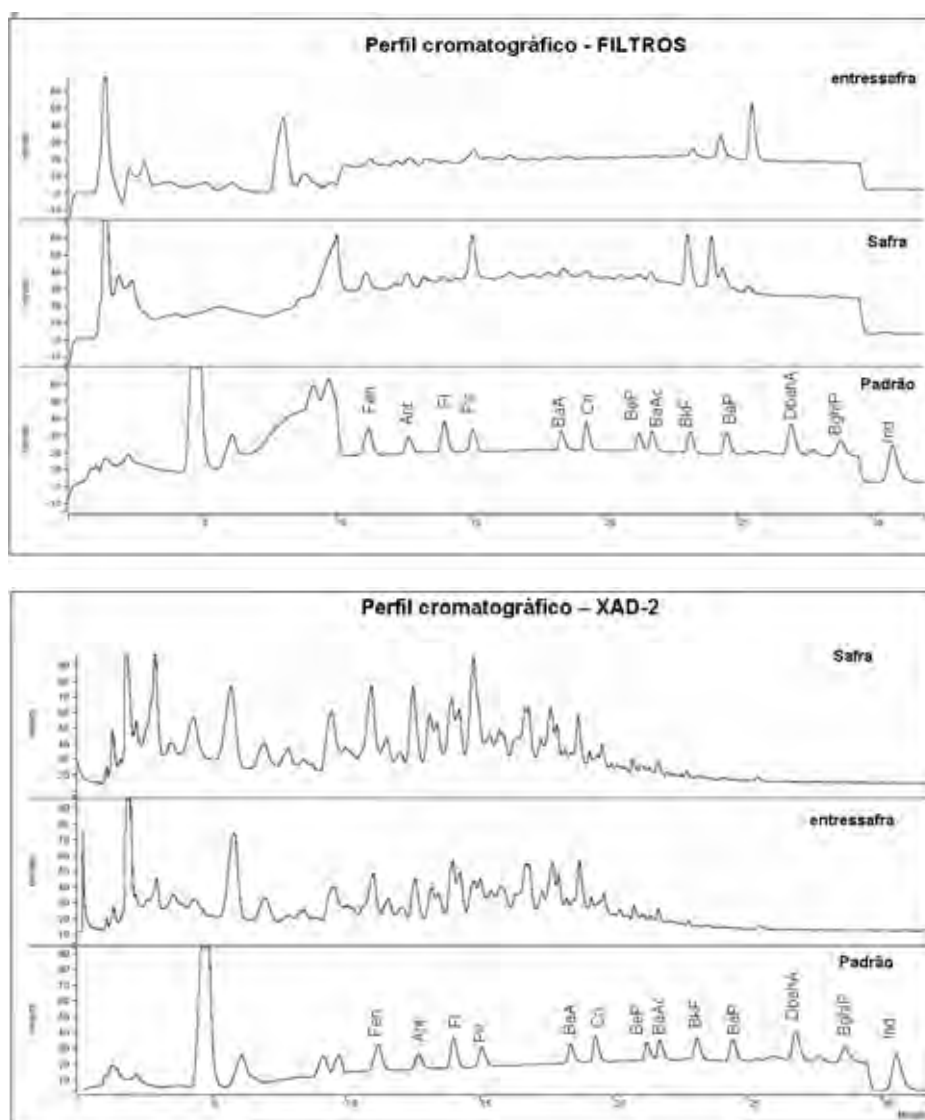


Figura 15 - Exemplo de perfil cromatográfico obtido para os extratos dos filtros e do XAD-2 em cada época de amostragem

Na Tabela 16 estão apresentadas as concentrações médias e a faixa de concentração obtida para cada HPA, nas duas épocas de coleta. Nos cálculos das médias, os valores não detectados foram tratados como iguais a zero para efeito de cálculo e para um resultado mais fidedigno. Pode ser observado na que na época de safra de cana-de-açúcar a concentração de cada HPA em material particulado e HPAs-Total (gás + partícula) é cerca de uma ordem de grandeza superior que na época de entressafra. As substâncias Dibenzo[a,h]antraceno, Benzo[g,h,i]perileno e Indeno(1,2,3-cd)pireno foram encontradas apenas na época de safra. Diferenças na concentração e no perfil dos HPAs encontrados em material particulado atmosférico nos períodos de safra e de entressafra em Araraquara também foram relatadas em estudos anteriores (ANDRADE, 2004; VASCONCELOS; MAGALHAES; BRUNS, 2007)

Na análise dos extratos do adsorvente XAD-2 foram encontrados apenas os HPAs com massas moleculares abaixo de 202 g.mol^{-1} (Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno e Pireno) em ambas as épocas (safra e entressafra), que são moléculas com maiores pressão de vapor do que os HPAs de maiores massas moleculares, encontrados apenas nas amostras de material particulado atmosférico.

Na entressafra, foram realizadas primeiramente 10 coletas de HPAs-Total (material particulado + fase gasosa), e nos 15 dias seguintes foi coletado apenas material particulado. Para alguns HPAs o cálculo da média de HPAs-Total após 10 amostragens foi menor que o cálculo da média para somente material particulado, após 25 amostragens (Tabela 16). Isso ocorreu porque as maiores concentrações de alguns HPAs em material particulado atmosférico ocorreram após o dia 12 de janeiro, quando já haviam sido encerradas as coletas de HPAs em fase gasosa, aumentando o valor médio após 25 dias de amostragem.

Tabela 16 - Média aritmética e intervalo de concentração, em ng.m⁻³, para cada HPA em cada época de amostragem. Estão apresentadas as concentrações de HPAs adsorvido à partícula, em fase gasosa e HPAs-Total (gás + partícula)

HPA	Material Particulado			Fase Gasosa			Material Particulado			Fase Gasosa			Total			Total		
	(Filtro)			(XAD)			(Filtro)			(XAD)			(Filtro+XAD-2)			(Filtro+XAD-2)		
	Intervalo	Média		Intervalo	Média		Intervalo	Média		Intervalo	Média		Intervalo	Média		Intervalo	Média	
Fen	1,7-5,2 (n=25)	3,1	4,4-12,9 (n=25)	6,9	0,6-1,4 (n=25)	1,1	3,6-6,1 (n=10)	5,1	7,1-17,3 (n=25)	10,1	4,8-7,6 (n=10)	6,2						
Ant	0,02-0,4 (n=25)	0,2	0,1-0,6 (n=25)	0,3	nd-0,4 (n=22)	0,03	0,09-0 (n=10)	0,1	0,2-0,9 (n=25)	0,5	0,09-0,2 (n=10)	0,2						
Fluo	0,7-8,4 (n=24)	4,9	0,1-6,4 (n=25)	3,2	nd-0,8 (n=4)	0,1	n.d -5,1 (n=9)	2,3	2,3-24,2 (n=25)	8,1	nd-6,0 (n=9)	2,5						
Pir	0,2-5,1 (n=25)	2,9	0,4-7,8 (n=25)	1,64	nd-1,7 (n=24)	0,7	0,5-1,1 (n=9)	0,7	1,4-12,7 (n=25)	4,6	0,7-1,7 (n=10)	1,1						
BaA	0,2-4,7 (n=25)	0,8	nd	nd	nd-0,1 (n=7)	0,04	nd	nd	0,2-4,7 (n=25)	0,8	nd-0,1 (n=2)	0,02						
Cri	0,3-3,1 (n=25)	0,8	nd	nd	nd-0,2 (n=2)	0,02	nd	nd	0,3-3,1 (n=25)	0,8	nd	nd						
BeP	0,4-13,7 (n=25)	3,1	nd	nd	nd-2,12 (n=4)	0,1	nd	nd	0,4-13,7 (n=25)	3,1	nd	nd						
BeAc	0,2-1,9 (n=24)	0,6	nd	nd	nd-0,4 (n=6)	0,05	nd	nd	0,2-1,9 (n=24)	0,6	nd-0,4 (n=2)	0,05						
BkF	0,01-1,5 (n=25)	0,3	nd	nd	nd-0,09 (n=21)	0,04	nd	nd	0,01-1,5 (n=25)	0,3	nd-0,08 (n=7)	0,03						
BaP	0,05-0,4 (n=25)	0,3	nd	nd	nd-0,1 (n=16)	0,06	nd	nd	0,05-0,4 (n=25)	0,3	nd-0,08 (n=3)	0,01						
DahA	1,9-2,9 (n=13)	1,1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,9-2,9 (n=13)	1,1	nd	nd						
BghiP	3,0-5,9 (n=25)	4,0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,0-5,9 (n=25)	4,0	nd	nd						
Ind	0,4-1,3 (n=22)	0,7	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,4-1,3 (n=22)	0,7	nd	nd						
SHPAs	22,8		12,04		2,24		8,2		35,0		10,11							

nd: não detectado, ou seja, abaixo do limite de detecção (Tabela 8)

n: número de amostras em que o analito foi quantificável

As Figuras 16 a 19 apresentam os resultados encontrados para cada HPA presente em material particulado nas épocas de safra e de entressafra de cana-de-açúcar. Pode ser observado que o perfil de HPAs é bastante diferente entre as épocas. Na safra, todos os HPAs foram detectados e os componentes majoritários foram: Fenantreno, Fluoranteno, Pireno, Dibenzo[a,h]antraceno, Benzo[g,h,i]perileno e Benzo[e]pireno. Pode ser observado na Figura 16 que em agosto de 2007 o perfil de HPAs possui diferenças entre os dias 1 a 12 de agosto e 13 a 25 de agosto. Nos primeiros 12 dias de agosto foram encontradas maiores concentrações de Benzo[e]pireno e Dibenzo[a,h]antraceno que nos demais dias, sugerindo a existência de fontes diferentes de HPAs no começo e nos demais dias de agosto de 2007. Por outro lado, na entressafra (Figura 17), houve maior frequência de detecção dos HPAs de menor massa molecular como o Fenantreno, o Fluoranteno e o Pireno.

A Figura 18 (a) e (b) apresenta a concentração de cada HPA em fase gasosa nas épocas de safra e de entressafra respectivamente. Os HPAs encontrados em fase gasosa nas duas épocas foram os mesmos, porém a concentração de Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno e Pireno na safra foi cerca de duas vezes superior à encontrada na época de entressafra.

A Figura 19 (a) e (b) apresenta a contribuição relativa (em porcentagem) encontrada para cada HPA (partícula + gás) em cada época. Em média, 78% do total de HPAs no período de safra incluem Fenantreno (31%), Fluoranteno (22,5%), Pireno (12,5%) e Benzo[g,h,i]perileno (12,5%). Na entressafra os componentes majoritários são os HPAs com menores massas moleculares: Fenantreno (50,5%), Antraceno (4%), Fluoranteno (3,9%) e Pireno (9,2%), totalizando em média 67% dos HPAs encontrados nesse período.

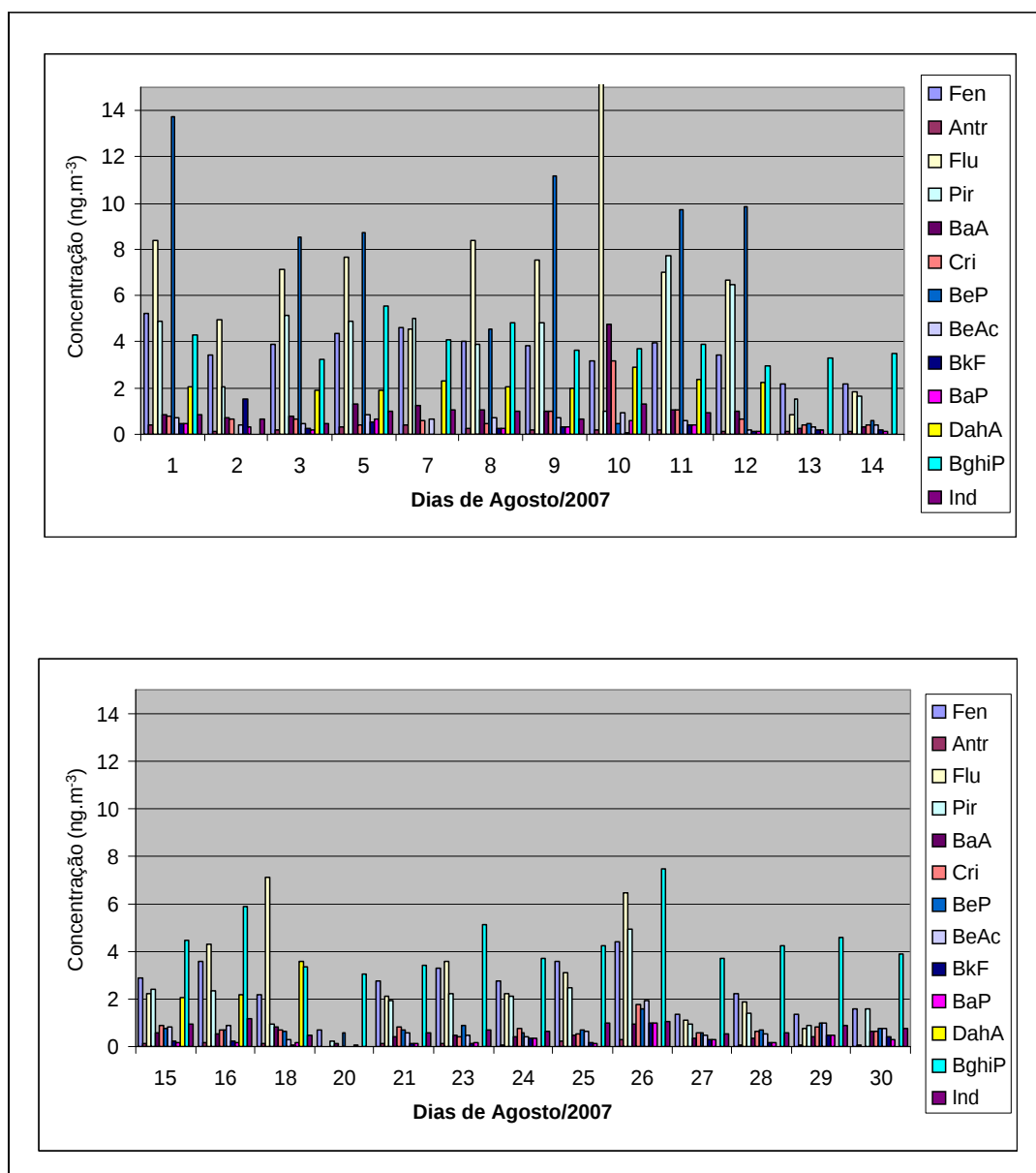


Figura 16 - Concentrações de HPA em material particulado coletado a cada dia de amostragem em agosto de 2007 (safra)

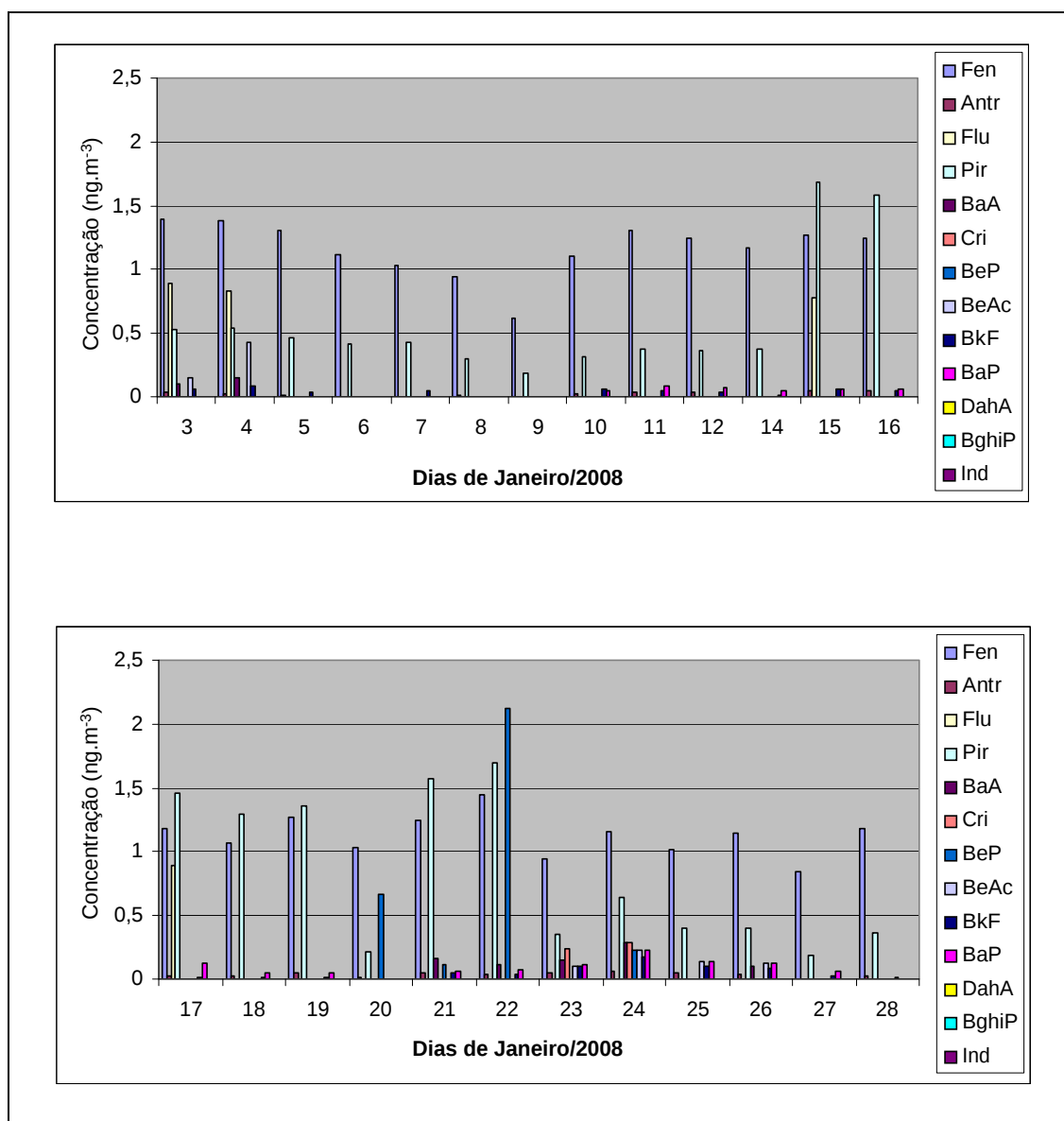
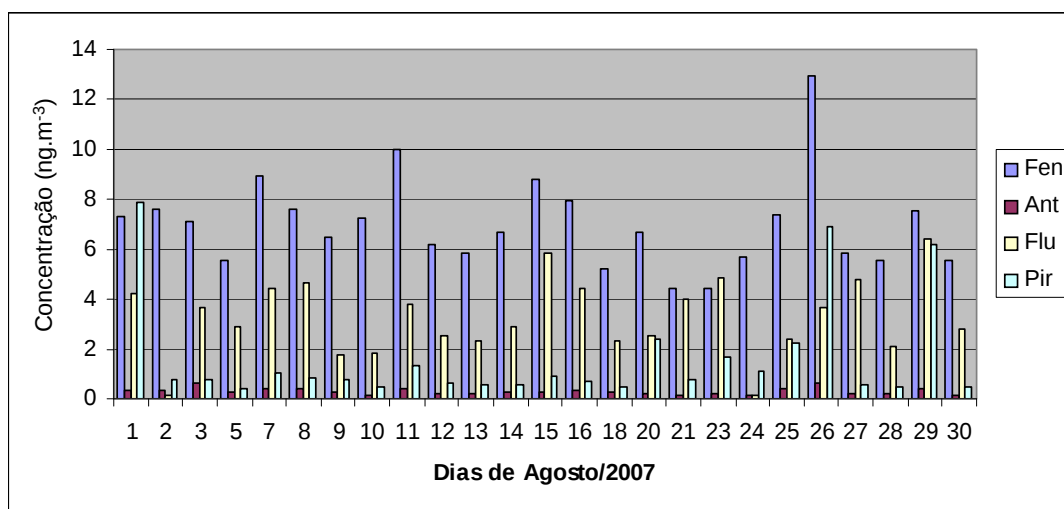
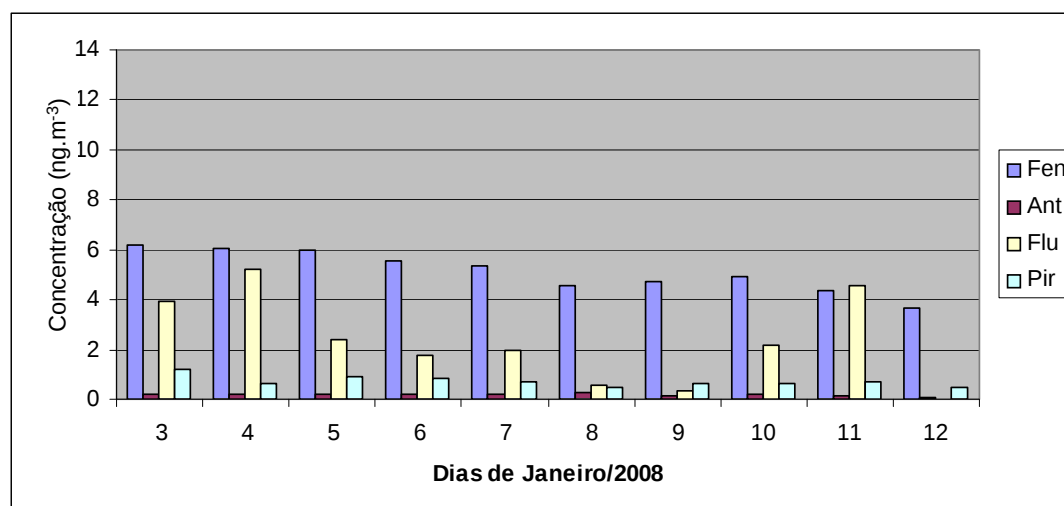


Figura 17 - Concentração de HPA em material particulado coletado a cada dia de amostragem em janeiro de 2008 (entressafra)

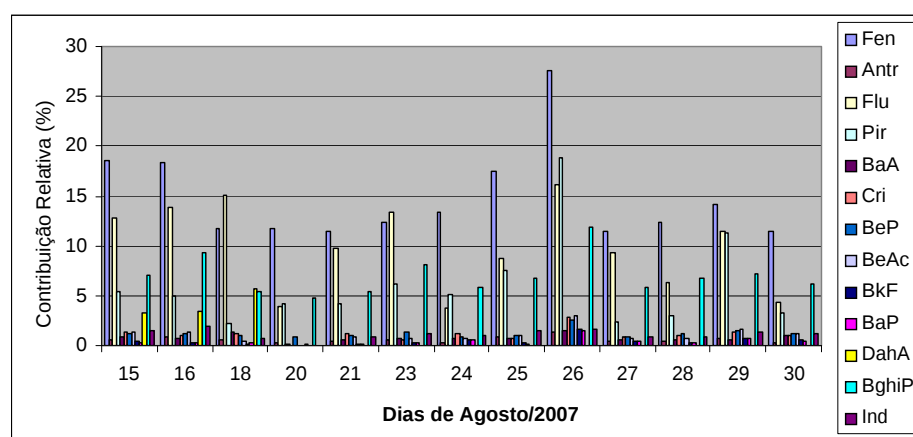
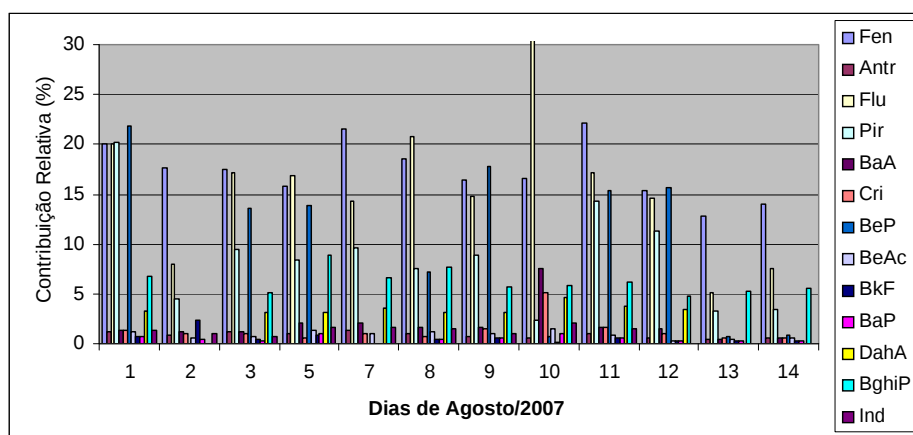


(a)

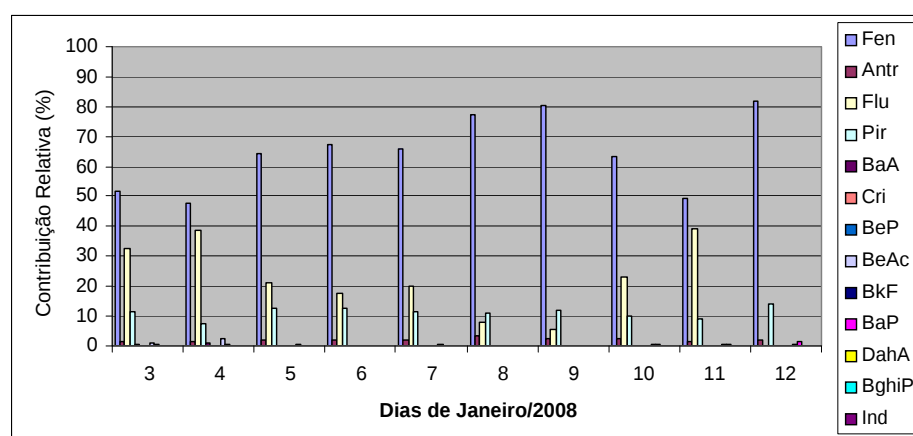


(b)

Figura 18 - Concentração de cada HPA em fase gasosa coletado em: (a) agosto de 2007 (safra); (b) janeiro de 2008 (entressafra)



(a)



(b)

Figura 19 - Contribuição relativa total (gás + partícula) de cada HPA coletado em: (a) agosto/2007 (safra); (b) janeiro/2008 (entressafra)

A Tabela 17 apresenta as concentrações de HPAs medidas em diversas localidades no Brasil. Pode ser observado que a somatória das concentrações de HPAs obtidas neste trabalho em agosto de 2007 foi superior às encontradas em São Paulo nos estudos realizados por Carvalho et al. (2003), Forti et al. (2005) e por Quiterio et al. (2006) na cidade do Rio de Janeiro. Nestes trabalhos, os autores indicaram emissões veiculares como a principal fonte de emissão de HPAs, e em todos os trabalhos foram obtidas amostras no mês de agosto, como no presente trabalho; este mês é caracterizado por clima seco e temperaturas mais amenas, nas quatro regiões consideradas (São Paulo (SP), Campo Grande (MT), Rio de Janeiro (RJ) e Araraquara(SP)). A somatória das concentrações de HPAs obtidas neste trabalho foi comparável a obtida por Ré-Poppi et al. (2007) entre julho e dezembro no município de Campo Grande, cuja origem foi atribuída à queima de madeira e emissões veiculares.

Tabela 17 - Concentrações de HPAs para diversas localidades brasileiras

HPA	Campo Grande, MS ¹			São Paulo, SP ²			São Paulo, SP ³		São Paulo, SP ⁴	Rio de Janeiro, RJ ⁵
	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	PM 2,5	PM 2,5-10		
Fenantreno	3,66	4,17	4,34	0,054	0,023	0,01	0,18	0,47	11	0,41
Antraceno	0,39	0,51	0,22	0,031	0,024	0,007	na	na	2,5	0,32
Fluoranteno	0,86	0,76	0,75	0,15	0,074	0,094	0,68	0,14	8	0,02
Pireno	1,61	1,44	2,06	0,18	0,079	0,11	0,52	0,2	12,7	0,2
Benzo[a]antraceno	2,42	1,87	2,26	0,26	0,4	0,13	0,46	0,59	4,3	0,13
Criseno	3,86	2,52	2,76	0,43	0,04	0,29	0,51	0,46	7	0,3
Benzo[e]pireno	na	na	na	0,25	0,33	0,23	0,52	0,6	2,8	0,01
Benzo[e]acenaftileno	1,74	1,57	1,91	0,3	0,4	0,38	1,23	1,64	12,8	0,1
Benzo[k]fluoranteno	1,96	3,23	1,53	0,058	0,11	0,071	0,76	0,91	BeAc + BkF	0,18
Benzo[a]pireno	2,87	1,32	1,55	0,17	0,28	0,13	0,57	1,32	2,7	0,1
Dibenzo[a,h]antraceno	5,15	4,62	5,38	0,76	0,062	0,11	na	na	0,2	0,15
Benzo[g,h,i]perileno	3,85	4,83	4,18	0,33	0,43	0,15	2,47	1,73	3	0,2
Indeno(1,2,3-cd)perileno	4,72	3,97	4,38	0,44	0,49	0,21	2,56	4,71	3,2	0,22
SHPAs	33,09	30,81	31,32	3,36	2,63	1,85	10,46	12,77	70,2	2,24

na: não analisado

¹. Amostrador "Hi-Vol" localizado em três pontos da cidade de Campo Grande, MS (783.164 habitantes): (a) Parque urbano de laser; (b) Centro da cidade; (c) Área Industrial. Amostragem de material particulado e fase gasosa entre julho e dezembro de 2003 (Ré-Poppi et al., 2007)

². Amostrador "Hi-Vol" localizado em: (a) Água Funda, sudeste da cidade de São Paulo; (b) Cidade Universitária, 2 Km de uma importante via de tráfego, a Marginal Tietê; (c) Cotia, município próximo a São Paulo, área Florestal. Amostragem apenas de material particulado, entre agosto e setembro de 2000 (Carvalho et al., 2003)

³. Amostrador dicotômico, capaz de separar PM 10 e PM 2,5 – 10, localizado na cidade universitária da USP. Amostragem apenas de material particulado entre julho e agosto de 2002 (FORTI et al., 2005)

⁴. Amostrador "Hi-Vol" com dispositivo capaz de coletar partículas = 10 micrometros, localizado em área residencial/comercial, onde ocorre denso tráfego de veículos. Amostragem apenas de material particulado, entre fevereiro e maio de 1994 (Carvalho et al., 2002).

⁵. Amostrador "Hi-Vol" com dispositivo capaz de coletar partículas = 10 micrometros, localizado no campus da Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ), região suburbana do Rio de Janeiro, RJ. Amostragem apenas de material particulado, entre maio e agosto de 2005 (Quiterio et al., 2006)

Na Figura 20 é apresentada uma comparação entre as somatórias de concentração de HPAs-Leves (massa molecular ≈ 202) e HPAs-Pesados (massa molecular > 202) encontrados em material particulado, fase gasosa e HPAs-Total (gás + partícula) nas épocas de safra e de entressafra de cana-de-açúcar. Pode ser observado que as somatórias das concentrações de HPAs-Leves e Pesados encontrados em material particulado e em fase gasosa são bem maiores no período de safra que no período de entressafra. Analisando os gráficos que apresentam as somatórias de HPAs-Total (gás + partícula), pode ser observado que em ambos os períodos (safra e entressafra), a concentração de HPAs-Leves é maior que a concentração de HPAs-Pesados.

A menor abundância de HPAs-Pesados em relação aos HPAs-Leves no interior de residências foi reportada por diversos autores (OHURA et al., 2004; NAUMOVA et al., 2003). Li, A. et al. (2005) ao estudar 10 residências em Chicago, verificou que a concentração de HPAs-Leves foi bem superior à concentração de HPAs-Pesados, independentemente da época do ano. Além disso, Li, A. et al. (2005) compararam as concentrações dos HPAs encontrados do lado de dentro e de fora de cada residência estudada, e verificaram que os HPAs-Leves podem ser mais abundantes do lado de fora ou de dentro com a mesma probabilidade, ao passo que os HPAs-Pesados tendem a ser encontrados em maior concentração “outdoor”, e que a principal fonte de HPAs pesados no interior das residências são as fontes “outdoor”. É importante salientar que Chicago está situada no norte dos EUA e seu clima é caracterizado por temperaturas extremas, ou seja, no inverno atinge temperaturas médias abaixo de -10°C e no verão pode chegar a temperaturas superiores a 30°C , o que difere bastante das condições climáticas de Araraquara onde foi efetuado o presente estudo, pois nos períodos de coleta de amostras a temperatura média foi de 20,2 em agosto/2007 e de 22,1 em janeiro/2008.

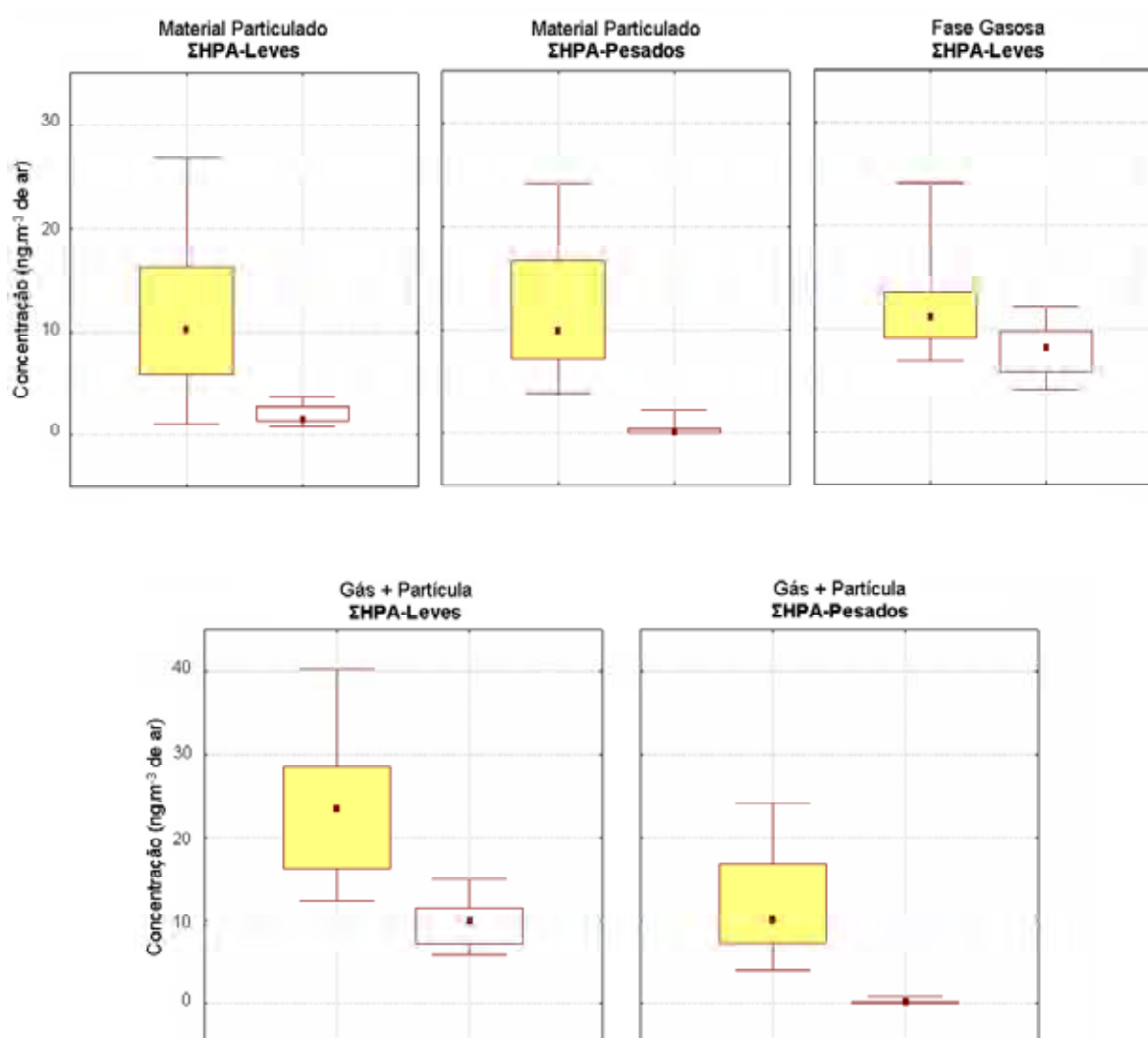


Figura 20 - Soma das concentrações de HPAs-Leves (massa molecular = 202) e HPAs Pesados (massa molecular > 202) nas épocas de safra e de entressafra de cana-de-açúcar. As amostras de safra são representadas pelas caixas preenchidas em amarelo e as amostras de entressafra são as caixas vazias. O ponto no interior da caixa é a mediana, as caixas representam 25 e 75% dos valores mais próximos da mediana e a extremidade das linhas que atravessam as caixas apresentam o menor e o maior valor encontrado.

4.4 Comparação entre HPAs “indoor” e “outdoor” em Araraquara

Numerosos trabalhos da literatura revelam que apesar da existência de fontes “indoor” de HPAs, a maior contribuição de HPAs no interior de residências são as fontes “outdoor” (Li, A. et al. 2005; FROMME et al., 2004). A Tabela 18 apresenta uma comparação entre as concentrações médias de cada HPA obtidas nesse trabalho com os dados obtidos em um estudo anterior na cidade de Araraquara (Andrade, 2004), em relação à influência da queima de cana-de-açúcar na qualidade do ar “outdoor”. Neste estudo, realizado entre 2002 e 2004, foi utilizado um amostrador de grande volume instalado na parte de fora do Instituto de Química da UNESP de Araraquara, operando a uma vazão média de $1,13 \text{ m}^3.\text{min}^{-1}$, e a amostragem foi feita por períodos de 24 horas. O amostrador utilizado era equipado com um dispositivo chamado “cabeça de Andersen”, que permite a coleta de material particulado atmosférico com tamanho de partícula abaixo de $10 \mu\text{m}$. No trabalho desenvolvido por Andrade (2004), foram obtidas amostras nos períodos de safra e de entressafra da cultura de cana-de-açúcar, incluindo 19 amostras no período de safra e 10 amostras no período de entressafra de 2002, com filtro de quartzo, e 20 amostras em 2003 (10 no período de safra e 10 no período de entressafra), com filtro de fibra de vidro recoberto com TeflonTM. A Figura 21 apresenta a distância entre o ponto de amostragem no estudo de Andrade (2004) e a residência escolhida neste trabalho para serem realizadas as coletas “indoor” (cerca de 300 m de distância).

Embora o trabalho de Andrade (2004) tenha sido realizado três anos antes deste, pode ser observado na Figura 18 que os resultados obtidos são muito semelhantes quando comparados os períodos de safra. A concentração da maior parte das moléculas é da mesma ordem de grandeza, com exceção do Antraceno, Pireno e Benzo[e]antraceno, para os quais foram observadas concentrações maiores neste trabalho, e Dibenzo[a,h]antraceno que não foi identificado por Andrade (2004). Além disso, na Figura 21 pode ser observado que a contribuição relativa de cada HPA obtidas por Andrade (2004) é muito semelhante à obtida neste trabalho, com grande contribuição das moléculas Fenantreno, Fluoranteno e Benzo[g,h,i]perileno, sendo essas moléculas responsáveis por 56% dos HPAs encontrados neste trabalho e 75% dos encontrados no trabalho de Andrade (2004).

No presente trabalho notou-se relevante contribuição de Pireno (12%) e Benzo[e]pireno (10%), que não foi tão pronunciada no estudo de Andrade (2004).

Tabela 18 - Comparação entre as concentrações de HPA encontradas em Araraquara “indoor” (este trabalho) e “outdoor”

HPA	Safrá		Entressafrá	
	Concentração ng.m ⁻³		Concentração ng.m ⁻³	
	“indoor”	“outdoor”*	“indoor”	“outdoor”*
Fenantreno	3,1	4,0	1,1	0,7
Antraceno	0,1	0,03	0,03	0,01
Fluoranteno	5,1	3,2	0,1	0,7
Pireno	2,9	0,4	0,7	0,08
Benzo[a]antraceno	0,8	0,1	0,04	0,02
Criseno	0,8	0,6	0,02	0,1
Benzo[e]pireno	3,4	0,7	0,1	0,1
Benzo[e]acenantrileno	0,6	0,4	0,05	0,1
Benzo[k]fluoranteno	0,3	0,07	0,04	0,03
Benzo[a]pireno	0,3	0,5	0,05	0,1
Dibenzo[a,h]antraceno	2,3	nd	nd	nd
Benzo[g,h,i]perileno	4,1	2,1	nd	0,3
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,7	0,3	nd	0,3
SHPAs	24,5	12,4	2,3	2,54

(Andrade, 2004)

nd: não detectado, ou seja, abaixo do limite de detecção (Tabela 8 – para os dados deste trabalho)

O perfil de resultados obtidos em ambos os trabalhos no período de entressafrá apresentam algumas diferenças. Embora as concentrações médias da maior parte dos HPAs obtidas em ambos os trabalhos tenham sido semelhantes, no trabalho de Andrade (2004) foi observada a presença de HPAs com maiores massas moleculares, como é o caso do Benzo[g,h,i]perileno e do Indeno(1,2,3-cd)pireno, não detectados na época de entressafrá deste trabalho. Além disso, no presente trabalho foram encontradas concentrações maiores de Pireno. No interior da residência onde foi realizada a amostragem neste trabalho, obteve-se a maior contribuição relativa para as moléculas Fenantreno (55%) e Pireno (28%), enquanto Andrade (2004) obteve maior contribuição relativa para Fenantreno (26%), Fluoranteno (26%), Benzo[g,h,i]perileno (12%) e Indeno(1,2,3-cd)pireno (Figura 21).

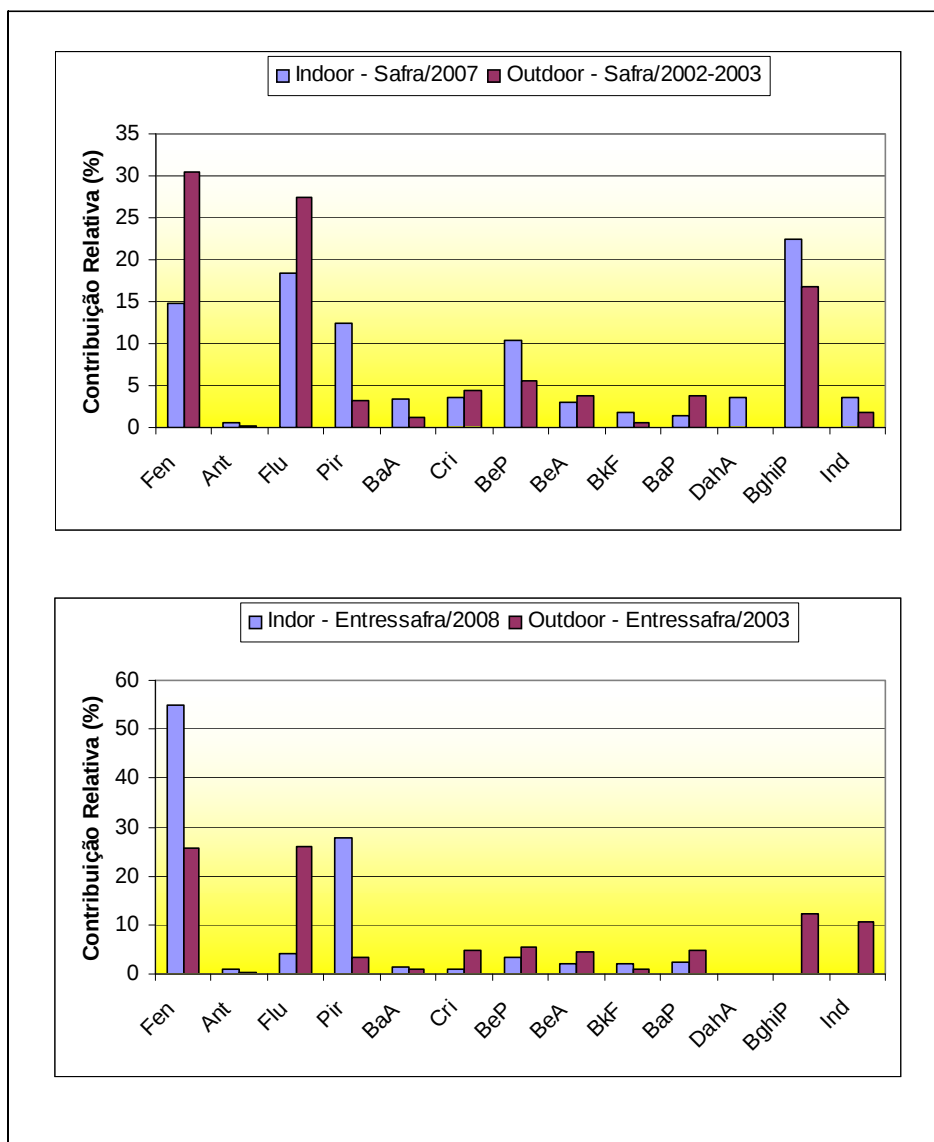


Figura 21 - Comparação entre a contribuição relativa de cada HPA em material particulado atmosférico obtidos neste trabalho (*"indoor"*) e um trabalho anterior (ANDRADE, 2004 - *"outdoor"*), nos períodos de safr e de entressafr de cana-de-açúcar

A Tabela 20 apresenta as concentrações de HPAs no ar obtidos por alguns autores em localidades que sofrem a influência da queima de biomassa.

Tabela 19 - Concentrações de HPAs na atmosfera, tendo como fonte principal a queima de biomassa

HPAs	Floresta Amazônica, Brasil ¹ (pg.m ⁻³)	Campos de Goytacazes, RJ Brasil - (região canavieira) ² (ng.m ⁻³)		Wufong, Taiwan (região produtora de arroz) ³ (ng.m ⁻³)			
		Queima (plantação de arroz)		não – queima (plantação de arroz)		partícula	gás
		(a)	(b)	(c)	(d)		
Fen	29	2,20 - 67,28	0,05-8,43	0,02-9,73	5,72±1,2	32,5±7,36	1,97±1,01
Ant	(Fen+Ant)	5,30-26,17	0,10-9,80	0,02-11,59	2,56±0,53	14,6±3,46	0,88±0,53
Flu	136	0,08-94,93	0,02-11,8	0,02-13,25	2,85±1,04	24,7±6,21	0,34±0,21
Pir	66	0,09-98,26	0,06-12,2	0,02-10,26	0,62±0,31	6,19±1,58	0,10±0,10
BaA	62	0,09-15,75	0,05-14,7	0,35-10,29	0,041±0,03	0,12±0,06	0,04±0,04
Cri	186	0,09-46,29	0,05-33,91	nd-4,76	0,031±0,02	0,096±0,02	0,040±0,02
BeP	330	na	na	na	0,49±0,16	0,34±0,10	0,28±0,13
BeAc	Na	0,40-64,75	0,02-97,4	0,28-42,95	0,2±0,07	0,51±0,03	0,26±0,11
BkF	Na	3,45-63,32	0,30-95,8	0,19-41,44	0,05±0,01	0,14±0,08	0,2±0,06
BaP	171	0,17-10,13	0,03-3,17	0,75-7,19	0,28±0,11	0,89±0,23	0,51±0,16
DahA	55	nd-0,40	nd-4,20	nd-0,80	0,51±0,12	2,32±0,96	0,91±0,49
BghiP	251	nd	nd-32,46	nd-0,50	0,10±0,06	0,08±0,01	0,30±0,22
Ind	208	nd-0,10	0,29-2,50	n.d.-2,40	1,09±0,37	0,55±0,17	0,97±0,47

nd: não detectado (abaixo do limite de detecção)

na: não analisado

¹. Amostrador "Hi-Vol" localizado em Alta Floresta na região norte do Estado do Mato Grosso. As coletas foram realizadas durante queima de biomassa na floresta, entre agosto e setembro de 1993 (VASCONCELLOS et al., 1997)

². Amostrador "Hi-vol" (1,5 m³.min⁻¹) em três localidades de Campos de Goytacazes (390.000 habitantes): (a) região ao redor do Lago de Cima, 28Km distante do centro da cidade; (b) centro da cidade; (c) região de tráfego baixo e com boa ventilação. Coletas: novembro (1996) a dezembro (1997) (SANTOS et al., 2002)

³. Amostrador (material particulado+fase gasosa, 30 L.min⁻¹) localizado em Wufong, uma pequena cidade na região central de Taiwan e importante região produtora de arroz do país. Coletas: junho a dezembro de 2004 (YANG et al., 2006)

4.5 Origem dos HPAs

Existem numerosos trabalhos na literatura que utilizam razões entre as concentrações de HPAs para inferir a origem dessas moléculas (ANDRADE, 2004; RÉ-POPPI et al., 2006; SPORSTOL et al., 1983). Para minimizar os efeitos de diferença de volatilidade, solubilidade em água, adsorção, etc., as razões moleculares mais utilizadas são aquelas entre moléculas de HPAs de mesma massa molecular, como entre os isômeros de massa 178 (Fenantreno e Antraceno), 202 (Fluoranteno e Pireno) e 276 (Benzo[g,h,i]perileno e Indeno(1,2,3-cd)pireno) (YUNKER et al., 2002).

Yunker et al. (2002), resumiram razões moleculares de HPAs para diversas origens. Em uma revisão bibliográfica, os autores reuniram em uma única tabela os resultados de outros 35 trabalhos, realizados por diversos autores. A Tabela 20 apresenta parte das relações moleculares reunidas por Yunker et al. (2002). Estes mesmos autores propõem um modelo para inferir a origem de HPAs baseado nos valores resultantes das razões $[Ant]/[Ant]+[Fen]$, $[Fl]/[Fl]+[Pir]$, $[BaA]/[BaA]+[Cri]$ e $[Ind]/[Ind]+[BghiP]$, conforme apresentado na Tabela 21.

Nesse modelo, as razões das concentrações de HPAs vão indicar 4 fontes dessas moléculas: 1-) combustível fóssil (não queimado); 2-) combustão de combustível fóssil, que abrange a queima de gasolina, diesel, querosene, carvão mineral, óleo etc; 3-) combustão de gramíneas, madeira e carvão; 4-) combustão, que abrange a queima de combustível fóssil, gramíneas, madeira e carvão; 5-) fontes mistas, englobando os itens 1 e 4, referentes a combustível fóssil (não queimado) e combustão total.

Tabela 20 - Razões Moleculares referentes a algumas fontes de HPAs

	[An]/[Na]+[Fen]	[Fl]/[Fl]+[Pir]	[BaA]/[BaA]+[Cri]	[Ind]/[Ind]+[BgHiP]
<i>Combustível fóssil não queimado</i>				
Querosene	0,04	0,6	0,35	0,48
Óleo diesel	0,09±0,05	0,26±0,16	0,35±0,24	0,40±0,18
Petróleo	0,07	0,22±0,07	0,12±0,06	0,09
Shale oil	0,26	0,34	0,45	0,39
Óleo	-	0,29	0,10	0,12
lubrificante				
Carvão	0,20±0,13	-	-	-
Mineral				
Asfalto	-	-	0,50	0,52±0,54
<i>Combustão</i>				
Lignina e carvão	0,08	0,72	0,44	0,57
Carvão betuminoso	0,33	0,53±0,05	0,34	0,48
Coque	-	0,57±0,03	0,43±0,04	0,52±0,04
Fuligem de madeira	0,26	0,50	0,43-0,49	0,55
Madeira	0,19±0,04	0,51±0,06	0,46±0,06	0,64±0,07
Gramíneas	0,17±0,04	0,58±0,04	0,46±0,02	0,58±0,10
Gasolina	0,11	0,44	0,33-0,38	0,09-0,22
Querosene	0,14±0,02	0,50	0,37	0,37
Diesel	0,11±0,05	0,39±0,11	0,38±0,11	0,35±0,10
Petróleo	0,22	0,44±0,02	0,49±0,01	0,47±0,01

(YUNKER et al. 2002)

Tabela 21 - Origem de HPAs correspondentes às razões entre concentrações de HPAs, segundo o modelo proposto por Yunker et al. (2002)

Razão		Origem
[Ant]/[Ant]+[Fen]	<0,10	Combustível fóssil (ñ queimado)
	>0,10	Combustão
[Fl]/[Fl]+[Pir]	<0,40	Combustível fóssil (ñ queimado)
	0,40 – 0,50	Combustão de Combustível fóssil
	>0,50	Combustão
		Gramíneas/Madeira/Carvão
[BaA]/[BaA]+[Cri]	<0,20	Combustível fóssil não queimado
	0,20-0,35	Fonte Mista
		(Combustível fóssil ñ queimado + Combustão)
	>0,35	Combustão
[Ind]/[Ind]+[BgHiP]	<0,20	Combustível fóssil (ñ queimado)
	0,20 – 0,50	Combustão de Combustível fóssil
	>0,50	Combustão
		Gramíneas/Madeira/Carvão

Com o objetivo de verificar se existe relação entre a queima de cana-de-açúcar e a origem dos HPAs encontrados no interior da residência escolhida nesse trabalho, foram calculadas as razões de $[Ant]/[Ant]+[Fen]$, $[BaA]/[Cri]+[BaA]$, $[FI]/[FI]+[Pir]$ e $[Ind]/[BghiP]+[Ind]$ para cada dia de agosto/2007 (safra). Para isso, foram utilizados os valores de concentração de HPAs-Total (gás + partícula). A Figura 22 apresenta os resultados obtidos para as razões $[Ant]/[Ant]+[Fen]$, $[BaA]/[Cri]+[BaA]$, e $[Ind]/[BghiP]+[Ind]$ em relação a $[FI]/[FI]+[Pir]$, no período referente à safra de cana-de-açúcar.

Para a razão $[FI]/[FI]+[Pir]$, observa-se que os pontos estão situados predominantemente na região de combustão de gramíneas (inclui-se a cana-de-açúcar), madeira e carvão, porém uma parcela dos pontos indicam que a combustão de derivados de petróleo é uma fonte de HPA para essas amostras. Os valores obtidos a partir da razão $[BaA]/[Cri]+[BaA]$ encontram-se predominantemente na região de combustão, onde inclui-se a queima de combustíveis derivados de petróleo, gramíneas, madeira e carvão. Para as razões $[Ant]/[Ant]+[Fen]$ e $[Ind]/[BghiP]+[Ind]$, o modelo indica que combustível fóssil (não queimado) seria a fonte dos HPAs nestas amostras.

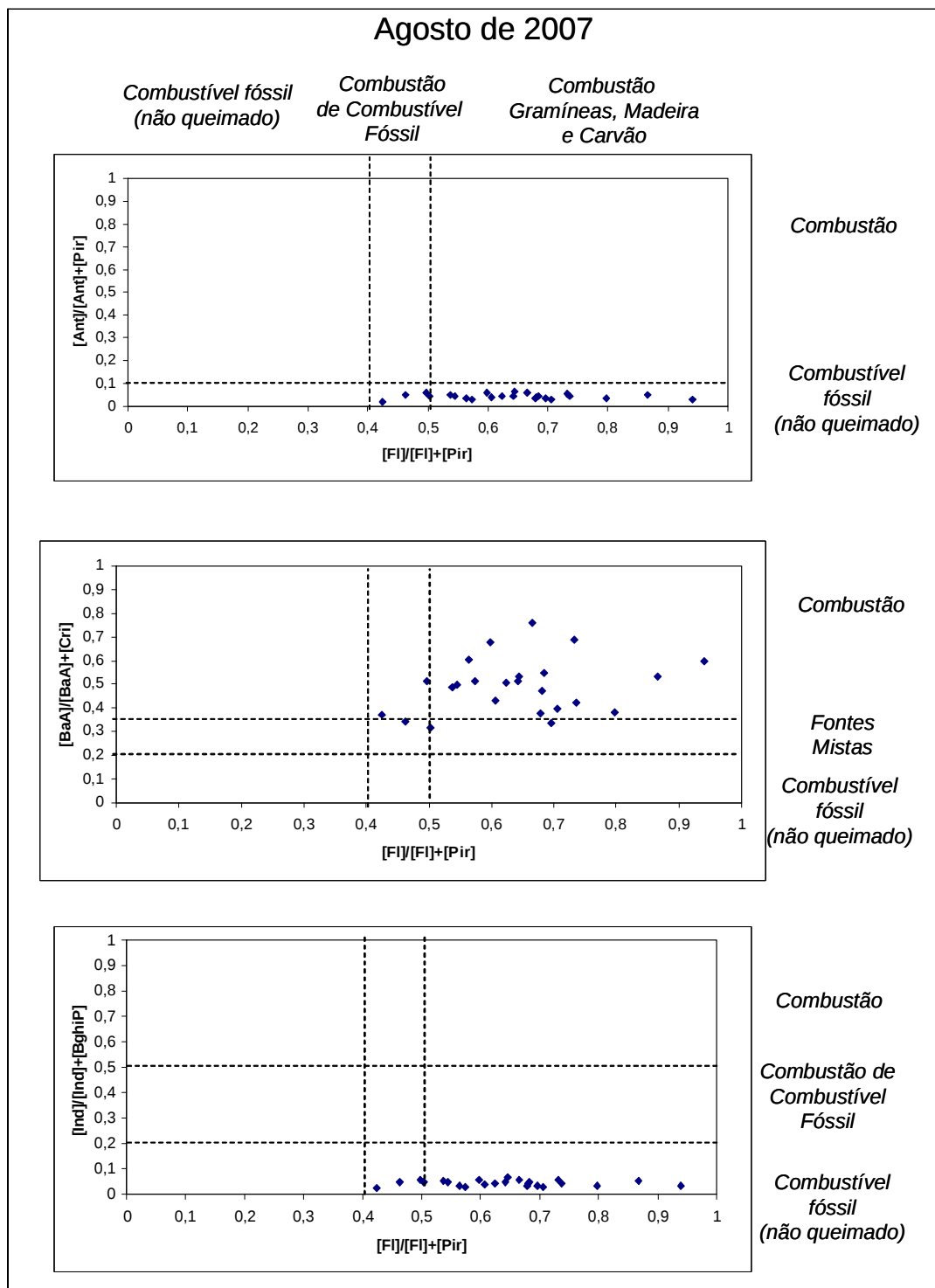


Figura 22 - Razões moleculares entre as concentrações de HPAs-Total (partícula+gás), referentes às amostras do período de entressafra de cana-de-açúcar

Embora o modelo de razões moleculares seja bastante utilizado para inferir a origem de HPAs, é necessário cautela, pois diversos fatores podem influenciar nos resultados, que vão desde as características das fontes de HPAs, reações que ocorrem no percurso dessas moléculas desde a fonte até o receptor, e variações no tratamento e análise das amostras.

Quando o modelo de razões moleculares é utilizado, é assumido que o par de compostos encontra-se diluído similarmente durante o transporte, e que as razões permanecem inalteradas desde a fonte até o receptor, contudo isto nem sempre é válido (LIU; ZHU; SHEN, 2005). Por exemplo, a degradação de Antraceno e Benzo[a]antraceno ocorre mais rapidamente que para seus isômeros, e no caso de material particulado atmosférico, as razões $[Ant]/[Ant]+[Fen]$ e $[BaA]/[Cri]+[BaA]$ tendem a mudar com a dinâmica das massas de ar atmosférico (WANG et al. 2007), resultando em razões inferiores no receptor quando comparadas às obtidas na fonte. Os pares de isômeros $[Fl]/[Pir]$ e $[Ind]/[BghiP]$ possuem taxa de degradação fotocatalíticas semelhantes, preservando a informação composicional durante o transporte atmosférico (WANG et al. 2007).

Outros fatores a serem considerados são as diferenças nas condições de amostragem e extração de HPAs. Por exemplo, no caso de amostragem de HPAs em ar atmosférico, alguns modelos consideram apenas os HPAs encontrados em material particulado atmosférico (GRIMMER et al. 1893), enquanto outros consideram os HPAs presentes na fase particulada e na fase gasosa (JENKINS et al., 1996). Além disso, diferenças no processo de validação de metodologia de análise de HPAs podem ocasionar erros, uma vez que diferentes processos de extração de HPAs de amostras resultam em diferentes porcentagens de recuperação para as moléculas de HPAs presentes nas amostras.

O modelo de razões moleculares proposto por Yunker et al. (2002) aplicado para as amostras do presente trabalho não foi satisfatório para as relações $[Ant]/[Ant]+[Fen]$ e $[Ind]/[BghiP]+[Ind]$. A residência escolhida nesse trabalho se situa em região residencial, longe de fontes de óleos e combustíveis fósseis que justificasse a acentuada contribuição dessas fontes para as concentrações encontradas nesse trabalho. O valor da razão $[Ant]/[Ant]+[Fen]$ pode ter sido alterado desde a fonte até o receptor, em virtude de o Antraceno ser mais suscetível à degradação que seu isômero Fenantreno. Embora a relação $[Ind]/[BghiP]+[Ind]$, segundo o modelo proposto por Yunker et al. (2002), não tenha indicado a queima

de combustível fóssil como fonte geradora dessas moléculas nas amostras deste trabalho, é necessário levar em consideração que as molécula Benzo[g,h,i]perileno e Indeno[1,2,3-cd]pireno são conhecidas como resultantes da combustão incompleta em motores a diesel e a gasolina (ANDRADE et al., 2004; RÉ-POPPI et al., 2007), e que diversos estudos apontam essas fontes como as principais contribuintes para a presença dessas moléculas em ambientes residenciais (LI, A. et al., 2005; FROME et al., 2004; LI, C. et al., 2005).

No entanto, a razão $[FI]/[FI]+[Pir]$ indica que os HPAs podem ser oriundos de combustão de gramíneas (inclui-se a cana-de-açúcar), madeira e carvão. Santos et al., (2002) e Simoneit et al., (2006) realizaram estudos dos HPAs resultantes da queima de cana-de-açúcar. A Tabela 23 apresenta os resultados médios obtidos nestes dois trabalhos. Calculando-se as relações $[FI]/[FI]+[Pir]$ e $[BaA]/[BaA]+[Cri]$ utilizando as concentrações médias encontrados por estes autores, pode ser observado que os valores encontrados situam-se bastante próximos dos encontrados neste trabalho, o que sugere que os altos índices de concentração dessas moléculas, na época de safra de cana-de-açúcar em relação à entressafra, pode ser devido à influência da queimada de plantações de cana-de-açúcar. Além disso, pode ser observado, que para queima de cana-de-açúcar, nenhum dos autores detectou Benzo[g,h,i]perileno, porém detectaram menores concentrações de Indeno[1,2,3-cd]pireno quando comparada com os demais HPAs identificados, o que parece justificar o fato de a razão $[Ind]/[Ind]+[BgHiP]$ para as amostras não situarem-se na zona referente a queima de gramíneas, madeira e carvão, proposto por Yunker et al. (2002).

Tabela 22 - Concentrações médias de HPAs obtidas em material particulado gerado durante a queima de cana-de-açúcar e razões moleculares calculadas a partir destes dados

HPA	Queima de cana-de-açúcar ¹ (ng.mg ⁻¹)	Queima de folhas de cana-de-açúcar ² (ng.m ⁻³)	
		(a)	(b)
Fenantreno	86	38,35	241,73
Antraceno	26	59,99	368,79
Fluoranteno	86	156,18	340,86
Pireno	76	114,6	181,66
Benzo[a]antraceno	28	95,07	97,17
Criseno	38	61,76	87,16
Benzo[e]pireno	10	na	na
Benzo[e]acenanftrileno	25	21,28	21,95
Benzo[k]fluoranteno	(BeAc+BkF)	84,98	19,45
Benzo[a]pireno	13	nd	nd
Dibenzo[a,h]antraceno	3	nd	nd
Benzo[g,h,i]perileno	nd	nd	nd
Indeno(1,2,3-cd)perileno	5	nd	2,76
[FI]/[FI]+[Pir]	0,53	0,57	0,65
[BaA]/[BaA]+[Cri]	0,42	0,60	0,52

nd: não detectado

na: não analisado

¹. Coleta de material particulado oriundo da queima de cana-de-açúcar da espécie *Saccharum officinarum*. Foi utilizado um amostrador “Hi-Vol” (1,13 m³.min⁻¹) situado diagonalmente a 1,5 m do local de chama (SIMONEIT et al., 2006)

². Coleta de material particulado oriundo da queima de folhas de cana-de-açúcar das espécies *Saccharum officinarum* Cb453 (a), *Saccharum officinarum* Sp 701143 (b). Foi utilizado um amostrador “Hi-Vol” (m³.min⁻¹) situado diagonalmente a 1,5 m do local de chama (SANTOS et al., 2002)

5 CONCLUSÃO

Do ponto de vista metodológico este trabalho demonstrou que é possível a utilização da extração em banho de ultra-som com hexano/acetona (1:1 v/v) em substituição ao uso de diclorometano, resultando em um método com menor potencial de impacto ambiental e à saúde, sem mudanças significativas no poder extrator. No estudo de validação de metodologia de análise obteve-se boa precisão e exatidão dos resultados, que foram determinadas através dos coeficientes de variação das medidas no sistema HPLC-Flu (entre 0,1 e 12,8%, e média 2,5%), dos coeficientes de correlação das curvas analíticas (acima de 0,99) e das porcentagens de recuperação (acima de 70%) de HPAs extraídos de material de referência certificado e de filtro PTFE e tubo XAD-2 fortificados com os analitos.

Do ponto de vista ambiental, constatou-se que em ambos os períodos (safra e entressafra), a somatória de concentração de HPAs de massa molecular < 202 (SHPA-Leves) foi superior à encontrada para a somatória de HPAs de massa molecular > 202 (SHPA-Pesados), concordando com os resultados encontrados em outros trabalhos da literatura para ambientes internos, e denotando que a queima de combustíveis fósseis “pesados”, como o diesel, não é a fonte prioritária de HPAs.

Os perfis de HPAs (concentrações relativas) encontrados neste trabalho e para amostras de ar exterior de um estudo anteriormente desenvolvido neste grupo de pesquisa permitem inferir que as fontes são as mesmas. Os valores de concentração também são semelhantes em ambos os estudos.

O uso de relações moleculares entre os HPAs e análise de componentes principais, permitiu inferir que as fontes predominantes para os compostos analisados foram a queima de gramíneas, madeira e de combustível fóssil.

Os resultados das razões $[FI]/[FI]+[Pir]$ e $[BaA]/[BaA]+[Cri]$ obtidas nesse trabalho foram próximas das razões obtidas por outros autores para queima de cana-de-açúcar, sugerindo que a queima de cana-de-açúcar pode ser uma fonte significativa de HPAs na época da safra.

Os resultados obtidos neste trabalho são os primeiros que correlacionam a queima da cana-de-açúcar com a qualidade do ar no interior de residências, denotando que há alteração significativa na concentração de HPAs entre as épocas de safra e entressafra desta cultura.

Diante das características mutagênicas e carcinogênicas dos HPAs, e dos níveis desses compostos encontrados no interior de uma residência em Araraquara na época de safra de cana-de-açúcar, mostra-se necessária a realização de outros estudos que permitam o conhecimento dos riscos sobre a saúde das pessoas que vivem em regiões influenciadas pela queima de cana-de-açúcar. Nesse sentido, podem ser citados estudos adicionais dos níveis de HPAs e seus derivados em ar interior e exterior em diversas localidades próximas a lavouras de cana-de-açúcar, e estudos que permitam, utilizando-se ferramentas de análise de risco, inferir se as quantidades desses compostos podem acarretar no aumento da incidência de danos à saúde, como o câncer, em pessoas que vivem nessas regiões.

Como desdobramento deste trabalho, consideramos que seria importante avaliar residências em distintas localizações em relação aos canaviais: apartamentos em diversos níveis, residências na zona rural, residências na zona urbana sob a influência de vias de tráfego mais intenso, etc., a fim de obter conhecimento dos níveis de exposição da população de Araraquara à HPAs, tanto na safra quanto na entressafra de cana-de-açúcar.

REFERÊNCIAS

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

ANDRADE, S. J. **Investigação sobre a composição química e avaliação da mutagenicidade do material particulado atmosférico sob a influência da fuligem da queima de cana-de-açúcar**. 2004. 120 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.

ANGERER, J.; MANNUSCHRECK, C.; GÜNDEL, J. Biological monitoring and biochemical effect monitoring of exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, v. 70, p. 365-377, 1997.

ARBEX, M. A.; BOHM, G. M.; SALDIVA, P. H. N.; CONCEIÇÃO, G. M. S. Assessment of the effects of sugar cane plantation burning on daily counts of inhalation therapy. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 50, n. 10, p. 1745-1749, 2000.

AZEVEDO, D. A.; SANTOS, C. Y. M.; AQUINO NETO, F. R. Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campos dos Goytacazes, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 2383-2395, 2002.

BADGER, G. M.; BUTTERY, R. G.; KIMBER, R. W. L.; LEWIS, G. E.; MORTIZ, A. G.; NAPIER, A. M. The formation of aromatic hydrocarbons at high temperature. **Journal of the Chemical Society**, p. 2449-2463, 1958.

BOSSO, R. M. V. **Avaliação da atividade mutagênica da fuligem sedimentável proveniente da queima da cana-de-açúcar e da urina dos cortadores de cana através de ensaios com mutação gênica reversa em *Salmonella typhimurium***. 2000. 146 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas-Genética) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2000.

CARVALHO, L. R. F.; MARTINIS, D. S. B.; OKAMOTO, R. A.; KADO, Y. N.; GUNDEL, A. L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM₁₀ collected in São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, n. 36, p. 307-314, 2002.

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

COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. **Conab divulga último levantamento da safra de cana-de-açúcar**. Disponível em: <<http://www.agenciabrasil.gov.br/noticias/2006/11/30/materia.2006-11-30.0046144230/view>>. Acesso em: 8 jan. 2007.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Carcinogen Assessment Group. **Evaluation and estimation of potential carcinogenic risks of polynuclear aromatic hydrocarbons**. Cincinnati, 1998.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry**. Cincinnati, 1999. (Compendium Method, TO-13A).

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

FROMME, H.; LAHRZ, T.; PILOTY, M.; GEBHARDT, H.; ODDOY, A.; RUDEN, H. Polycyclic aromatic hydrocarbons inside and outside of apartments in an urban area. **Science of the Total Environment**, v. 323, p. 143-149, 2004.

GONZALES, V.; CONDE, F. J.; AYALA, J. H.; AFONSO, A. M. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from combustion of agricultural and sylvicultural debris. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 6654-6663, 2005.

GLOBO.COM.G1. **Governo restringe queima de cana**. Disponível em: <<http://g1.globo.com/Noticias/SaoPaulo/0,,MUL64879-5605,00.html>>. Acesso em: 15 jul. 2007.

GRIMMER, G.; JACOB, J.; NAUJACK K. W.; DETTBARN, G. Determination of polycyclic aromatic compounds emitted from brown-coal-fired residential stoves by gas chromatography/mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 55, p. 892-900, 1983.

HARRIS, D. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999. 72 p.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **Agents reviewed by the IARC monographs**. v.1-98. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/ListagentsCASnos.pdf>>. Acesso em: 8 fev. 2008.

JARDIM, I. C. S. F.; BOTTOLI, C. B. G.; RIBANI, M.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

JENKINS, B. M.; JONES, A. D.; TURN, S. Q.; WILLIAMS, R. B. Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning. **Environmental Science and Technology**, v. 30, p. 2462-2469, 1996.

KARTHIKEYAN, S.; BALASUBRAMANIAN, R.; SEE, S. W. Optimization and validation of a low temperature microwave-assisted extraction method for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter. **Talanta**, v. 69, p. 79-86, 2006.

KLEPEIS, E. N.; OTT, R. W.; SWITZER, P. A multiple-smoker model for predicting indoor air quality in public loungers. **Environmental Science Technology**, v. 30, p. 2813-2820, 1996.

KUMAR, S.; BHARGAVA, A.; KHANNA, R. N.; BHARGAVA, S. K. Exposure risk to carcinogenic PAHs indoor-air during biomass combustion whilst cooking in rural India. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 4761-4767, 2004.

LI, A.; SCHOONOVER, T. M.; ZOU, Q.; NORLOK, F.; CONROY, L. M.; SCHEFF, P. A.; WADDEN, R. A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in residential air of ten Chicago area Homes: concentrations and influencing factors. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 3491-3501, 2005.

LI, C.; FU, J.; SHENG, G.; BI, S.; HAO, Y.; WANG, X.; MAI, B. Vertical distribution of PAHs in indoor and outdoor PM 2,5 in Guangzhou, CHINA. **Building Environment**, v. 40, p. 329-341, 2005.

LI, C. S.; RO, Y. S. Indoor characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere of Taipei. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 611-620, 2000.

LIBRANDO, V.; HUTZINGER, O.; TRINGALI, G.; ARESTA, M. Supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from marine sediments and soil samples.

Chemosphere, v. 54, n. 8, p. 1189-1197, Feb. 2004.

LIU, Y.; ZHU, L.; SHEN, X. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air of Hangzhou, China. **Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 5, p. 840-844, 2001.

LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, v. 19, n. 5, p. 497-515, 1996.

MINOIA, C.; MAGNAGHI, S.; MICOLI, G.; FIORENTINO, M. L.; TURCI, R.; ANGELERI, S.; BERRI, A. Determination of environmental reference concentration of six PAHs in urban areas (Pavia, Italy). **The Science of the Total Environment**, v. 198, n. 1, p. 33-41, 1997.

NA, L.; SCHOONOVER, T. M.; ZOU, Q.; NORLOCK, F.; CONROY, L. M.; WADDEN, R. A. Polycyclic aromatic hydrocarbons in residential air of ten Chicago area homes: concentration and influencing factors. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 3491-3501, 2005.

NAUMOVA, Y. Y.; OFFENBERG, J. H.; EISENREICH, S. J.; MENG, Q.; POLIDORI, A.; TURPIN, B. J.; WEISEL, C. P.; MORANDI, M. T.; COLOME, S. D.; STOCK, T. H.; WINER, A. M.; ALIMOKHTARI, S.; KWON, J.; MABERTI, S.; SHENDELL, D.; JONES, J.; FARRAR, C. Gas/particle distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in coupled outdoor/indoor atmospheres. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 703-719, 2003.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **Certificate of analysis**: standard reference material 1649a. Disponível em: <https://srms.nist.gov/certificates/view_cert2pdf.cfm?certificate=1649a>. Acesso em: 8 fev. 2008.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. Polynuclear aromatic hydrocarbons by HPLC: method 5506. In: _____. **NIOSH manual of analytical methods (NMAM)**. 4th ed. 1998. Disponível em: <<http://0-www.cdc.gov.pugwash.lib.warwick.ac.uk/niosh/nmam/pdfs/5506.pdf>>. Acesso em: 8 fev. 2008.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH. **International chemical safety cards**: dichloromethane. 2000. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng0058.html>>. Acesso em: 6 fev. 2008.

OHURA, T.; SUGIYAMA, T.; AMAGAI, T.; FUSAYA, M.; MATSUSHITA, H. Simultaneous chromatographic determination of 39 polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air and application to a survey on indoor air pollution in Fuji, Japan. **Journal of AOAC International**, v. 85, n. 1, p. 188-202, 2002.

OHURA, T.; AMAGAI, T.; SUGIYAMA, T.; FUSAYA, M.; MATSUSHITA, H. Characteristics of particle matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air in two cities in Shizuoka, Japan. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 2045-2054, 2004.

PELTONEN, K.; KULJUKKA, T. Air sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Journal of Chromatography**, v. 710, p. 93-108, 1995.

PEREIRA NETTO, A. D.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V.; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. **Química Nova**, v. 23, n. 6, p. 765-773, Nov. 2000.

PERERA, P. F. Environment and cancer: who are susceptible?. **Science**, v. 278, p. 1068-1073, 1997.

QUITERIO, L. S.; ARBILA, G.; BAUERFELDT, G. F.; MOREIRA, J. C. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in airbourne particles (PM10) collected in Rio de Janeiro, Brazil. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 179, p. 79-92, 2007.

RE-POPPI, N.; SANTIAGO-SILVA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and other selected organic compounds in ambient air of Campo Grande City, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 2839-2850, 2005.

RE-POPPI, N.; STROHER, G. L.; RAPOSO, J. L.; SOUZA, J. B. G. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by gas chromatography – ion trap tandem mass spectrometry and source identifications by methods of diagnostic ratio in the ambient air of Campo Grande, Brazil. **Microchemical Journal**, v. 86, p. 112-118, 2007.

RIBEIRO, M. L.; POLESE, L.; AMARANTE JUNIOR, O. P.; BRITO, N. M. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129-146, 2003.

SANTOS, C. Y. M.; AZEVEDO, D. A.; AQUINO NETO, F. R. Selected organic compounds from biomass burning found in the atmospheric particulate matter over sugarcane plantation areas. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 3009-3019, 2002.

SILVA, F. S. **Otimização e validação de método para a análise de hpas em rapadura**. 2006. 105 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2006.

SILVA, M. T. A. **Expressão diferencial da família gênica de BiP (binding protein) e validação experimental do data mining de heat shock protein em cana-de-açúcar (*saccharum sp.*)**. 2005. 84 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

SIMONEIT, B. R. T.; RAHMAN, N. A.; OMAR, N. Y. M. J.; ABAS, R. B.; OROS, D. R. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. Grasses. **Applied Geochemistry**, v. 21, p. 919-940, 2006.

SPORSTOL, S.; GJOS, N.; LLCHTENTHALER, G.; URDAN, K.; OREL, F. Source identification of aromatic hydrocarbons in sediments using GWMS. **Analytical Science Technology**, v. 17, p. 282-286, 1983.

TAO, S.; CUI, Y. H.; XU, F. L.; LI, B. G.; CAO, J.; LIU, W. X.; SCHMITT, G.; WANG, X. J.; SHEN, W. R.; QING, B. P.; SUN, R. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from Tianjin. **The Science of the Total Environment**, v. 320, p. 11-24, 2004.

VASCONCELLOS, P. C.; MAGALHAES, D.; BRUNS, R. E. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores de cana-de-açúcar: uma abordagem estatística. **Química Nova**, v. 3, p. 577-581, 2007.

WALLACE, L. Indoor particle: a review. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 46, n. 2, p. 98-127, 1996.

WANG, X. M.; DING, X.; XIE, Z. Q.; XIANG, C. H.; MAI, B. X.; SUN, L. G.; ZHENG, M.; SHENG, G. Y. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons observed over the North Pacific Ocean and the Arctic area: spatial distribution and source identification. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 2061–2072, 2007.

WILCKE, W.; AMELUNG, W.; KRAUSS, M.; MARTIUS, C.; BANDEIRA, A.; GARCIA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) patterns in climatically different ecological zones of Brazil. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 1405-1417, 2003.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Selected non-heterocyclic PAHs**: International Programme on Chemical Safety. Geneva, 1998. (Environmental Criteria, 202).

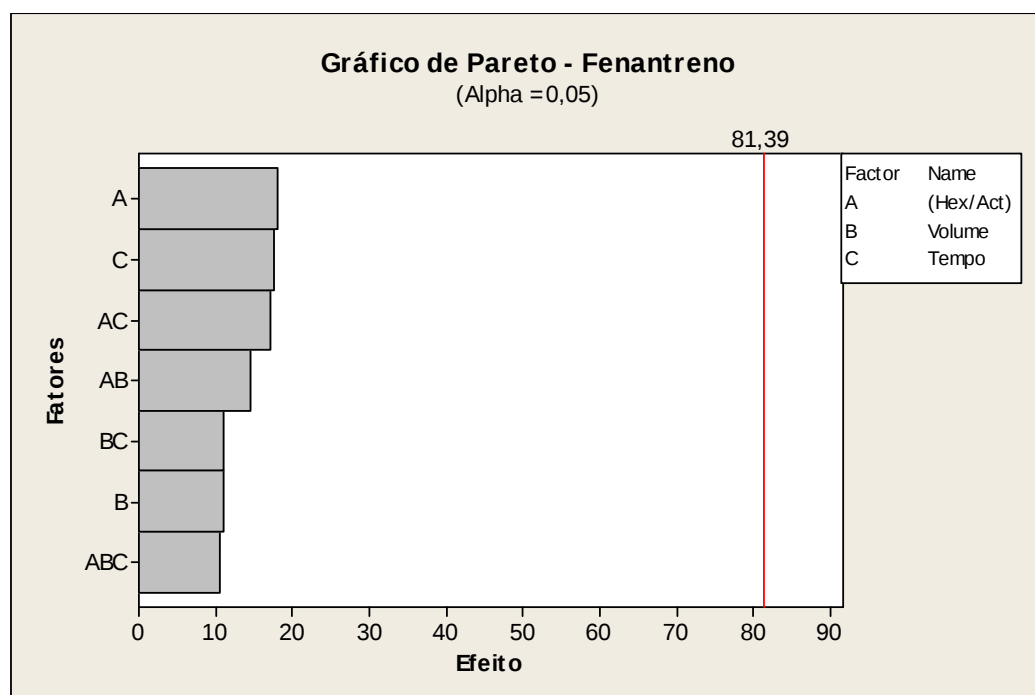
YANG, H. H.; TSAI, C. H.; CHAO, M. R.; SU, L. Y.; CHIEN, M. S. Source identification and size distribution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons during rice straw burning period. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 1266-1274, 2006.

YUNKER, M. B.; MacDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; REGINALD, H. M.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 489-515, 2002.

ZAMPERLINI, G. C. M.; SILVA, M. R. S.; VILEGAS, W. Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in sugar cane soot by gas chromatography mass spectrometry. **Chromatographia**, v. 46, p. 655-663, 1997.

ZHANG, Z.; HUANG, J.; YU, G.; HONG, H. Occurrence of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. **Environmental Pollution**, v. 130, p. 249-261, 2004.

APÊNDICE



α = nível de significância

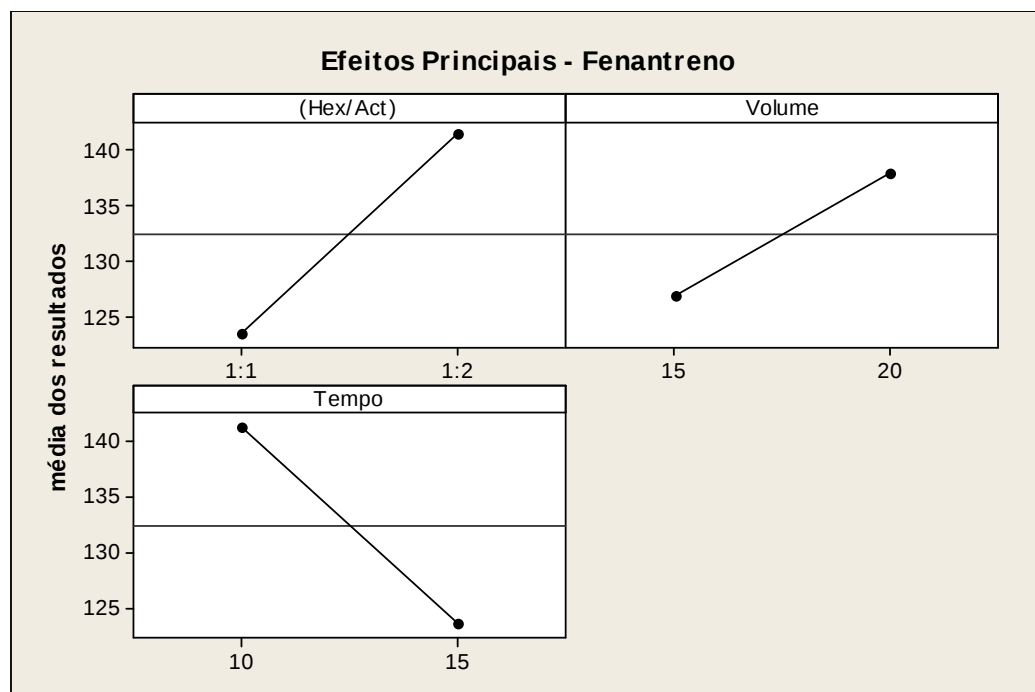
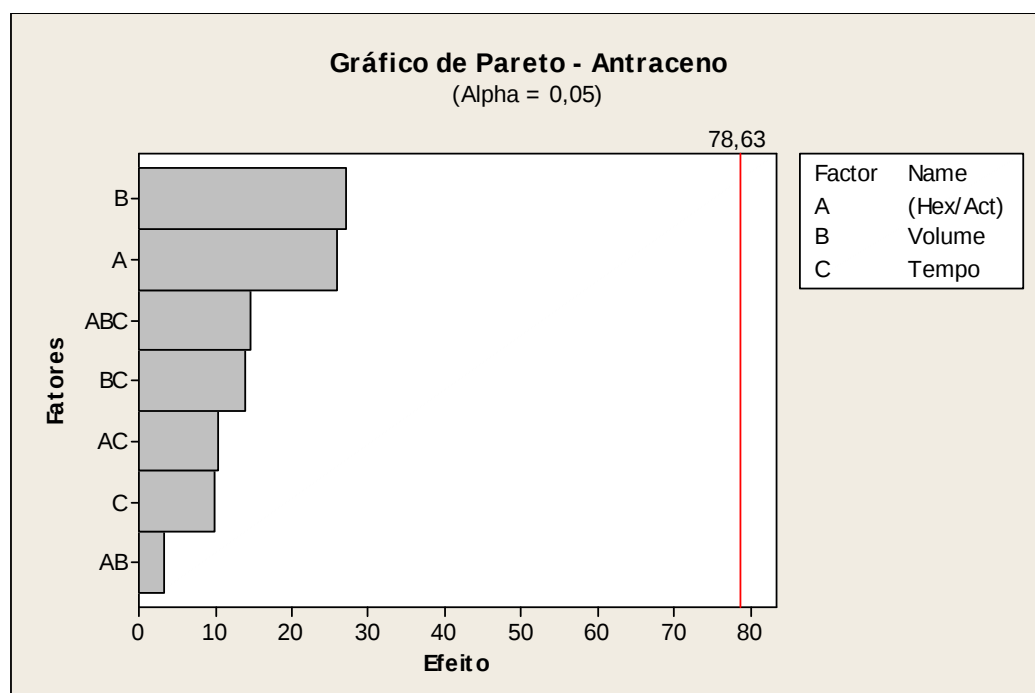


Figura 23 - Gráfico de Pareto e de efeitos principais para o Fenantreno (otimização de metodologia de extração de HPAs em material particulado atmosférico)



α = nível de significância

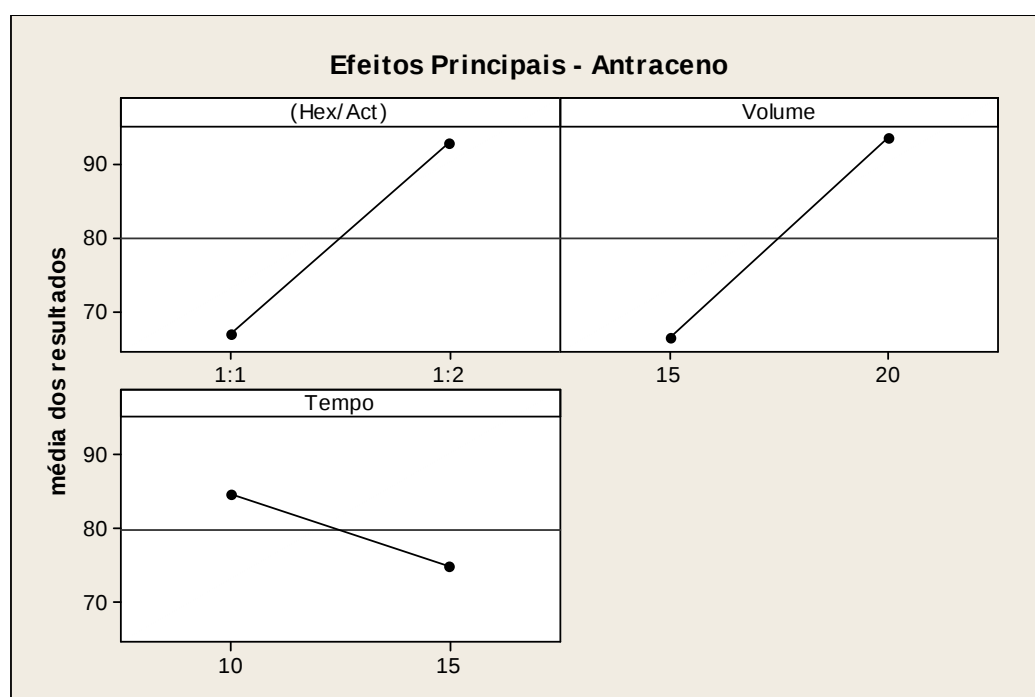
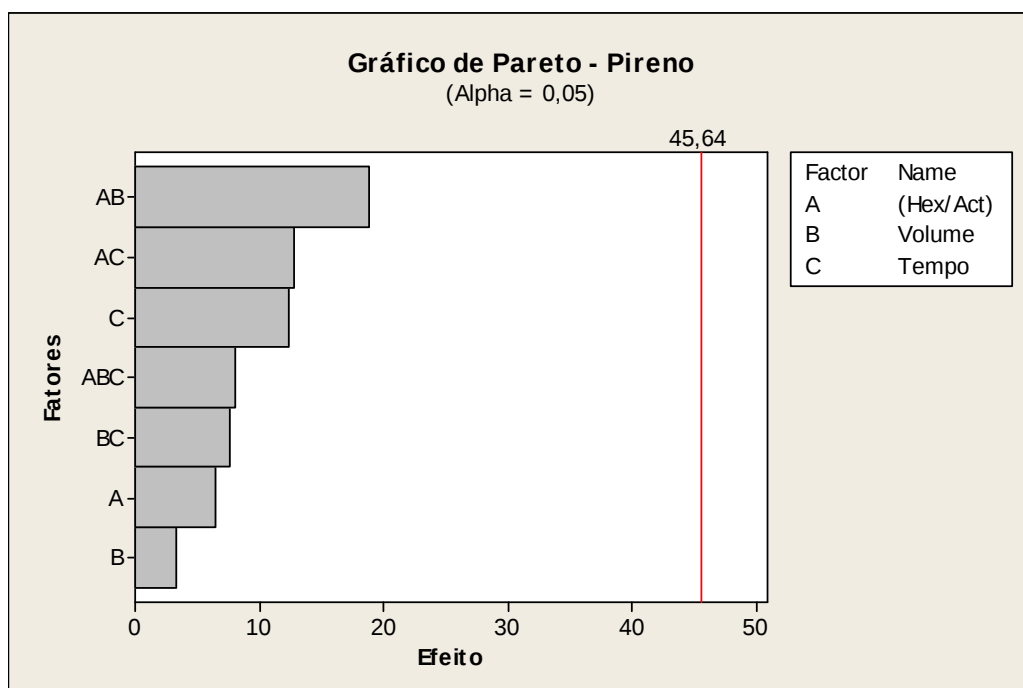


Figura 24 - Gráfico de Pareto e de efeitos principais para o Antraceno (otimização de metodologia de extração de HPAs em material particulado atmosférico)



α = nível de significância

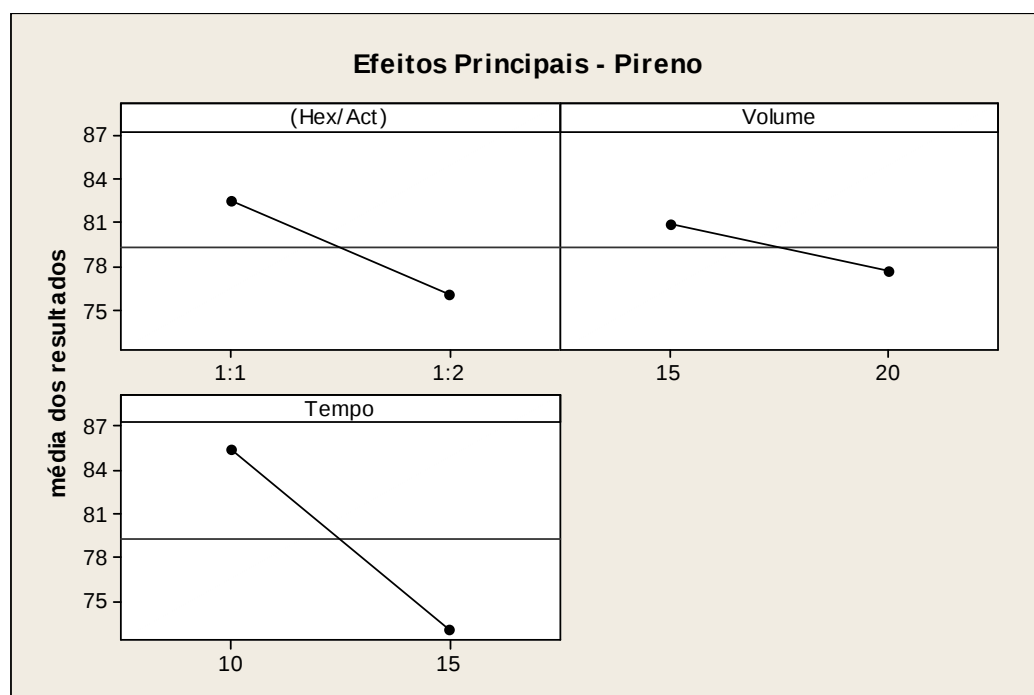
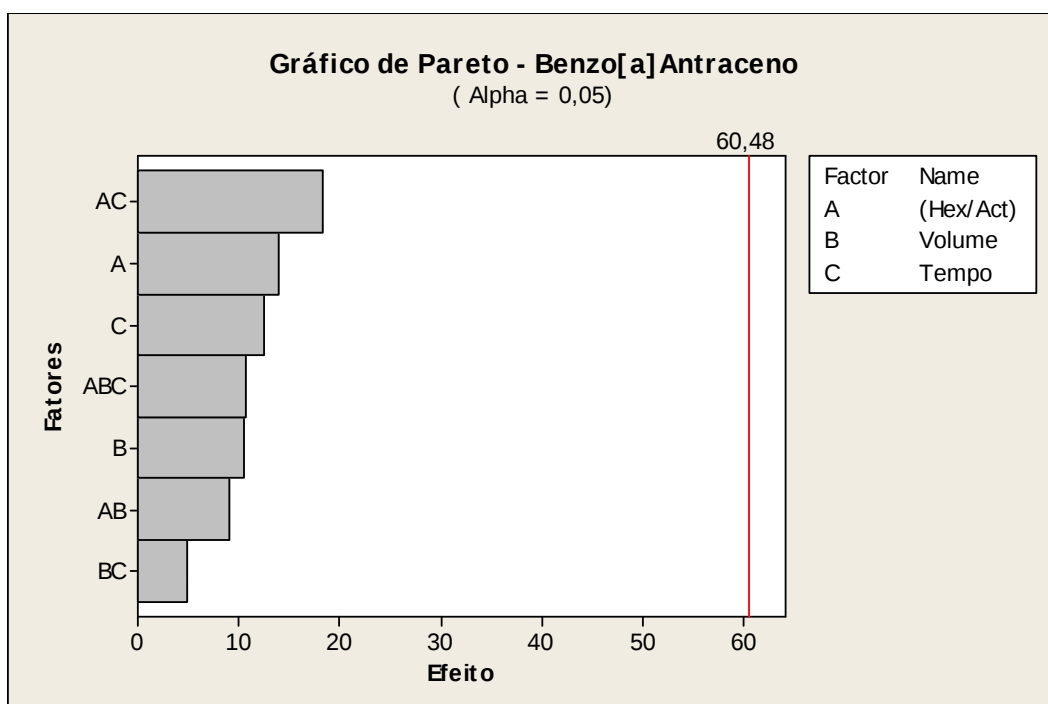


Figura 25 - Gráfico de Pareto e de efeitos principais para o Pireno (otimização de metodologia de extração de HPAs em material particulado atmosférico)



α = nível de significância

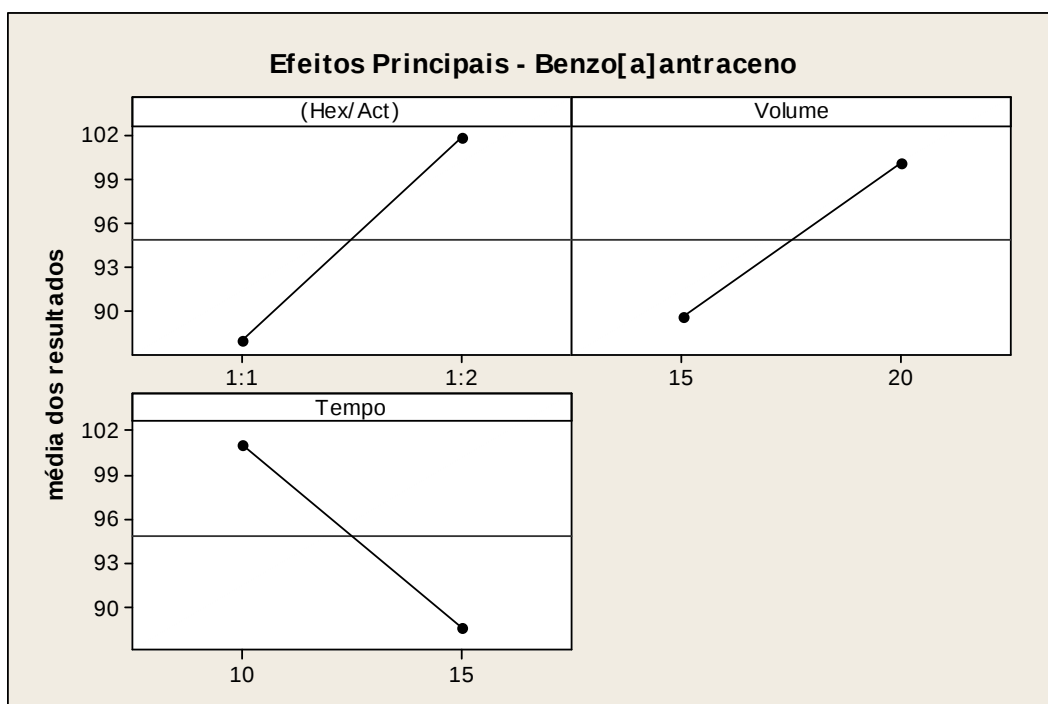
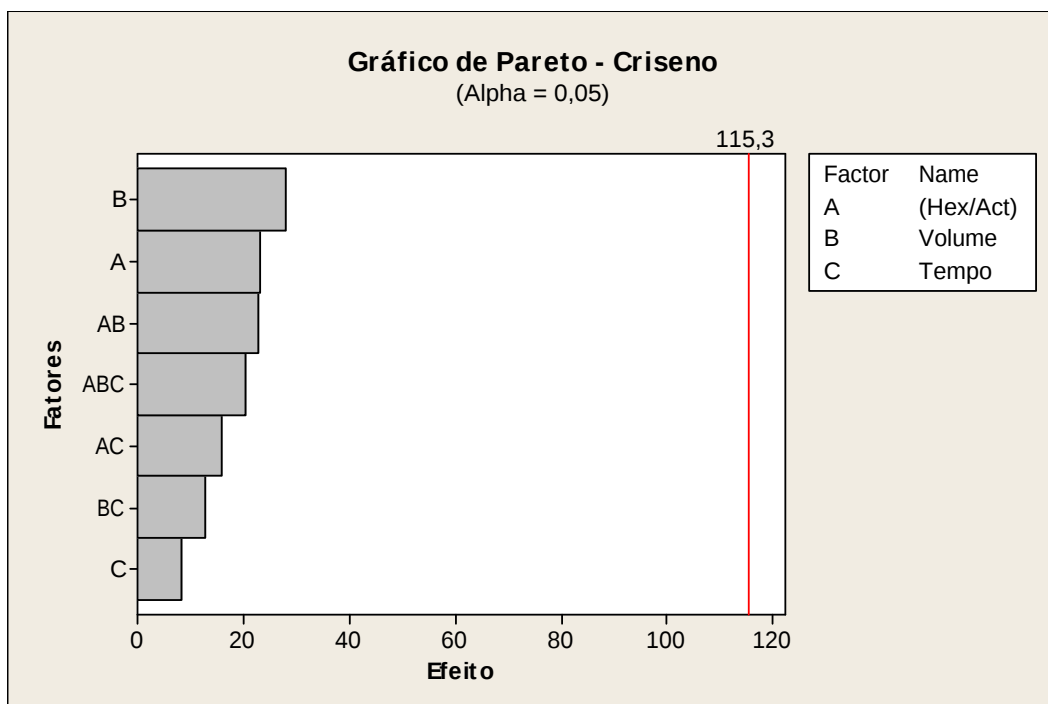


Figura 26 - Gráfico de Pareto e de efeitos principais para o Benzo[a]antraceno (otimização de metodologia de extração de HPAs em material particulado atmosférico)



α = nível de significância

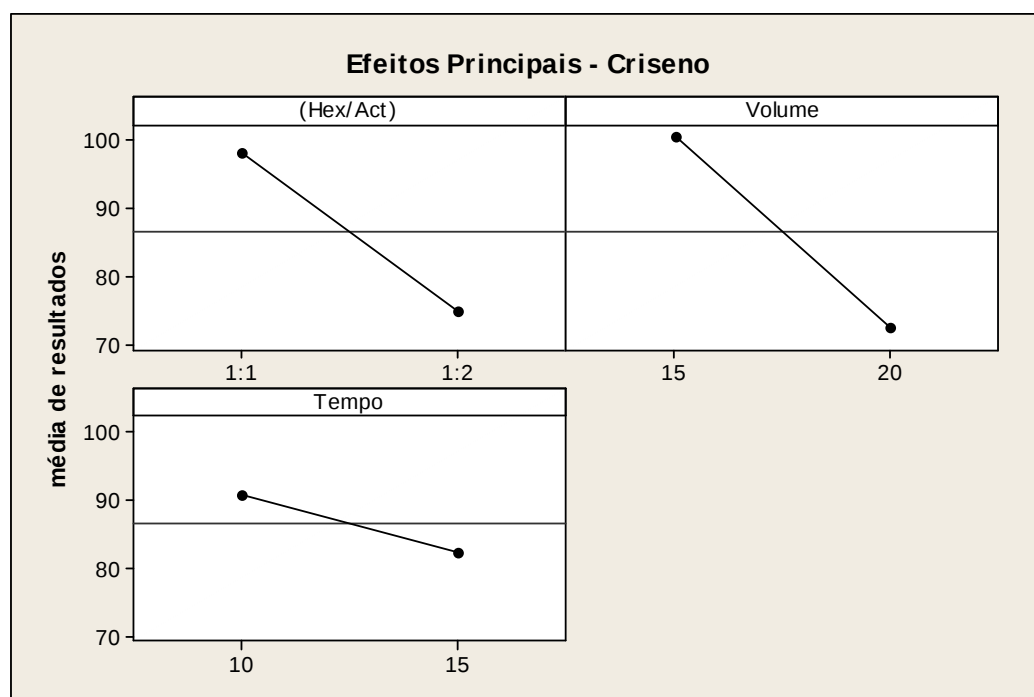
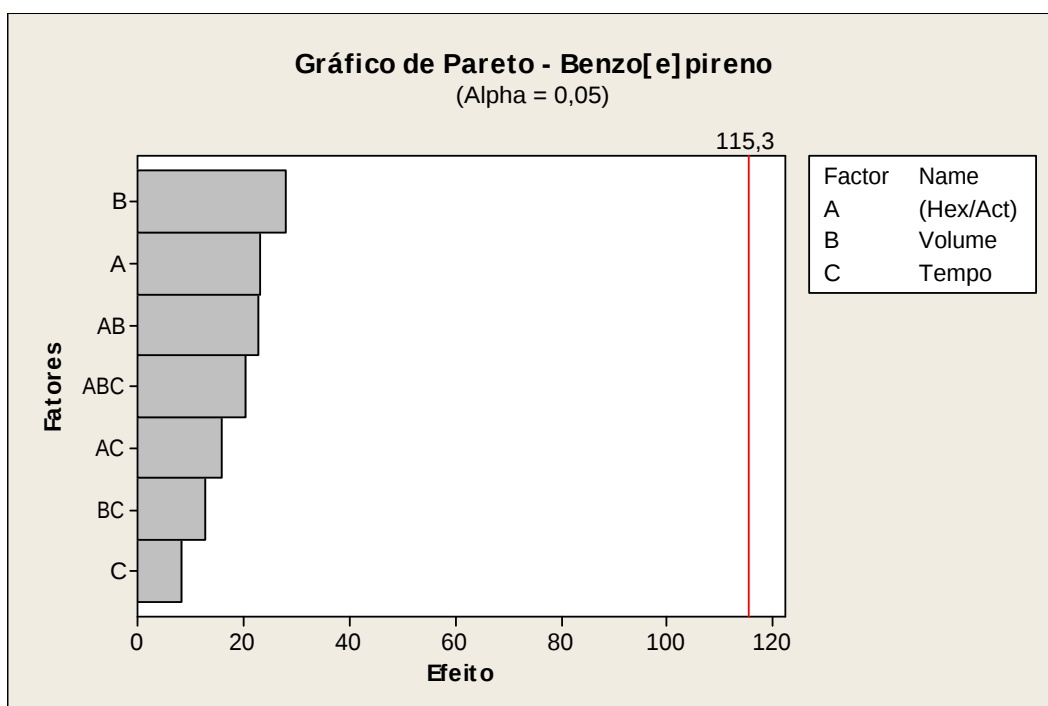


Figura 27 - Gráfico de Pareto e de efeitos principais para o Criseno (otimização de metodologia de extração de HPAs em material particulado atmosférico)



α = nível de significância

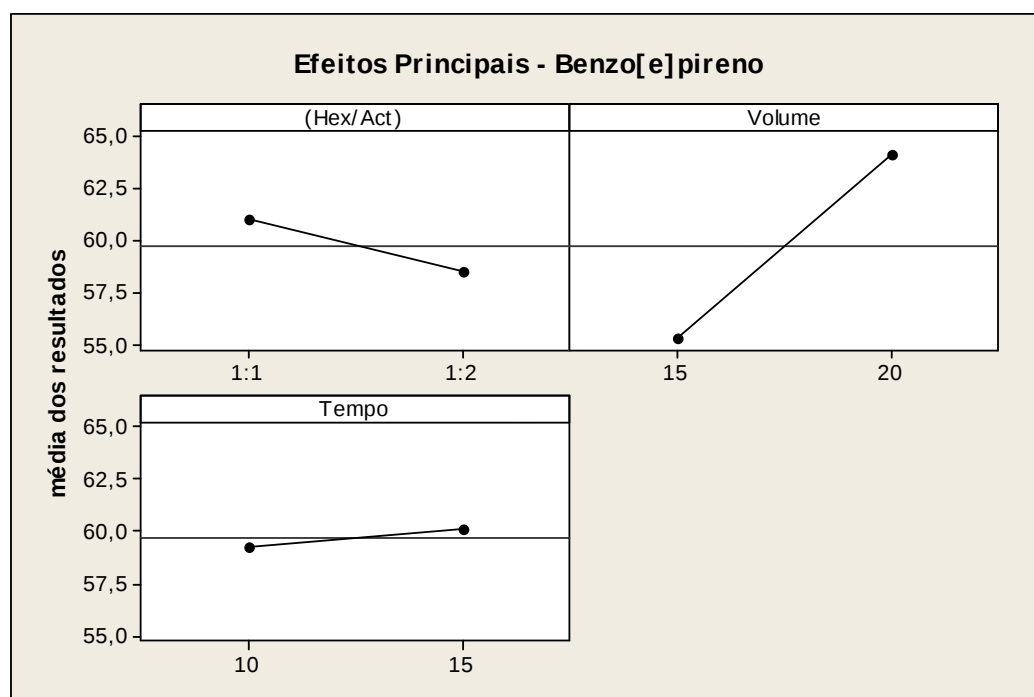
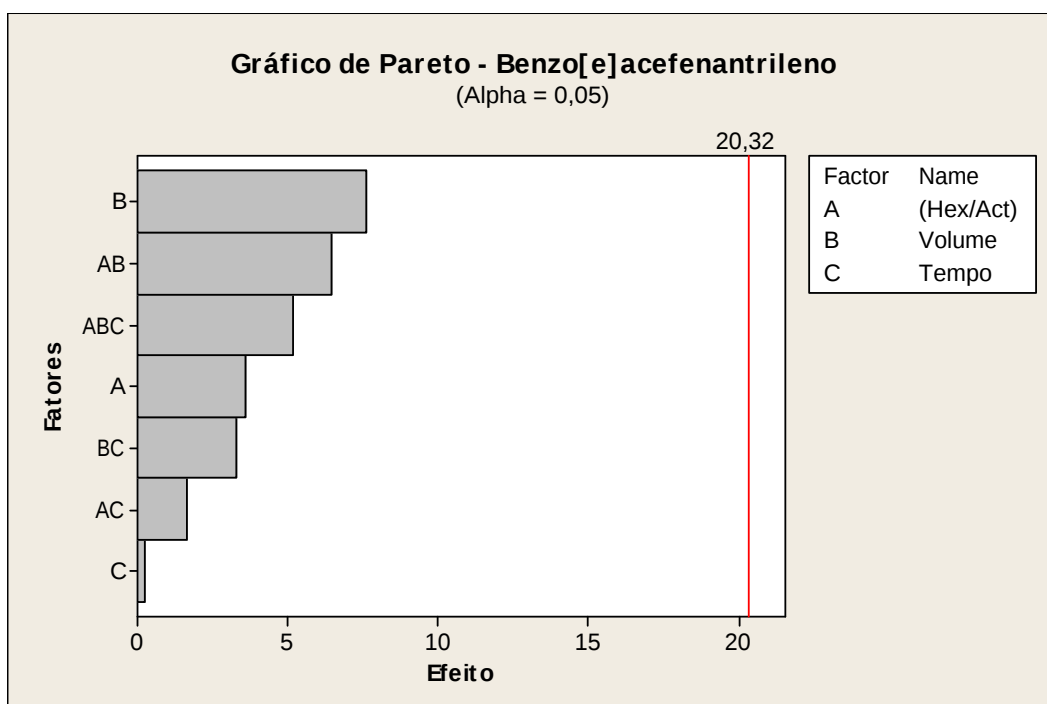


Figura 28 - Gráfico de Pareto e de efeitos principais para o Benzo[e]pireno (otimização de metodologia de extração de HPAs em material particulado atmosférico)



α = nível de significância

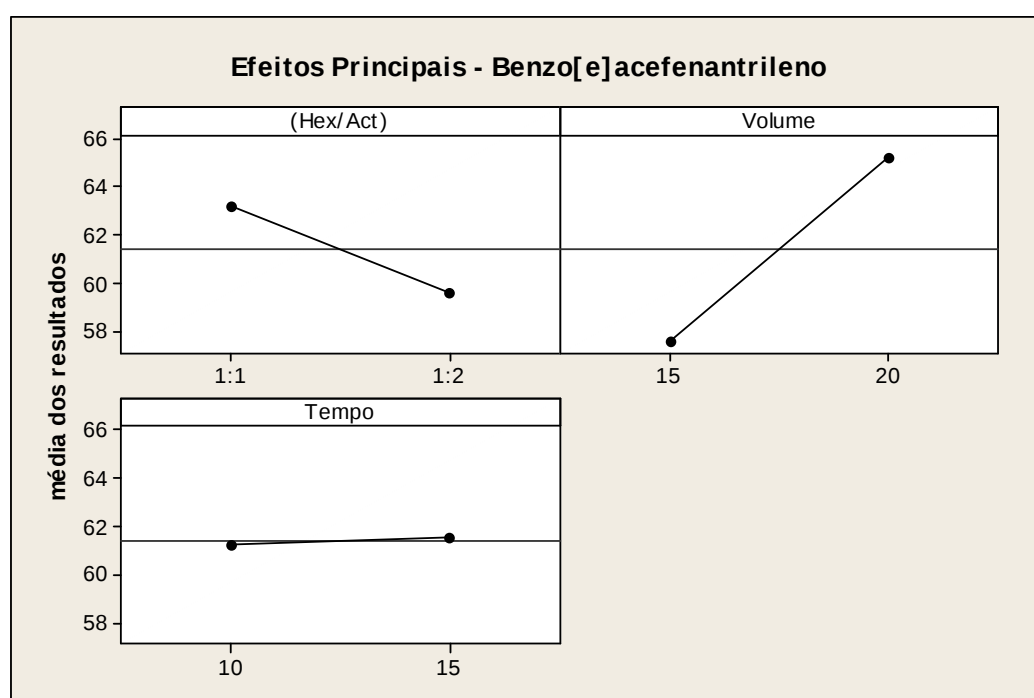
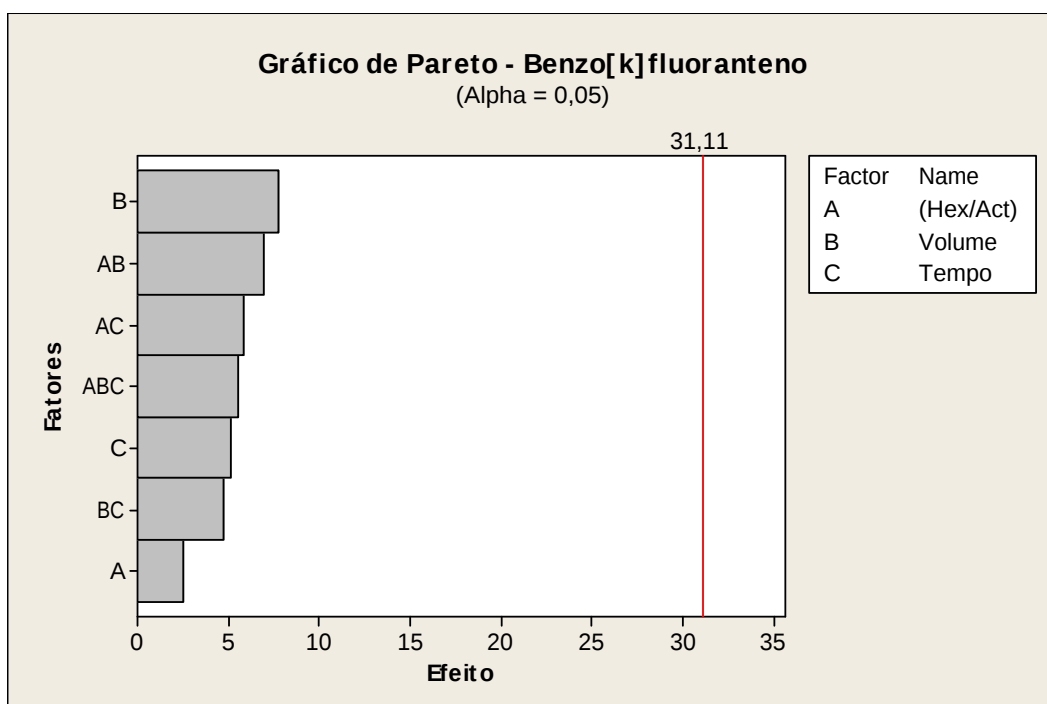


Figura 29 - Gráfico de Pareto e de efeitos principais para o Benzo[e]acefenantrileno (otimização de metodologia de extração de HPAs em material particulado atmosférico)



α = nível de significância

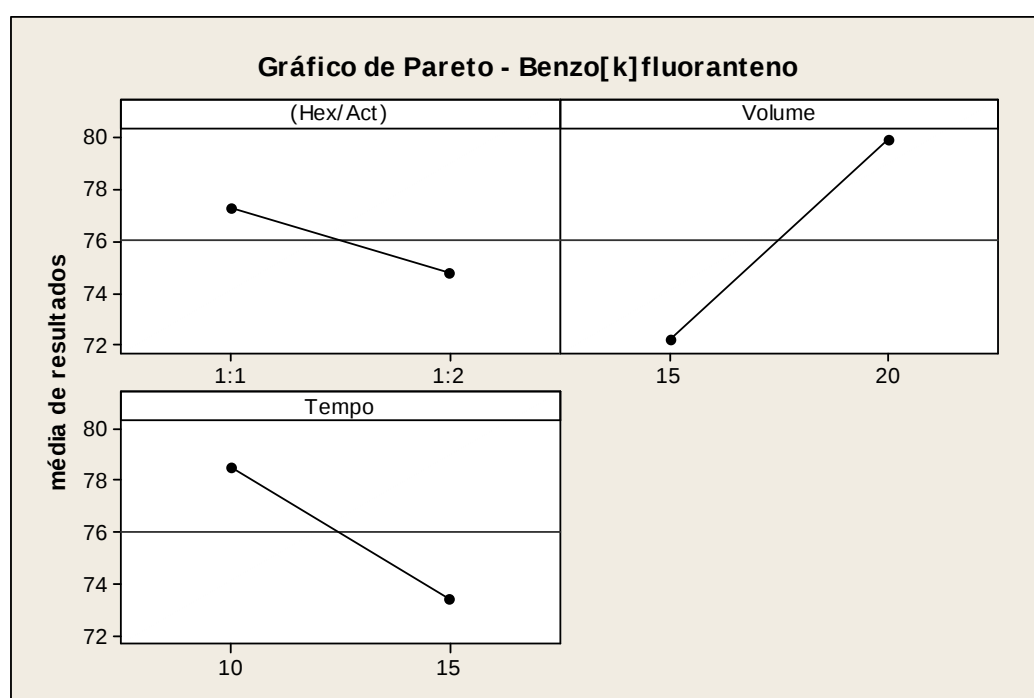


Figura 30 - Gráfico de Pareto e de efeitos principais para o Benzo[k]fluoranteno (otimização de metodologia de extração de HPAs em material particulado atmosférico)

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.