



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Tese de Doutorado

Quinonas no ar atmosférico:
Determinação, concentrações e correlações entre
as fases vapor e particulada

ELIANE TEIXEIRA SOUSA

Salvador 2012

Eliane Teixeira Sousa

Quinonas no ar atmosférico:
Determinação, concentrações, e correlação entre as
fases vapor e particulada

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Jailson B. de Andrade
Co-Orientadora: Dra. Manuela Pedra Cardoso

Salvador
2012

Sousa, Eliane Teixeira.

Quinonas no ar atmosférico : determinação, concentrações e correlação entre as fases vapor e particulada / Eliane Teixeira Sousa. - 2013.

117 f.: il.

Inclui anexos.

Orientadora: Prof. Dr. Jailson B. de Andrade.

Co-orientadora: Profª. Drª. Manuela Pedra Cardoso.

Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2012.

1. Quinona. 2. Análise cromatográfica. 3. Atmosfera. 4. Partículas. 5. Vapor. I. Andrade, Jailson B. de. II. Cardoso, Manuela Pedra. III. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. IV. Título.

CDD - 547.596


CDU - 547.567

TERMO DE APROVAÇÃO

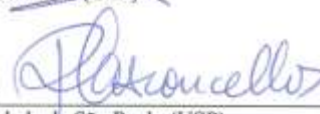
ELIANE TEIXEIRA SOUSA

Quinonas no ar Atmosférico: Determinação, concentrações e correlações entre as fases vapor e particulado

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade – Orientador 
Doutorado em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, (PUC-RJ)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Haroldo Silveira Dorea 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal de Sergipe

Profa. Dra. Perola de Castro Vasconcelos 
Doutorado em Química Analítica, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade de São Paulo

Profa. Dra. Heloysa Martins Carvalho Andrade 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Wilson Araújo Lopes 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 17 de dezembro de 2012.

Aos meus pais Milton Eliziário de Souza e Maria Fernanda Teixeira Souza, pela
educação e amor que sempre guiaram minha vida.

À minha filha que é a razão do meu viver.

Ao meu companheiro de vida Marcelo, por toda paciência e amor.

As coisas acontecem na hora certa.
Exatamente quando devem acontecer!
Momentos felizes, louve a Deus.
Momentos difíceis, busque a Deus.
Momentos silenciosos, adore a Deus.
Momentos dolorosos, confie em Deus.
Cada momento, agradeça a Deus.

AGRADECIMENTOS

A DEUS que guia minha vida sempre, e me fez chegar até aqui.

Ao Prof. Jailson de Andrade (Pai científico), pela orientação, insistência e paciência.

Aos meus pais, Milton e Fernanda, que sempre estão ao meu lado.

À meus irmãos, Eliana, Eliene, Cesar, que sempre estarão no meu coração.

A minha filha, Brenda, razão da minha vida.

Ao meu amor, Marcelo, que tornou a minha vida mais feliz.

Aos amigos de sempre, Marcia Veloso, Vilma Mota, Cely, Wilson Lopes, Manuela Pedra (minha Co-co), Sandro, Rogete, Joelma, Jean (pelo seu pescoço sempre disponível)

Aos servidores técnico-administrativos do Instituto de Química da UFBA, especialmente aos meus colegas Railda, Vilberto e Rosemário.

Aos colegas do LPQ-IQ-UFBA, Pedro Afonso, Luiz Carvalho, Cláudia Martins, Luciana Silva, Rogério, Luciane, Juliana, Aldenor, Nina, Fábio, Paulo, Cristiane, Samantha, Caio, Lucas, Lilian, Daniela, pela participação, solidariedade e harmoniosa convivência.

Ao meu escravo Mateus pela paciência e disponibilidade sempre.

Ao Labcat pelas análises de TG e DSC.

A Dorisvaldo Paiva, pelo suporte técnico na manutenção dos equipamentos.

Ao Colegiado de Pós-graduação em Química do IQ-UFBA, especialmente aos funcionários Cristovão, Charlize e Michel.

A todos aqueles (e foram muitos) que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

À Administração da Estação da Lapa, em Salvador, Bahia, por disponibilizar o local para a instalação do sítio de amostragem e dar o suporte necessário à operação de coleta de amostras.

Ao CNPq, FINEP, FAPESB, pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

Sumário	i
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vii
Lista de Abreviaturas	ix
Resumo	xi
Abstract	xiii
CAPITULO 1 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	1
1.1 Introdução	1
1.2 Propriedades das quinonas	2
1.2.1 Participações em reações do ciclo redox	4
1.2.2 Participações em reações de Michael	6
1.3 Fontes biogênicas e antrópicas	7
1.4 A atmosfera terrestre	9
1.5 Determinação de quinonas nas fases vapor e associada ao material particulado atmosférico	10
1.5.1 Amostragem	10
1.5.2. Extração de quinonas (material particulado e fase vapor adsorvida)	12
1.5.3 Métodos de quantificação de quinonas	14
1.5.3.1 Cromatografia em fase líquida	14
1.5.3.2 Cromatografia a gás (CG)	15
1.5.4 Reações de derivatização	17

1.5.4.1 Geração de derivados acetilados	17
1.5.4.2 Geração de derivados PFBHA-oximas	18
1.5.4.3 Geração de derivados imidazólicos	19
1.5.5 Concentrações de quinonas na atmosfera	23
1.6 OBJETIVOS:	25
CAPITULO 2 – PARTE EXPERIMENTAL	26
2.1 Equipamentos e materiais	26
2.1.1 Equipamentos	26
2.1.2 Solventes	27
2.1.3 Padrões	27
2.1.4 Solução padrão e de trabalho	27
2.1.5 Filtros	27
2.1.6 Colunas cromatográficas	28
2.1.7 Gases especiais	28
2.1.8 Vidrarias	28
2.1.9 Outros materiais	28
2.2 Condições cromatográficas	29
2.2.1. Condições ajustadas para análise quinonas	29
2.2.2. Condições para determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) por CG-EM	31
2.3 Validação do método cromatográfico	32

2.3.1. Precisão	33
2.3.2. Limite de detecção e limite de quantificação	33
2.3.3. Curva de calibração	33
2.4. Condições para análise térmica das quinonas	34
2.5. Amostragem	34
2.5.1 Local de amostragem	34
2.5.2 Processo de coleta de amostras	37
2.6. Análise	38
2.6.1 Análise gravimétrica	38
2.6.2 Extração e pré-concentração	38
2.6.3 Análise cromatográfica	39
2.6.3.1 Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas (CG-EM)	39
2.6.3.1.1 Análise qualitativa por CG-EM	40
2.6.3.1.2 Análise quantitativa por CG-EM	40
CAPITULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
3.1. Amostragem	42
3.2. Análise gravimétrica	45
3.3. Estudo térmico das quinonas	48
3.4. Extração e pré-concentração	57
3.5. Quantificação das quinonas por cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)	58
3.6. Determinações ambientais de quinonas	66
3.6.1 Material particulado atmosférico (MP _{2,5})	66

3.6.1.1 Variabilidade nas concentrações de quinonas na estação da Lapa	68
3.6.1.2 Avaliação das concentrações de quinonas com e sem derivatização	69
3.6.2 Fase vapor	72
3.6.3 Correlação entre as concentrações de quinonas nas fases vapor e particulada	73
3.6.4 Correlações entre as concentrações de quinonas na fase particulada (MP _{2,5})	75
3.7. Estudo comparativo de emissão de HPA e quinonas	77
4.0 Conclusões	80
5.0. Sugestão de trabalhos futuros	82
6.0. Trabalhos apresentados em congressos	82
6.1. Trabalhos publicados	83
7.0 Referências bibliográficas	84
Anexos	90

Lista de Figuras

Figura 1: Semiquinonas produzidas pela redução de quinonas ou pela oxidação de para- e orto- difenóis.	3
Figura 2: Ciclo redox induzido por quinonas	5
Figura 3: Reação de Adição Nucleofílica de Michael	6
Figura 4: Estruturas das quinonas (1)1,4-Benzoquinona; (2) 1,4-Naftoquinona; (3) 1,2-Naftoquinona; (4) 9,10-Antraquinona; (5) 9,10-Fenantraquinona	8
Figura 5: a)Desenho esquemático do amostrador de grande volume b) Desenho esquemático do impactador em cascata	11
Figura 6: Sistema de coleta simultânea de fase particulada e fase vapor	12
Figura 7: Esquema analítico para derivatização de quinonas	20
Figura 8: Cromatograma de mistura padrão de 16 HPAs obtido por CG-EM	32
Figura 9: Mapa da Estação da Lapa	35
Figura 10: Vista de cima da estação da Lapa	36
Figura 11: Local de coleta na estação da Lapa	37
Figura 12: Fluxograma de derivatização por acetilação	39
Figura 13: Filtros de quartzo antes e após a coleta de material particulado	43
Figura 14: Membrana de teflon e resina de XAD 4 após coleta de material	44
Figura 15: Curvas TG e DSC (a-e):a) 1,4-Benzoquinona; b)1,2-Naftoquinona; c) 1,4-Naftoquinona; d) 9,10-Fenantraquinona; e) 9,10-Antraquinona	51
Figura 16: Injeções sucessivas de soluções de quinonas (a) 1,4-Benzoquinona (15,9mg.L ⁻¹); (b) 1,2-Naftoquinona (55,4mg.L ⁻¹) (b) (c) 1,4-Naftoquinona(19,9mg.L ⁻¹);(d) 9,10-fenantraquinona(68,8mg.L ⁻¹); (c) (e) 9,10-Antraquinona(19,6mg.L ⁻¹)	56
Figura 17: Cromatogramas obtidos através da injeção da 9,10-AQ no CG-EM no modo derivatizado (a) e no modo sem derivatizar (b)	59
Figura 18: Espectros de massas de quinonas acetiladas	60

Figura 19: Espectro de massas de quinonas sem derivatizar	
61	
Figura 20: Cromatogramas de misturas de quinonas (a) não derivatizadas (18mg/L); (b) derivatizadas (19mg/L)	63
Figura 21: Cromatogramas de íons selecionados por janela de tempo das quinonas acetiladas a)1,4-BQ; b)1,2-NQ e 1,4-NQ c) 9,10-FQ e 9,10-AQ	64
Figura 22: Cromatogramas de íons selecionados por janela de tempo das quinonas sem derivatizar	65
Figura 23: Cromatogramas de amostra de MP _{2,5} analisada por CG-EM (a) derivatizada ; (b) sem derivatizar	66
Figura 24: Concentrações médias de quinonas por turno na Estação da Lapa	69
Figura 25: Gráfico de PC1 x PC2 para amostras MP _{2,5}	70
Figura 26: Gráfico de scores das componentes	71
Figura 27: Correlação entre determinações das 5 quinonas sem derivatizar (SD) e derivatizada(D)	72
Figura 28: Gráficos de correlações entre as quinonas	76
Figura 29: Gráfico de correlação entre quinonas e HPAs	79

Lista de Tabelas

Tabela 1: Classificação de quinonas quanto ao sistema aromático	1
Tabela 2: Pressão de vapor das quinonas	9
Tabela 3: Quinonas determinadas por cromatografia em fase líquida	15
Tabela 4: Comparação de limites de detecção de quinonas derivatizadas acetiladas e não derivatizadas.	21
Tabela 5: Comparação de sensibilidade analítica	22
Tabela 6: Valores médios de concentração na fase vapor/fase particulada	27
Tabela 7: Relação de íons selecionados (m/z) por Quinona acetilada e janela de tempo. (CG-EM)	30
Tabela 8: Relação de íons selecionados (m/z) por Quinona sem derivatizar e janela de tempo. (CG-EM)	31
Tabela 9: Relação de íons selecionados (m/z) por HPA e janela de tempo. (CG-EM)	32
Tabela 10: Condições estabelecidas no sítio de amostragem	43
Tabela 11: Padrões de qualidade do ar para aerossóis atmosféricos. (CONAMA)	45
Tabela 12: Padrões de qualidade do ar para aerossóis atmosféricos segundo a OMS.	46
Tabela 13: Concentrações atmosféricas média de MP coletado na LAPA ($\mu\text{g.m}^3$)	46
Tabela 14: Concentrações atmosféricas de MP_1 coletado na Estação da Lapa	47
Tabela 15: Perda de massa e respectiva faixa de temperatura obtida a	

partir das curvas TG.	52
Tabela 16: Resultados de análise por headspace sob diferentes temperaturas	53
Tabela 17: Resultados de percentual de derivatização por acetilação das quinonas	58
Tabela 18: Resultados obtidos para as Quinonas Derivatizadas acetiladas	62
Tabela 19: Resultados obtidos para as Quinonas Não Derivatizadas	62
Tabela 20: Comparação entre os resultados da análise de Quinonas Não Derivatizadas e Derivatizadas acetiladas em amostras reais coletadas numa estação de ônibus e dados da literatura	67
Tabela 21: Concentrações médias de cinco quinonas em amostras de MP _{2,5} e fase vapor da estação da LAPA (CG-EM) (ng.m ⁻³)	73
Tabela 22: Valores de logK _p para 1,4-BQ e 1,4-NQ	74
Tabela 23: HPA x Quinonas em MP _{2,5} derivatizadas	78
Tabela 24: Resultados de análise de quinonas acetiladas/sem derivatizar em MP _{2,5} na Estação da LAPA	94
Tabela 25: Resultados de análise de quinonas acetiladas/sem derivatizar na fase vapor na Estação da LAPA	95
Tabela 26: Planilha de dados para análise de componentes principais	96

Lista de Abreviaturas

1,2-NQ	1,2-Naftoquinona
1,4-BQ	1,4-Benzoquinona
1,4-NQ	1,4-Naftoquinona
9,10-AQ	9,10-Antraquinona
9,10-FQ	9,10-Fenantraquinona
ACN	Acetonitrila
AGV MP _{2,5}	Amostrador de grande volume para material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 µm
ANT	Antraceno
ASMP ₁ FV	Amostrador simultâneo de material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 1 µm e fase vapor
C ₁₈	Octadesilsilano
CG	Cromatografia á gás
CGAR	Cromatografia gasosa de alta resolução
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
CG-EM/SIM	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas no modo de monitoramento de íons
CG-IVTF	Cromatografia gasosa acoplada à detector de infravermelho com transformada de Furrier
CL	Cromatografia líquida
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CLAE-DAD	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada com detector de arranjo de diodos
CLAE-EM	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas
CLAE-FL	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a detector de fluorescência
CLAE-UV/Vis	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada com detector ultravioleta/visível
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente

CVV	Controlador de vazão volumétrica
D _a	Diâmetro aerodinâmico
DCM	Diclorometano
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
EM	Espectrometria de massas
ERO	Espécies reativas de oxigênio
FEN	Fenantreno
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
HPAO	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos oxigenados
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
m / z	Relação massas/carga
MP	Material particulado
MP ₁	Material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 1 µm
MP10	Material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 10 µm
MP _{2,5}	Material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5µm
MPA	Material particulado atmosférico
NADPH	Nicotinamida adenina dinucleótido fosfato reduzida
NAF	Naftaleno
NO _x	Óxidos de nitrogênio
OMS	Organização Mundial da Saúde
PC	Componente principal
PCA	Análise de componentes principais
PDMS	Polidimetilsiloxano
PFBHA	O-(2, 3, 4, 5,6-pentafluorobenzil) hidroxilamina
PTFE	Politetrafluoretileno
PUF	Espuma de poliuretano
RPM	Rotações por minuto
RSD	Desvio padrão relativo
SIM	Monitoramento de íon seletivo
TG	Termogravimetria
UV	Ultravioleta

Resumo

As quinonas são um grupo de substâncias orgânicas coloridas e semivoláteis onipresentes na natureza e derivado s de compostos aromáticos como benzeno, naftaleno e antraceno. São emitidas diretamente a partir de combustão incompleta de matéria orgânica, especialmente combustíveis fósseis, sendo esta a principal fonte antrópica direta de emissão de quinonas. A foto-oxidação de HPA, degradação pela ação da luz solar e/ou por interações com espécies reativas atmosféricas (NO_3 , O_3 e OH), é a mais importante fonte secundária de geração de quinonas na atmosfera podendo ocorrer nas fases vapor, líquida ou particulada. Produtos de redução de quinonas (semiquinonas e hidroquinonas) são de interesse toxicológico devido à sua habilidade para gerar espécies reativas de oxigênio (ERO) que podem causar danos em membranas, proteínas e no DNA, podendo induzir a apoptose e, entre outros, a carcinogênese. Neste trabalho foi desenvolvido um método para a quantificação direta por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM) de 1,4-benzoquinona; 1,2-naftoquinona; 1,4-naftoquinona; 9,10-fenantraquinona e 9,10-antraquinona no ar atmosférico associadas ao material particulado ($\text{MP}_{2,5}$) e em fase vapor.

Com o objetivo de verificar a existência ou não de decomposição térmica foi feito um estudo sistemático do comportamento térmico de quinonas empregando técnicas de análise térmica sob condições semelhantes às de cromatografia em fase gasosa para identificar as temperaturas em que os eventos térmicos ocorrem quando quinonas diferentes foram submetidas a aquecimento durante a rampa típica de temperatura usada na análise por cromatografia em fase gasosa.

A validação dos métodos de CG-EM, no modo SIM, apresentou resultados considerados satisfatórios. Testes de repetibilidade proporcionaram a obtenção de coeficientes de variação 1,63 -9,29% (D) e 5,53-7,93% (SD)), bem como a constatação da linearidade das curvas de calibração (R^2 variando 0,9700 -1,000). Os limites de detecção $0,01\text{--}2,18\text{ mgL}^{-1}$ (SD) e $0,05\text{--}0,20\text{mgL}^{-1}$ (D) e limites de quantificação $0,05\text{--}4,37\text{mgL}^{-1}$ (SD) e $0,35\text{--}0,47\text{mgL}^{-1}$ (D) foram estabelecidos e demonstraram a aplicabilidade do método utilizado para a análise de amostras ambientais em material particulado (MP) e em fase vapor. As amostras ambientais de MP e fase vapor foram coletadas na Estação da Lapa (Salvador, BA), utilizando amostradores de grande volume e amostrador simultâneo de MP e fase vapor. Os

níveis ambientais de quinonas encontrados nas amostras coletadas na estação de ônibus estiveram na faixa de 0,15 a 7,39 ngm^{-3} .

Palavras-Chave: quinonas, CG-EM, ar atmosférico, material particulado, fase vapor

Abstract

Quinones are a group of colored semi volatile organic substances ubiquitous in nature and belong to the class of the Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (OPAH). They are directly emitted in the incomplete combustion of organic matter, mainly fossil fuels, which is their main direct anthropic source. The photo oxidation of PAH, solar degradation and/or interactions with atmospheric reactive species (NO_3 , O_3 and OH), are the most important secondary sources of quinones in the atmosphere, in the vapor, liquid and particulate phases. The reduction products of quinones (semi- and hydroquinones) are of interest in toxicology, due to their ability in generating oxygenated reactive species (ORS), which can cause damages in cellular membranes, proteins and DNA, and also to induce apoptosis and carcinogenesis. In this work, a method based in gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) was developed, to directly quantify 1,4-benzoquinone; 1,2-naphthoquinone; 1,4-naphthoquinone; 9,10-phenanthraquinone and 9,10-anthraquinone in both atmospheric particulate matter ($\text{PM}_{2.5}$) and vapor phase. In order to verify the possibility of thermal decomposition of the quinones, we have done a systematic study based on thermal analysis techniques, under similar conditions of those used in the GC-MS analysis, with the aim of identifying temperatures at which the thermal events occur, during the oven temperature gradient used in the chromatographic separation.

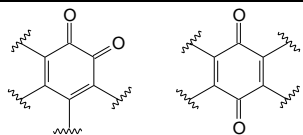
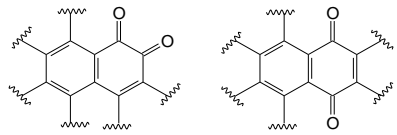
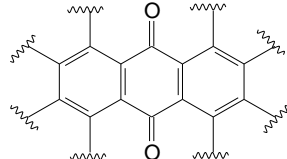
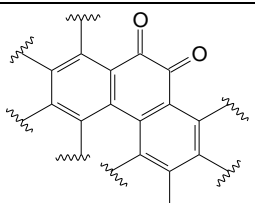
The method validation has presented satisfactory results. Repeatability tests gave variation coefficients between 1.63 and 9.29%, for quinones without derivatization, and 5.53 and 7.93% for acetylated quinones. The linearity of the calibration curves ranged between 0.9700 and 1.0000. The detection limits ($0.01\text{--}2.18\text{ mgL}^{-1}$ for quinones without derivatization and $0.05\text{--}0.20\text{ mgL}^{-1}$ for acetylated quinones) and quantification limits ($0.05\text{--}4.37\text{ mgL}^{-1}$ for quinones without derivatization and $0.35\text{--}0.47\text{ mgL}^{-1}$ for acetylated quinones) were established and they have demonstrated the method applicability in the analysis of environmental samples of both the particulate and vapor phases. The PM and vapor phase samples were collected in the Lapa Bus Station (Salvador – BA), with Hi-Vol samplers and simultaneous PM and vapor samplers. The ambient levels of quinones in the collected samples were in the range between 0.15 and 7.39 ngm^{-3} .

CAPITULO 1: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 - INTRODUÇÃO

As quinonas são um grupo de substâncias orgânicas coloridas e semivoláteis onipresentes na natureza e derivados de compostos aromáticos como benzeno, naftaleno e antraceno. A estrutura das quinonas apresenta dois grupamentos carbonilas em um anel insaturado de seis átomos de carbono, situados relativamente em posições “*orto*” (adjacentes) ou “*para*”. Utilizando-se como critério o tipo de sistema aromático que contém o anel, as quinonas são classificadas como benzoquinonas, naftoquinonas, antraquinonas e fenantraquinonas (Tabela 1).

Tabela 1. Classificação das quinonas quanto ao sistema cíclico

Grupo	Sistema aromático	Estruturas Básicas
1. Benzoquinonas	→ Anel benzênico	
2. Naftoquinonas	→ Anel naftalênico	
3. Antraquinonas	→ Anel antracênico	
4. Fenantraquinonas	→ Anel fenantrênico	

Estas substâncias são formadas biogenicamente através do metabolismo oxidativo de compostos endógenos como catecolaminas, estrógenos e xenobióticos,

bem como são emitidas diretamente a partir de combustão incompleta de matéria orgânica, especialmente combustíveis fósseis. Adicionalmente, as quinonas são formadas na atmosfera através da fotooxidação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) com inúmeras espécies reativas atmosféricas [(LOPES e col., 1996), (VASCONCELLOS e col., 1998), (NETTO e col., 2000), (TUKAJ e AKSMANN 2007)].

Vários estudos demonstram os efeitos tóxicos e deletérios apresentados por essa classe de substâncias para o organismo humano (indutor de várias doenças tais como câncer de pulmão, asma e inflamação alérgica), podendo também atuar como inibidora de enzimas importantes em sistemas celulares reparadores, causarem danos genéticos, etc. [(SILVA e col. 2003), (HIYOSHI e col., 2005), (CHUNG e col., 2006), (TUKAJ e AKSMANN, 2007), (CASTRO e col., 2008), (EIGUREN-FERNADEZ e col., 2008), (VALDERRAMA e col., 2008)]. Por outro lado, as quinonas apresentam interesses toxicológicos e farmacológicos consideráveis [(BOLTON e col., 2000), (MOLFETTA e col., 2007)]. Estudos revelam variadas biodinamicidades, destacando-se, dentre muitas, a participação em processos bioquímicos vitais [(GHOSHEH e col., 1999), (SILVA e col., 2003), (ROTIG e col., 2007)], a sua produção por insetos e vegetais como defesa química (FIESER e col., 1929) bem como, atuam como microbicidas, antitumorais (CASTRO e col., 2008), anticancerígenas e antiangiogênica. (GHOSHEH e col., 1999).

1.2 – PROPRIEDADES DAS QUINONAS

As quinonas são espécies neutras e sofrem reações de protonação com dificuldade, mas que apresentam duas propriedades químicas de particular

importância: são oxidantes e são eletrofílicas (MONKS e *col.*, 1992). Estas propriedades lhes permitem participar respectivamente de reações do ciclo redox e reações de Michael (LITTLE, e *col.*, 1995). Nesse sentido, o potencial redox de uma quinona pode ser fortemente influenciado pelo pH do meio e pela presença de substituintes.

Com relação a influencia do pH, quando protonadas, as quinonas são oxidantes mais fortes do que as formas não protonadas. No caso das semiquinonas (Figura 1), que são geradas por redução envolvendo um elétron estas não são suficientemente básicas para serem protonadas. Assim, a grande maioria das semiquinonas está sob a forma de ânion-radical em pH fisiológico. Este ânion radical semiquinônico, devido a repulsão entre as cargas, é um oxidante muito mais fraco do que a quinona original. Contudo, estes ânions-radicais semiquinonas podem ser mais danosos às células devido a sua habilidade para cataliticamente gerar peróxido de hidrogênio em ambiente biológico via ciclo redox.

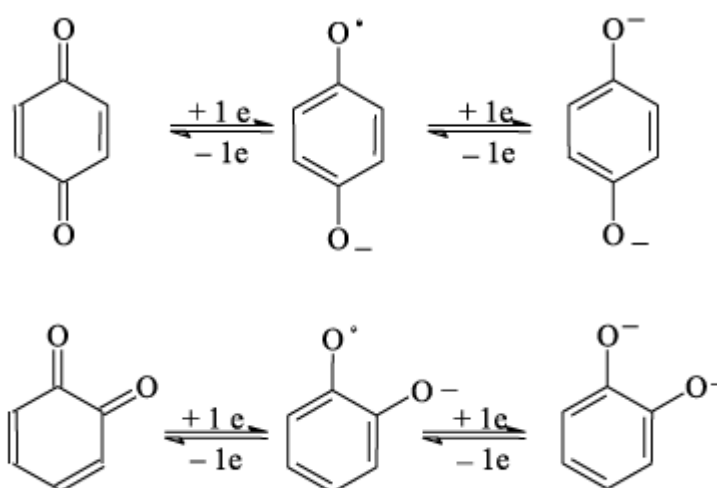


Figura 1: Semiquinonas produzidas pela redução de quinonas ou pela oxidação de *para*- e *orto*- difenóis. (BUDZIAK, e *col.*, 2004)

A presença de substituintes aceptores de elétrons conectados à estrutura básica das quinonas aumenta o poder oxidante dessas substâncias, enquanto que a presença de substituintes doadores de elétrons conectados à estrutura básica diminui o poder oxidante. Assim, as respectivas hidroquinonas formadas nestas reações de redução serão mais ou menos facilmente oxidadas, dependendo das características dos substituintes. (MONKS e *col.*, 1992).

1.2.1- PARTICIPAÇÃO EM REAÇÕES DO CICLO REDOX

Algumas quinonas apresentam potente atividade redox uma vez que participam de ciclos redox enzimáticos e/ou não-enzimáticos, resultando na formação de semiquinonas e hidroquinonas devido a redução, respectivamente, de um e dois elétrons. As semiquinonas formadas podem ser tóxicas por si só ou reagir com oxigênio molecular formando ânion radical superóxido e regenerando a quinona que estará disponível para nova redução e conseqüentemente passar por outro ciclo redox. O resultado final desse Ciclo é o estresse oxidativo devido ao consumo de equivalentes redutores celulares e da geração de Espécies Reativas de Oxigênio (ERO) (FERREIRA e *col.*, 2008).

Assim, quinonas e seus produtos de redução (semiquinonas e hidroquinonas) são de interesse toxicológico devido à sua habilidade para gerar ERO [ânions radicais superóxidos (O_2^-), radicais hidroxila ($\cdot OH$), peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e oxigênio singlete (1O_2)], as quais podem causar danos em membranas, proteínas e no DNA, podendo induzir a apoptose e, entre outros, a carcinogênese. [(BOLTON e *col.*, 2000), (CASTRO e *col.*, 2008), (VALDERRAMA e *col.*, 2008),]. Relatos de experiências *in vivo*, por exemplo, têm provado a natureza carcinogênica dessas substâncias sob determinadas condições. Em função disso, as quinonas são

associadas com a incidência de vários tipos de câncer em humanos. Por outro lado, é importante ressaltar que uma grande variedade de quinonas tem sido desenvolvida como droga anticâncer [(VALDERRAMA e *col.*, 2008), (VALDERRAMA e *col.*, 2009)].

Esta ação ambivalente é caracterizada por um ciclo redox muito complexo e com etapas ainda desconhecidas. A Figura 2 mostra resumidamente o Ciclo Redox das quinonas onde o substrato quinonoídico (Q) sofre biorredução por um ou dois elétrons, catalisada pelas enzimas NADPH, dentre outras, formando a espécie ânion radical semiquinona. Em presença de oxigênio molecular, esse ânion radical transfere um elétron para o oxigênio e gera o radical superóxido que por sua vez sofre a ação da enzima superóxido desmutase, gerando peróxido de hidrogênio, e, paralelamente, uma reação de Fenton catalisada por Fe^{+2} produz o radical hidroxila. A transferência de elétrons e a cinética do processo de geração destas espécies são dependentes do potencial de redução da quinona envolvida no processo, ou seja, depende da capacidade de aceitar elétrons, que esta, por sua vez, está relacionada à presença de substituintes. (FERREIRA e *col.*, 2010)

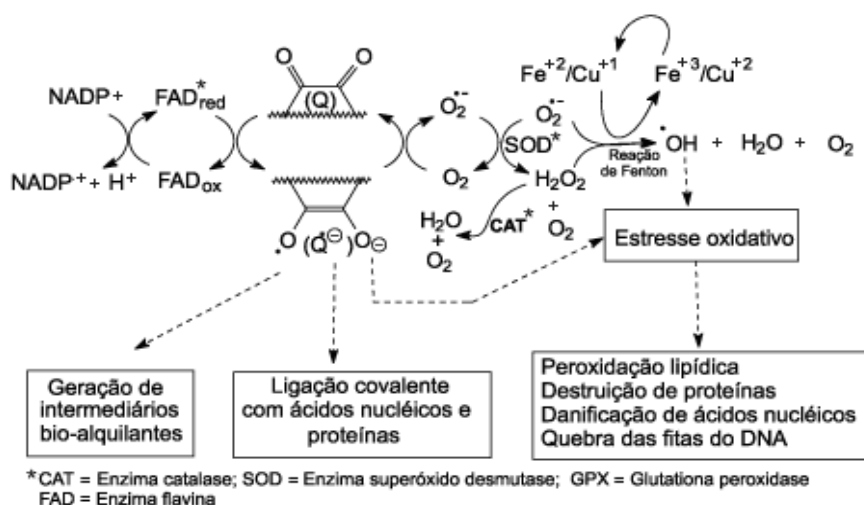


Figura 2. Ciclo redox induzido por quinonas (FERREIRA e *col.*, 2010)

1.2.2 - PARTICIPAÇÃO EM REAÇÕES DE MICHAEL (LITTLE, e *col.*, 1995)

As interações das quinonas com grupos nucleofílicos são usualmente associadas com a desintoxicação e a excreção, podendo resultar em toxicidade por inibição de grupos tiois em enzimas e alteração do balanço tiol na célula, interferindo assim no processo regulatório celular. A maioria das reações de quinonas com nucleófilos ocorre por reação de adição nucleofílica de Michael (LITTLE, e *col.*, 1995) resultando na formação de hidroquinonas tioéteres (Figura 3) (MONKS e *col.*, 1992).

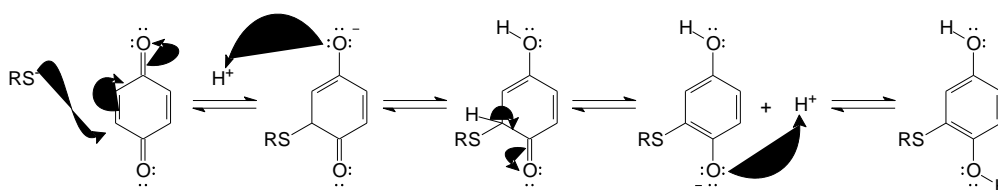


Figura 3. Reação de Adição Nucleofílica de Michael

Entretanto, é relativamente difícil determinar exatamente se os mecanismos de atuação química das quinonas são devido à reação de adição nucleofílica de Michael ou ao Ciclo Redox. Sob a maioria das condições experimentais, ambos os mecanismos podem operar. Além disso, mecanismos alternativos de toxicidade de quinonas podem ser mascarados pela suposição de que toda a toxicidade da célula é devida a esses dois mecanismos (RODRIGUEZ e *col.*, 2004).

Em resumo, a partir da perspectiva da saúde humana, o balanço de efeitos quimiopreventivo e quimipromotivo de determinada quinona é altamente variável, dependendo fundamentalmente de sua estrutura química, dosagem, modo de

exposição e organismo afetado (ZHANG e *col.*, 2009). Contudo, vale ressaltar que as quinonas são frequentemente tóxicas, apresentando efeitos citotóxicos e genotóxicos *in vivo*.

1.3 - FONTES BIOGÊNICAS E ANTRÓPICAS

A principal fonte biogênica de quinonas são vegetais (folhas, galhos, raízes) que tiveram seus extratos empregados desde a antiguidade pela medicina popular no tratamento de diversas enfermidades. Sendo as quinonas naturais de vital importância para seres humanos, vegetais superiores, artrópodes, fungos, líquens, bactérias, algas e vírus. [(MONKS e *col.*, 1992),(FERREIRA e *col.*, 2010)]. Dentre as quinonas objeto desta revisão, apenas a 1,4-naftoquinona e a 1,4-benzoquinona são relacionadas a fontes biogênicas, sendo a primeira relacionada a insetos e a propriedade de repelir predadores (FIESER e *col.*, 1929) e a 1,4- benzoquinona, esta relacionada ao artrópode *Julius Terrestris* e com propriedades danosas à saúde humana (SEGUNDO, 1998)

A combustão incompleta de matéria orgânica (especialmente combustíveis fósseis) é a principal fonte antrópica direta de emissão de quinonas e a foto-oxidação de HPA é a mais importante fonte secundária de geração de quinonas na atmosfera. Nas emissões por combustão, estas substâncias estão inicialmente dispersas na fase vapor ou associadas a partículas finas (SASAKI e *col.*, 1997). Enquanto que, as reações de foto-oxidação de HPA - degradação pela ação da luz solar e/ou por interações com espécies reativas atmosféricas (NO_3^- , O_3 e OH) - podem ocorrer nas fases vapor, líquida ou particulada. [(LOPES e DE ANDRADE, 1996), (SIENRA, 2006)]

Em função da importância das quinonas na saúde humana e no ambiente, torna-se necessário o desenvolvimento de estudos no sentido de elucidar os mecanismos de ação no organismo humano, fontes de emissão e mecanismos de transformação na atmosfera e nos corpos d'água, bem como o desenvolvimento de metodologias analíticas que permitam a quantificação de quinonas em meio aquoso, na fase vapor e associadas ao material particulado atmosférico. Nesse sentido, esta revisão dará destaque às quinonas: 1,2-naftoquinona; 1,4-naftoquinona; 1,4-benzoquinona; 9,10-fenantraquinona e 9,10-antraquinona (Figura 4), que são as quinonas mais reativas e abundantes dentre as identificadas como contaminantes ambientais, além de ser as mais voláteis, contendo 1, 2 e 3 anéis benzênicos. (Tabela 2)

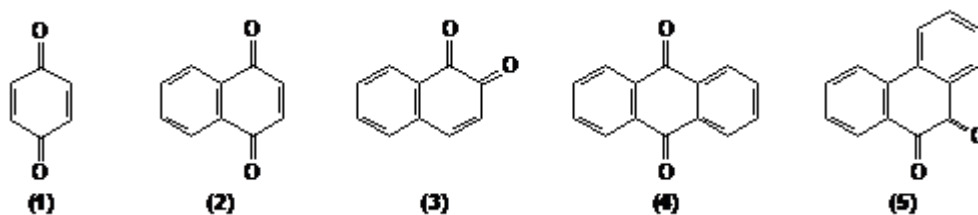


Figura 4: Estruturas das quinonas (1)1,4-Benzoquinona; (2) 1,4-Naftoquinona; (3) 1,2-Naftoquinona; (4) 9,10-Antraquinona; (5) 9,10-Fenantraquinona

Tabela 2: Pressão de vapor das quinonas (JAKOBER, 2007)

Quinona	Pressão de vapor (mmHg)
1,4-Benzoquinona	$9,0 \times 10^{-1}$
1,2-Naftoquinona	$1,47 \times 10^{-3}$
1,4-Naftoquinona	$1,8 \times 10^{-4}$
9,10-Fenantraquinona	$2,33 \times 10^{-6}$
9,10-Antraquinona	$1,16 \times 10^{-7}$

1.4 - A ATMOSFERA TERRESTRE

A atmosfera terrestre representa um tênue envelope de ar que envolve o nosso planeta, tem papel fundamental para os seres vivos protegendo o planeta de agressões externas. Os compostos químicos presentes na atmosfera estão basicamente em duas fases: gasosa (incluindo vapor) e particulada (incluindo sólidos e líquidos em suspensão).

Vários artigos têm focado as diferentes camadas da atmosfera, a sua composição química e reatividade nas fases gasosa e particulada [(LOPES e DE ANDRADE, 1996), (JARDIM, 2001), (MARTINS e DE ANDRADE, 2002), (ANDRADE, e *col.*, 2002), (MARTINS, e *col.*, 2003)], o que torna desnecessária a abordagem destes aspectos neste texto. O Material Particulado Atmosférico (MPA) (MP) é um importante poluente urbano, e tem sido frequentemente relacionado a vários efeitos adversos à saúde, sendo o tamanho das partículas um dos fatores

importantes, por definir a região do trato respiratório que será atingida – nazofaríngeal, pulmonar ou alveolar- [(LOPES e DE ANDRADE, 1996), (SQUADRITO e *col.*, 2001), (CHUNG e *col.*, 2006), (SALDIVA, e *col.*, 2011)]. É aceito na literatura a existência de três grupos distintos de partículas: grossas, finas e ultrafinas ou nanopartículas. As partículas com diâmetro aerodinâmico (D_a) maior que 2,5 μm são denominadas de partículas grossas, aquelas com o D_a menor que 2,5 μm são denominadas de partículas finas e partículas com o D_a menores que 100 nm, são denominadas nanopartículas. Quanto menor o D_a maior a capacidade de penetração no trato respiratório e maior é o impacto toxicológico. (Environmental Protection Agency) (SAYURIAYAMA, 2010).

1.5 - DETERMINAÇÃO DE QUINONAS NAS FASES VAPOR E ASSOCIADAS AO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO.

1.5.1 - AMOSTRAGEM

O material particulado atmosférico é geralmente coletado em amostradores de grande volume (Figura 5a), por meio de sucção, com vazão na faixa de 1,2-1,7 $\text{m}^3\text{min}^{-1}$, ou através de impactação, utilizando impactadores em cascata (Figura 5b) (MIGUEL, e *col.*, 2004), (EIGUREN-FERNADEZ e *col.*, 2003) que permite fracionar o material particulado em uma faixa de 1 μm a 10 nm, dependendo do tipo de equipamento e do número de estágios. Este tipo de amostrador é muito importante para estudos de impacto toxicológico, pois o material particulado pode ser selecionado em função da parte do trato respiratório que é atingida.

Os meios de coleta utilizados para as quinonas, associadas ao material particulado, no caso dos amostradores de grande volume, são filtros de teflon, de

fibra de quartzo ou de fibra de sílica, que são os mesmos usados para outros contaminantes atmosféricos (e.g. HPA, espécies metálicas, íons, etc.). No caso dos impactadores em cascata são membranas de teflon (47 mm de diâmetro) distribuídas nos diferentes estágios.

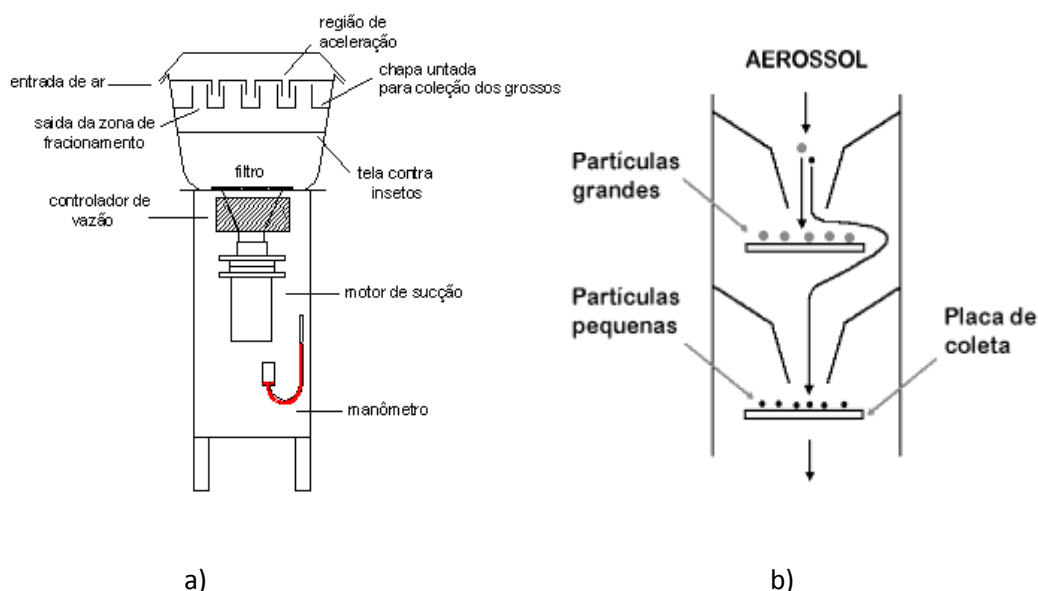


Figura 5: a) Desenho esquemático do amostrador de grande volume (LOPES.,2007)

b) Desenho esquemático do impactador em cascata (LOPES, 2007)

No caso da fase vapor, as quinonas, geralmente, são coletadas em tubitos ou cartuchos preenchidos com resina XAD-4, Tenax TA ou espuma de poliuretano (PUF) [(KISHIKAWA e *col.*, 2006), (JAKOBER e *col.*, 2007)]. O uso de micro extração em fase sólida, através de fibras recoberta com polidimetilsiloxano (PDMS 7 μm) tem sido limitado a experimentos em câmaras de teflon (WANG e *col.*2007).

Sistemas de amostragem multi fase, em que num mesmo sistema as fases, particulada e vapor, são coletadas (Figura 6) utilizam filtro de fibra de quartzo de 47 mm de diâmetro seguido de um cilindro de quartzo com 5,0cm de diâmetro e 12,5 cm de comprimento, recheado com resina de XAD-4 [(JAKOBER e *col.*, 2007),

(KISHIKAWA e *col.*, 2006)]. Estes sistemas são muito úteis, pois permitem a coleta de fases distintas numa mesma amostragem.

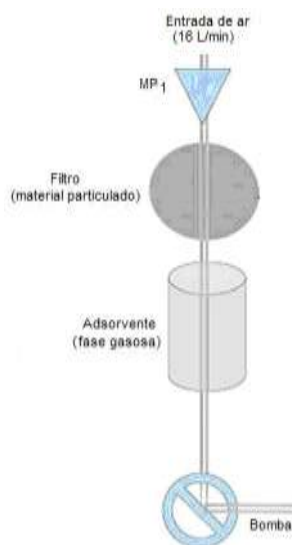


Figura 6: Sistema de coleta simultânea de fase particulada e fase vapor

1.5.2 - EXTRAÇÃO DAS QUINONAS (MATERIAL PARTICULADO E FASE VAPOR ADSORVIDA)

Os procedimentos de extração de quinonas do material particulado atmosférico ou da fase vapor adsorvida em resina XAD-4, Tenax TA ou PUF geralmente envolvem uso de solventes, ou misturas de solventes e a utilização de técnicas tais como extrator Soxhlet ou sonicação (KISHIKAWA e *col.* 2004), (CHUNG e *col.* 2006), (EIGUREN-FERNANDEZ e *col.* 2008). A escolha da técnica de extração tem sido objeto de discussão e avaliação, especialmente com foco numa das classes de compostos mais estudados na atmosfera, os HPA. A eficiência do processo de extração é influenciada por vários fenômenos, dentre eles o coeficiente de partição das espécies em estudo entre o solvente e a matriz da

amostra; a interação entre o solvente e a matriz particulada, em geral porosa e que resulta num processo heterogêneo de transporte de massa na superfície e nos poros do MP (BRILIS, e *col.*, 1990). Por exemplo, na determinação de HPA e quinonas em cinzas o uso de Soxhlet foi mais eficiente do que a sonicação (STEPHENS, e *col.* 1994), enquanto que, quando a matriz é MPA, a sonicação é mais eficaz (ESCRIVÁ, e *col.*, 1994). Quando comprovadamente não ocorre a decomposição do analito, o uso de ultrassom apresenta vantagens tais como reprodutibilidade, utilização de uma ampla faixa de tamanho de amostra, baixo consumo de energia, reduzido uso de solventes e rapidez no processamento da amostra (LOPES, e *col.*, 1996).

Nos estudos envolvendo a determinação de quinonas associadas ao MP predomina o uso de sonicação (KISHIKAWA e *col.* 2004; CHUNG e *col.* 2006; EIGUREN-FERNANDEZ e *col.* em 2008), variando o solvente utilizado e o número de etapas e tempo de sonicação. No caso da determinação de 9,10-Fenantraquinona associada ao MP os solventes extratores estudados foram metanol, acetonitrila, acetato de etila, diclorometano e hexano, sendo que a máxima recuperação foi obtida com a utilização de 2 etapas de extração com 4 mL de metanol, durante 10 min cada uma (KISHIKAWA e *col.* 2004). Na determinação de quinonas com 3 ou mais anéis aromáticos, foram utilizadas três etapas de sonicação e porções de 10mL de diclorometano ou 15mL de uma mistura diclorometano: acetonitrila (2:1) em períodos de 8 minutos no ultrassom, sendo a média de recuperação obtida $100\pm 20\%$. (CHUNG e *col.* 2006; EIGUREN-FERNANDEZ e *col.* em 2008). Este tipo de procedimento, com variações quanto ao tipo de solvente e tempo de sonicação também é utilizado na etapa de extração de vapor de quinonas coletadas sobre adsorventes sólidos (EIGUREN-FERNANDEZ e *col.* em 2008).

1.5.3 - MÉTODOS DE QUANTIFICAÇÃO DE QUINONAS

As metodologias analíticas mais utilizadas para quantificação de quinonas na atmosfera são os métodos cromatográficos: cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas (CLAE-EM) e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), que se destacam pela versatilidade, eficiência e sensibilidade permitindo seu uso na separação, identificação e quantificação destes compostos. Nas últimas duas décadas, varias revisões têm tratado do tema, não cabendo aqui comentários extensivos sobre estas técnicas. [(BROWN, 1990), (DORSEY, e *col.*, 1994), (BRUCKNER, e *col.*, 1994), (ELCEMAN, e *col.*, 1994), (MUHLEN, e *col.*, 2004), (POSTER, e *col.*, 2006), (CHIARADIA, e *col.*, 2008), (Silva, e *col.*, 2011)].

1.5.3.1 - CROMATOGRAFIA EM FASE LÍQUIDA

A cromatografia líquida de alta eficiência tem sido bastante utilizada na análise de quinonas [(KONIG, e *col.*, 1983),(LEWIS, e *col.*, 1995), (KISHIKAWA, e *col.*, 2004),(SIENRA, 2006), (KISHIKAWA, e *col.*, 2006),(PARAMAPOJN e *col.*, 2008), (AHMED, e *col.*, 2009), (KAMEDA, e *col.*, 2009)]. Esta técnica oferece uma grande variedade de fases estacionárias cujas seletividades permitem a resolução de misturas altamente complexas. Também, permite o uso de tipos e composições variadas da fase móvel e a detecção pode ser feita por diversos sistemas como, por exemplo, a absorção no ultravioleta-visível (CLAE-UV/Vis), arranjo de diodos (CLAE-DAD), fluorescência (CLAE-FL), espectrometria de massas (CLAE-EM).

A separação de quinonas por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) geralmente é feita em fase reversa, usando uma fase estacionária apolar

quimicamente ligada, por exemplo, C₁₈. Não existem ainda no mercado colunas específicas para a análise de quinonas. Entretanto, colunas cromatográficas específicas para análise de HPA, podem ser utilizadas, com sucesso, na análise de quinonas.

O acoplamento da cromatografia líquida (CL) com a espectrometria de massas soma as vantagens da cromatografia, alta seletividade e eficiência na separação, com as do espectrômetro de massas, informações estruturais, massa molar e adicional seletividade. Os compostos analisados pela CL (Tabela 3) são, em geral, relativamente pouco voláteis e/ou sensíveis a temperatura, dessa forma o acoplamento da CL com a espectrometria de massas trouxe o aumento da gama de compostos possíveis de serem analisados por esta técnica.

Tabela 3: Quinonas determinadas por cromatografia em fase líquida

<i>Quinona</i>	<i>LD</i>	<i>LQ</i>	<i>Referência</i>
1,4-Naftoquinona	0,80 ^b	NI /0,0255 ^c	AHMED., 2009 / SIENRA, 2006
9,10-Antraquinona	0,08 ^b	NI/0,0061 ^c	AHMED, 2009/ SIENRA, 2006 /(LEWIS,1995)
1,2-Naftoquinona	1,20 ^b	NI	AHMED., 2009
9,10-Fenantraquinona	0,35 ^b	NI	AHMED, 2009/ KISHIKAWA, 2004
9-Fluorenona	0,008 ^c	0,0026 ^c	SIENRA, 2006
Xantona	0,0082 ^c	0,0273 ^c	SIENRA, 2006
Benzofenona	0,0061 ^c	0,0203 ^c	SIENRA, 2006
2-metil antraquinona	0,020 ^c	0,0067 ^c	SIENRA, 2006
7,12-Benzo (a)antraquinona	0,0097 ^c	0,0323 ^c	SIENRA, 2006/ KONIG, 1983
5,12-Naftoquinona	0,0162 ^c	0,0542 ^c	SIENRA, 2006

a- $\mu\text{g mL}^{-1}$; b- nMol; c- ng m^{-3} ; NI –não informado; LD- Limite de detecção; LQ- Limite de quantificação

1.5.3.2 - CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)

A cromatografia gasosa (e a cromatografia líquida de alta eficiência) em combinação com a espectrometria de massas (CG-EM e CLAE-EM) continua sendo técnicas predominantes para a identificação e quantificação de poluentes orgânicos,

metabólitos e produtos de transformação no ambiente (RUBIO, e *col.*, 2009). As técnicas analíticas acopladas (CG-EM, CLAE-EM, CG-IVTF) têm a capacidade de gerar extensa quantidade de informações quando aplicadas a misturas complexas de contaminantes ambientais. (CHRISTENSEN, e *col.*, 2005).

A determinação direta de quinonas por CG-EM tem sido objeto de informações conflitantes (EIGUREN-FERNADEZ e *col.* 2008), sendo a principal restrição relacionada à possibilidade de decomposição térmica dos analitos. [(JAKOBER e *col.*, 2007), (HILLARD, 2008)]. Em estudos termogravimétricos (SOUSA, 2012) realizados com o objetivo de entender o comportamento das quinonas sob aquecimento foi observado que a 1,4-BQ, 1,4-NQ e 9,10-AQ são termicamente estáveis no intervalo de 25 – 600°C. No caso da 1,2-NQ (SOUSA, 2012) e 9,10-FQ [(SOUSA, 2012), (HANIF, 2009)] a estabilidade térmica é menor, existindo indicativos de decomposição mais pronunciada a partir de 243°C para a 1,2-NQ e a partir de 265°C para a 9,10-FQ (SOUSA, 2012). Esta menor estabilidade pode ser explicada com base nas interações intermoleculares de grupos carbonila em posição “orto” (SOUSA, 2012). Considerando que nos métodos cromatográficos reportados na literatura aberta (EIGUREN-FERNADEZ e *col.* 2008) a 1,2-NQ é detectada por CG-EM quando a temperatura da coluna está em 195°C e a 9,10-FQ em 231°C, é possível a determinação direta destes compostos. Entretanto, alguns estudos que utilizam CG sugerem o uso de reações de derivatização como forma de evitar a decomposição *on column* e/ou a formação de compostos de apresentam melhor sinal no detector. [(JAKOBER e *col.*, 2007),(HILLARD, 2008)].

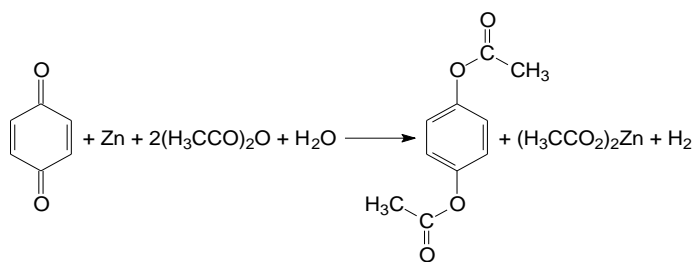
1.5.4 - REAÇÕES DE DERIVATIZAÇÃO

Reações de derivatização são utilizadas, quando necessário, como tratamento preliminar de amostras para torná-las adequadas ao método de análise. Compostos orgânicos polares, por exemplo, são convertidos em derivados menos polares e mais voláteis antes da análise por CG ou menos voláteis para análise por CL. Entretanto, as técnicas de derivatização são específicas para as diversas classes de compostos e requerem cuidados na sua escolha, que deve observar a complexidade do procedimento de derivatização, a necessidade de padrões e a abrangência da biblioteca de espectros de massas.

Na literatura aberta, existem três métodos que são utilizados na derivatização de quinonas [(EIGUREN-FERNADEZ e *col.*, 2008), (JAKOBER e *col.*, 2007), (KISHIKAWA e *col.*, 2004).

1.5.4.1 - GERAÇÃO DE DERIVADOS ACETILADOS

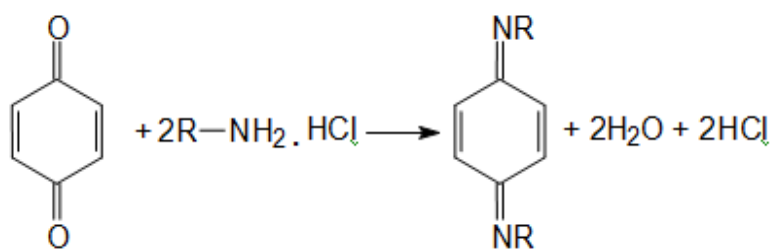
Neste método (Equação 1) o extrato contendo os analitos, é concentrado sob nitrogênio até aproximadamente 50 μL , sendo então acrescentados 100 mg de zinco e 200 μL de anidrido acético. O sistema é fechado, aquecido a 80⁰C durante 15 minutos e, posteriormente, resfriado a temperatura ambiente. Uma nova porção de zinco é adicionada e o processo de aquecimento é repetido. A reação é interrompida por adição de 0,5 mL de água e 3,0 mL de pentano, seguida de centrifugação a 2000 rpm. A fase orgânica é coletada e evaporada sob nitrogênio até a secura. O material obtido é dissolvido em 80 μL de acetonitrila e submetido à análise por CG-EM (EIGUREN-FERNADEZ e *col.*, 2008).



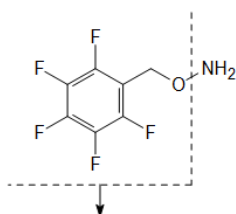
Equação 1: Exemplo de reação de formação de derivados acetilados da *p*-benzoquinona

1.5.4.2 – GERAÇÃO DE DERIVADOS PFBHA-OXIMAS

Neste método (Equação 2) 150 μL de uma mistura ACN/DCM (9:1) é adicionada ao extrato concentrado (50 μL) com o objetivo de alcançar um volume total de 200 μL . Então, uma solução metanólica de O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzil) hidroxilamina (PFBHA) (200 mM) é adicionada e o sistema é deixado em repouso por 24 horas. Após este período a solução está pronta para ser analisada por CLAE ou CG. (JAKOBER e *col.*, 2007).



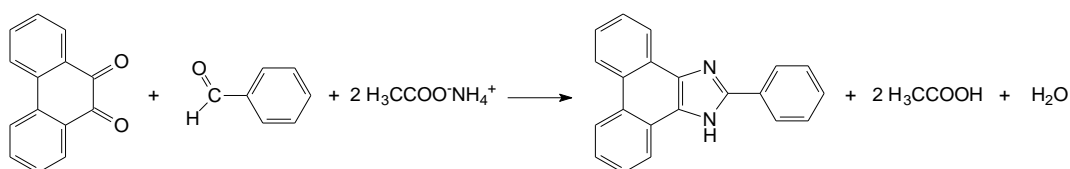
Onde R=



Equação 2: Exemplo de reação de formação de derivados PFBHA-oximas da *p*-benzoquinona

1.5.4.3 – GERAÇÃO DE DERIVADOS IMIDAZÓLICOS

Neste método (Equação 3) uma alíquota de 50 μL de solução metanólica de benzaldeído 0,2 mol/L e 50 μL de acetato de amônio 0,5 mol/L em solução de ácido acético são adicionadas a 100 μL do extrato metanólico que contém os analitos e é colocado sob agitação e aquecimento (a 100 $^{\circ}\text{C}$) durante 30 minutos. Posteriormente, o material obtido é submetido à análise por CLAE (KISHIKAWA e *col.*, 2004).



Equação 3: Exemplo de reação de formação do derivado imidazólico da 9,10-fenantraquinona

É importante ressaltar que o uso de reações de derivatização envolve etapas de manipulação da amostra que podem acarretar perdas do analito de interesse, tais como aquecimento, separação de fases, extração e evaporação de solventes (Figura 7). Desta forma a escolha entre a determinação de quinonas sob a forma derivatizada ou sem derivatizar envolve a análise de parâmetros tais como o nível concentração dos analitos a ser determinado e a quantidade de amostra disponível.

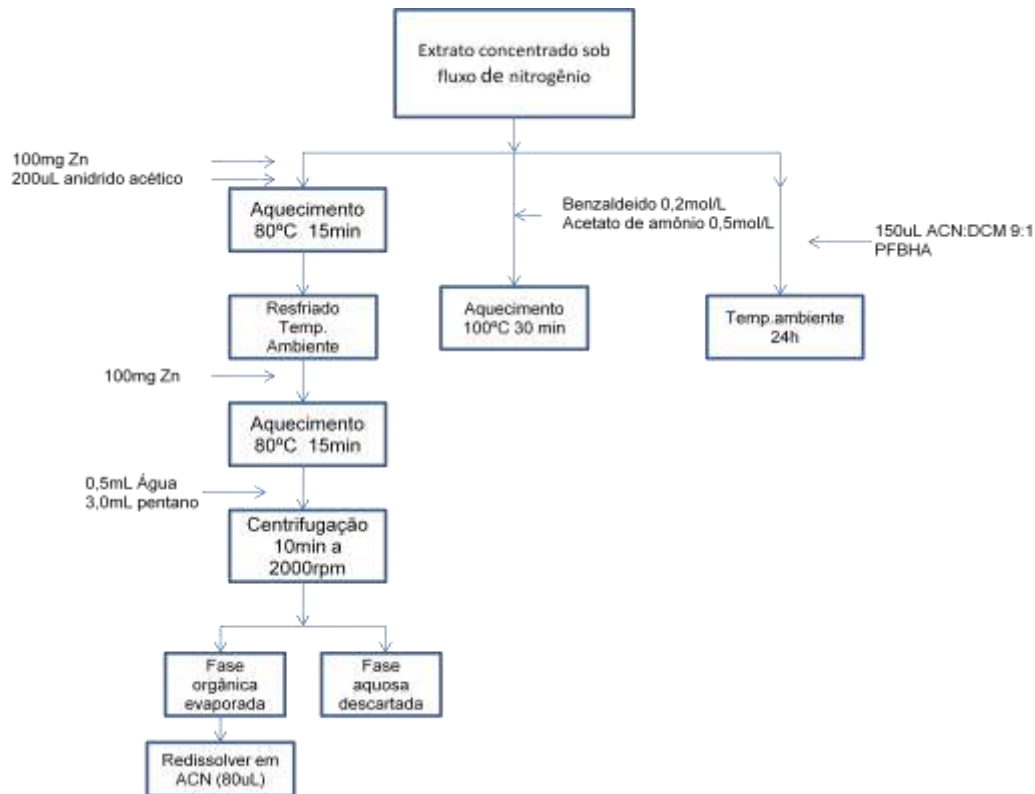


Figura 7: Esquema analítico para derivatização de quinonas

Trabalhos recentes sobre o desenvolvimento de métodos analíticos incorporam a derivatização química por acetilação para melhorar a resolução e eficiência de técnicas de CG-EM e CLAE-EM (JAKOBER e *col.*, 2007) e, dessa forma, aumentar a sensibilidade e versatilidade de um determinado detector. CHO e *col.* em 2004 promoveram uma comparação do limite de detecção (LD) de quinonas não derivatizadas e derivatizadas através de reações de acetilação. Com exceção da 9,10-AQ, o limite de detecção são maiores para as quinonas não derivatizadas. (Tabela 4)

Tabela 4: Comparação de limites de detecção de quinonas derivatizadas e não derivatizadas.

Quinona	LD (ng)	
	Não derivatizada	Derivatizada
1,2-NQ	29.0	0.3
1,4-NQ	16.3	0.4
9, 10-FQ	3.8	0.2
9,10-AQ	1.5	4.8

LD-limite de detecção

Apesar da reação de acetilação ser a mais utilizada na derivatização de quinonas, esta reação apresenta alguns aspectos críticos que podem gerar perdas do analito de interesse. O primeiro ponto refere-se à pré-concentração do extrato da amostra antes do início da reação de derivatização. O segundo aspecto refere-se a adição de duas porções de zinco, o que faz com que seja necessária a abertura do sistema de reação antes que a mesma seja concluída e desta forma a possibilidade de perdas por volatilização. A falta de um estudo com relação ao tempo necessário para a reação se completar é outro inconveniente para esta reação, uma vez que se interrompe a reação supondo que esteja concluída.

A geração de derivados com PFBHA elimina alguns problemas encontrados na reação de acetilação, uma vez que não há aquecimento nem abertura do sistema após adição do reagente. Por outro é necessário um estudo com relação ao tempo de reação, uma vez que o tempo citado de 24 horas é bastante longo em relação aos outros métodos. O limite de detecção encontrado com este método (JAKOBER e

col. 2007) é menor que o limite de detecção citado para o método de acetilação para as mesmas quinonas. (Tabela 5)

Tabela 5: Comparação de sensibilidade analítica

Quinona	Limite de detecção (pg)	
	Jakober e col.	Cho e col.
	(PFBHA)	(Acetilação)
1,4-BQ	46	-
1,2-NQ	33	300
1,4-NQ	26	400
9,10-FQ	25	200
9,10-AQ	12	4800

A geração de derivados imidazólicos tem como fator limitante a estrutura da quinona a ser derivatizada, pois é necessária uma estrutura que possua as carbonilas em posição “orto”. Além disso, o sistema utiliza reagentes solubilizados em metanol e é necessário o seu aquecimento a 100°C o que leva a necessidade de sistema especial para esta reação.

O método escolhido para o tratamento da amostra, caso não seja possível sua análise na forma em que é obtida, deve ser aquele que resulta em menor manipulação da amostra. A reação de derivatização escolhida deve levar em conta um estudo detalhado com relação ao tempo de reação, temperatura de

aquecimento, eficiência da reação e possibilidade de perdas do analito de interesse. No caso da análise de quinonas ainda não existe um estudo detalhado neste aspecto, uma vez que o interesse ambiental por estas substâncias ainda é restrito a poucos trabalhos na literatura.


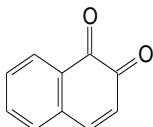
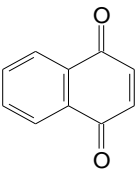
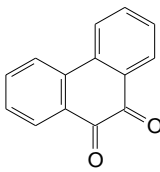
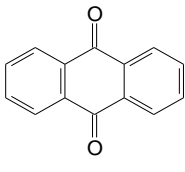
1.5.5 - CONCENTRAÇÕES DE QUINONAS NA ATMOSFERA

Além das fontes biogênicas e antrópicas, as reações fotoquímicas na atmosfera, especialmente as envolvendo NO_3^- , ozônio e radicais OH, favorecem a formação secundária de quinonas, resultando num aumento na concentração das quinonas presentes na fase vapor (WANG e *col.*, 2007), com um máximo de concentração no verão (EIGUREN-FERNADEZ e *col.*, 2008). Por outro lado, no período de inverno espera-se maiores concentrações na fase particulada ($\text{MP}_{2,5}$), especialmente em locais sem atividade fotoquímica significativa (EIGUREN-FERNADEZ e *col.*, 2008), sendo a principal fonte destes compostos a combustão. É provável que as baixas temperaturas no período de inverno inibam as reações fotoquímicas e desloquem o equilíbrio de partição vapor – MP favorecendo a adsorção/absorção das quinonas no material particulado. (CHUNG e *col.*, 2006).

A quantificação simultânea de quinonas associadas ao material particulado atmosférico e em fase vapor ainda é escassa, existem poucas informações sobre a distribuição de concentrações dessas substâncias, em diferentes fases, disponíveis na literatura. O equilíbrio de partição entre as fases vapor e particulada depende da variação das temperaturas médias - e, conseqüentemente, depende das estações do ano - (PIERCE, e *col.* 1976), (KISHIKAWA, e *col.*, 2006) e tem relação direta com a respectiva pressão de vapor (Tabela 2). Nesse sentido, 1,4-BQ e 1,2-NQ

predominam na fase vapor; a 1,4-NQ esta distribuída entre as fases vapor e particulada e 9,10-FQ e 9,10-AQ predominam associadas ao material particulado atmosférico (Tabela 6) (EIGUREN-FERNANDEZ e *col.*, 2008), (KERMINEEN e *col.* 1997), (CHO e *col.*, 2004), (KISHIKAWA e *col.*, 2006).

Tabela 6. Valores médios de concentração na fase vapor/fase particulada (EIGUREN-FERNANDEZ e *col.*, 2008), (ALBINET e *col.*, 2006), (CHUNG e *col.*, 2006), (KISHIKAWA, e *col.*, 2006), (ALLEN e *col.*, 1997), (SIENRA e *col.*, 2006)

Local	Valores médios de concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)									
	1,4-BQ		1,2-NQ		1,4-NQ		9,10-FQ		9,10-AQ	
										
	FV	FP	FV	FP	FV	FP	FV	FP	FV	FP
1	-	-	3.36-1745	2.79-2195	22.3-9710	2.52-451	nq	4.70-1776	6.14-713	14.1-732
2	-	-	-	-	ND	ND	-	-	0-60	15-993
3	-	-	-	0-60	-	nd	-	427	-	100-6200
4	-	-	-	-	-	-	-	138-690	-	-
5	-	-	-	-	nq	nq	-	427	-	379
6	-	-	-	-	-	20-270	-	-	-	560-1580

∴ NQ= Naftoquinona; FQ= Fenantraquinona; AQ= Antraquinona, BQ=Benzoquinona, nd=não determinado, nq=não quantificado, ND=não detectado, FV=fase vapor, FP=fase particulada
1,3- California, 2-França, 4-Japão, 5-Mssachusetts, 6-Chile

A quantificação de quinonas em material particulado atmosférico ainda não é suficiente, não existindo informações sobre concentrações dessas substâncias em

fase vapor disponíveis em literatura aberta. O impacto ambiental causado pelas quinonas ainda não está estabelecido, necessitando, portanto de estudos para um melhor conhecimento da realidade, especialmente, devido ao consistente aumento da frota veicular e conseqüentemente o aumento da concentração destes compostos na atmosfera, oriundos da emissão direta ou da transformação química. É necessário um estudo mais aprofundado com relação às fontes e, as possíveis transformações que estes compostos possam sofrer na atmosfera formando espécies mais prejudiciais à saúde humana. Para que isso seja possível deverá haver desenvolvimento de metodologias que possibilitem a determinação destes compostos e seus produtos de degradação em níveis atmosféricos de forma satisfatória, visando um melhor controle ambiental na sua emissão.

1.6. OBJETIVOS:

1. Desenvolver método para determinação de quinonas por CG-EM sem a utilização de reações de derivatização;
2. Determinar quinonas associadas ao material particulado e na fase vapor no ar ambiente de uma estação de transbordo de ônibus em Salvador, BA;
3. Estudar as correlações entre as concentrações da quinonas nas fases vapor e particulado; e
4. Estudar as correlações entre as concentrações de quinonas e de HPA já determinadas no mesmo sítio.

CAPÍTULO 2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - EQUIPAMENTOS E MATERIAS

2.1.1 - EQUIPAMENTOS

Na execução do trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos:

- ✚ Cromatógrafo a gás modelo GC2010 acoplado a um detector de massas do tipo quadrupolo modelo GCMS-QP2010, equipado com injetor automático modelo AOC-20i (Shimadzu), com as seguintes características principais:
 - Ionização por impacto de elétrons (IE) com energia de 70 eV;
 - Faixa de varredura (Scan range): 2- 1024u;
 - Analizador do tipo quadrupolo;
 - Processador de dados (Software) Lab Solutions (CGMS Solution e GC Solution);
 - Banco de dados NIST 147, com aproximadamente 147000 espectros de massas
- ✚ Amostrador de grande volume modelo AGV MP_{2,5} (Energética), equipado com separador de partículas Thermo Andersen 2,5µm Inlet™ (Thermo Electron Corp.) para coleta de MPA com diâmetro aerodinâmico < 2,5 µm (partículas respiráveis), horâmetro, programador de tempo(timer), regulador de vazão (tipo Venturi) e medidor de pressão.
- ✚ Amostrador simultâneo para MP₁ e fase vapor, composto por um ciclone de alumínio, marca URG 2000, cilindro de quartzo e adaptadores de alumínio.
- ✚ Balança analítica marca Satorius TE-214S com precisão de 0,01g
- ✚ Balança semianalítica marca Satorius TE612 com precisão de 0,01g
- ✚ Balança microanalítica marca Mettler Toledo com precisão de 1µg
- ✚ Purificador de água modelo NanoPure Diamond™ (Barnstead);
- ✚ Banho de ultrassom modelo SX-10.
- ✚ Placa de aquecimento modelo IKA C-MAG HS7

2.1.2 - SOLVENTES

Os solventes orgânicos utilizados na extração das quinonas, derivatização e no preparo de soluções padrões foram todos de alta pureza:

- ✚ Acetonitrila, para uso CLAE e espectrofotometria UV, (J.T.Baker);
- ✚ Diclorometano, para uso CLAE e espectrofotometria UV, (Mallinckrodt)
- ✚ Pentano (J.T.Baker)
- ✚ Anidrido acético (J.T.Baker)
- ✚ Tetrahydrofurano (Merck)
- ✚ Metanol grau HPLC (J.T.Baker)

2.1.3 - PADRÕES

Foram adquiridos e utilizados padrões das cinco quinonas em estudos 1,4-benzoquinona(99%), 9,10-fenantraquinona(95%) e 9,10-antraquinona(99,4%), (Aldrich) e 1,2-naftoquinona(90%), 1,4-naftoquinona(96,5%) (Fluka).

2.1.4 - SOLUÇÕES PADRÃO E DE TRABALHO

As soluções estoques das cinco quinonas foram preparadas pela diluição do padrão sólido (Aldrich) em tetrahydrofurano com elevação do volume para 5mL, em um balão volumétrico.

As soluções de trabalho, em concentrações que variaram de 0,05 a 21,9 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, foram preparadas pela diluição das soluções estoques, usando acetonitrila como solvente.

As soluções assim preparadas foram vedadas com fita Teflon e conservadas ao abrigo da luz em congelador (-20°C).

2.1.5 - FILTROS

- ✚ Filtro de microfibras de quartzo de alta pureza (UP), 20,3 x 25,4cm, ref. 1851-865, Whatman, para coleta de material particulado MP_{2,5}
- ✚ Membrana de teflon 0,2 μm (Sartorius), para coleta de MP₁

- ✚ Unidade filtrante em polietileno com membrana de PTFE 0,2µm 15 mm ref. 17558K

2.1.6 - COLUNAS CROMATOGRÁFICAS

Foi utilizada uma coluna capilar em sílica fundida para cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR), com fase estacionária do tipo 5%-difenil-95%-dimetilpolisiloxano, (DB-5MS J&W Cientific), 30m (comprimento) x 0,25mm(d.i) x 0,25µm (espessura do filme), ref. (122-5032), especificada para análises por espectrometria de massas.

2.1.7 - GASES ESPECIAIS

Foram utilizados os seguintes gases especiais:

- ✚ Hélio ultra-puro (UP), pureza mínima 99,999%, ref. 1046 (LINDE), para análises por cromatografia gasosa;
- ✚ Nitrogênio comercial, pureza mínima 99,99%, ref.1066 (LINDE), para pré-concentração dos extratos das amostras.

2.1.8 - VIDRARIAS

Foi empregada a vidraria de uso comum em laboratório de química analítica, como por exemplo:

- ✚ Balão volumétrico de 5mL;
- ✚ Pipeta volumétrica de 10mL;
- ✚ Béquer de 250mL;
- ✚ Tubo de ensaio de 5mL;
- ✚ Provetas de 10mL.

2.1.9 - OUTROS MATERIAIS

Foram utilizados também, os seguintes materiais:

- ✚ Extran neutro, ref. MA 02, Merck.

- ✚ Seringa de vidro de 5mL (Omega Instruments)
- ✚ Microseringa de vidro Hamilton de 10µL, para análise por CG, modelo 701N
- ✚ Frasco âmbar (vial) de 2,0mL, com tampa de rosca de polietileno vazada, septo de PTFE, (supelco).
- ✚ Frasco âmbar de 10,0mL, com tampa sólida de rosca.
- ✚ Tubo de amostra (glass insert), de 150µL, com mola de polietileno na base, para inserção em frasco de amostra de 2,0mL (Wheaton 225260).
- ✚ Amberlite XAD 4 , marca Supelco ref. 1-0358.

2.2 - CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

2.2.1 - CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS PARA ANÁLISE DE QUINONAS

De acordo com as informações obtidas da literatura foram feitos ajustes no método para determinação das quinonas sem derivatizar e derivatizadas por acetilação, e então foram estabelecidas as condições para análise cromatográfica, usando um sistema CG-EM da marca Shimadzu e uma coluna do tipo DB-5 (J&W):

- ✚ Condições para análise sem derivatizar

Cromatógrafo a gás GC2010:

- | | |
|--|------------------------------------|
| • Gás de arraste | Hélio; |
| • Pressão | 79,2KPa |
| • Vazão do gás de arraste | 0,98mLmin ⁻¹ |
| • Temperatura do injetor | 280°C |
| • Tipo de injeção | automática |
| • Modo de injeção | splitless |
| • Tempo de amostragem (sampling time) | 0,70 |
| • Temperatura inicial do forno | 120°C |
| • Programação de temperatura do forno: | 100°C(4min) – 5°C/min- 310°C(5min) |
| • Tempo total de análise | 51 min |

Detector de massas GCMS-QP2010:

- | | |
|---|--------------|
| • Energia de ionização | 70 eV |
| • Faixa de unidades de massa (range) | 100-500u.m.a |
| • Temperatura da linha de transferência | 250°C |
| • Corte do solvente | 2min |

✚ Condições para análise derivatizadas acetiladas

Cromatógrafo a gás GC2010:

- Gás de arraste Hélio;
- Pressão 79,2KPa
- Vazão do gás de arraste 0,98mLmin⁻¹
- Temperatura do injetor 280°C
- Tipo de injeção automática
- Modo de injeção splitless
- Tempo de amostragem (sampling time) 0,70
- Temperatura inicial do forno 120°C
- Programação de temperatura do forno: 120°C – 280°C / 5°C/min
- Tempo total de análise 32 min

Detector de massas GCMS-QP2010:

- Energia de ionização 70 eV
- Faixa de unidades de massa (range) 100-500u.m.a
- Temperatura da linha de transferência 250°C
- Corte do solvente 2min

Na análise quantitativa foi utilizado o íon principal para quantificação de cada quinona. (Tabela 7 e 8)

Tabela 7: Relação de íons selecionados (m/z) por Quinona acetilada e janela de tempo. (CG-EM)

<i>Janela</i>	<i>Tempo de aquisição (min)</i>	<i>Quinona</i>	<i>Íon base</i>
1	2-12	1,4-BQ	110
2	12-20	1,2-NQ; 1,4-NQ	160
3	20-32	9,10-FQ; 9,10-AQ	160

Tabela 8: Relação de íons selecionados (m/z) por Quinona sem derivatizar e janela de tempo. (CG-EM)

<i>Janela</i>	<i>Tempo de aquisição (min)</i>	<i>Quinona</i>	<i>Íon base</i>
1	2 -10	1,4-BQ	108
2	10 - 25	1,2-NQ; 1,4-NQ	130, 158
3	25 -51	9,10-FQ; 9,10-AQ	180, 208

2.2.2 - CONDIÇÕES PARA DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICICLICOS AROMÁTICOS (HPA) POR CG-EM

Cromatógrafo a gás GC2010:

- Gás de arraste Hélio;
- Pressão 79,2KPa
- Vazão do gás de arraste 0,98mLmin⁻¹
- Temperatura do injetor 310°C
- Tipo de injeção automática
- Modo de injeção splitless
- Tempo de amostragem (sampling time) 0,70
- Temperatura inicial do forno 70°C
- Programação de temperatura do forno: 70°C – 2min /200°C / 30°C/min - 5min/
300°C /5°C/min – 4,67min
- Tempo total de análise 36 min

Detector de massas GCMS-QP2010:

- Energia de ionização 70 eV
- Faixa de unidades de massa (range) 100-300u.m.a
- Temperatura da linha de transferência 250°C
- Corte do solvente 4min

Na análise quantitativa foi utilizado o íon principal para quantificação de cada HPA. (Tabela 9)

Tabela 9: Relação de íons selecionados (m/z) por HPA e janela de tempo.(CG-EM)

<i>Janela</i>	<i>Tempo de aquisição (min)</i>	<i>HPA</i>	<i>Íon base</i>
1	4,00	NAF	128,127
2	5,99	ACI , ACE,FLU	151,152,153,154,165,166
3	8,20	FEN,ANT	178,176
4	11,00	FLUOR, PYR	202,200,101
5	17,5	B(a)A, CRY	228,226
6	21,50	B(b)F, B(K)F	252,250
7	24,73	B(a)P	252,250
8	29,00	IND,DB,B(g,h,i)	276,138,278,279

A Figura 8 mostra um cromatograma de uma solução padrão de uma mistura de 16 HPA prioritários analisado por CG-EM utilizando a programação desenvolvida por Lopes, 1996.

**Figura 8:** Cromatograma de mistura padrão de 16 HPA obtido por CG-EM

2.3 - VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

Uma vez que os métodos foram ajustados a partir de métodos pré-existentes na literatura, então foram confirmados alguns parâmetros para verificar a validade do método ajustado. Entre os principais parâmetros utilizados com este objetivo estão: precisão, curva de calibração, limite de detecção e quantificação.

2.3.1 - PRECISÃO

O estudo da repetitividade inter dias foi realizado pela injeção de 1µL da solução padrão (CG-EM), sendo 6 determinações para concentração contida no meio da faixa de calibração. Calculou-se então a média para a área dos sinais de cada quinona. A precisão foi avaliada pelo coeficiente de variação (CV%).

2.3.2 - LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram determinados pelo método baseado em parâmetros da curva de calibração, de acordo com as seguintes equações:

$$LD = 3,0 \times (S / a) \quad (\text{Equação 4})$$

$$LQ = 10 \times (S / a) \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

S = desvio padrão do coeficiente linear da curva analítica; e

a = Inclinação ou coeficiente angular da curva analítica.

Para determinar os valores de LD e LQ foi construída uma curva de calibração, com três injeções de cada concentração. As análises foram feitas por CG-EM nas condições previamente ajustadas.

2.3.3 - CURVA ANALITICA

Na construção das curvas analíticas foi utilizado o método do padrão externo. As curvas foram construídas mediante injeção de 1µL de padrão externo, em 6 a 10 níveis de concentração com o objetivo de estudar a linearidade das respostas, determinarem os limites de detecção e quantificação, e também, quantificar os analitos presentes em amostras ambientais.

As soluções padrão contendo as cinco quinonas foram preparadas a partir de padrões sólidos, adquiridos comercialmente, da marca Aldrich e Fluka.

As curvas de calibração, nas faixas de concentração 0,05 a 21,9 mgL⁻¹, foram construídas utilizando o Microsoft Excel após exportação dos dados quantitativos das análises (Área de pico).(Anexo 1)

2.4 - CONDIÇÕES PARA ANÁLISE TÉRMICA DAS QUINONAS

Para a avaliação da estabilidade térmica das quinonas foi utilizado um sistema Q600 (TA instruments) para análise simultânea TGA-DSC, em atmosfera de nitrogênio com de fluxo de 50 mLmin⁻¹ e taxa de aquecimento de 5°Cmin⁻¹, numa faixa de temperatura de 25-650°C, usando 1,0-2,0 mg da amostra em uma célula de platina aberta.

2.5 - AMOSTRAGEM

2.5.1 - LOCAL DE AMOSTRAGEM

As amostras foram coletadas em sítio localizado na capital do Estado da Bahia, localizada a 13^o01'S e 38^o31'W. Foi escolhida para amostragem a estação de ônibus urbanos no centro da cidade (Estação da Lapa) (Figura 9 e 10).



Figura 9: Mapa da Estação da Lapa

A estação de ônibus urbanos, conhecida com Estação da Lapa, fica no centro da cidade de Salvador, Bahia. A Estação da Lapa é assim chamada por causa da proximidade com o convento do mesmo nome, na Avenida Joana Angélica. O terminal tem uma área total de 150 mil m², sendo 30 mil m² construídos e 120 mil m² urbanizados. Possui nove escadas rolantes com capacidade para 10 mil usuários por dia, sendo uma delas a maior do Brasil, com 12 metros de desnível; dois sanitários públicos; uma subestação de energia elétrica de 13.800 W, com saída de 220/330 V trifásico; sistema de ventilação e exaustão; 46 telefones públicos e estacionamento para 24 vagas. (<http://pt.wikipedia.org>)



Figura 10: Vista de cima da estação da Lapa

A estrutura abriga também um pequeno centro comercial com 18 lojas, 16 boxes, quatro pipoqueiras, três caixas eletrônicas de bancos 24 horas e postos de apoio com duas salas de administração, uma de fiscalização, um posto da Polícia Militar, outro do Juizado de Menores, dois do Banco Popular, do CIAC e um de venda e recarga do Salvador Card, do Sindicato das Empresas de Transporte de Passageiros de Salvador (Setps).

A administração da estação que tem as seguintes características de funcionamento:

- ✚ Frota de ônibus a diesel em operação – 511 ônibus/dia
- ✚ N^o de linhas – 71 urbanas e 21 metropolitanas
- ✚ Pessoas em trânsito/ dia – 460 mil

Nesse sítio foi utilizado um amostrador modelo AGV MP_{2,5} (Energética, RJ) (Figura 5a) e um amostrador simultâneo MP₁ e fase vapor (Figura 5b), que foi colocado ao nível do chão, no vão inferior do andar térreo, onde funciona uma plataforma de embarque e desembarque de passageiros de ônibus movidos a diesel (Figura 11). Essa área fica no subsolo da estação, é pouco ventilada, o que compromete a circulação de ar. O local é impactado principalmente pelas emissões dos ônibus que entram e saem da estação além daqueles que estão estacionados e, geralmente, permanecem com os motores em funcionamento.



Figura 11: Local de coleta na estação da Lapa

As amostras foram coletadas no período de 27 de abril a 18 de maio de 2010, em todos os dias da semana (segunda a domingo), em intervalos de 6 horas para os AGV e no período de 28 de setembro a 13 de outubro de 2010 com intervalos 48 horas para o amostrador simultâneo.

2.5.2 - PROCESSO DE COLETA DE AMOSTRAS

As amostras foram coletadas em filtros de fibra de quartzo (22,8 x 17,7 cm), utilizando-se amostrador de grande volume: i) modelo AGV MP_{2,5} (Energética, RJ), equipados com controlador de vazão e separador inercial de partículas (Thermo Andersen, USA), configurado para retenção de sólidos em suspensão com diâmetro aerodinâmico <2,5µm.

Os filtros coletados foram identificados, acondicionados em papel manteiga, colocados em sacos plásticos do tipo zip-lock e transportados para o laboratório.

Para o amostrador simultâneo foram utilizadas membranas de teflon de 47 mm para a coleta de MP₁ e resina de XAD-4 para coleta de fase vapor.

As membranas de teflon foram identificadas e acondicionadas em papel manteiga, colocadas em sacos plásticos do tipo zip-lock e transportados para o

laboratório. A resina de XAD_4 foi acondicionada em pote de vidro ou plástico com tampa de rosca, vedado com fita teflon e transportados para o laboratório.

2.6 - ANÁLISE

2.6.1 - ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Os filtros de fibra de quartzo e as membranas de teflon utilizados na coleta foram mantidos em dessecador contendo sílica gel granulada, por 24 horas para equilíbrio da umidade. Em seguida os filtros foram pesados em uma balança analítica com precisão de 0,01g e 1 µg respectivamente, antes e após a coleta, para se determinar o ganho líquido em peso (massa de material particulado atmosférico).

Após o processo de pesagem, os filtros foram novamente acondicionados em papel manteiga, colocados em sacos plásticos e conservados sob refrigeração (-20°C) até o momento da análise.

2.6.2 - EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO

De cada filtro de 22,8 x 17,7 cm foi retirada uma seção de 4,7cm de diâmetro (área 17,34cm²) que foi transferida para frasco âmbar de 10mL. Após adição de 10mL de uma mistura de DCM:ACN (2:1), o frasco foi hermeticamente fechado (tampa de rosca) e a mistura foi então submetida à sonicação por 24 minutos, em banho de água à temperatura ambiente. O extrato foi filtrado através de uma membrana de teflon de 25 mm de diâmetro (PTFE Millex, Milipore) e recolhido em outro frasco âmbar. O extrato filtrado foi evaporado à secura em corrente de nitrogênio e redissolvido em 1,0mL de ACN para determinação na forma sem derivatizar, e 100µL foi submetida a processo de derivatização por acetilação, para posterior análise. (Figura 12)

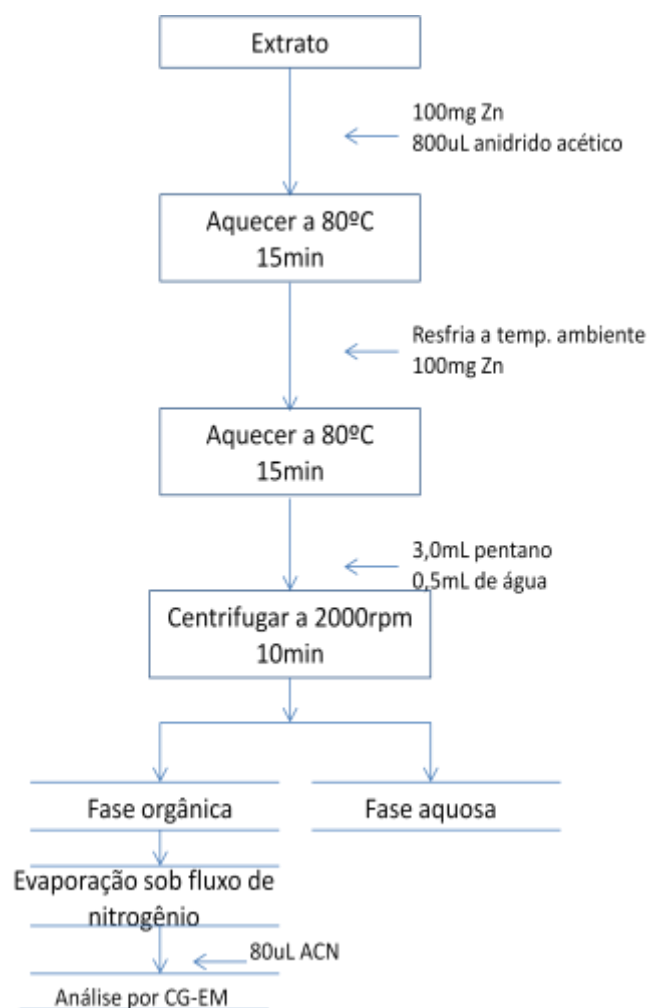


Figura 12: Fluxograma de derivatização por acetilação

2.6.3 - ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

2.6.3.1 - CROMATOGRAFIA A GÁS ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS (CG-EM)

A análise das quinonas foi realizada em um sistema CG-EM modelo CGMS QP-2010 (Shimadzu), equipado com um amostrador automático modelo AOC-20i (Shimadzu), com capacidade para o processamento de 12 amostras.

Foi utilizada uma coluna do tipo DB-5 (J&W) de 30m x 0,25mm de diâmetro interno x 0,25µm de espessura de filme e as seguintes condições de análise: i) injetor: 280°C, modo de injeção: splitless, tempo de amostragem “*sampling time*”: 0,70; ii) forno: 120°C iii) temperatura da interface: 250°C iv) temperatura da fonte de íons: 260°C v) energia do impacto de elétrons: 70eV.

As amostras foram analisadas no modo SIM, utilizando o íon base para identificação e quantificação.

Foi injetado 1,0µL de cada amostra, obtendo-se como resultado o cromatograma e os dados referentes a tempo de retenção, área do pico e a concentração de cada quinona na solução analisada.

2.6.3.1.1 - ANÁLISE QUALITATIVA POR CG-EM

No modo SCAN:

A análise qualitativa foi realizada no modo SCAN, com varredura de massa de 100 a 500 u.m.a., pela injeção de 1,0µL de uma solução contendo as cinco quinonas em solução de acetonitrila, ou extratos de material particulado ou fase vapor em acetonitrila.

A identificação das quinonas foi feita pelos seguintes parâmetros:

- ✚ Comparando-se os tempos de retenção, espectro de massas e ordem de eluição dos analitos com dados da literatura.
- ✚ Comparando-se os tempos de retenção e a ordem de eluição dos analitos das amostras com uma solução padrão.

No modo SIM:

A identificação das quinonas no modo SIM (monitoramento de íon seletivo) foi feita pelos seguintes parâmetros: comparação entre os tempos de retenção das quinonas de uma solução padrão com os tempos de retenção dos analitos nas amostras e comparação entre os íons base e de referência das quinonas da solução padrão e os analitos das amostras.

2.6.3.1.2 - ANÁLISE QUANTITATIVA POR CG-EM

A quantificação das quinonas foi realizada empregando-se o método de padronização externa. As curvas analíticas dos padrões das cinco quinonas sem derivatizar e derivatizadas, em acetonitrila, foram obtidas no Microsoft Excel,

registrando-se a área dos picos versus concentração. Foram construídas curvas nas concentrações de 0,05 a 21,9mgL⁻¹.

As análises quantitativas foram realizadas no modo SIM, efetuando-se a injeção de 1µL das amostras (extratos pré-concentrados sem derivatizar e derivatizados) e, na seqüência pela injeção de padrões para validação da curva de calibração previamente construída. Os resultados foram obtidos diretamente em concentração de quinonas ou a massa dos analitos por volume de ar coletado.

CAPITULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - AMOSTRAGEM

O material particulado atmosférico (MPA) é geralmente coletado do ar em amostradores de grande volume (AGV) equipados com controlador de vazão volumétrica (CVV), programador de tempo e horômetro. Por um mecanismo de sucção, o sistema AGV puxa certa quantidade de ar ambiente, a uma vazão programada, que atravessa um filtro de fibra de quartzo colocado em seu interior, permitindo a retenção dos aerossóis ou partículas atmosféricas. (Figura 5a)

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de amostradores, o AGV MP_{2,5}, operando a uma vazão de 1,13m³min⁻¹ que coleta partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5µm.(Figura 5a) e o amostrador simultâneo de material particulado, com diâmetro aerodinâmico de 1µm, e fase vapor trabalhando a uma vazão de 16Lmin⁻¹.(Figura 5b)

Os filtros de fibra de quartzo (Figura 13), previamente pesados em balança analítica com precisão de 0,1mg, foram amostrados em AGV MP_{2,5} posteriormente mantidos, por 24 horas, em dessecador contendo gel de sílica granulada. Após este procedimento os filtros foram pesados e o ganho líquido em massa de MP foi determinado.

Para a coleta do MP₁ com o amostrador simultâneo utilizou-se membrana de teflon de 47 mm(Figura 14), previamente pesada em balança analítica com precisão de 1ug após secagem em dessecador por 24 horas. Este mesmo procedimento foi realizado após a amostragem para determinação do ganho líquido em massa MP₁ coletada.

A resina de XAD-4(Figura 14) foi utilizada para coleta da fase vapor no ASMP₁FV. Esta resina foi previamente limpa após extração com aparelhagem Soxhlet com os solventes DCM e MeOH.Posteriormente a resina foi seca em estufa por 12 horas e 20g deste material foi acondicionado em frasco apropriado até o momento da coleta.

As condições estabelecidas para as coletas foram conseguidas após sucessivos testes preliminares nestes ambientes (Tabela 10).

Tabela 10: Condições estabelecidas no sítio de amostragem

<i>Sítio de amostragem</i>	<i>Período de amostragem</i>	<i>Amostradores</i>	<i>Material amostrado</i>	<i>Vazão</i>	<i>Tempo amostrado</i>
Estação da Lapa	27/04/2010-18/05/2010	AGV MP _{2,5}	Filtro de fibra de quartzo	1,13m ³ .min ⁻¹	06 e 12 horas
	28/09/2010-13/10/2010	ASMP ₁ FV	Filtro de teflon 47 mm e XAD-4	16L.min ⁻¹	48 horas

A coleta em ambiente semi-aberto (estação de transbordo de passageiros) foi realizada em intervalos de tempo de 6 e 12 horas, em função dos níveis muito elevados de concentração de material particulado.

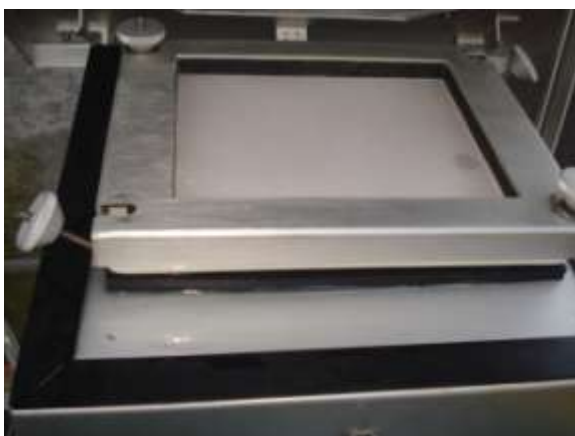


Figura 13: Filtros de quartzo antes e após a coleta de material particulado

A amostragem com o ASMP₁FV foi realizada por períodos de 48 horas. Este sistema trabalhou acoplado a uma bomba de vácuo que forçava a passagem do ar ambiente e assim a coleta do material. A vazão foi controlada mediante o uso de rotâmetro.



Figura 14: Membrana de teflon e resina de XAD 4 após coleta de material

No sítio de amostragem localizado em uma estação de transbordo de passageiros (Estação da Lapa), no Centro da Cidade de Salvador, onde foram instalados os amostradores AGV MP_{2,5} (Energética) e o ASMP₁FV, as amostragens foram realizadas em dois períodos. No período de 27 de abril a 18 de maio de 2010, as amostragens utilizando AGV foram realizadas de 6 a 12 horas, cobrindo os turnos da manhã, tarde e noite. E no período de 28 de setembro a 13 de outubro de 2010 as amostragens utilizando o ASMP₁FV foram realizadas com intervalos de 48 horas.

O volume de ar amostrado foi determinado a partir da vazão medida e do tempo de amostragem.

A concentração das partículas no ar ambiente foi determinada dividindo-se a massa coletada pelo volume de ar amostrado, sendo expressa em nanograma por metro cúbico (ngm⁻³), de acordo com a equação:

$$MP = M_1 / V_p$$

Onde:

MP= concentração de partículas em suspensão (ngm⁻³);

M₁ = massa de material particulado no filtro durante a amostragem (ng);

V_p= volume total de ar amostrado (m³);

Por sua vez V_p é dado pela expressão:

$$V_p = Q_p t$$

Onde;

Q_p = vazão média do amostrador (m^3) min^{-1}

t = tempo decorrido de amostragem (min).

3.2 - ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

As análises gravimétricas foram realizadas em balança analítica e microanalítica com precisão de 0,1mg e 1 μ g ,respectivamente,conforme descrito na parte experimental. (pag.41)

A resolução N^o 003/90, do CONAMA, estabelece como padrões de qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde, a segurança e o bem estar da população, bem como ocasionar danos à flora e à fauna, aos materiais e ao meio ambiente em geral.

No caso de aerossóis atmosféricos são estabelecidos os padrões de qualidade descritos na Tabela 11: i) padrão primário – concentrações que ultrapassadas poderão afetar a saúde da população; ii) padrão secundário – concentrações abaixo das quais se prevê o mínimo de efeitos adversos à saúde, bem como o mínimo de danos à flora, à fauna, aos materiais e ao meio ambiente.

Tabela 11: Padrões de qualidade do ar para aerossóis atmosféricos. (CONAMA)

Tipo de partícula		Primário (ugm^{-3})		Secundário (ugm^{-3})	
		Media anual	Media 24h	Media anual	Media 24h
Totais em suspensão (PTS)	em	80	240*	60	150*
Inaláveis (MP ₁₀)		60	150	60	150

*Não deve ser excedida mais de uma vez por ano

Para a OMS os valores são ainda menores que os estabelecidos pelo CONAMA (Tabela 12).

Tabela 12: Padrões de qualidade do ar para aerossóis atmosféricos segundo a OMS.

Poluente	Duração da exposição	Valor guia (μgm^{-3})
Partículas MP10	24 horas	50 (valor que não deve ser ultrapassado mais de 3 dias no ano)
Partículas MP2.5	24 horas	25 (valor que não deve ser ultrapassado mais de 3 dias no ano)

Neste sitio de amostragem foram encontradas concentrações médias (Tabela 13) referentes, respectivamente aos turnos da manhã, tarde e noite para $\text{MP}_{2,5}$. Neste estudo, o turno da tarde mostrou-se mais impactado, pois sozinho apresentou maior concentração de MP ultrapassando os limites estabelecidos pelas normas da OMS para 24 horas. Os valores encontrados para MP_1 foram menores que $57 \mu\text{gm}^{-3}$ (Tabela 14). Vale ressaltar que apesar do MP_1 impactar diretamente os alvéolos pulmonares ocasionando sérios danos à saúde, ainda não existe limites estabelecidos para este MP.

Tabela 13: Concentrações atmosféricas média de MP coletado na LAPA (μgm^{-3})

	Manhã	Tarde	Noite
$\text{MP}_{2,5}$	103,1	108,08	38,50

Para MP_1 as concentrações atmosféricas de MP foram medidas ao longo de 48 horas. (Tabela 14)

Tabela 14: Concentrações atmosféricas de MP₁ coletado na Estação da Lapa

<i>Data</i>	<i>Concentração (ugm⁻³)</i>
28/9/2010	2,16
30/9/2010	50,1
2/10/2010	37,3
4/10/2010	21,1
6/10/2010	57,2
8/10/2010	41,8
11/10/2010	46,4

Pela observação dos resultados relacionados na tabela 13, pode-se verificar que os valores de concentrações gravimétricas de MP encontrados na Estação da Lapa são muito altos, o que já era esperado uma vez que a Lapa é um sítio altamente impactado por emissões diesel e não há um sistema de exaustão eficiente.

As amostras ambientais foram analisadas pela injeção de 1,0μL do extrato pré-concentrado (10mL → 1,0mL para as amostras MP₁, MP_{2,5}) e (90mL → 1,0mL para as amostras de fase vapor) sem derivatizar e derivatizado acetilado, usando método CG-EM/SIM, com curva de calibração nos níveis de concentração de 0,05 a 21,9 μgmL⁻¹.

Como resultados foram obtidos cromatogramas com os picos nos tempos de retenção relacionados a cada analito, bem como as medidas de área dos picos e, diretamente, a concentração, em μgmL⁻¹, de cada quinona no extrato injetado.

A concentração μgmL⁻¹, multiplicada pelo volume da mistura de solvente (10,0mL ou 90mL) usada na extração e multiplicada por 1000 (transformando em ng) e dividida pelo fator de pré-concentração (10 ou 90), fornece a massa de quinona presente no filtro de 17,3 cm² que, multiplicada pela área total e novamente dividida pela área usada, é convertida em massa total no filtro de 403,5 cm², conforme equação:

$$M_f = 10 \times C_s / 10 \times A_{f(t)} / A_{f(p)}$$

Onde:

M_f = massa de quinona no filtro utilizada na coleta (ng)

C_s = concentração de quinona na solução em $\mu\text{g mL}^{-1}$

10 = volume de solvente usado na extração (mL)

10 = fator de pré-concentração

$A_{f(t)}$ = área total do filtro em cm^2 e

$A_{f(p)}$ = área parcial do filtro em cm^2 usada na extração.

A concentração atmosférica de quinona no ar ambiente foi determinada dividindo-se a massa de quinona contida no filtro (membrana de teflon ou resina de XAD 4) utilizado na coleta pelo volume de ar amostrado, sendo expressa em nanogramas por metro cúbico (ng m^{-3}), de acordo com a equação:

$$C_a = M_f / V_p$$

Onde:

C_a = concentração de quinona no ar amostrado (ng m^{-3})

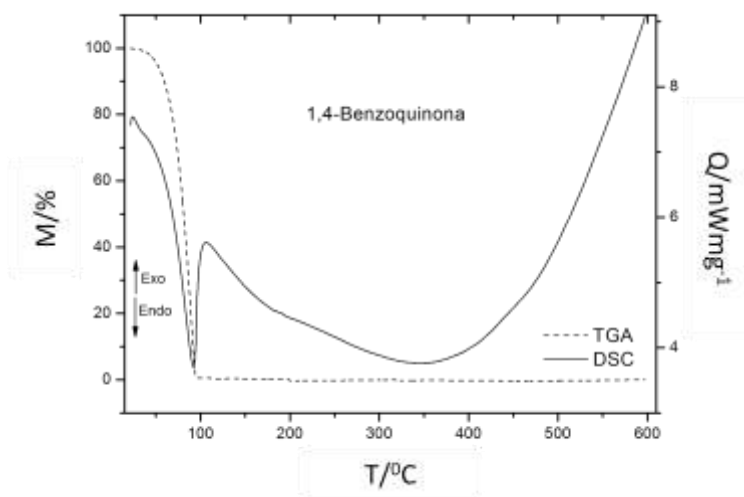
M_f = massa de quinona no filtro utilizado na coleta (ng) e,

V_p = volume de ar amostrado em unidade padrão de volume (m^3).

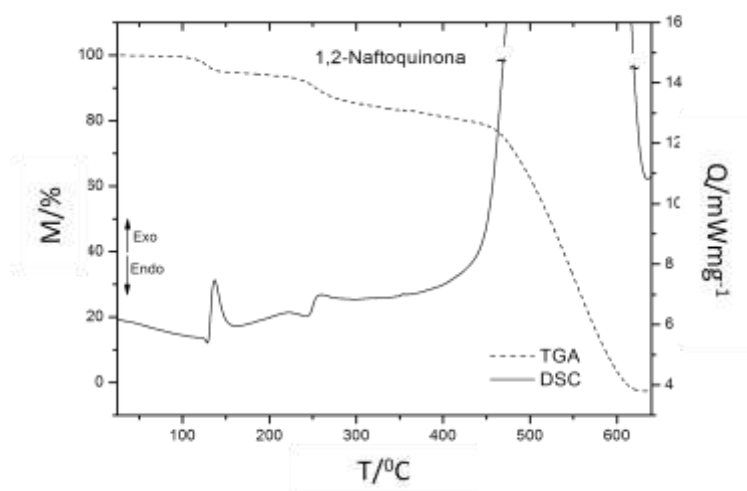
3.3 - ESTUDO TÉRMICO DAS QUINONAS

A determinação direta de quinonas por CG-EM tem sido objeto de informações conflitantes (EIGUREN-FERNADEZ e col. 2008), sendo a principal restrição relacionada à possibilidade de decomposição térmica dos analitos. [(JAKOBER e col., 2007), (HILLARD, 2008)]. Com o objetivo de verificar a existência ou não de decomposição térmica foi feito um estudo sistemático do comportamento térmico de quinonas empregando técnicas de análise térmica sob condições semelhantes às de cromatografia em fase gasosa. A termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), foram usadas para identificar as temperaturas em que os eventos térmicos ocorrem quando quinonas diferentes

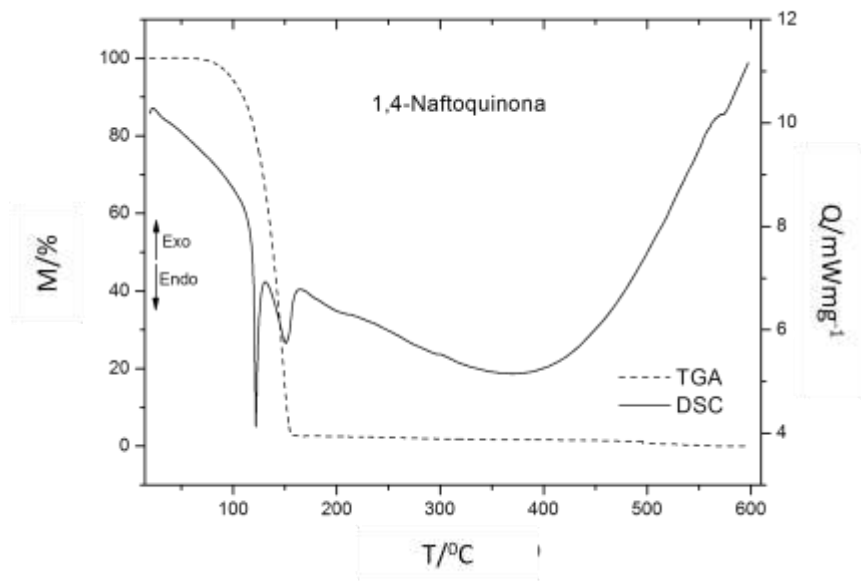
foram submetidas a aquecimento durante a rampa típica de temperatura usada na análise por cromatografia em fase gasosa. Também foi feita análise por “headspace” em CG-EM afim de verificar produtos de degradação térmica em diferentes temperaturas previamente identificadas por TG e DSC.



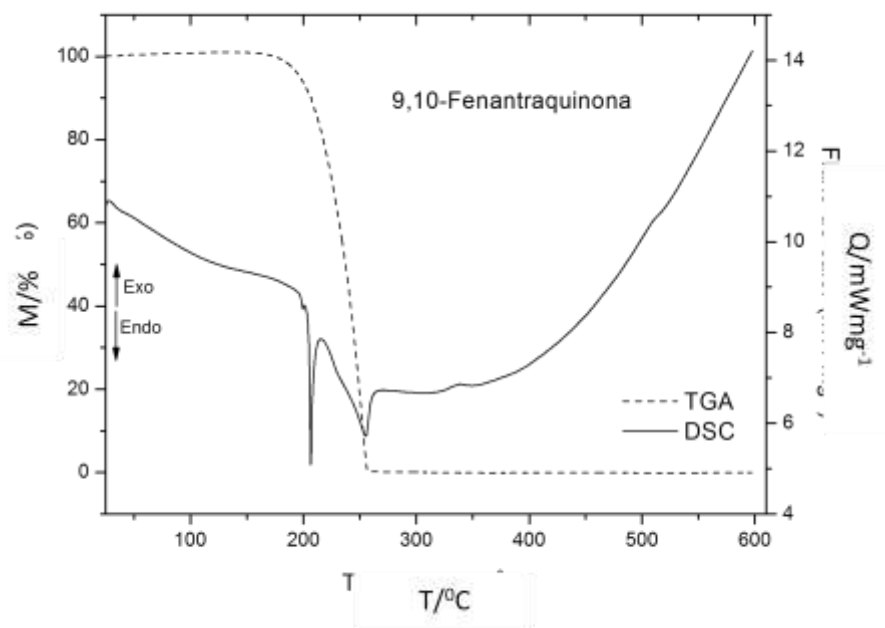
(a)



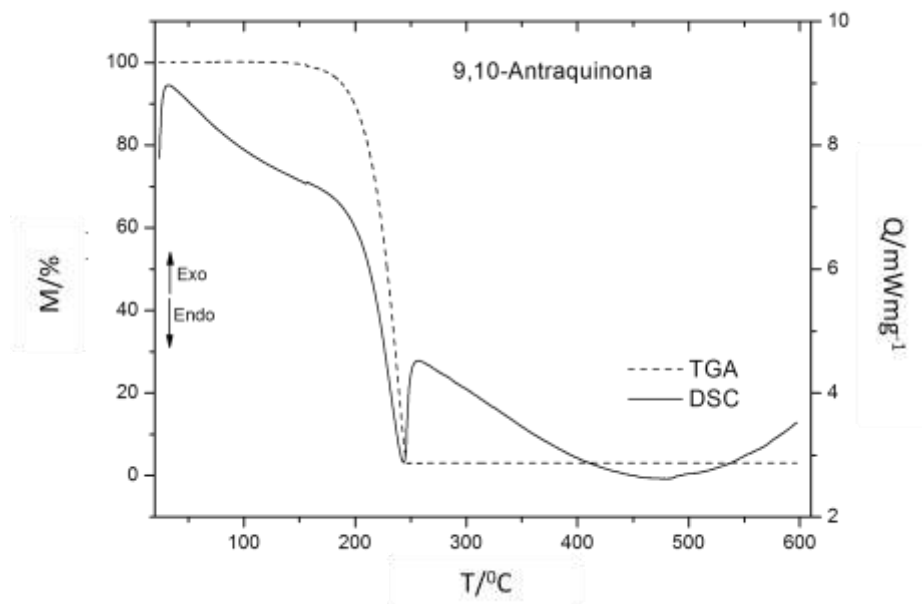
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 15: Curvas TG e DSC (a-e):a) 1,4-Benzoquinona; b)1,2-Naftoquinona; c) 1,4-Naftoquinona; d) 9,10-Fenantraquinona; e) 9,10-Antraquinona

Na Figura 15 são mostradas as curvas de TG e DSC obtidas simultaneamente para todas as quinonas avaliadas. De acordo com a curva TG da 1,4-benzoquinona (Figura 15a), a massa é totalmente perdida em uma única etapa até 96° C. Na mesma faixa de temperatura, pode-se observar um único pico endotérmico agudo (92,3⁰C) na curva DSC (Figura 15a), típico de transição de fase (SILVA, e col.,2000), (SILVA, e col., 2008). Este comportamento sugere um evento de sublimação, sem mais etapas de transição de fase ou de decomposição. Dados disponíveis na literatura aberta (LIDE, 1997-1998) sobre a transição de fase para todos as quinonas são apresentados na Tabela 15 e utilizados como parâmetro para avaliar os resultados obtidos a partir da análise térmica. A 1,4-benzoquinona funde a 115,7⁰C (Tabela 15), no entanto, sob as condições deste estudo, as curvas de TG e DSC fornecem evidências de que tal quinona sublima em 93⁰C. Esta conclusão está de acordo com os dados de pressão de vapor de quinonas (Tabela 15) (JAKOBER, 2007) que demonstra o valor elevado da pressão de vapor da 1,4-benzoquinona quando comparado com as demais quinonas. Também, pelos dados da análise por headspace é possível identificar esta quinona em todas as temperaturas estudadas.

Tabela 15: Perda de massa e respectiva faixa de temperatura obtida a partir das curvas TG.

Quinona	Perda de massa (%)		Ponto de Fusão(°C)	Pressão de vapor (mmHg)
	25 -160°C	160 – 300°C		
1,4-Benzoquinona	100	-	115,7	$9,0 \times 10^{-1}$
1,2-Naftoquinona	6	9	146	$1,47 \times 10^{-3}$
1,4-Naftoquinona	100	-	128,5	$1,8 \times 10^{-4}$
9,10-Fenantraquinona	-	100	208,5	$2,33 \times 10^{-6}$
9,10-Antraquinona	-	100	286	$1,16 \times 10^{-7}$

A decomposição térmica da 1,2 -naftoquinona acontece em três etapas até 630 ° C, como pode ser observado na curva TG (Figura 15b). Na primeira etapa, a quinona perde 6% de massa entre 103°C e 155°C. Esta perda de massa está associada com um pico exotérmico a 137°C na curva DSC (Figura 15b). Além disso, outra perda de massa (9%) associada com um conjunto de picos endotérmico e exotérmicos aparecem em 243°C e 260°C nas curvas DSC, seguido de perda de massa contínua até 623°C. Não há nenhuma evidência sobre qualquer transição de fase, no decurso do aquecimento. Em resumo, de acordo com as curvas TG e DSC, a 1,2-naftoquinona é termicamente estável apenas até cerca de 100°C, acima desta temperatura inicia o processo decomposição.

Para 1,4-naftoquinona, a curva TG (Figura 15c) revela perda total de massa em uma única etapa, entre 70-156°C. Nesta faixa de temperatura, a curva DSC (Figura 15C) mostra dois picos endotérmicos sucessivos. O primeiro é um pico típico de transição de fase que poderia ser atribuído a um passo de fusão a 122°C. O segundo pico endotérmico (130-165°C) na curva DSC (Figura 15C) pode ser devido à degradação térmica ou, simplesmente, a um processo de evaporação, que começa imediatamente após a fusão. No entanto, a hipótese anterior foi rejeitada após análise por “headspace” (Tabela 16) que mostra que esta quinona é detectada e quantificada apesar do aquecimento.

Tabela 16 : Resultados de análise por “headspace” sob diferentes temperaturas.

Quinona	Temperatura (°C)	m/z
1,4-Benzoquinona	Temperatura ambiente	108
	100	108;110
	114	108;110
	150	108;110
1,2-Naftoquinona	Temperatura ambiente	158
	80	72
	100	72;151
	125	-
	260	148
1,4-Naftoquinona	Temperatura ambiente	-
	80	158;208
	100	158;208
	125	158;208
9,10-Fenantraquinona	Temperatura ambiente	-
	160	72;73;276;148
	210	-
	250	-
9,10-Antraquinona	Temperatura ambiente	-
	160	208
	185	208
	248	-
	286	208

m/z do ion molecular:1,4-benzoquinona=108;1,2-naftoquinona e 1,4-naftoquinona=158;9,10-fenantraquinona e 9,10-antraquinona=208.

As curvas TG e DSC (Fig. 15d e 15e) não revelam qualquer evento térmico abaixo de 160°C para 9,10-fenantraquinona e 9,10-antraquinona, após o que, inicia a perda de massa para ambas. A figura 15d mostra um conjunto de picos endotérmicos na curva DSC para 9,10-fenantraquinona. O primeiro pico ocorre em 200°C, é um pico muito pequeno, como um ombro, provavelmente devido a alguma contaminação. O próximo é um pico agudo endotérmico a 206,5°C, atribuído à ponto de fusão. Na faixa de temperatura entre 215°C e 265°C, a curva DSC revela uma sobreposição de picos, provavelmente devido à simultâneos acontecimentos, tais como, a evaporação e a decomposição térmica. Para a 9,10-antraquinona, as curvas TG e DSC revelam, respectivamente, 100% de perda de massa e um pico endotérmico na mesma faixa de temperatura (160-247°C), sugerindo uma sublimação, evento semelhante ao comportamento da 1,4-benzoquinona. No entanto, neste caso, o evento ocorre em temperatura superior.

Uma vez que as análises simultâneas TG / DSC foram efetuadas em uma célula aberta, não foi possível obter informações sobre o comportamento térmico de quinonas acima das temperaturas de perda de massa total. A fim de melhorar compreensão do comportamento de quinonas acima desta temperatura, as curvas DSC convencionais foram adquiridos em uma célula fechada. O perfil de todas as curvas são muito semelhantes aos obtidos a partir da análise simultânea TG / DSC e na Figura 15 (a-e) não existe registro de nenhum evento térmico detectado acima da temperatura de perda de massa total. A análise por “headspace” em CG-EM das quinonas sólidas foi realizada à temperatura ambiente e em temperaturas próximas aos eventos térmicos identificados em nas curvas TG e DSC (Tabela 16), a fim de identificar os compostos presentes em cada condição de temperatura.

A análise por “headspace” da 1,4-benzoquinona à temperatura ambiente detectou apenas o sinal do íon molecular de $m/z = 108$. Este fato é consistente com resultados de TG e DSC, que identificou uma sublimação da 1,4-benzoquinona. A análise por “headspace” também foi realizada em 100, 114 e 150°C. Em todos os casos, 1,4-benzoquinona foi detectada, mas o íon de $m/z = 110$ estava sempre presente, que é o correspondente íon molecular da hidroquinona, o produto da redução de 1,4-benzoquinona (KIM, e col.,2001), que pode estar presente como impureza. No caso da 1,2-naftoquinona na análise por “headspace”, foi detectado o sinal de $m/z=158$ que corresponde ao íon molecular desta quinona à temperatura

ambiente. Nas temperaturas 80, 100, 125 e 260⁰ C não foi detectado o sinal desta quinona, provavelmente devido à decomposição térmica, como previsto anteriormente por análise térmica. Nos casos da 1,4-naftoquinona e 9,10-antraquinona, a análise de headspace identificou as respectivas quinonas em todas as temperaturas avaliadas, com exceção da temperatura ambiente, no entanto, 9,10-antraquinona (ion molecular de $m/z = 208$) aparece sempre como contaminante na análise da 1,4-naftoquinona. Entretanto, a 9,10-fenantraquinona não foi detectada em qualquer das temperaturas avaliadas, o que sugere a degradação térmica, como previsto anteriormente pelas curvas de TG e DSC.

Tendo em conta as estruturas moleculares das quinonas avaliadas (Figura 4), uma relação entre a estabilidade térmica e a posição de grupos carbonila pode ser observada. Os grupos carbonila nas quinonas termicamente menos estáveis, tais como 1,2-naftoquinona e 9,10-fenantraquinona, estão muito mais próximos (posição “orto”, Figura 4). Considerando que este grupo concentra alta densidade eletrônica na vizinhança do átomo de oxigênio, isto pode resultar em repulsão eletrônica elevada, diminuindo a estabilidade da estrutura molecular, favorecendo assim reações de degradação térmica.

Ambas, 9,10-fenantraquinona e 1,2-naftoquinona são “orto”-quinonas, no entanto, os resultados fornecem evidências de que a primeira é mais estável termicamente do que a última. Isto pode ser consequência da estabilização molecular mais eficiente por efeitos de ressonância na 9,10-fenantraquinona. A presença de dois anéis de benzeno ligado ao grupo quinona, no caso da 9,10-fenantraquinona, em vez de apenas um, no caso de 1,2-naftoquinona, proporciona melhor distribuição de carga por deslocalização de elétrons (Figura 4).

Com o objetivo de avaliar a estabilidade das quinonas em soluções de acetonitrila sob condições cromatográficas, uma série de sucessivas injeções de soluções padrão foi realizada e as respostas encontram-se apresentadas na Figura 16.

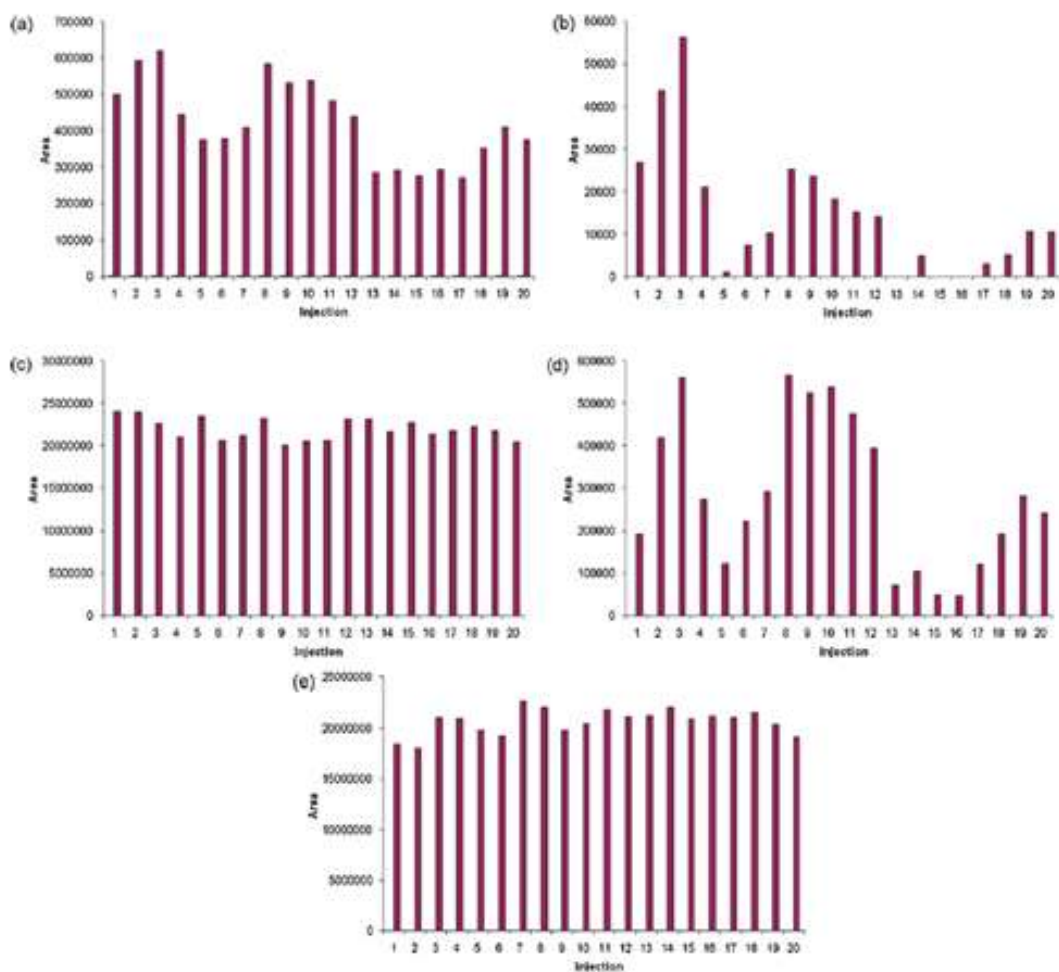


Figura 16: Injeções sucessivas de soluções de quinonas (a) 1,4-Benzoquinona ($15,9\text{mgL}^{-1}$); (b) 1,2-Naftoquinona ($55,4\text{mgL}^{-1}$);(c) 1,4-Naftoquinona($19,9\text{mgL}^{-1}$);(d) 9,10-fenantraquinona($68,8\text{mgL}^{-1}$); (e) 9,10-Antraquinona($19,6\text{mgL}^{-1}$)

Os resultados demonstraram boa repetibilidade de área do pico para 1,4-naftoquinona e 9,10-antraquinona, com desvio padrão relativo (RSD) de 6,10 e 5,63%, respectivamente. A análise térmica e de “headspace” não revelou qualquer evidência sobre decomposição térmica para ambas as quinonas na faixa de temperatura da análise cromatográfica. Enquanto isso, apesar da boa estabilidade térmica, 1,4-benzoquinona mostrou repetibilidade apenas razoável com RSD de 26,5%. Esta menor repetibilidade, quando comparada com 1,4-naftoquinona e 9,10-antraquinona é devido, provavelmente, à interferência de hidroquinona (ion molecular de $m/z = 110$) detectada em análise “headspace” acima de 100°C . Por outro lado, não há repetibilidade em injeções sucessivas de soluções de 1,2-naftoquinona e 9,10-fenantraquinona. Nestes casos, as curvas TG e DSC, bem

como a análise por “headspace” mostraram claramente evidência de degradação térmica destas quinonas.

Nesse sentido, as quinonas estudadas apresentaram comportamento térmico diferente. A 1,4-benzoquinona, 1,4-naftoquinona e 9,10-antraquinona são termicamente estáveis durante o intervalo das temperaturas avaliadas no que diz respeito à decomposição e demonstraram ser estáveis sob as condições cromatográficas. Ao contrário, 1,2-naftoquinona e 9,10-fenantraquinona começam a se decompor a partir de 100°C e 215°C, respectivamente, e nenhuma repetibilidade foi verificada na análise cromatográfica.

Em geral, os resultados indicam que a estrutura molecular influencia fortemente o curso da decomposição térmica destas quinonas. A interação intramolecular de grupos carbonila na posição “orto” favorece a degradação térmica e os efeitos mesomérico contribuíram para o aumento da estabilidade térmica de orto-quinonas. Estes resultados fornecem informações úteis sobre a estabilidade térmica de quinonas que pode dar apoio no desenvolvimento de métodos para a determinação quinonas por CG-EM.

3.4 - EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO

Uma seção de 47 mm de diâmetro de cada filtro foi colocada em um frasco com 10mL da mistura de solventes DCM:ACN (2:1) e, para a resina XAD-4, 90mL da mesma mistura de solventes. Estes sistemas foram submetidos à sonicação por 24 minutos. (EIGUREN-FERNANDEZ, e col, 2008). Os extratos resultantes foram filtrados através de unidades filtrantes de PTFE millex (25 mm de diâmetro x 0,45µm de poro, Milipore), e evaporados à secura sob fluxo de nitrogênio e redissolvidos em 1,0mL de ACN no caso da análise sem derivatizar. Alíquotas de 100µL foram utilizadas para proceder a derivatização por acetilação e posterior análise por CG-EM.

3.5 - QUANTIFICAÇÃO DAS QUINONAS POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS (GC-EM)

A quantificação de quinonas diretamente por CG-EM tem sido objeto de discordância na literatura aberta (EIGUREN-FERNANDEZ, e col., 2008). O principal foco da discussão é a possibilidade de decomposição térmica das quinonas [(JAKOBER e col., 2007), (HILLARD, 2008) (NOSAL, 1985), (BONNET, 1984) quando submetidas ao aquecimento durante a análise cromatográfica.

O uso de reações de derivatização, como, por exemplo, acetilação, tem, pelo menos, dois objetivos: melhorar a estabilidade térmica das quinonas, bem como dos limites de detecção e quantificação por CG-EM. Entretanto, a própria reação é motivo de divergências. Por exemplo, CHO e col. em 2004 questionaram a eficiência da acetilação da 9,10-AQ ao observarem discrepâncias significativas entre os limites de detecção desta quinona quando comparado com os demais compostos estudados.

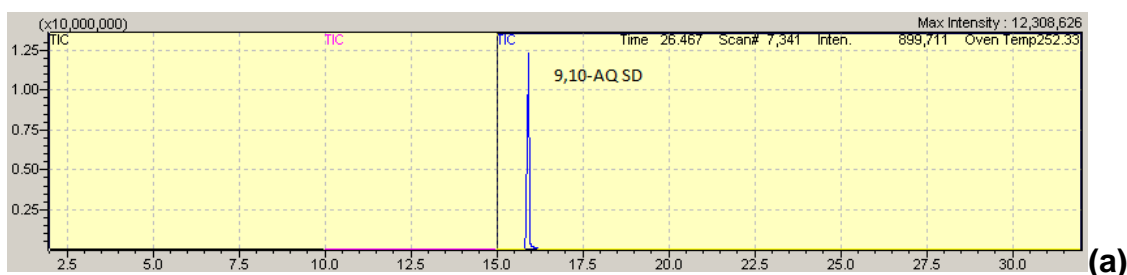
Para verificar o rendimento da reação de derivatização por acetilação das quinonas foco deste estudo foi preparado padrões das cinco quinonas relacionadas para o estudo e as mesmas foram analisadas por CG-EM diretamente e na forma derivatizada.

O rendimento da reação de acetilação das quinonas estudadas está na tabela 17. As quinonas 1,4-BQ, 1,2-NQ, 1,4-NQ e 9,10-FQ apresentaram rendimentos superiores a 95% enquanto que a 9,10-AQ apresentou rendimento próximo a 20%.

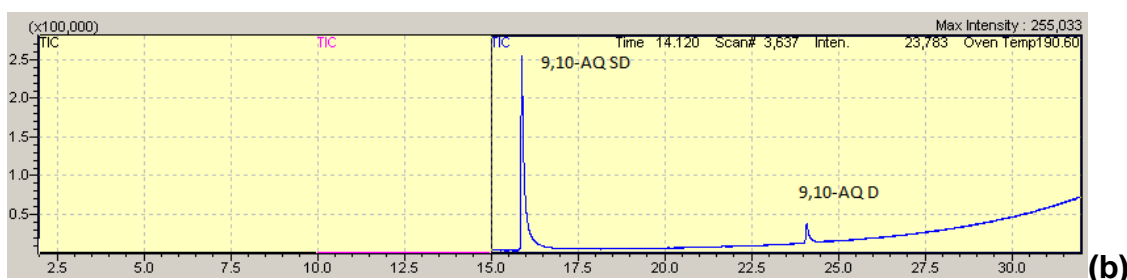
Tabela 17: Resultados de percentual de derivatização das quinonas

<i>Quinonas</i>	<i>Percentual de derivatização</i>
1,4- BQ	100
1,2-NQ	99,7
1,4-NQ	95,8
9,10-FQ	97,8
9,10-AQ	23,9

Na análise dos cromatogramas obtidos (Figura 17) para a 9,10-AQ pode ser observado o sinal obtido da 9,10-AQ sem derivatizar (Figura 17a) em 15,955 min. Na Figura 17b, quando foi feita a análise da 9,10 AQ acetilada, aparece o mesmo pico da 9,10-AQ sem derivatizar com intensidade significativamente maior do que o respectivo derivado acetilado (TR = 24,071 min).



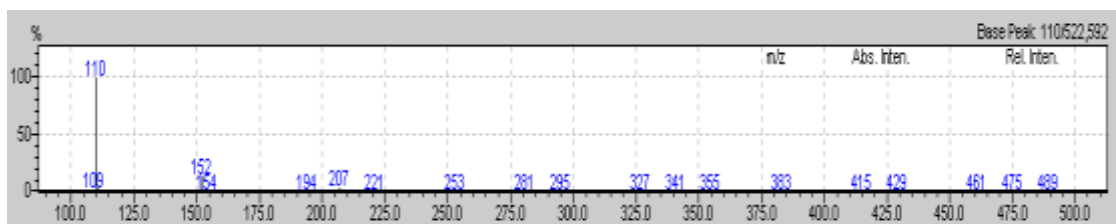
Condições cromatográficas: Temperatura do injetor (280°C); Modo de injeção: splitless; Temperatura inicial do forno: 120°C. Programação de temperatura do forno: 100°C(4min) – 5°C/min- 310°C(5min)



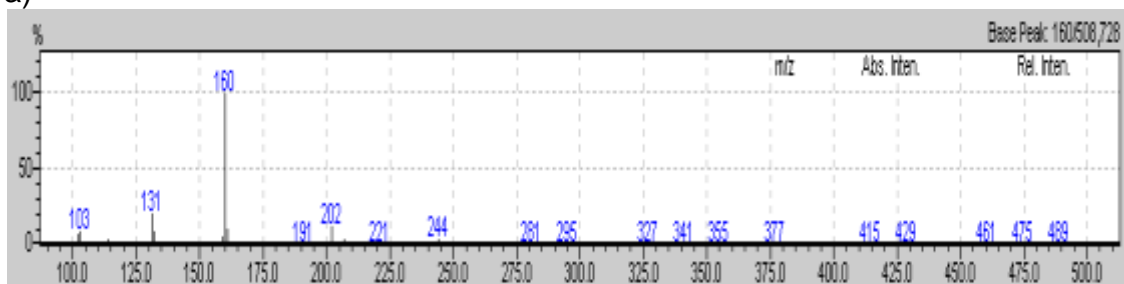
Condições cromatográficas: Temperatura do injetor (280°C); Modo de injeção: splitless; Temperatura inicial do forno: 120°C; Programação de temperatura do forno 120°C – 280°C / 5°C/min

Figura 17: Cromatogramas obtidos através da injeção da 9,10-AQ no CG-EM no modo sem derivatizar (a) e no modo derivatizado (b).

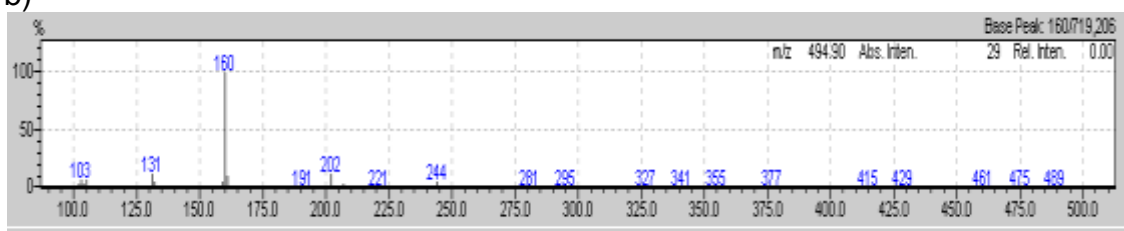
Depois de estabelecidos os parâmetros para a boa separação cromatográfica (item 2.1, pag.32) foi feita identificação das quinonas derivatizadas e sem derivatizar através da observação dos picos do íon molecular e/ou base desses analitos nos espectros de massas gerados (Figura 18 e19). É possível observar no espectro de massas da 9,10-AQ derivatizada apenas os íons referentes a esta quinona sem derivatizar, (íon molecular m/z 208), confirmando assim que a reação de derivatização deste composto não ocorre de forma completa.



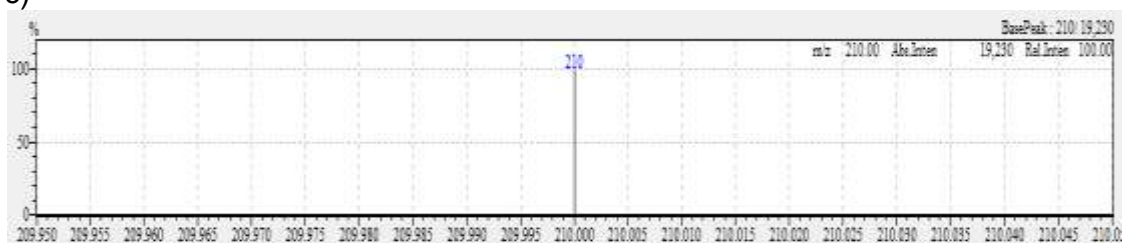
a)



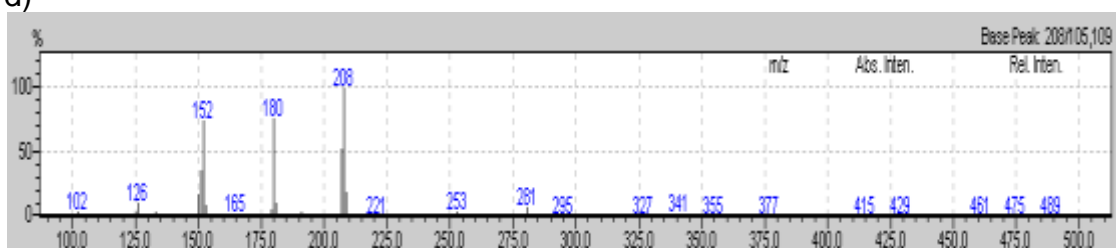
b)



c)



d)



e)

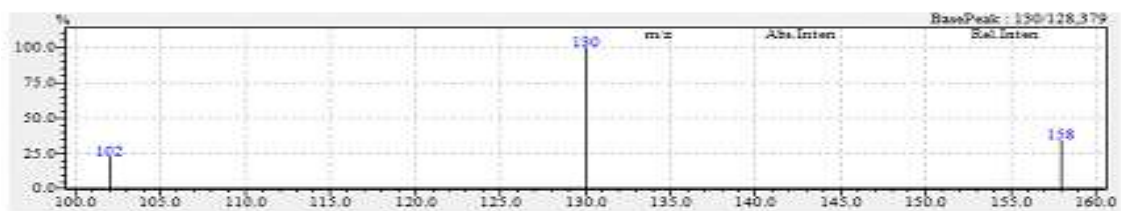
Figura 18: Espectros de massas das quinonas derivatizadas acetiladas
a)1,4BQ(m/z=110);b)1,2NQ(m/z=160);c)1,4NQ(m/z=210);d)9,10FQ;e)9,10AQ
(m/z=210)



a)



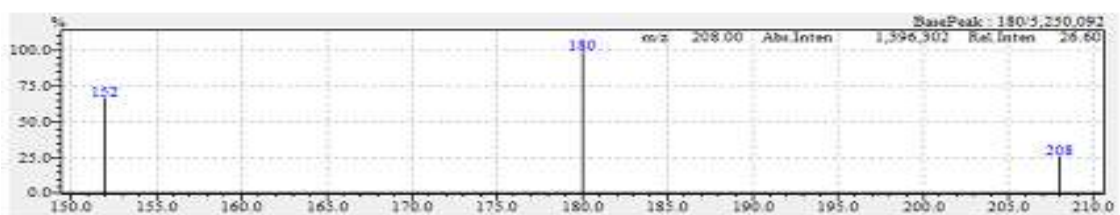
b)



c)



d)



e)

Figura 19: Espectros de massas das quinonas sem derivatizadas

a)1,4BQ(m/z=108);b)1,4NQ(m/z=158);c)1,2NQ(m/z=130);d)9,10AQ(m/z=208);e)9,10-FQ(m/z=180)

Os resultados obtidos permitem sugerir que a reação de acetilação não é quantitativa para a 9,10AQ, quando comparada com as demais quinonas estudadas. Por outro lado, os cromatogramas obtidos para as quinonas sem qualquer reação de derivatização foram consistentes o suficiente para considerar a possibilidade de análise direta destes compostos.

Os métodos utilizados para a análise das quinonas derivatizadas acetiladas e sem derivatizar apresentaram linearidade, boa precisão, com desvio padrão relativo nas faixas 5,53 e 7,93% e 1,63 - 9,29%, para as quinonas derivatizadas e não derivatizadas respectivamente (Figura 20) (Tabelas 18 e 19).

Tabela 18. Resultados obtidos para as Quinonas Derivatizadas acetiladas

Quinona	Fórmula Molecular	tr (min.)	Segmento		Íons monitorados		R ²	CV (%)	LD (mgL ⁻¹)	LQ (mgL ⁻¹)
			nº	Δt (min.)	q	Q				
1,4-BQ	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	20,31	1	3-26	110, 152, 194	110	0,9987	7,93	0,13	0,45
1,2-NQ	C ₁₄ H ₁₂ O ₄	31,55	2	26-35	160, 202, 244	160	0,9973	6,23	0,05	0,39
1,4-NQ	C ₁₄ H ₁₂ O ₄	32,72			160, 202, 244	160	0,9981	5,53	0,05	0,47
9,10-FQ	C ₁₈ H ₁₄ O ₄	42,36	3	35 - 51	210, 252, 294	210	0,9922	7,37	0,20	0,35
9,10-AQ	C ₁₈ H ₁₄ O ₄	42,71			294	210	0,9900	6,89	0,20	0,47

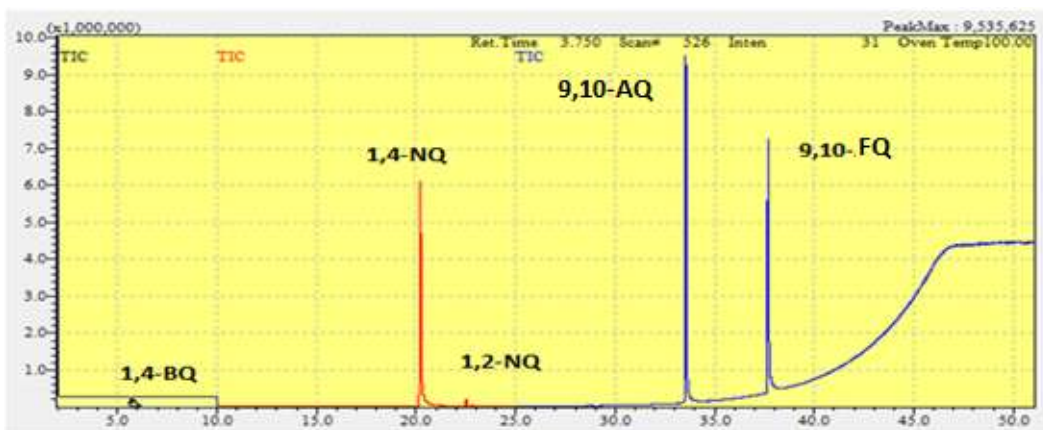
Δt =Intervalo de tempo; q= Qualificador; Q= Quantificador; CV=Coeficiente de Variação; LD=Limite de Detecção; LQ=Limite de Quantificação

Tabela 19. Resultados obtidos para as Quinonas Não Derivatizadas

Quinona	Fórmula Molecular	Tr (min.)	Segmento		Íons monitorados		R ²	CV (%)	LD (mgL ⁻¹)	LQ (mgL ⁻¹)
			nº	Δt (min.)	q	Q				
1,4-BQ	C ₆ H ₄ O ₂	5,673	1	2-10	108	108	0,9900	9,29	0,20	0,50
1,4-NQ	C ₁₀ H ₆ O ₂	20,331	2	10-25	158	158	1,0000	1,88	0,20	0,56
1,2-NQ	C ₁₀ H ₆ O ₂	22,389			158	130	1,0000	2,38	0,01	0,05
9,10-AQ	C ₁₄ H ₈ O ₂	33,616	3	25 - 51	208	208	1,0000	1,63	0,30	0,53
9,10-FQ	C ₁₄ H ₈ O ₂	37,785			208	180	0,9700	5,41	2,18	4,37

Δt =Intervalo de tempo; q= Qualificador; Q= Quantificador; CV=Coeficiente de Variação; LD=Limite de Detecção; LQ=Limite de Quantificação

a)



b)

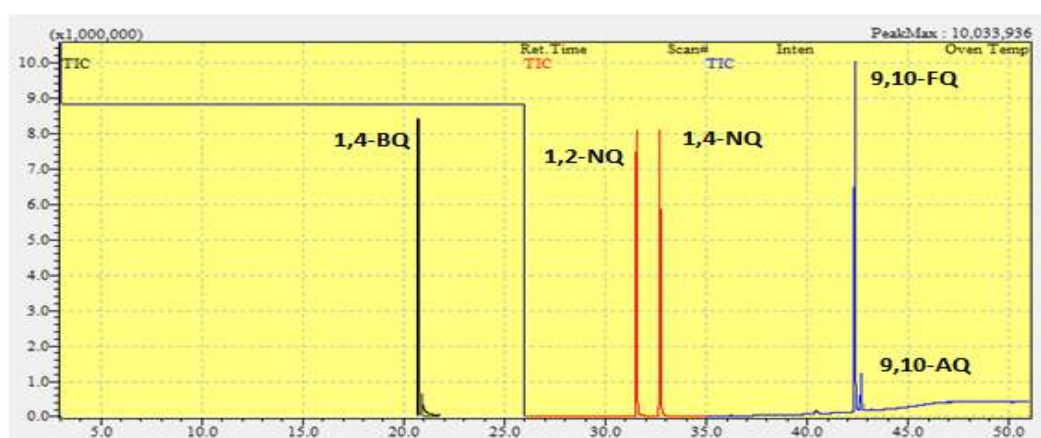
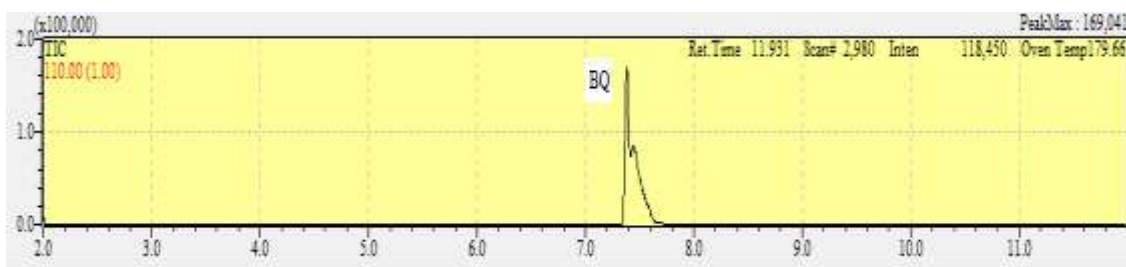


Figura 20. Cromatogramas de misturas de quinonas: (a) não derivatizadas (18mgL^{-1}); (b) derivatizadas acetiladas (19mgL^{-1})

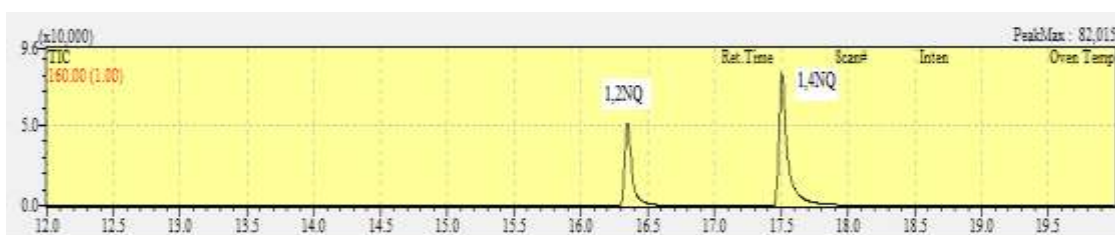
Como forma de esclarecer informações conflitantes sobre a determinação direta de quinonas por CG-EM relacionadas à possibilidade de decomposição térmica destes analitos [(EIGUREN-FERNADEZ e col. 2008), (JAKOBER e col., 2007), (HILLARD, 2008)], foram realizados estudos de análise térmica de quinonas (p. 51 - 61) onde ficou demonstrado que a 1,4-BQ, 1,4-NQ e 9,10-AQ são termicamente estáveis no intervalo de 25 – 600°C. Para a 1,2-NQ e a 9,10-FQ (HANIF, e col., 2009) a estabilidade é menor, existindo indicativos de decomposição mais pronunciada a partir de 243°C para a 1,2-NQ e a partir de 265°C para a 9,10-FQ. Esta menor estabilidade pode ser explicada com base nas interações intermoleculares de grupos carbonila em posição “orto”. Como a 1,2-NQ é detectada no método utilizado em 195°C e a 9,10-FQ em 231°C comprova-se, desta forma, que é possível determiná-las sem derivatização

Também, a utilização de reações de derivatização aumenta o tempo de processamento das amostras e insere a possibilidade de perda dos analitos de interesse, então é possível concluir que a melhor escolha para a determinação destas substâncias é na forma sem derivatizar.

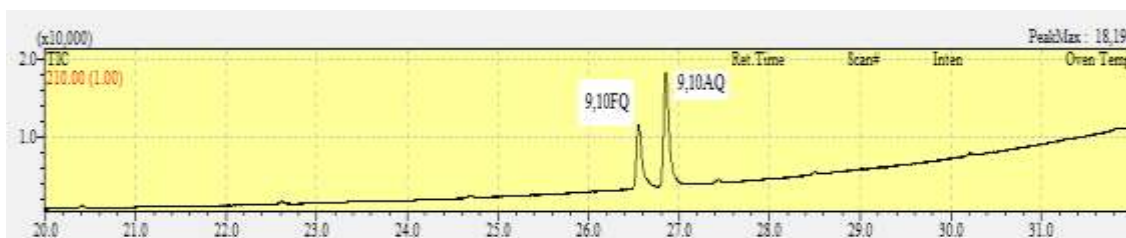
A identificação de cada uma das cinco quinonas e o conseqüente registro de seus espectros de massas (Figuras 18 e 19) serviu de base para a construção da programação do EM no modo SIM, mais adequado à análise de concentrações em níveis traços.



a)

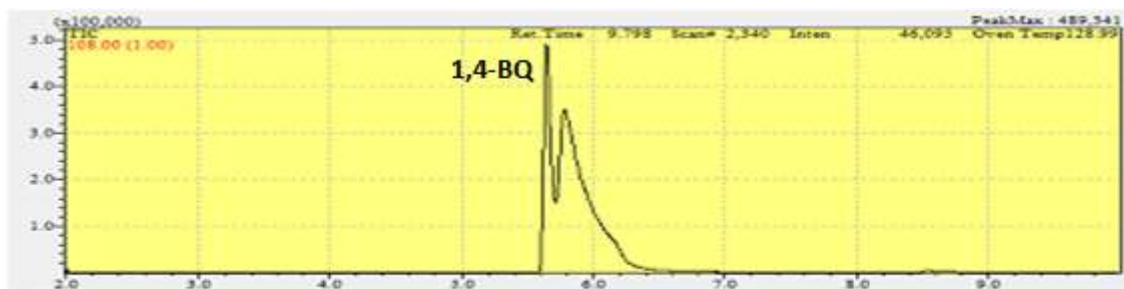


b)



c)

Figuras 21: Cromatogramas de íons selecionados por janela de tempo das quinonas derivatizadas acetiladas a) 1,4-BQ; b) 1,2-NQ e 1,4-NQ c) 9,10-FQ e 9,10-AQ



a)



b)

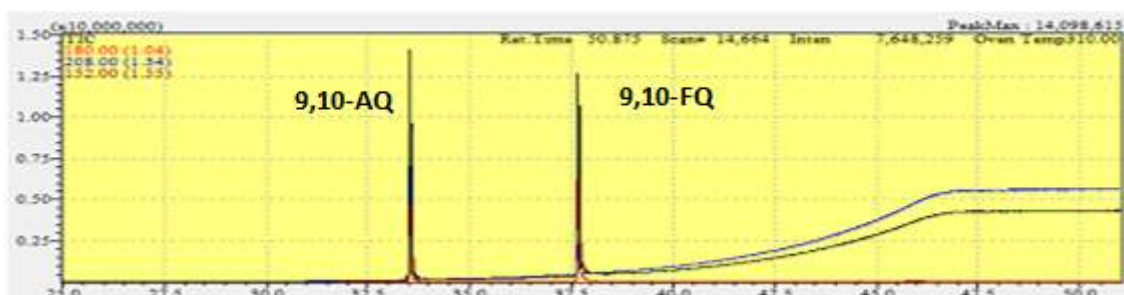


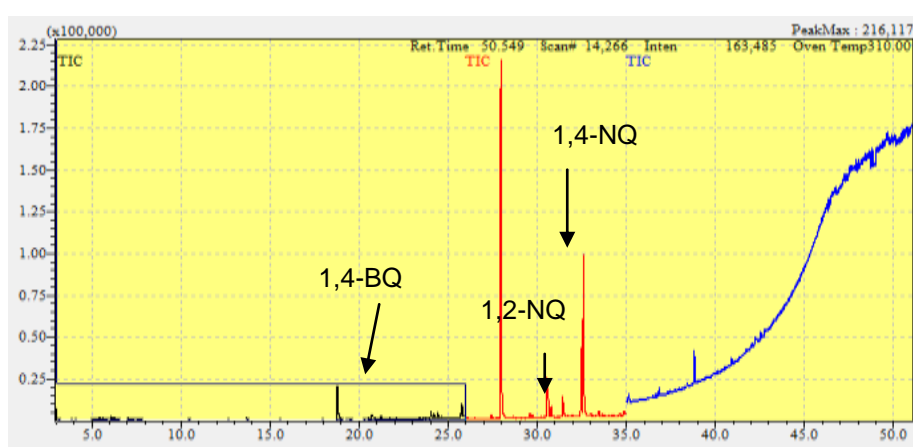
Figura 22: Cromatogramas de íons selecionados por janela de tempo das quinonas sem derivatizar a) 1,4-BQ; b) 1,2-NQ e 1,4-NQ c) 9,10-FQ e 9,10-AQ.

Desta forma foi criada uma Tabela (pg. 34), mediante a seleção dos íons mais abundantes a serem monitorados numa determinada janela de tempo. Ressalte-se que para todas as quinonas derivatizadas analisadas seus respectivos íon base foram selecionados e para as quinonas sem derivatizar foi escolhido o íon de maior intensidade. Assim, o tempo total de análise foi dividido em três janelas que foram vinculadas aos íons específicos, de acordo com as quinonas a serem analisadas, conforme descrito na Tabela 7 e 8 p.34, Na figura 21 e 22 são mostrados os cromatogramas (CG-EM/SIM) de íons selecionados por janela de tempo estabelecida para cada quinona ou grupo de quinonas.

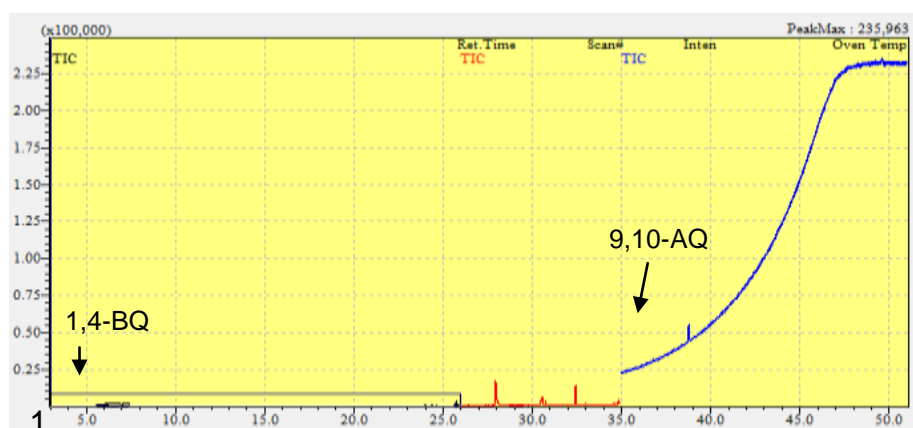
3.6 - DETERMINAÇÕES AMBIENTAIS DE QUINONAS

3.6.1 – MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO (MP_{2,5})

Estabelecidos os parâmetros de detecção e quantificação para a análise das quinonas. Foi realizada a análise de amostras ambientais. Amostras de material particulado (MP_{2,5}) coletadas na estação de ônibus foram submetidas à extração e posterior análise por CG-EM, permitindo a identificação e quantificação das quinonas, sob as formas não derivatizadas e derivatizadas (Figura 23).



a)



b)

Figura 23. Cromatograma da amostra de MP_{2,5}, analisada por CG-EM a) derivatizada; b) sem derivatizar

Todas as amostras coletadas (n= 32) foram submetidas às análises por CG-EM. A concentração das quinonas esteve na faixa de 0,15 (1,4-BQ) a 7,39 (9,10-AQ) ngm⁻³. A comparação dos resultados das análises das quinonas na estação de

transbordo da LAPA e os reportados na literatura são apresentados na Tabela 20. A 9,10-AQ, foi a quinona que apresentou concentração mais elevada no MP_{2,5}, condizendo com o exposto na literatura [(CHO, e col., 2004), (EIGUREN-FERNANDEZ, e col., 2008)].

Tabela 20. Comparação entre os resultados da análise de Quinonas em MP_{2,5} Não Derivatizadas e Derivatizadas acetiladas em amostras reais coletadas numa estação de ônibus e dados da literatura [(CHO, e col., 2004), (EIGUREN-FERNANDEZ, e col., 2008)]

Quinonas SD	Literatura (pgm ⁻³)	Observado (ngm ⁻³)	Quinonas D	Literatura (pgm ⁻³)	Observado (ngm ⁻³)
1,4-BQ	*	<0,20 – 0,55	1,4-BQ	*	<0,30 – 0,49
1,2-NQ	*	<0,20 – 3,61	1,2-NQ	0-230 ^a 2,52-451 ^b	<0,05 – 3,17
1,4-NQ	*	<0,01 – 2,23	1,4-NQ	60 ^a 2,79-2195 ^b	<0,05 – 2,40
9,10-FQ	*	<0,30 – 2,48	9,10-FQ	20-200 ^a 14,1-732 ^b	<0,20 – 2,48
9,10-AQ	*	<2,18 – 5,32	9,10-AQ	0-730 ^a 4,70-1776 ^b	<0,20 – 7,39

*Dados não fornecidos pela literatura;
a) (CHO, E COL., 2004), b) (EIGUREN-FERNANDEZ, E COL., 2008)

Para os resultados sem derivatizar não há parâmetros de comparação na literatura. Entretanto, pode ser observado (Tabela 20) que os valores encontrados neste estudo são bastante concordantes com os obtidos após acetilação.

Vale salientar que apesar da 9,10-FQ apresentar valores médios comparáveis às outras quinonas, esta substancia foi detectada em 4 amostras apenas. Apesar disso, é um resultado a ser considerado devido a sua grande toxidez (JAKOBER, 2007), pois a sua presença em amostras ambientais acarreta implicações toxicológicas e doenças cardiopulmonares podendo levar, inclusive, á morte (CHO, e col., 2004). A 9,10-FQ é um dos poluentes encontrados associados às partículas podendo ser derivado da emissão direta (SIENRA, 2006) de combustíveis, bem como da

oxidação de fenantreno na atmosfera. Deste modo, além da emissão direta deste composto é necessário entender as transformações que podem levar à sua formação e/ou decomposição. (KISHIKAWA, *et al.*, 2006), (EIGUREN-FERNADEZ, *et al.*, 2008).

3.6.1.1 – VARIABILIDADE NAS CONCENTRAÇÕES DE QUINONAS NA ESTAÇÃO DA LAPA

Com o objetivo de verificar o período de maior impacto das quinonas na população que utiliza a Estação da Lapa, foi realizado um estudo comparativo, agrupando os valores das concentrações de acordo com o turno (matutino, vespertino e noturno) (Figura 24). A comparação feita entre os períodos da manhã, tarde e noite nas amostras de $MP_{2,5}$ revelou concentrações mais elevadas das quinonas 1,4-BQ, 1,2-NQ, 1,4-NQ, 9,10AQ e 9,10-FQ são nos períodos da manhã e tarde. Estes resultados eram esperados uma vez que estes períodos são os de maior trânsito de veículos, englobando assim parte do horário de pico do almoço e os horários de chegada e retorno para casa.

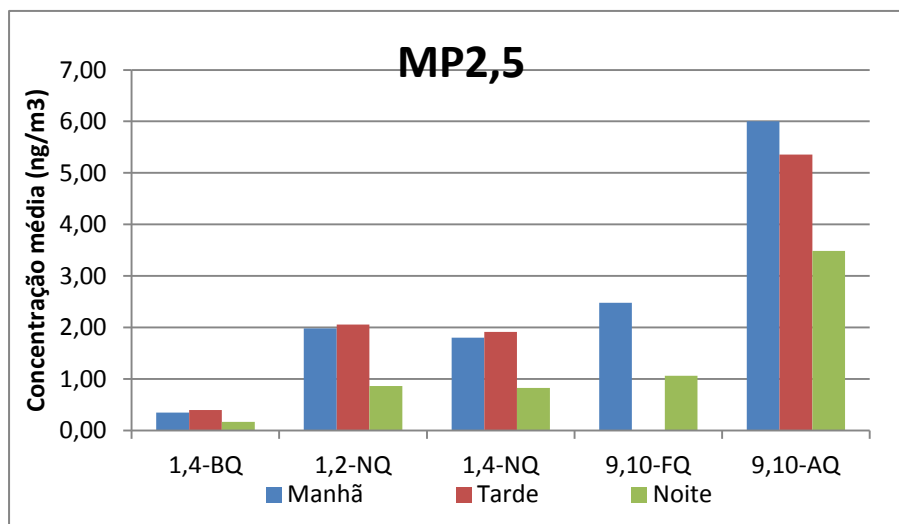


Figura 24: Concentrações médias de quinonas por turno na Estação da Lapa

Somando as concentrações médias dos períodos da manhã e tarde, e comparando o resultado com o turno da noite, observa-se que, aproximadamente 70 a 100 % das quinonas são emitidas nos dois primeiros períodos. Esse fato é uma evidência de que a emissão de quinonas presente no MP, muito provavelmente, tem origem nos ônibus que estão transitando e também naqueles que estão parados, à espera de passageiros, porém com os motores em funcionamento. Esta conclusão é aderente ao trabalho (LOPES, 2007;LOPES,2008) feitos com HPA na mesma estação de ônibus. Como as quinonas e os HPA podem ser emitidos diretamente da combustão do diesel, então é bastante aceitável que tenham um perfil análogo.

3.6.1.2 – AVALIAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE QUINONAS COM E SEM DERIVATIZAÇÃO

Devido à razoável concordância observada nas concentrações das quinonas em amostras ambientais determinadas por CG-EM de forma direta com as derivatizadas por acetilação, foi avaliado estatisticamente a extensão da correlação entre os métodos, bem como a possibilidade de determinação destas quinonas no ar atmosférico sem que sejam necessárias reações de derivatização.

Em primeiro lugar, foi utilizada a análise de componentes principais (PCA), que é um dos métodos estatísticos de múltiplas variáveis com a finalidade básica de análise dos dados coletados visando sua redução, eliminação de sobreposições e a escolha das formas mais representativas de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais, e paralelamente foi feita a correlação entre os dados sem derivatizar e derivatizados.

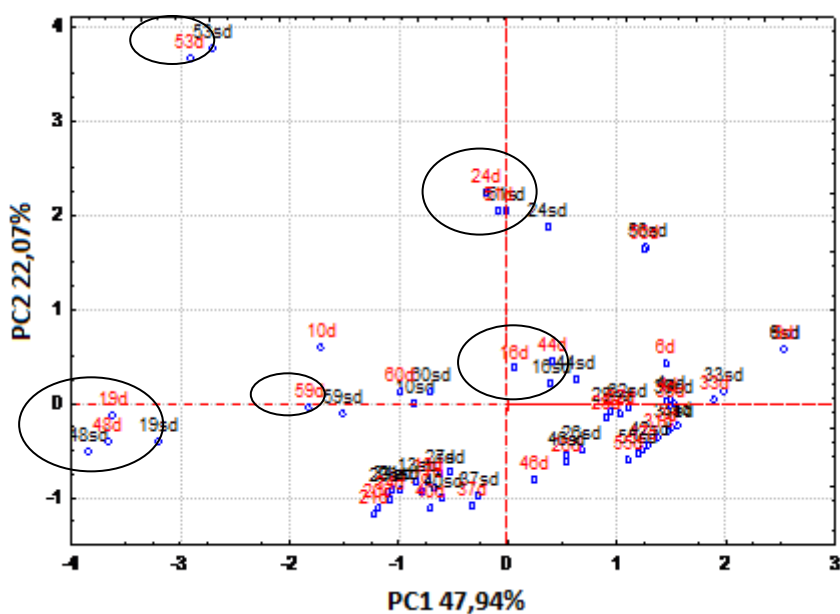


Figura 25: Gráfico de PC1 x PC2 para amostras MP_{2,5} (dados na tabela 26 anexo 2).

Pela análise de componentes principais (Figura 25) verifica-se que as determinações tanto sem derivatizar quanto derivatizadas encontram-se bem próximas indicando que não há diferenças significativas entre elas. Esta observação é reforçada por estudos [(NOSAL, 1985), (BONNET, 1984)] que mostraram ser possível a determinação de 1,4-BQ, 1,4-NQ e 9,10-AQ por cromatografia a gás sem que para isso fosse necessário nenhum procedimento de derivatização.

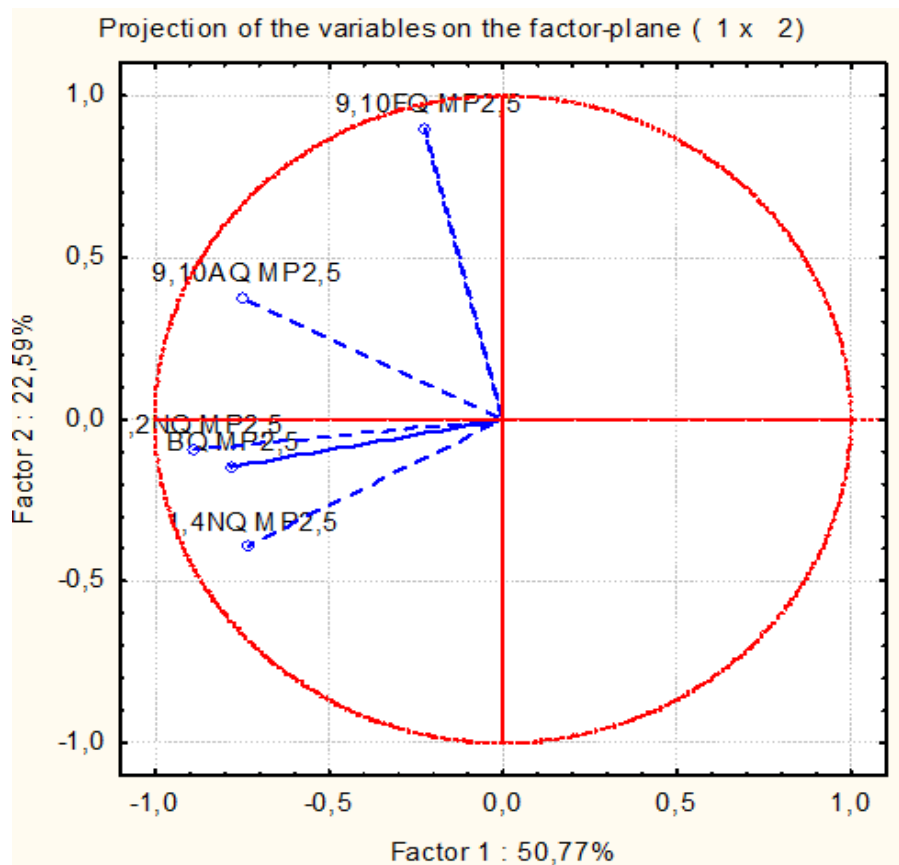


Figura 26: Gráfico de scores das componentes.

Observa-se que a amostra 53 (Figura 25) encontra-se bastante destacada das demais, isso pode ser explicado com base no gráfico de scores (Figura 26), onde se observa que as quinonas que estão influenciando diretamente nesta amostra são a 9,10-FQ e a 9,10-AQ, que se encontram no mesmo quadrante que a amostra 53. A 9,10-FQ tem valor elevado para a componente 2 enquanto a 9,10-AQ tem valor elevado para a componente 1 (Tabela 26).

Em segundo lugar, além da análise de PCA foi feita a correlação entre os resultados de CG-EM obtidos na forma sem derivatizar e derivatizada (Figura 27), observa-se que existe uma ótima correlação ($r^2 = 0,8805$) entre os resultados, havendo apenas alguma distorção com relação a alguns valores que não tem grande significado quando comparado com o número de dados utilizados ($n=132$). Estes resultados suportam a conclusão que é possível determinar as quinonas em estudo presentes em amostras de material particulado atmosférico, por CG-EM de forma direta.

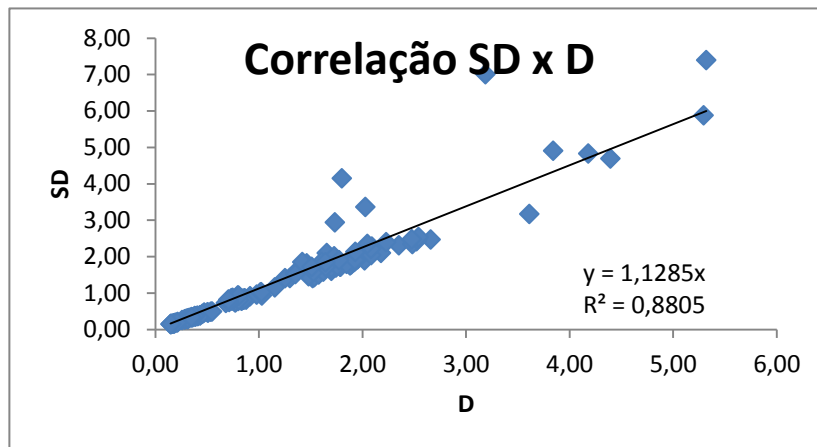


Figura 27: Correlação entre determinações das 5 quinonas sem derivatizar (SD) e derivatizada (D)

3.6.2 – FASE VAPOR

Na análise de amostras da fase vapor (Tabela 21) as quinonas de alta pressão de vapor e baixa massa molecular, 1,4-BQ, 1,2-NQ e 1,4-NQ foram detectadas e quantificadas na maioria das amostras, ao passo que a 9,10-FQ foi detectada em apenas uma amostra e a 9,10-AQ não foi detectada em nenhuma das amostras analisadas. Os resultados encontrados neste estudo estão em concordância com os resultados observados nos processos de emissão diesel determinadas por JAKOBER, *et al*, 2007 que quantificaram a 1,4-BQ e 1,4-NQ cujas concentrações são influenciadas pelo tipo do combustível e condições do motor.

Tabela 21 Concentrações médias de cinco quinonas em amostras de MP_{2,5} e fase vapor da estação da LAPA (ngm⁻³)

Quinona	MM	Concentração
		Média (ngm ⁻³) (Fase vapor)
1,4-BQ	108	0,34 ±0,10
1,2-NQ	158	0,33 ±0,16
1,4-NQ	158	0,31 ±0,10
9,10-FQ	208	*0,29
9,10-AQ	208	Nd

*N=1

3.6.3 – CORRELAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE QUINONAS NAS FASES VAPOR E PARTICULADA.

A substancial contribuição da emissão de quinonas a partir de motores veiculares deve ser estudada não só com relação à sua quantificação, mas também no que se refere à sua distribuição entre as fases particulada e vapor, pois esta distribuição de fases pode ser associada com as condições de coleta, condições inerentes ao motor, ao tipo do combustível, bem como a transformações químicas. A 1,4-BQ tem sido a quinona mais abundante tanto em emissões provenientes de motores leves como de motores pesados e a partição gás-partícula desta quinona e da 1,4-NQ foi examinada anteriormente (JAKOBER, e col., 2007) tomando como parâmetro o cálculo do coeficiente de partição (Kp) e seu logaritmo, definido como:

$$Kp = C_p / (C_v \times MP_{2,5}),$$

Onde:

Cp = concentração na fase particulada (MP_{2,5}),

Cv = concentração na fase vapor,

MP_{2,5} = concentração total de particulado.

Os valores encontrados para o estudo das emissões de motores diesel na estação da LAPA (Tabela 22) estão em ordem de grandeza comparável aos valores citados na literatura para estas quinonas (JAKOBER, e col., 2007), porém os valores tabelados referem-se a coletas diretamente na saída do motor veicular e são calculados para partículas totais em suspensão (PTS), enquanto os valores obtidos neste estudo referem-se a MP_{2,5} e coletas feitas no ambiente de uma estação de ônibus, ou seja, mais condizentes com as condições reais, pois a distribuição de concentrações entre as fases é de grande relevância quando ao impacto na saúde humana. Vale ressaltar que a fração em fase vapor ficará restrita às vias aéreas superiores do sistema respiratório, enquanto que as quinonas associadas a fase particulada mais fina serão transportadas para regiões mais internas do trato respiratório (pulmão), podendo provocar sérios danos à saúde.

Tabela 22 : Valores de logKp para 1,4-BQ e 1,4-NQ

<i>Quinona</i>	<i>log Kp</i> <i>(calculado)</i>	<i>log Kp^a</i>
1,4-BQ	-3,7	-3,6
1,4-NQ	-2,8	-3,7

a- JAKOBER, e col., 2007

3.6.4 – CORRELAÇÕES ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE QUINONAS NA FASE PARTICULADA (MP_{2,5}).

As correlações entre as concentrações de quinonas 1,4-BQ, 1,2N-Q, 1,4-NQ, 9,10-FQ e 9,10-AQ determinadas no material particulado atmosférico MP_{2,5} (Figura 27), tiveram coeficiente na faixa de 0,4767 (1,2-NQ x 9,10-AQ) a 0,9998 (1,2-NQ x 9,10-FQ) indicando uma boa correlação entre elas e, conseqüentemente, a mesma origem. Vale ressaltar que as correlações (r^2) entre as quinonas de maior pressão de vapor e que foram determinadas na maioria das amostras são excelentes: 0,9867, 0,9416 e 0,8948, respectivamente, para as correlações 1,4-BQ x 1,4-NQ, 1,4-BQ x 1,2-NQ e 1,2-NQ x 1,4-NQ. Por outro lado, as menores correlações encontradas são que envolvem a 9,10-AQ, que foi quantificada num número pequeno de amostras e que pode ser afetada por problemas associados a amostragem (EIGUREN-FERNANDEZ, e col., 2008).

Os elevados valores de correlação podem ser interpretados como indicativo de fontes idênticas para as quinonas, que neste estudo significa que são provenientes da emissão direta a partir da combustão de diesel com 5% de biodiesel.

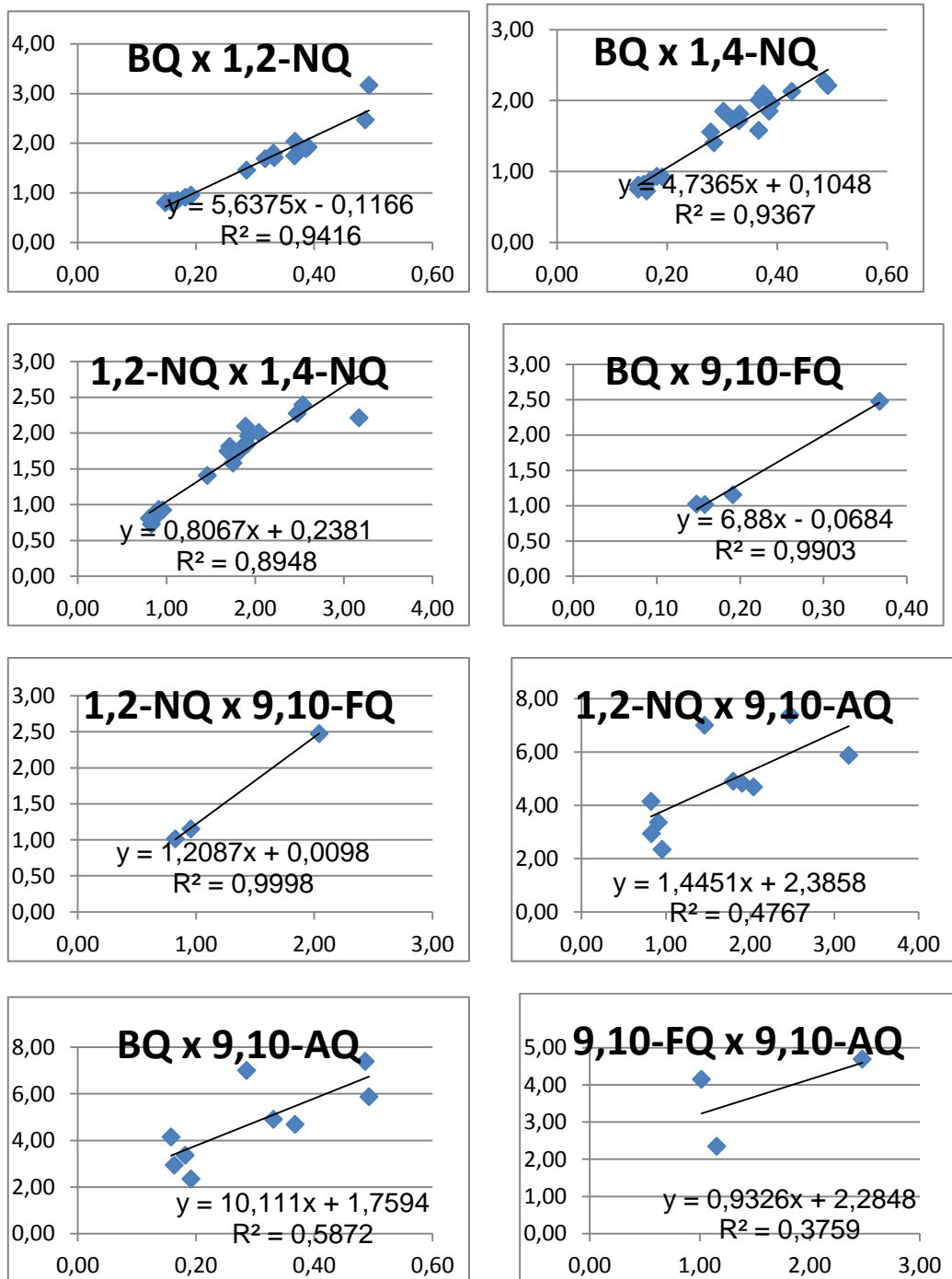


Figura 28: Gráficos de correlações entre as quinonas

3.7 - ESTUDO COMPARATIVO DE EMISSÃO DE HPA E QUINONAS.

Uma das fontes das quinonas para o ambiente é a formação através de reações fotoquímicas envolvendo HPA. Mesmo assumindo que não existem reações fotoquímicas no interior da estação da Lapa e que reações radicalares, tais como as que envolvem espécies nitrogenadas não foram avaliadas no presente estudo, as concentrações dos HPA naftaleno, fenantreno e antraceno e as quinonas que podem ser derivadas destes compostos: 1,2-NQ, 1,4-NQ, 9,10-FQ e 9,10-AQ, foram quantificadas em todas as amostras coletadas na estação da Lapa. Com base nestes resultados foi realizado um estudo comparativo entre [HPA] versus [quinonas] (Tabela 23) e Figura 29.

As correlações entre quinonas e HPA (Figura 29) foram muito boas entre as naftoquinonas e o naftaleno ($r^2 = 0,7704$ e $0,8141$) e o 9,10-fenantraquinona e o fenantreno ($r^2 = 0,9976$) e um pouco menor entre a 9,10-AQ e o antraceno ($r^2 = 0,5881$), sugerindo que estes compostos podem ter a mesma origem (KISHIKAWA, *et al.*, 2006), ou seja, reação de combustão.

A análise dos dados que constam na Tabela 23 demonstra que os valores encontrados para os HPA precursores é menor cerca de uma ordem de grandeza do que os valores encontrados para as respectivas quinonas. Isso poderia ser interpretado como indicativo de transformação de HPA em quinonas, entretanto, a boa correlação entre as concentrações destes compostos (Figura 29) e a ausência de atividade fotoquímica no interior da estação da Lapa, recomendam cuidado com este tipo de interpretação. Uma melhor elucidação deste processo só poderá ser atingida através da realização de estudos semelhantes em locais abertos.

Tabela 23: HPA x Quinonas em MP_{2,5}

Analito	Amostra (ng.m ⁻³)																														
	2	3	4	6	7	9	10	13	16	19	20	21	24	26	29	31	33	34	37	39	40	42	44	46	48	51	53	55	56	59	60
NAF	0,17	0,16	0,10	0,17	0,17	0,07	0,12	0,14	0,08	0,21	0,15	0,18	0,09	0,14	0,07	0,14	0,07	0,16	0,20	0,08	0,22	0,22	0,07	0,18	0,29	0,10	0,25	0,25	0,08	0,22	0,25
1,2-NQ	1,71	<Ld	0,84	1,92	1,69	<Ld	1,46	1,75	0,91	2,47	1,92	1,89	0,82	<Ld	0,86	<Ld	<Ld	1,89	<Ld	<Ld	2,54	<Ld	0,83	<Ld	3,17	0,96	2,04	<Ld	<Ld	1,80	1,90
1,4-NQ	1,81	1,41	0,79	<Ld	1,75	<Ld	1,41	1,58	0,93	2,27	1,96	2,10	0,82	1,56	0,87	1,52	0,86	1,85	2,13	0,79	2,40	1,72	0,73	1,85	2,21	0,93	2,01	1,90	0,75	1,72	1,84
FEN	0,27	0,19	0,13	0,29	0,23	0,12	0,22	0,20	0,12	0,40	0,26	0,29	0,10	0,20	0,10	0,29	0,13	0,23	0,30	0,10	0,29	0,27	0,11	0,27	0,42	0,11	0,31	0,31	0,09	0,23	0,36
9,10-FQ	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	1,01	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	1,15	2,48	<Ld	1,02	<Ld	<Ld
ANT	0,29	0,26	0,15	0,33	0,29	0,14	0,24	0,29	0,15	0,41	0,32	0,32	0,14	0,26	0,15	0,27	0,14	0,30	0,37	0,14	0,42	0,32	0,13	0,28	0,42	0,15	0,35	0,35	0,14	0,29	0,35
9,10-AQ	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	7,01	<Ld	3,36	7,39	<Ld	<Ld	4,15	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	<Ld	2,94	<Ld	5,88	2,35	4,69	<Ld	<Ld	4,91	4,83

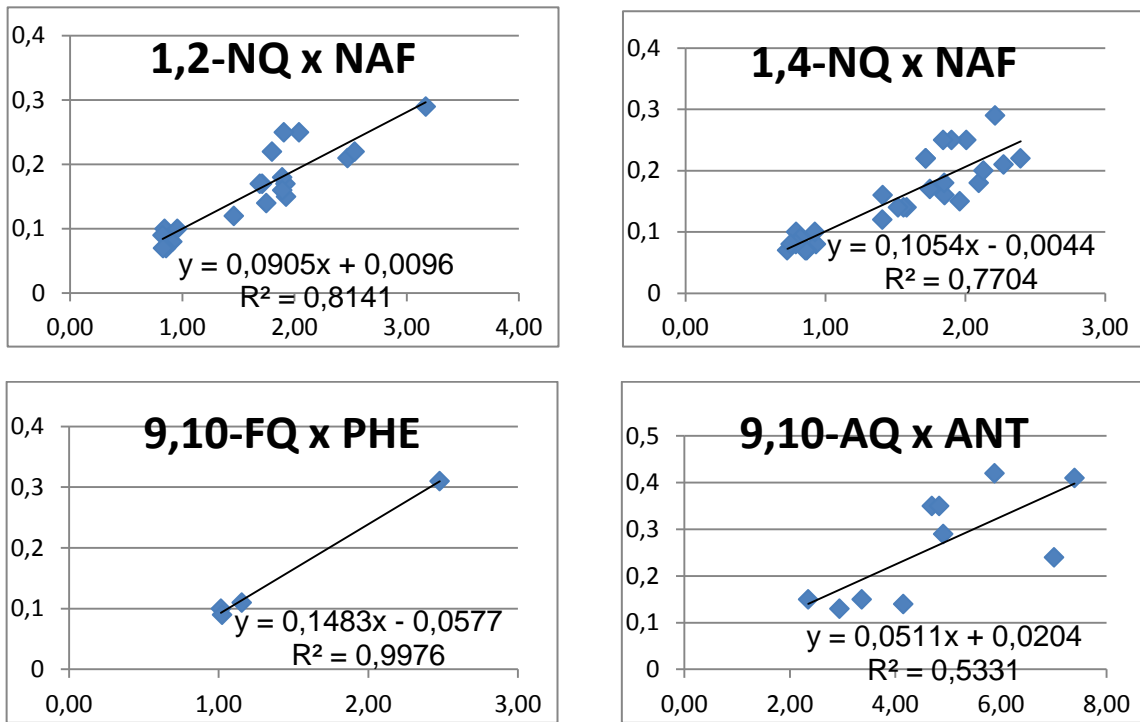


Figura 29: Gráfico de correlação entre quinonas e HPA

4.0 - CONCLUSÕES

- Pela análise gravimétrica do material particulado coletado na Estação da LAPA foi possível verificar o alto nível de impactação com relação à concentração de MP_{2,5}. Os turnos da manhã e da tarde foram os que tiveram maiores concentrações de MP estando acima dos valores recomendados pela OMS;
- O estudo da estabilidade térmica das quinonas possibilitou a otimização da programação para CG-EM permitindo o uso desta técnica na determinação direta de quinonas [1,4-benzoquinona (1,4-BQ); 1,2-naftoquinona (1,2-NQ); 1,4-naftoquinona (1,4-NQ); 9,10-fenantraquinona (9,10-FQ); 9,10-antraquinona (9,10-AQ)] em amostras de material particulado atmosférico e fase vapor coletadas na Estação da Lapa;
- A metodologia analítica desenvolvida apresentou vários aspectos altamente relevantes: a) a validação da técnica de CG-EM no modo SIM, apresentou resultados seletivos; b) a repetitividade da resposta do detector, inter-dias (dias diferentes), com coeficiente de variação nas faixas 5,53 -7,93% e 1,63 - 9,29 %, respectivamente para as quinonas derivatizadas acetiladas e sem derivatizar, para medida de área de pico; c) os limites de detecção na faixa de 0,05 a 0,20 mgL⁻¹ (derivatizadas) e 0,01 a 2,18 mgL⁻¹ (sem derivatizar) e os limites de quantificação entre 0,35 e 0,47 mgL⁻¹ (derivatizada) e entre 0,05 e 4,37 mgL⁻¹ (sem derivatizar); d) a curva de calibração de 0,05 a 21,9 mgL⁻¹, apresentou os valores do coeficiente de determinação (r^2) entre um mínimo de 0.9700 e um máximo de 1,0000;
- O método desenvolvido para análise direta de quinonas por CG-EM revelou resultados comparáveis aos obtidos para as determinações com utilização de reação de derivatização, com parâmetros de validação que permitem a sua utilização em determinações de quinonas em amostras ambientais, tanto em fase vapor quanto associadas ao material particulado;
- As análises de amostras coletadas na Estação da Lapa demonstraram que este sítio está bastante impactado por HPA e quinonas. A concentração de quinonas na Estação da LAPA esteve na faixa de 0,15 a 7,39 ngm⁻³, resultados que são comparáveis a estudos encontrados na literatura;

- O estudo da variabilidade das concentrações de quinonas na Estação da LAPA revelou serem os turnos da manhã e da tarde os mais impactados, em concordância com a análise gravimétrica;
- A utilização da análise de componentes principais e o estudo da correlação entre as concentrações determinadas de forma direta e na forma acetilada confirmaram a eficiência da determinação de quinonas de forma direta;
- A 1,4-BQ, 1,2-NQ e 1,4-NQ foram as quinonas encontradas em maiores concentrações na fase vapor, estando estes resultados em concordância com suas pressões de vapor;
- As quinonas tiveram boa correlação entre si indicando serem provenientes da mesma fonte;
- As correlações entre quinonas e HPA foram muito boas entre as naftoquinonas e o naftaleno ($r^2 = 0,7704$ e $0,8141$) e a 9,10-fenantraquinona e o fenantreno ($r^2 = 0,9976$) e um pouco menor entre a 9,10-antraquinona e o antraceno ($r^2 = 0,5881$), sugerindo que estes compostos podem ter a mesma origem, ou seja, reação de combustão;
- Os valores encontrados para os HPA precursores foi menor cerca de uma ordem de grandeza menor do que os valores encontrados para as respectivas quinonas.

5.0 - SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS:

- ✓ Realização de estudos envolvendo quinonas e HPA em locais abertos de modo a avaliar a conversão HPA → quinona, bem como a possibilidade de degradação das quinonas através de processos fotoquímicos.

6.0 - TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

SOUSA, E.T., CARDOSO, M.P., DA SILVA, M.M., DE ANDRADE, J.B. Determinação de quinonas na Baía de Todos os Santos. Seminário de Sustentabilidade, Desenvolvimento Regional e Recursos Naturais. 2012, Salvador.

SOUSA, E.T., DA SILVA, M.M., DE ANDRADE, J.B., CRAVALHO, L.S. Concentrações de capsaicina e dihidrocapsaicina em amostras variadas de pimentas utilizadas na culinária baiana. Seminário de Sustentabilidade, Desenvolvimento Regional e Recursos Naturais. 2012, Salvador

DE ANDRADE, J. B.; CARDOSO, M.P. ROCHA, G. O. ; SOUSA, E. T.; SANTOS, J.V.da S.; ANJOS, J. P.dos ; ANDRADE, S. J. ; NETA, M. de L.s S. F. NUMBER AND SIZE DISTRIBUTIONS OF PARTICLES AND BOTH PM_{2,5} AND PM₁₀ MASS IN THE ATMOSPHERE FROM TWO BRAZILIAN SITES: A BUS STATION AND AN ISLAND IMPACTED BY MOBILE AND STATIONARY SOURCES.. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

DE ANDRADE, J. B.; CARDOSO, M.P.; SOUSA, E. T.; SILVA, M. M. Determinação de Quinonas em Fase Gasosa Associadas ao Material Particulado Atmosférico. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

DE ANDRADE, J. B.; ANDRADE, S. J., ANJOS, J. P. dos; ROCHA, G. O. ; SOUSA, E. T.; SANTOS, J.V. da S.; GUARIEIRO, L.L.N. Concentração de material particulado atmosférico (MP₁₀ e MP_{2,5}) em duas regiões distintas da Bahia: uma estação de ônibus e uma ilha. In: Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

DE ANDRADE, J. B.; SOUSA, E. T.; CARDOSO, M. P. Determinação de quinonas por CG-EM e CLAE/DAD. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, águas de Lindóia. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010.

ANUNCIAÇÃO, D.S.; DE ANDRADE, J. B.; [PEREIRA, P. A. P.](#); SOUSA, E. T.; CARVALHO, A.B. . Perfis de emissão de compostos carbonílicos (CC) em fase gasosa durante a produção de carvão vegetal em uma carvoaria da Bahia. In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza. 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2009.

6.1 - TRABALHOS PUBLICADOS

SOUSA, E.T.; DA SILVA, M.M.; DE ANDRADE, S.J. CARDOSO, M.P.; SILVA, L. A.; DE ANDRADE, J. B. Evaluation of thermal stability of quinones by thermal analysis techniques. *Thermochimica Acta* (Print), v. 529, p. 1-5, 2012.

ANUNCIAÇÃO, D.S., SOUSA, E.T., CARVALHO, A.B., PEREIRA, P.A.P. Emission profiles of carbonyl compounds at Brazilian charcoal plant. *Journal Brazilian Chemical Society*. 2012.

7.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMED,S., KISHIKAWA,N., OHYAMA,K.,MAKI,T., KUROSAKI,H., NAKASHIMA,K., KURODA,N. An ultrasensitive and highly selective determination method for quinones by high-performance liquid chromatography with photochemically initiated luminol chemiluminescence. **Journal of Chromatography A**. v.1216, p. 3977, 2009.
- ALBINET,A., LEOZ-GARZIANDIA,E., BUDZINSKI,H., VILLENAVE,E. Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry negative ion chemical ionization. **Journal of Chromatography A**, v.1121, p.106, 2006.
- ALLEN, J. O., DOOKERAN, N. M., TAGHIZADEH, K., LAFLEUR, A. L., SMITH, K. A., SAROFIM, A. F. Measurement of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with a Size-Segregated Urban Aerosol. **Environmental Science & Technology**. v. 31, p. 2064, 1997.
- DE ANDRADE, J.B., MARTINS, C.R. Química atmosférica do enxofre (IV): Emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. **Química Nova**. V. 25, n.2, p. 259. 2002.
- BOLTON, J. L., TRUSH, M. A., PENNING, T. M., DRYHURST, G., MONKS, T. J. Role of Quinones in Toxicology. **Chemical Research in Toxicology**. v. 13, n. 3, p. 135, 2000.
- BONNET,M., COUMANS,M.,HOFINGER,M., RAMAUT,J.L., GASPAR,TH. High performance gas chromatography of 1,4-naphthoquinones from *Droseraceae*. **Chromatographia**.v.18.n.11.1984.
- BRAUN, S., APPEL, L. G., SCHMAL, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel - a questão dos particulados. Estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. **Química Nova**. v. 27, n. 3, 2004.
- BRILIS, G.M., MARSDEN, P.J. Comparative evaluation of Soxhlet and sonication extraction in the determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in soil. **Chemosphere**.v.21, n.1-2, p.91, 1990.
- BROWN, P.R. High-performance Liquid Chromatography Past Developments,present status, and future trends. **Analytical Chemistry**, v.62, n.19, p.995A, 1990.
- BRUCKNER, C.A., FOSTER, M.D., LIMA, L.R., AND SYNOVEC, R.E. Column liquid chromatography: Equipment and instrumentation. **Analytical Chemistry**, v.66, p.1R, 1994.
- BRUNEKREEF, B. AND HOLGATE, S. Air pollution and health. **The Lancet**, v.360, p.1233, 2002.
- BUDZIAK, C.R., MAIA, C.M.B.F., MANGRICH, A.S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova**. V.27, n.3, p. 399, 2004
- CASTRO, F. A. V., MARIANI, D., PANEK, A. D., ELEUTHERIO, E. C. A., PEREIRA, D. P. Cytotoxicity Mechanism of Two Naphthoquinones (Menadione and Plumbagin) in *Saccharomyces cerevisiae*. **PLoS ONE**. v. 3, n. 12., p. 1, 2008.

- CASTRO, S. L., PINTO, M. C. F. R., PINTO, A. V. Screening of natural and synthetic drugs against *Trypanosoma cruzi*. 1. Establishing a structure/activity relationship. **Microbios**. v. 78,p. 83,1994
- CHIARADIA, M.C. COLLINS,C.H., JARDIM,I.C.S.F. O estado da arte da cromatografia associada à espectrometria de massas acoplada à espectrometria de massas na análise de compostos tóxicos em alimentos. **Química Nova**. V.31, n. 3, p. 623, 2008.
- CHO, A. K., DI STEFANO, E., YOU, Y., RODRIGUEZ, C. E., SCHMITZ, D. A., KUMAGAI, Y., MIGUEL, A. H., EIGUREN-FERNANDEZ, A., KOBAYASHI, T., AVOL, E., FROINES, J. Determination of four quinines in diesel exhaust particles, SRM 1649a, and atmospheric PM 2,5. **Aerosol Science and Technology**. v. 38 (S1), p. 68, 2004.
- CHRISTENSEN, J.H., MORTENSEN,J., HANSEN,A.B., ANDERSEN,O. Chromatographic preprocessing of GC-MS data for analysis of complex chemical mixtures. **Journal of Chromatography A**. v.1062, p.113, 2005.
- CHUNG, M. Y., LAZARO, R. A., LIM, D., JACKSON, J., LYON, J., RENDULIC, D., HASSON, A. S. Aerosol-Borne Quinones and Reactive Oxygen Species Generation by Particulate Matter Extracts. **Environmental Science & Technology**. v. 40, p. 4880, 2006.
- DORMAN,F.L., OVERTON,E.B., WHITING,J.J., COPCHRAN,J.W. AND GARDEA-TORRESDEY,J. Gas chromatography. **Analytical Chemistry**.v.80, p.4487,2008.
- DORSEY,J.G., COOPER,W.T., WHEELER,J.F., BARTH,H.G. AND FOLEY,J.P. Liquid chromatography : Theory and methodology.**Analytical Chemistry**. V.66,p.500R,1994.
- EIGUREN ERNADEZ,MIGUEL,A.H., LU, R., PURVIS, K., GRANT, B., MAYO, P., DI STEFANO, E., CHO, A. K., FROINES, J. Atmospheric formation on 9,10-phenanthraquinone in the Los Angeles air Basin. **Atmospheric Environment**. v.42,n10, p. 2312, 2008.
- EIGUREN-FERNANDEZ, A.; MIGUEL, A. H.; JAQUES, P. A.; SIOUTAS, C. Evaluation of a denuder-moudi-puf sampling system to measure the size distribution of semi-volatile polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere. **Aerosol Science Technology**, 37, 201, 2003.
- EIGUREN-FERNANDEZ,A.MIGUEL,A.H., DI STEFANO, E., SCHMITZ, D. A. CHO, A. K., THURAIRATNAM, S., AVOL, E. L., FROINES, J. R. Atmospheric Distribution of Gas- and Particle-Phase Quinones in Southern California. **Aerosol Science and Technology**. v. 42, p. 854, 2008.
- ELCEMAN,G.A., HILL,H.H.J., DAVANI,B.**Gas chromatography**. V.66,p.621R,1994.
- ESCRIVÁ,C., VIANA,E., MOLTÓ,J.C., PICÓ,Y., AND MAÑES,J. Comparison of four methods for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates. **Journal of Chromatography A**, v.676, p.375, 1994.
- FERREIRA, S. B., GONZAGA, D. T. G., SANTOS, W. C., ARAÚJO, K. G. L., FERREIRA, V. F. β -Lapachona: Sua importância em química medicinal e modificações estruturais. **Revista Virtual de Química**. v.2,n 2, p. 140, 2010.
- FERREIRA,D.C.M. Detecção amperométrica, com microeletrodos, de espécies reativas de oxigênio e nitrogênio em células isoladas estimuladas por substâncias biologicamente ativas. **Tese de doutorado. Universidade Federal de Alagoas**.Maceio, 2008.
- FIESER,L.F. The reduction potentials of various phenanthrenequinones. **Contribution from the chemical laboratory of Bryn Mawr College**. P.3101,1929.

- GHOSHEH,O.A., HOUDI,A.A., CROOKS,P.A High performance liquid chromatographic analysis of the pharmacologically active quinones and related compounds in the oil the black seed. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**,v.19,p.757,1999.
- HAEFLIGER,O.P., BUCHELI,T.D. AND ZENOBI,R. Laser mass spectrometric analysis of organic atmospheric aerosols.1.Characterization of emission sources. **Environmental Science Technology**. V.34,p.2178,2000.
- HANNIF,M., PING,L., CHENG,G., ZHI-MING,W.,SHU-MIN,Y., BING,Y., CHUN-LEI,W. AND YU-GUANG,M.Molecular properties of 9,10-phenanthrenequinone and benzyl.**Chemical Research Chinese Universities**. V.25.n.6.p.950.2009.
- HEINIS, T., CHOWDHURY,S.,SCOTT, S.L., AND KEBARLE,P. Electron Affinities of Benzo-, Naphtho-, and Anthraquinones Determined from Gas-Phase Equilibria Measurements. **Journal of the American Chemical Society**. V.110, p. 400, 1988.
- HILLARD,E.A., ABREU,F.C., FERREIRA,D.C.M., JAOUEN,G., GOULART,M.O.F. AND AMATORE,C. Electrochemical parameters and techniques in drug development, with an emphasis on quinones and related compounds. **Chemical communication**. p.2612.2008.
- HIYOSHI, K., TAKANO, H., INOUE, K,I., IECHINOSE,T. I., YANAGISAWA, R., TAMURA, S., KUMAGAI, Y. Effects of phenanthrenequinone an allergic inflammation in mice. **Clinical & Experimental Allergy**. v. 35, p. 1243, 2005.
- <http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtual/libros/Quimica/pigmentos>, acessado em 12 de setembro de 2012
- <http://pt.wikipedia.org>, acessado em 12 de setembro de 2012
- INGLEDEW, W. J., POOLE, R. K. The respiratory chains of Escherichia coli. **Microbiological Reviews**. v. 48, p. 222, 1984.
- JAKOBER, C. A., RIDLLE, S. G., ROBERT, M. A., DESTAILLATS, H., CHARLES, M. J., GREEN, P. G., KLEEMAN, M. J. Quinone Emissions from Gasoline and Diesel Motor Vehicles. **Environmental Science Technology**. v. 41, p. 4548, 2007.
- JARDIM,W.F. A evolução da atmosfera terrestre.**Cadernos temáticos de química nova na escola**. 2011.
- KAMEDA,T., GOTO,T., TORIBA,A., TANG,N., HAYAKAWA,K. Determination of airborne particle-associated Benz[a]anthracene-7,12-quinone using high-performance liquid chromatography with in-line reduction and fluorescence detection. **Journal of Chromatography A**. v.1216, p.6758, 2009
- KERMINEN, V. M., MAKELA, T. E., OJANEN, C. H., HILLAMO, R. E., VILHUNEN, J. K., RANTANEN, L., HAVERS, N., BOHLEN, A. V., KLOCKON, D. Characterization of the Particulate Phase in the Exhaust from a Diesel Car. **Environmental Science Technology**. v. 31, p. 1883, 1997.
- KIM, J.; CHUNG T.D., KIM, H. Determination of biologically active acids based on the electrochemical reduction of quinone in acetonitrile+water mixed solvent, **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 499, p. 78-84, 2001.

KISHIKAWA, N., NAKAO, M., OHBA, Y., NAKASHIMA, K., KURODA, N. Concentration and trend of 9,10-phenanthrenequinone in airborne collected in Nagasaki city, Japan. **Chemosphere**. v. 64, p. 834, 2006.

KISHIKAWA, N., WADA, M., OHBA, Y., NAKASHIMA, K., KURODA, N. Highly sensitive and selective determination of 9,10-phenanthrenequinone in airborne particulates using high-performance liquid chromatography with pre-column derivatization and fluorescence detection. **Journal Chromatography A**. v.1057 ,n (1-2), p. 83, 2004.

KONIG, J., BALFANZ, E., FUNCKE, W., ROMANOWSKI, T. Determination of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Airborne Particulate Matter by Capillary Gas Chromatography and Gas Chromatography/Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**. v. 55, p. 599, 1983.

LEWIS, A. C., ROBINSON, R. E., BARTLE, K. D., PILLING, M. J. On-Line Coupled LC-GC-ITD/MS for the Identification of Alkylated, Oxygenated, and Nitrated Polycyclic Aromatic Compounds in Urban Air Particulate Extracts. **Environmental Science Technology**. v. 29, p. 1977, 1995.

LIDE, D.R., editor-in-chief; Handbook of Chemistry and Physics,78th ed., **CRC Press**, Inc: Cleveland, 1997-1998.

LITTLE, R., MASJEDIZADEH, M., WALLQUIST,O. The Intramolecular Michael Reaction. **Journal Organic Reactions**.v.47, p.315, 1995.

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

LOPES, W. A., DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS ASSOCIADOS AO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO. Tese de doutorado.**Universidade Federal da Bahia**. Salvador. 2007.

LOPES,W.A., ROCHA,G.O.DA, PEREIRA,P.A.P.CARVALHO,L.S., BAHIA,N.C., CONCEIÇÃO,L.S.,DE ANDRADE,J.B. Multivariate optimization of a GC-MS method for determination os sixteen priority polycyclic aromatic hydrocarbons en enviromental samples. **Journal of Separation Science**, v. 31, p. 1787, 2008.

MARTINS,C.R., PEREIRA,P.A.P., LOPES,W.A. AND DE ANDRADE,J.B. Ciclos globais de carbon, nitrogênio e enxofre: a importância na química da atmosfera. **Cadernos temáticos de química nova na escola**. 2003.

MIGUEL, A. H.; EIGUREN-FERNANDEZ, A.; JAQUES, P. A.; FROINES, J. R.; GRANT, P. R. M.; SIOUTAS, C. Seasonal variation of the particle size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and of major aerosol species in Claremont, California. **Atmospheric Environment**., 38, 3241, 2004.

MOLFETA,F.A.Planejamento de quinonas com atividade tripanomissida. Tese de doutorado.**Universidade de São Carlos**, 2007.

MONKS, T. J., HANZLIK, R. P., COHEN, G. M., ROSS, D. GRAHAM, D. G. Contemporary Issues in Toxicology. Quinone Chemistry and Toxicity. **Toxicology and Applied Pharmacology**. v. 112, p. 2, 1992.

MUHLEN,C.V., LANÇAS,F.M. Cromatografia unificada. **Química Nova**. V.27,n.5,p.747,2004.

NETTO, A. D. P., 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, 2000.

NOSAL,A., SKARZEWSKI,J. Gas chromatographic analysis of 1,4-naphthoquinones. **Chromatographia**. V.20.n.1.1985.

OLIVEIRA, A. C. P. Desenvolvimento e Validação de uma Metodologia Bioanalítica Para Quantificação de Zolpidem em Plasma Humano Utilizando a Técnica de Cromatografia Líquida Acoplada a Espectrometria de Massas (LC-MS/MS). Dissertação de Mestrado. **Universidade de São Francisco**. Bragança Paulista. 2010.

PARAMAPOJN, S.; GANZERA, M.; GRITSANAPAN, W.; STUPPNER, H. Analysis of naphthoquinone derivatives in the Asian medicinal plant *Eleutherine americana* by RP-HPLC and LC-MS, **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis** 47,p. 990-993,2008.

PIERCE, R. C., KATZ, M. Chromatographic Isolation and Spectral Analysis of polycyclic Quinones Application to Air Pollution Analysis. **Current Research**. v. 10, n. 1.45, 1976.

POSTER,D.L., SCHANTZ,M.M., SANDER,L.C., WISE,S.A. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. V.386,p.859,2006.

RODRIGUEZ,C.E., SHINYASHIKI,M., FROINES,J., CHUN,R.Y., FUKUTO,J.M., CHO,A.K. Na examination of quinone toxicity using the yeast *Saccharomyces cerevisiae* model system. **Toxicology**, v.201,p.185,2004.

ROTIG,A., MOLLET,J., RIO,M. AND MUNNUCH,A. Infantile and pediatric quinone deficiency diseases. **Mitochondrion**, V.7S,P.S112,2007.

RUBIO,S. AND PEREZ-BENDITO,D. recent advances in Environmental analysis. **Analytical Chemistry**. V.81,p.4601,2009.

SALDIVA,P. Aspectos da poluição atmosférica e efeitos na saúde. acessado em 25/10/20012 www1.folha.uol.com.br/folha/dimenstein/paulo%20saldiva.doc

SALMON-CHEMIN,L., BUISINE,E., YARDLEY, V., KOHLER,S., DEBREU,M., LANDRY,V., SERGHERAERT,C., CROFT,S.L., KRAUTH-SIEGEL,L., AND DAVIOUD-CHARVET,E. 2- and 3-Substituted 1,4-Naphthoquinone Derivates as Subversive Substrates of Trypanothione Reductase and Lipoamide Dehydrogenase from *Trypanosoma cruzi*: Synthesis and Correlation between Redox Cycling Activities and in Vitro Cytotoxicity. **Journal Medicinal Chemistry**. V.44, p.548, 2001.

SANTOS,F.J., GALCERAN,M.T. The application of gas chromatography to environmental analysis. **Trends in analytical chemistry**. V.21,n9-10,op.672.2002.

SASAKI, J., ASCHMANN, S. M., ERIC, S. C., KWORK, R. A., AREY, J. Products of the Gas-Phase OH and NO₃ Radical-initiated Reactions of Naphthalene. **Environmental Science & Technology**. v. 31, p. 3173, 1997.

SAYURIAYAMA,B. Identificação de fontes de partículas finas na atmosfera urbana de São Paulo. Dissertação de mestrado. **Universidade de São Paulo**. 2010.

SEGUNDO,G.O,M Pigmentos Naturales quinónicos. **Fondo Editorial**. 1998.

SIENRA, M., DEL, R. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter. **Atmospheric Environment**. v. 40, p. 2374, 2006.

SILVA L.A.; MATOS, J.R.; DE ANDRADE, J.B. Synthesis, identification and thermal decomposition of double sulfites like $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M=Cu, Fe, Mn or Cd), **Thermochimica Acta** 360 ,p. 17,2000.

SILVA V.M. DA, SILVA, L.A. DE ANDRADE, J.B. VELOSO, M.C.C. SANTOS, G. V. Determination of moisture content and water activity in algae and fish by thermoanalytical techniques, **Química Nova**, v.31,p. 901-905,2008.

SILVA, M. N, DA., FERREIRA, V. F., E, SOUZA, M. C. B. V. Um panorama atual da química e da farmacologia de naftoquinonas, com ênfase na β -lapachona e derivados. **Química Nova**. v. 26,n3, p. 407, 2003.

SILVA,R.G.C., COLLINS,C.H., BOTTOLI,C.B.G. Cromatografia líquida capilar: estado da arte e aplicações. **Química Nova**.v.34,n.5,p.841,2011.

SOUSA, E.T.; DA SILVA, M.M.; DE ANDRADE, S.J. CARDOSO, M.P.; SILVA, L. A.; DE ANDRADE, J. B. Evaluation of thermal stability of quinones by thermal analysis techniques. **Thermochimica Acta** (Print), v. 529, p. 1-5, 2012

SQUADRITO, G. L., CUETO, R., DELLINGER, B., PRYOR, W. A. Quinoid redox cycling as a mechanism for sustained free radical generation by inhaled airborne particulate matter. **Free Radical Biology & medicine**. v. 31, n. 9, p. 1132, 2001.

STEPHENS,D.L., McFADDEN,T., HEATH,O.D., AND MAULDIN,R.F. The effect of sonication on the recovery of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal stack ash surfaces. **Chemosphere**.v.28,n.10,p.1741,1994.

TUKAJ, Z., AKSMANN, A. Toxic effects of anthraquinone and phenanthrenequinone upon *Scenedesmus* strains (green algae) at low and elevated concentration of CO_2 . **Chemosphere**. v. 66., p. 480, 2007.

VALDERRAMA, J. A., COLONELLI, P., VÁSQUEZ, D., GONZÁLEZ, M. F., RODRIGUEZ, J. A., THEODULOZ, C. Studies on quinones. Part 44: Novel angucyclinone N-heterocyclic analogues endowed with antitumoral activity. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**. v. 16, p. 10172, 2008.

VALDERRAMA, J. A., IBACACHE, J. A., ARANCIBIA, V., RODRIGUEZ, J., THEODULOZ, C. Studies on quinones. Part 45: Novel 7-aminoisoquinoline-5,8-quinone derivatives with antitumoral properties on cancer cell lines. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**. v. 17, p. 2894, 2009.

VASCONCELLOS, P. DE C., ARTAXO, P. E., CICCIOLO, P., CECINATO, A., BRANCALEONI, E., E FRATTONI, M. Determinação Dos Hidrocarbonetos Saturados E Policíclicos Aromáticos Presentes No Material Particulado Da Atmosfera Amazônica. **Química Nova**. v. 21,n4, 1998.

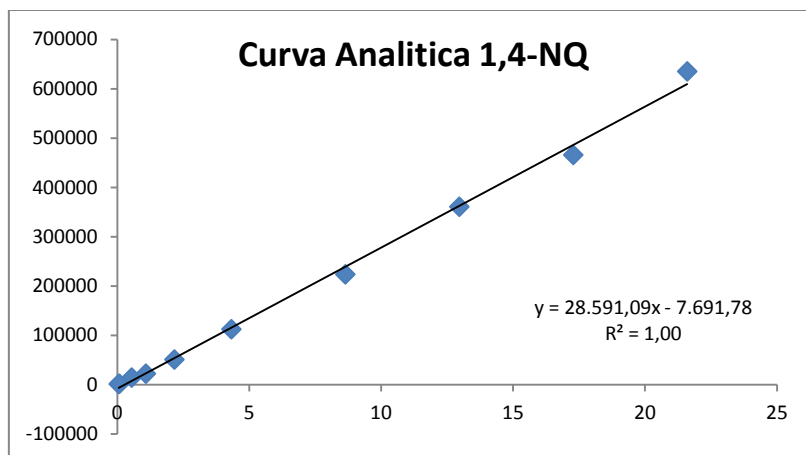
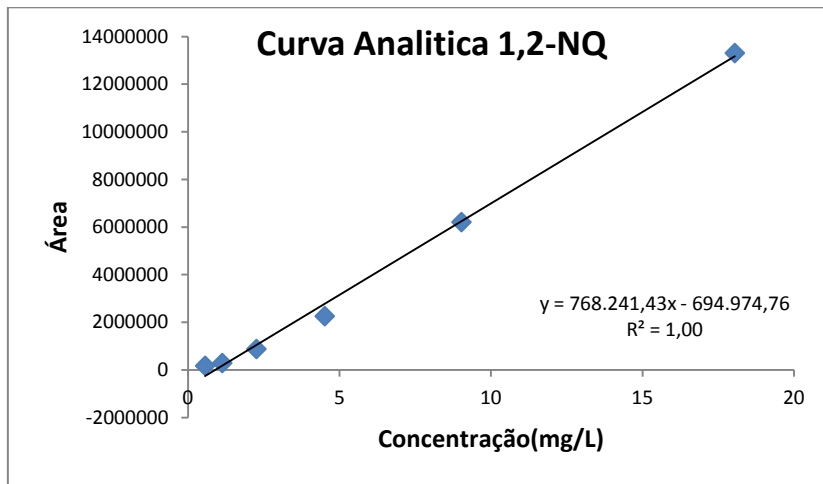
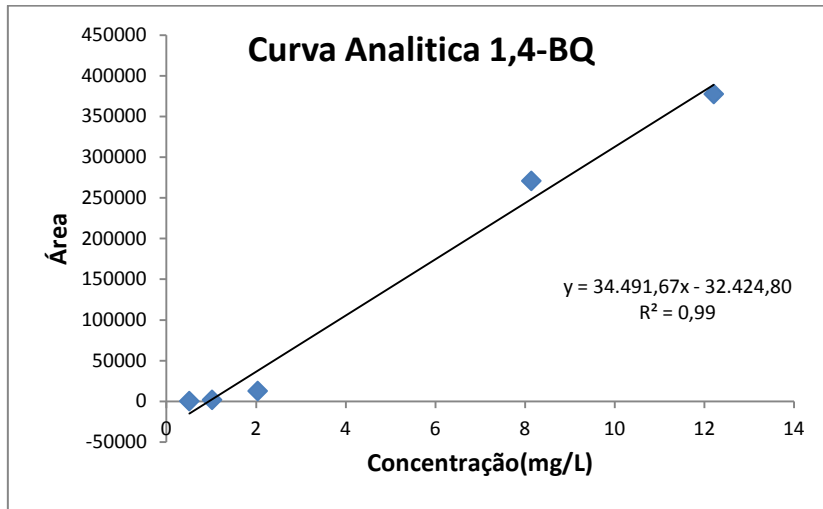
WANG, L., ATKINSON, R., AREY, J. Formation of 9,10-phenanthrenequinone by atmospheric gas-phase reactions of phenanthrene. **Atmospheric Environment**. v. 41,n10, p. 2025, 2007.

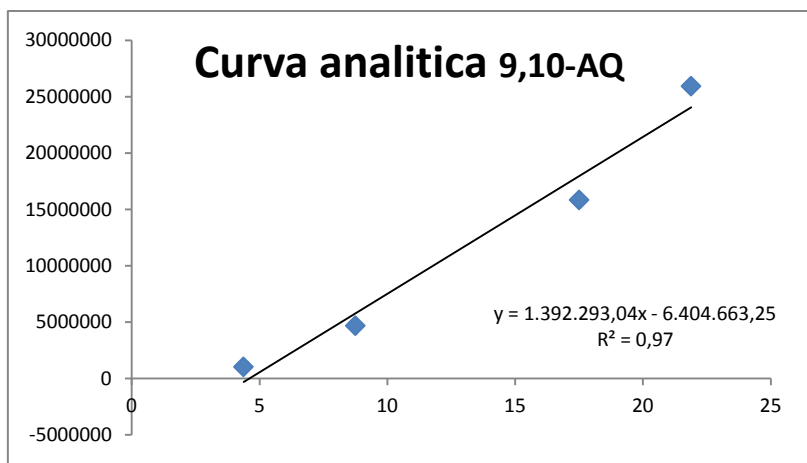
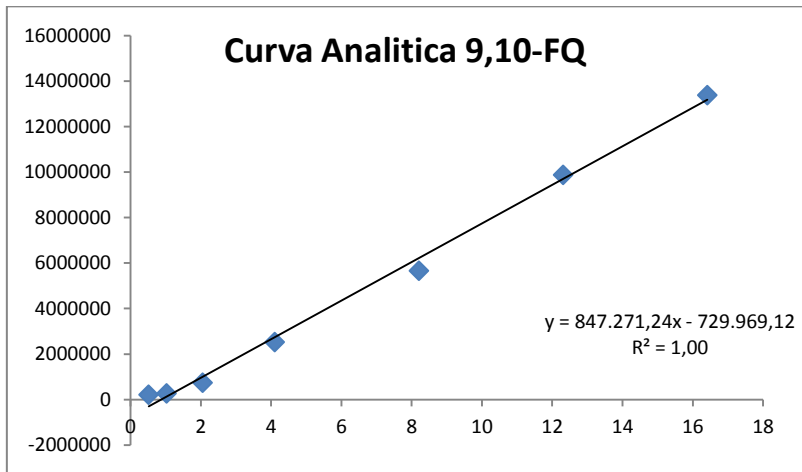
ZHANG, Q., TU, T., D'AVIGNON, D. A., GROSS, M. L. Balance of Beneficial and Deleterious Health Effects of Quinones: A Case Study of the Chemical Properties of Genistein and Estrone Quinones. **Journal American Chemical Society**. v. 131,n 3, p. 1067, 2009.

ZHOU, X.; ZHANG, J.; QIN, X.; HU, X. Determination of Pyrroloquinoline Quinone in DNA Binding by LC, **Chromatographia** 73 , p.1027–1030,2011.

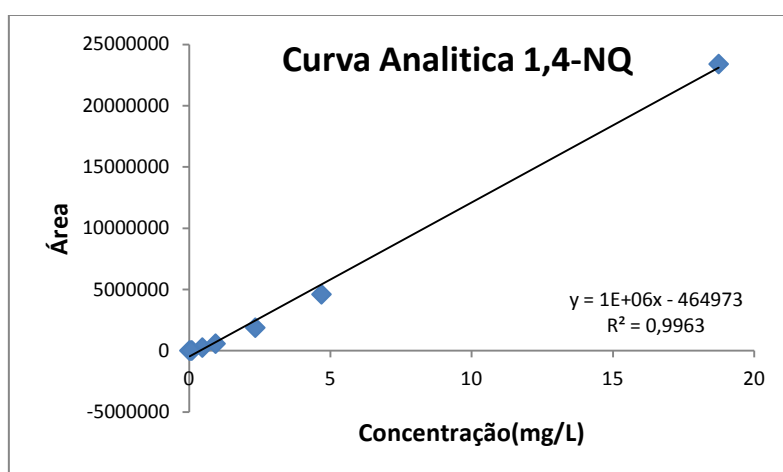
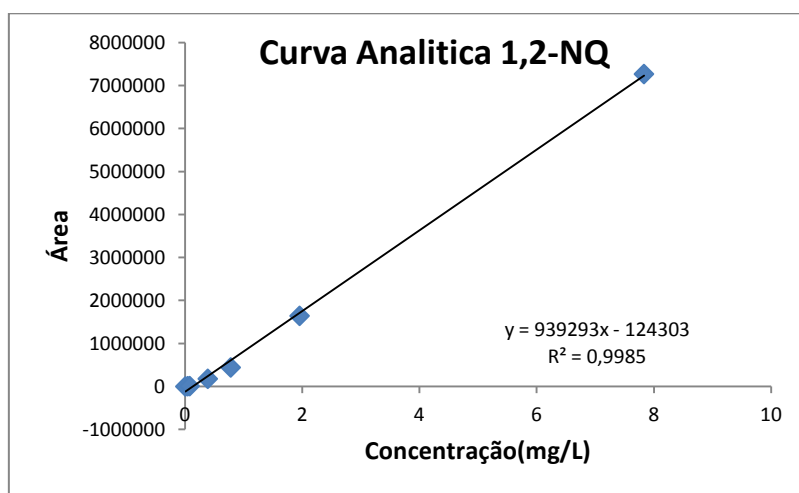
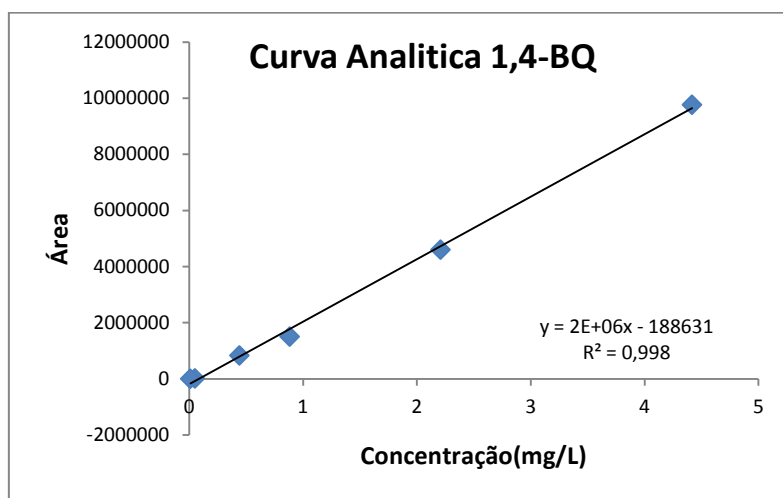
ANEXO 1

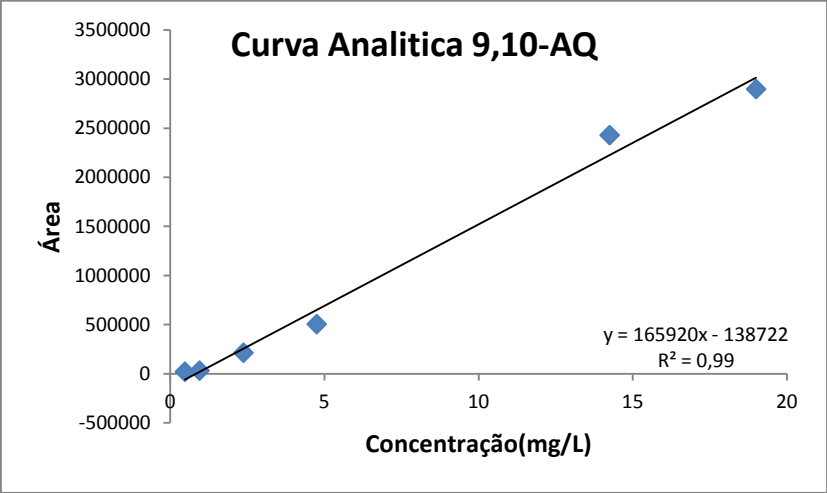
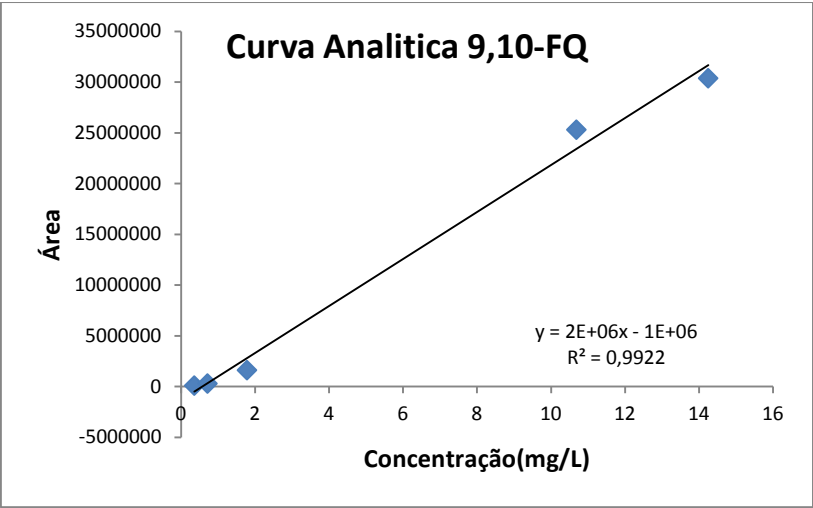
Curvas Analíticas para quinonas sem derivatizar





Curvas Analíticas para quinonas derivatizadas acetiladas





Anexo 2

Tabela 24: Resultados de análise de quinonas acetiladas/sem derivatizar em MP_{2,5} na Estação da LAPA

Amostras	1,4-BQ		1,2-NQ		1,4-NQ		9,10-FQ		9,10-AQ	
2	0,36	0,33	1,74	1,71	1,46	1,81	nd	nd	nd	nd
3	nd	nd	nd	nd	1,30	1,41	nd	nd	nd	nd
4	nd	nd	0,84	0,84	0,74	0,79	nd	nd	nd	nd
6	nd	nd	nd	1,92	nd	nd	nd	nd	nd	nd
7	0,33	0,32	1,70	1,69	1,48	1,75	nd	nd	nd	nd
9	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
10	0,31	0,29	1,48	1,46	1,25	1,41	nd	nd	3,19	7,01
13	0,41	0,40	1,76	1,75	1,53	1,58	nd	nd	nd	nd
16	0,20	0,18	0,92	0,91	0,80	0,93	nd	nd	2,03	3,36
19	0,54	0,50	2,53	2,47	2,09	2,27	nd	nd	5,32	7,39
20	0,43	0,40	1,95	1,92	1,65	1,96	nd	nd	nd	nd
21	0,41	0,38	1,90	1,89	1,66	2,10	nd	nd	nd	nd
24	0,17	0,16	0,84	0,82	0,71	0,82	1,01	1,01	1,80	4,15
26	0,28	0,28	nd	nd	1,35	1,56	nd	nd	nd	nd
29	0,18	0,17	0,86	0,86	0,75	0,87	nd	nd	nd	nd
31	nd	nd	nd	nd	1,35	1,52	nd	nd	nd	nd
33	nd	nd	nd	nd	0,73	0,86	nd	nd	nd	nd
34	0,43	0,40	1,93	1,89	1,61	1,85	nd	nd	nd	nd
37	0,45	0,43	nd	nd	1,93	2,13	nd	nd	nd	nd
39	0,16	0,15	nd	nd	0,73	0,79	nd	nd	nd	nd
40	nd	nd	2,54	2,54	2,23	2,40	nd	nd	nd	nd
42	nd	nd	nd	nd	1,65	1,72	nd	nd	nd	nd
44	0,18	0,16	0,86	0,83	0,68	0,73	nd	nd	1,73	2,94
46	0,31	0,30	nd	nd	1,42	1,85	nd	nd	nd	nd
48	0,55	0,50	3,61	3,17	2,08	2,21	nd	nd	5,29	5,88
51	0,21	0,19	0,98	0,96	0,80	0,93	1,15	1,15	2,05	2,35
53	0,38	0,37	2,09	2,04	1,73	2,01	2,48	2,48	4,39	4,69
55	nd	nd	nd	2,64	1,90	2,57	nd	nd	nd	nd
56	0,15	nd	nd	0,97	0,75	nd	1,02	nd	nd	nd
59	0,33	nd	1,80	2,18	1,72	0,00	nd	nd	4,91	nd
60	nd	nd	1,90	nd	1,84	0,35	nd	nd	4,83	nd
62	0,15	nd	0,80	1,15	0,81	0,35	nd	nd	nd	nd

Nd – não detectado

Tabela 25: Resultados de análise de quinonas acetiladas/sem derivatizar na fase vapor na Estação da LAPA

Amostras	1,4-BQ		1,2-NQ		1,4-NQ		9,10-FQ		9,10-AQ	
04-06/10/2010	0,34	5,85	0,00	0,24	0,30	0,17	0,00	0,23	0,00	1,12
06-08/10/2010	0,27	-	0,22	-	0,46	-	0,00	-	0,00	-
02-04/10/2010	0,50	35,63	0,44	0,25	0,19	0,36	0,29	0,22	0,00	1,11
28-30/09/2010	0,34	5,68	0,00	0,27	0,26	0,31	0,00	0,23	0,00	1,21
30-02/10/2010	0,23	33,88	0,00	0,23	0,34	0,50	0,00	0,22	0,00	1,10

Tabela 26: Planilha de dados para análise de componentes principais

	1,4-BQ	1,2-NQ	1,4-NQ	9,10-FQ	9,10-AQ
2sdMP2,5	0,36	1,74	1,46	0,00	0,00
2dMP2,5	0,33	1,71	1,81	0,00	0,00
3sdMP2,5	0,00	0,00	1,30	0,00	0,00
3dMP2,5	0,00	0,00	1,41	0,00	0,00
4sdMP2,5	0,00	0,84	0,74	0,00	0,00
4dMP2,5	0,00	0,84	0,79	0,00	0,00
6sdMP2,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
6dMP2,5	0,00	1,92	0,00	0,00	0,00
7sdMP2,5	0,33	1,70	1,48	0,00	0,00
7dMP2,5	0,32	1,69	1,75	0,00	0,00
9sdMP2,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
9dMP2,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
10sdMP2,5	0,31	1,48	1,25	0,00	3,19
10dMP2,5	0,29	1,46	1,41	0,00	7,01
13sdMP2,5	0,41	1,76	1,53	0,00	0,00
13dMP2,5	0,4	1,75	1,58	0,00	0,00
16sdMP2,5	0,20	0,92	0,80	0,00	2,03
16dMP2,5	0,18	0,91	0,93	0,00	3,36
19sdMP2,5	0,54	2,53	2,09	0,00	5,32
19dMP2,5	0,5	2,47	2,27	0,00	7,39
20sdMP2,5	0,43	1,95	1,65	0,00	0,00
20dMP2,5	0,4	1,92	1,96	0,00	0,00
21sdMP2,5	0,41	1,90	1,66	0,00	0,00
21dMP2,5	0,38	1,89	2,10	0,00	0,00
24sdMP2,5	0,17	0,84	0,71	1,01	1,80
24dMP2,5	0,16	0,82	0,82	1,01	4,15
26sdMP2,5	0,28	0,00	1,35	0,00	0,00
26dMP2,5	0,28	0,00	1,56	0,00	0,00
29sdMP2,5	0,18	0,86	0,75	0,00	0,00
29dMP2,5	0,17	0,86	0,87	0,00	0,00
31sdMP2,5	0,00	0,00	1,35	0,00	0,00
31dMP2,5	0,00	0,00	1,52	0,00	0,00
33sdMP2,5	0,00	0,00	0,73	0,00	0,00
33dMP2,5	0,00	0,00	0,86	0,00	0,00
34sdMP2,5	0,43	1,93	1,61	0,00	0,00
34dMP2,5	0,4	1,89	1,85	0,00	0,00
37sdMP2,5	0,45	0,00	1,93	0,00	0,00
37dMP2,5	0,43	0,00	2,13	0,00	0,00
39sdMP2,5	0,16	0,00	0,73	0,00	0,00
39dMP2,5	0,15	0,00	0,79	0,00	0,00
40sdMP2,5	0,00	2,54	2,23	0,00	0,00
40dMP2,5	0,00	2,54	2,40	0,00	0,00
42sdMP2,5	0,00	0,00	1,65	0,00	0,00
42sMP2,5	0,00	0,00	1,72	0,00	0,00
44sdMP2,5	0,18	0,86	0,68	0,00	1,73
44dMP2,5	0,16	0,83	0,73	0,00	2,94
46sdMP2,5	0,31	0,00	1,42	0,00	0,00
46dMP2,5	0,30	0,00	1,85	0,00	0,00
48sdMP2,5	0,55	3,61	2,08	0,00	5,29
48dMP2,5	0,5	3,17	2,21	0,00	5,88
51sdMP2,5	0,21	0,98	0,80	1,15	2,05
51dMP2,5	0,19	0,96	0,93	1,15	2,35
53sdMP2,5	0,38	2,09	1,73	2,48	4,39
53dMP2,5	0,37	2,04	2,01	2,48	4,69
55sdMP2,5	0,00	0,00	1,77	0,00	0,00
55dMP2,5	0,00	0,00	1,90	0,00	0,00
56sdMP2,5	0,15	0,00	0,71	1,02	0,00
56dMP2,5	0,15	0,00	0,75	1,02	0,00
59sdMP2,5	0,35	1,85	1,51	0,00	3,84
59dMP2,5	0,33	1,80	1,72	0,00	4,91
60sdMP2,5	0,00	1,93	1,64	0,00	4,18

60dMP2,5	0,00	1,90	1,84	0,00	4,83
62sdMP2,5	0,15	0,81	0,70	0,00	0,00
62dMP2,5	0,15	0,80	0,81	0,00	0,00