



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



Tese de Doutorado

**DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS ASSOCIADOS AO MATERIAL PARTICULADO
ATMOSFÉRICO**

WILSON ARAÚJO LOPES

Salvador
2007

WILSON ARAÚJO LOPES

DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS ASSOCIADOS AO MATERIAL PARTICULADO
ATMOSFÉRICO

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 Bittencourt de Andrade

Salvador
2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Lopes, Wilson Araújo

L864 Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos associados ao material particulado atmosférico.
/Wilson Araújo Lopes. – Salvador, 2007.

184 f.

Orientador: Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Bahia.
Instituto de Química, 2007.

1. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – Método de análise. 2. Material particulado atmosférico – Método de análise. 3. Aerossóis atmosféricos – Método de análise. 4. CG-EM. 5. Planejamento multivariado. I. Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química. II. de Andrade, Jailson Bittencourt. III. Título.


CDU: 543.635

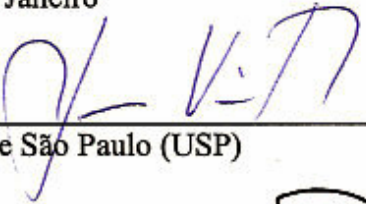
TERMO DE APROVAÇÃO


WILSON ARAÚJO LOPES


DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
ASSOCIADOS AO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

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

Prof. Dr. Angelo Cunha Pinto 
Doutorado em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Hans Viertler 
Livre Docência, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade de São Paulo

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. Pedro Afonso de Paula Pereira 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Sérgio Luis Costa Ferreira 
Doutorado em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ)
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 09 de fevereiro de 2007.

*Aos meus queridos pais Edi e Joanita, porque me deram muito amor e a
educação necessária;*

'A minha querida esposa Denise, por caminhar ao meu lado;

*Aos meus queridos filhos Thiago e Diego, por encherem a minha alma de
esperança.*



“Floresta” (1928), Tarsila do Amaral.

*“Pela primeira vez o homem
compreendeu realmente que é um habitante do planeta e, talvez,
deva pensar e agir sob novo aspecto,
não somente sob o de indivíduo,
família ou gênero,
Estado ou grupo de Estados,
mas sob o aspecto planetário.”*

Vernadski

citado por Edgar Morin no início do capítulo IV do livro
“Os sete saberes necessários à Educação do Futuro”,
Cortez Editora / UNESCO: São Paulo, 2000.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Jailson de Andrade, pela orientação, pela grande amizade e pela capacidade de transmitir otimismo, sonhar acordado e transformar sonhos em realizações. Também, por acreditar que a busca do conhecimento se faz em equipe, de modo plural e multidisciplinar.

Aos meus pais, porque me ensinaram que a generosidade, o perdão e a compaixão são as mais belas virtudes do ser humano.

À minha esposa Denise pelo amor, apoio e compreensão, estímulos imprescindíveis ao fazer e bem viver.

Aos meus filhos Thiago e Diego, pela oportunidade de seguir a viagem com eles.

Ao Prof. Pedro Afonso, pela amizade, ensinamentos, críticas e sugestões sempre proveitosas.

Ao Prof. Antonio Celso Spínola Costa, caro amigo e guru, pelo exemplo de amor à ciência, à UFBA e ao Instituto de Química.

Aos professores Nilmar Rocha e Miguel Fascio, pelo incentivo e confiança no início de minha carreira docente.

Ao Prof. Heonir Rocha (*in memoriam*), pelo exemplo de sabedoria, ética, tolerância, humildade e, ao mesmo tempo, determinação no exercício das atividades acadêmicas e da função pública.

À professora Pérola de Castro Vasconcellos (IQ-USP), pela participação e apoio, especialmente durante as amostragens na Estação da Lapa e Cidade Universitária da USP.

À professora Maria de Fátima Andrade (IAG-USP), pelo apoio durante a coleta de material da Cidade Universitária da USP.

Aos professores Gisele Rocha e Fábio Oliveira, pela inestimável ajuda na consecução deste trabalho.

Aos professores Jorge David, Silvio Cunha e Vilma Silva, pela amizade, apoio e incentivo.

Aos estudantes de graduação Nei Bahia e Liliane Conceição, pela cooperação e participação no trabalho.

Ao Colegiado de Pós-graduação em Química do IQ-UFBA, especialmente aos funcionários Cristóvão Oliveira e Paulo Fonseca.

Ao Dr. Alaison Dantas, pelas sugestões e ensinamentos analíticos.

Aos professores e servidores técnico-administrativos do Instituto de Química da UFBA, pela participação e apoio.

Aos colegas do LPQ-IQ-UFBA, Eliane Sousa, Luiz Carvalho, Cláudia Martins, Luciana Silva, Frederico de Medeiros, Márcia Veloso, Anselmo Pinheiro, Adalberto Menezes, Lílian Guarieiro, André de Carvalho, Luciana Azevedo, Clícia Benevides, Joyce Barbosa, Nádia Aragão, Regina Lovatti, Rosangela de Jesus, Thalita da Silva e Vandelma de Moraes pela participação, solidariedade e harmoniosa convivência.

Ao Oscar Alejandro Reis (Nordeste Generation), pelo apoio durante as amostragens no Porto de Aratu e discussão dos resultados.

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

Ao J. Joaquim de Santana Jr., pela ajuda no processamento de imagens e figuras.

Ao Dorisvaldo Paiva (Braskem), pelo suporte técnico na manutenção dos equipamentos.

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 e ANEEL, pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	ix	
LISTA DE FIGURAS	xii	
LISTA DE TABELAS	xv	
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xvii	
RESUMO	xix	
ABSTRACT	xx	
1	INTRODUÇÃO	1
1.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1.2	OBJETIVOS	8
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	9
2.1	ALGUMAS PROPRIEDADES DOS HPA	10
2.1.1	Propriedades físicas	10
2.1.2	Propriedades químicas	13
2.1.3	Propriedades espectroscópicas	16
2.1.3.1	Absorção na região do ultravioleta-visível	17
2.1.3.2	Fluorescência	18
2.2	ATIVIDADES BIOLÓGICAS E EFEITO SOBRE A SAÚDE HUMANA	20
2.2.1	Carcinogenicidade e mutagenicidade dos HPA	20
2.2.2	Os HPA, os aerossóis e a saúde humana	24
2.3	FONTES DE EMISSÃO E OCORRÊNCIA	29
2.3.1	Fontes de emissão	29
2.3.2	Ocorrência	33
2.4	FORMAÇÃO DE HPA	34
2.5	PROCESSOS DE REMOÇÃO DE HPA DA ATMOSFERA	36
2.6	METODOLOGIA ANALÍTICA	37
2.6.1	Amostragem	38
2.6.2	Extração	40
2.6.3	Análise cromatográfica	41
2.6.3.1	Cromatografia gasosa	42
2.6.3.2	Cromatografia líquida de alta eficiência	43

3	PARTE EXPERIMENTAL	45
3.1	EQUIPAMENTOS E MATERIAIS	45
3.1.1	Equipamentos	45
3.1.2	Solventes	45
3.1.3	Padrões	46
3.1.4	Soluções padrão e de trabalho	46
3.1.5	Filtros	47
3.1.6	Coluna cromatográfica	47
3.1.7	Gases especiais	47
3.1.8	Vidraria	47
3.1.9	Outros materiais	48
3.2	CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS	49
3.2.1	Planejamento multivariado na programação de temperatura do forno	49
3.2.2	Estudo do efeito da temperatura do injetor	50
3.2.3	Estudo do efeito do tempo de amostragem (<i>sampling time</i>)	50
3.2.4	Condições otimizadas	50
3.3	VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO	53
3.3.1	Repetitividade de área e altura de pico	53
3.3.2	Repetitividade do tempo de retenção	53
3.3.3	Limites de detecção e quantificação	53
3.3.4	Linearidade	54
3.3.5	Curva de calibração	54
3.4	AMOSTRAGEM	55
3.4.1	Locais de amostragem	55
3.4.2	Processo de coleta de amostras	61
3.5	ANÁLISE	62
3.5.1	Análise gravimétrica	62
3.5.2	Extração e pré-concentração	62
3.5.3	Análise cromatográfica	63
3.5.3.1	Análise qualitativa por CG-EM	64
3.5.3.2	Análise quantitativa por CG-EM	64

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1	AMOSTRAGEM	66
4.2	ANÁLISE GRAVIMÉTRICA	68
4.3	EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO	73
4.4	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	74
4.4.1	Otimização do método cromatográfico	74
4.4.1.1	Planejamento multivariado na programação de temperatura do forno	77
4.4.1.1.1	Resultados do planejamento fatorial	79
4.4.1.1.2	Resultados do planejamento Box-Behnken	84
4.4.2	Estudo da temperatura do injetor	94
4.4.3	Estudo do tempo de amostragem (<i>sampling time</i>)	96
4.4.4	Condições otimizadas	97
4.4.5	Análise qualitativa e quantitativa	98
4.4.6	Validação do método cromatográfico	105
4.4.6.1	Repetitividade da resposta do detector	105
4.4.6.2	Repetitividade do tempo de retenção	106
4.4.6.3	Limites de detecção e quantificação	107
4.4.6.4	Linearidade e curva de calibração	108
4.5	DETERMINAÇÕES AMBIENTAIS DE HPA	112
4.5.1	Estação da Lapa, Salvador, BA	112
4.5.2	Porto de Aratu, Candeias, BA	118
4.5.3	Povoado de Bananeira, Ilha de Maré, Salvador, BA	122
4.5.4	Cidade Universitária da USP, São Paulo, SP	125
5	CONCLUSÕES	131
5.1	SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS	132
5.2	TRABALHOS PUBLICADOS	133
5.3	TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS	135
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	135
	ANEXOS	152

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura e numeração dos anéis do benzo[a]pireno (BaP).	9
Figura 2. Distribuição relativa de HPA entre MPA e fase vapor.	10
Figura 3. Tipos e posições mais reativas em HPA lineares e angulares.	15
Figura 4. Esquema da fotooxidação de pireno sobre placa de alumina ou gel de sílica.	15
Figura 5. Esquema de reação do antraceno com HNO ₃ ou NO _x .	16
Figura 6. Exemplos de HPA similares com níveis carcinogenicidade distintos.	23
Figura 7. Espectros de UV de criseno, benzo[a]antraceno, 6-nitrocriseno e 7-nitro-benzo[a]antraceno.	24
Figura 8. Representação das áreas de deposição de partículas no sistema respiratório.	26
Figura 9. Esquema ilustrativo de eliminação / ativação metabólica do BaP.	28
Figura 10. Rota esquemática para a formação de HPA por meio de pirólise.	35
Figura 11. Formação de 2-nitrofluoranteno em fase vapor.	35
Figura 12. Representação esquemática da distribuição vapor-partícula e remoção de HPA da atmosfera.	36
Figura 13. Desenho esquemático do impactador em cascata.	39
Figura 14. Desenho esquemático do amostrador tipo NanoMoudi™.	39
Figura 15. Localização dos sítios de amostragem em Salvador e Candeias.	56
Figura 16. Amostrador modelo AGV MP10 instalado em sítio na Estação da Lapa.	57
Figura 17. Amostradores tipo PTS e MP10 instalados em Porto de Aratu.	58
Figura 18. Amostrador tipo PTS instalado em Bananeira (Ilha de Maré).	59
Figura 19. Localização do sítio de amostragem em São Paulo – SP.	60
Figura 20. Amostrador tipo MP10 instalado em sítio na Cidade Universitária da USP.	61
Figura 21. Esquema analítico para extração, pré-concentração, separação e quantificação de HPA.	63
Figura 22. Desenho esquemático dos amostradores AGV MP10 e AGV PTS.	66
Figura 23. Aspecto do filtro de fibra de quartzo antes e depois da coleta.	70

Figura 24. Concentrações atmosféricas de MPA (MP10) coletado na Estação da Lapa.	70
Figura 25. Concentrações atmosféricas de MPA coletado em Porto de Aratu (PTS e MP10).	71
Figura 26. Concentrações atmosféricas de MPA (PTS) coletado em Bananeira.	72
Figura 27. Concentrações atmosféricas de MPA (MP10) coletado na Cidade Universitária da USP.	73
Figura 28. Gráfico de Pareto dos efeitos estudados no planejamento fatorial N° 1.	80
Figura 29. Gráfico de Pareto dos efeitos estudados no planejamento fatorial N° 2.	83
Figura 30. Superfícies de resposta para o planejamento Box-Behnken.	86
Figura 31. Cromatograma de íons totais (CG-EM/SCAN).	87
Figura 32. Superfícies de resposta (Box-Behnken) obtida pelo método de Derringer e Suich.	91
Figura 33. Cromatograma de íons totais (CG-EM/SCAN) obtido após otimização.	93
Figura 34. Resposta do detector em função da temperatura do injetor.	95
Figura 35. Incremento percentual da resposta do detector por HPA.	95
Figura 36 Resposta do detector em função do tempo de amostragem (<i>sampling time</i>).	96
Figura 37. Ganho na resposta do detector em função do tempo de amostragem por HPA.	97
Figura 38. Espectros de massas de HPA (1 a 8) obtidos do cromatograma de íons totais (CG-EM/SCAN).	99
Figura 39. Espectros de massas de HPA (9 a 16) obtidos do cromatograma de íons totais (CG-EM/SCAN).	100
Figura 40 Cromatograma (CG-EM) obtido no modo SIM.	101
Figura 41. Cromatograma de íons selecionados por janela de tempo (CG-EM/SIM).	102
Figura 42. Cromatograma de íons selecionados por janela de tempo (CG-EM/SIM).	103
Figura 43. Curvas de calibração (área) de alguns HPA obtidas <i>no GCMS LabSolutions</i> .	110
Figura 44. Concentrações médias dos 16 HPA de amostras de MPA da Estação da Lapa.	113
Figura 45. Concentrações médias de HPA por turno: manhã, tarde e noite.	113
Figura 46. Distribuição percentual de HPA por período.	114
Figura 47. Comparação dos níveis de HPA em MPA por dia semana, na Estação da Lapa.	115

Figura 48. Cromatograma obtido por CG-EM/SIM da amostra N° 8/PM10 da Estação da Lapa.	115
Figura 49. Coeficientes de correlação entre HPA da Estação da Lapa.	116
Figura 50. Concentrações médias de HPA de amostras (PTS e MP10) do Porto de Aratu.	119
Figura 51. Cromatograma obtido por CG-EM/SIM da amostra N° 12/PTS de Porto de Aratu.	120
Figura 52. Coeficientes de correlação entre HPA de amostras de Porto de Aratu.	121
Figura 53. Concentrações médias de HPA em Bananeira (Ilha de Maré, Salvador, BA).	123
Figura 54. Cromatograma obtido por CG-EM/SIM da amostra N° 10/PTS de Bananeira.	124
Figura 55. Coeficientes de correlação entre HPA de amostras de Porto de Aratu.	124
Figura 56. Concentrações de HPA total por amostra em São Paulo – SP (IAG-USP).	126
Figura 57. Concentrações médias de HPA em São Paulo – SP (IAG-USP).	127
Figura 58. Concentrações médias de HPA por dia da semana, em São Paulo – SP (IAG-USP).	127
Figura 59. Cromatograma obtido por CG-EM/SIM da amostra N° 8/PM10 de São Paulo.	128
Figura 60. Coeficientes de correlação entre HPA de amostras do IAG-USP.	129
Figura 61. Comparação entre concentrações de HPA de 2000 e 2005 (IAG-USP)	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Frotas de Veículos Particulares e Comerciais.	3
Tabela 2. Propriedades físicas de HPA considerados prioritários pela <i>U.S. EPA</i> .	11
Tabela 3. Espectros de absorção de HPA em solventes orgânicos.	17
Tabela 4. Espectros de fluorescência de alguns HPA em ciclo-hexano.	19
Tabela 5. Classificação de atividade cancerígena de misturas contendo HPA, de alguns HPA e de derivados.	21
Tabela 6. Classificação da carcinogenicidade de alguns HPA, segundo a <i>U.S. EPA</i> .	22
Tabela 7. Grau de carcinogenicidade relativa de alguns HPA.	22
Tabela 8. Fontes de emissão de HPA para atmosfera (EUA).	31
Tabela 9. Razão HPA / HPA em aerossóis coletados no Rio de Janeiro.	32
Tabela 10. Razão entre HPA de partículas atmosféricas.	33
Tabela 11. Concentrações de HPA em amostras de ar atmosférico.	34
Tabela 12. Relação de íons selecionados (m/z) por HPA e janela de tempo.	52
Tabela 13. Padrões de qualidade do ar para aerossóis atmosféricos.	69
Tabela 14. Principais parâmetros cromatográficos.	76
Tabela 15. Fatores e níveis estudados no planejamento fatorial N° 1.	77
Tabela 16. Matriz e resultados do planejamento fatorial N° 1.	79
Tabela 17. Fatores e níveis estudados no planejamento fatorial N° 2.	81
Tabela 18. Matriz e resultados do planejamento fatorial N° 2.	82
Tabela 19. Fatores e níveis estudados no planejamento Box-Behnken.	84
Tabela 20. Matriz e resultados do planejamento Box-Behnken.	85
Tabela 21. Valores críticos obtidos no planejamento tipo Box-Behnken (Ponto Central).	87
Tabela 22. Matriz e resultados do planejamento Box Behnken, método de Derringer e Suich.	90
Tabela 23. Valores críticos para a nova resposta do planejamento tipo Box-Behnken.	91
Tabela 24. Condições otimizadas a partir do planejamento multivariado.	92

Tabela 25. Dados referentes à separação de fenantreno e antraceno.	93
Tabela 26. Repetitividade da resposta do detector.	105
Tabela 27. Repetitividade do tempo de retenção.	106
Tabela 28. Limites de detecção e quantificação em CG-EM modo SIM.	107
Tabela 29. Dados da curva de calibração com padrões na faixa de 5 a 400 ng mL ⁻¹ .	109
Tabela 30. Dados da curva de calibração com padrões na faixa de 50 a 2.000 ng mL ⁻¹ .	111
Tabela 31. Concentrações médias de 16 HPA em amostras de MPA da Estação da Lapa.	112
Tabela 32. Concentrações médias de HPA de 1991 e 2005 (Estação da Lapa).	117
Tabela 33. Concentrações de HPA de amostras (PTS e MP10) do Porto de Aratu.	119
Tabela 34. Concentrações médias de 16 HPA de amostras de MPA de Bananeira.	122
Tabela 35. Razão entre HPA de Porto de Aratu e Ilha de Maré.	125
Tabela 36. Concentrações médias de 16 HPA em amostras de MPA de São Paulo (IAG-USP).	126

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATSDR	<i>Agency for Toxic Substances and Disease Registry (EUA)</i>
ANT	Antraceno
ACE	Acenafteno
ACI	Acenaftileno
BaA	Benzo[<i>a</i>]antraceno
BaF	Benzo[<i>a</i>]fluoranteno
BaP	Benzo[<i>a</i>]pireno
BbF	Benzo[<i>b</i>]fluoranteno
BgP	Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno
BkF	Benzo[<i>k</i>]fluoranteno
CERCLA	<i>Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act</i>
CG	Cromatografia gasosa
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
CGAR	Cromatografia gasosa de alta resolução
CRI	Criseno
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CLAE-EM	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas
COS	Compostos orgânicos semi-voláteis
COV	Compostos orgânicos voláteis
DBA	Dibenz[<i>a,h</i>]antraceno
d.i.	Diâmetro interno
DCE	Detector por captura de elétrons
DFN	Detector de fósforo e nitrogênio
DIC	Detector por ionização em chama
DNA	Ácido desoxirribonucléico
d.p.	Diâmetro de partícula
DQL	Detector por quimiluminescência
EM	Espectrometria de massas

FLT	Fluoranteno
FLU	Fluoreno
AGV	Amostrador de grande volume (<i>Hi-Vol</i>)
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IE	Impacto de elétrons
IND	Indeno[1,2,3- <i>c,d</i>]pireno
IQ	Ionização química
IV	Infravermelho
IVTF	Infravermelho com transformação de <i>Fourier</i>
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MOP	Material orgânico policíclico
MP	Material particulado
MPA	Material particulado atmosférico
NAF	Naftaleno
NHPA	Nitro-hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i> (EUA)
OHPA	HPA oxigenados
FEN	Fenantreno
PTFE	Politetrafluoretileno (teflon [®])
PTS	Partículas totais em suspensão
PIR	Pireno
SIM	Monitoramento de íons selecionados (do inglês, <i>Selected Ion Monitoring</i>)
SRM	Materiais de referência (do inglês, <i>Standard Reference Material</i>)
TIC	Cromatograma de íons totais (do inglês, <i>Total Ion Chromatogram</i>)
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta-visível

RESUMO

Os Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são poluentes formados geralmente durante a combustão incompleta de petróleo e derivados, carvão mineral, biomassa e outros materiais orgânicos. São emitidos por diversas fontes naturais ou antrópicas e estão presentes na atmosfera, hidrosfera e litosfera. A atmosfera é o seu principal meio de transporte onde se encontram em fase vapor ou adsorvidos em material particulado. Em centros urbanos, sua emissão está associada principalmente aos veículos automotores, movidos a diesel e gasolina. Os HPA e seus derivados, por exemplo, os nitro-HPA e oxi-HPA, são agentes cancerígenos e/ou mutagênicos, daí a importância de estudos sobre a sua presença na atmosfera e em outras matrizes ambientais, sobre a reatividade e atividades biológicas. Neste trabalho, foram determinadas as concentrações atmosféricas para 16 HPA considerados como poluentes prioritários pela agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América (*U. S. EPA*), em amostras de material particulado atmosférico (MPA), usando o método de CG-EM com monitoramento de íons selecionados. As amostras de MPA foram coletadas em amostradores de grande volume (*Hi-vol*) e, em seguida, foram extraídas usando a técnica de sonicação e uma solução de acetonitrila e diclorometano (3:1) como solvente. Os extratos foram pré-concentrados (10/1) e em seguida analisados por CG-EM/SIM. Com o objetivo de assegurar uma boa separação dos 16 HPA, no menor tempo de análise, foi utilizado o planejamento multivariado para estabelecer as condições de programação de temperatura do forno (aquecimento da coluna). O processo de otimização foi realizado por meio do planejamento fatorial fracionário e através do planejamento do tipo Box-Behnken, sendo avaliados os seguintes fatores: temperatura inicial (°C), velocidade de elevação da temperatura N° 1 (°C.min⁻¹), temperatura intermediária (°C), velocidade de elevação da temperatura N° 2 (°C.min⁻¹) e temperatura final (°C). As condições otimizadas para a separação dos 16 HPA foram estabelecidas em: 70 °C (2 min) → 200 °C (30 °C/min, 5 min) → 300 °C (5 °C/min, 1,67 min). O tempo total da análise, com uma boa separação dos 16 analitos, ficou em 33 minutos. A validação da técnica de CG-EM, no modo SIM, apresentou resultados considerados satisfatórios para a repetitividade da resposta do detector, repetitividade do tempo de retenção, e linearidade das curvas de calibração. Os limites de detecção foram estabelecidos entre 0,13 e 0,34 ng mL⁻¹ (área) e 0,18 e 0,72 ng mL⁻¹ (altura de pico) e os limites de quantificação entre 0,38 e 1,04 ng mL⁻¹ (área) e entre 0,61 e 2,39 ng mL⁻¹ (altura de pico). As amostras ambientais de MPA foram coletadas em quatro diferentes locais, apresentando os seguintes resultados: i) Estação da Lapa (Salvador, BA) - Os HPA presentes em concentrações mais altas foram o criseno (CRI), pireno (PIR) e benzo[*b*]fluoranteno (BbF), apresentando concentrações médias de respectivamente 2,62, 1,32 e 1,30 ng m⁻³, e perfil compatível com emissões de veículos movidos a diesel; ii) Porto de Aratu (Candeias, BA) - Os HPA presentes em maiores concentrações foram o benzo[*b*]fluoranteno (BbF), benzo[*g,h,i*]perileno (BgP) e Indeno[*1,2,3-c,d*]pireno (IND), apresentando concentrações médias de respectivamente 2,53, 1,22 e 1,12 ng m⁻³ (AGV-PTS) e 1,74, 0,82 e 0,73 (AGV MP₁₀); iii) Ilha de Maré, (Salvador, BA) – os valores mais altos foram observados para o benzo[*b*]fluoranteno (BbF), benzo[*b*]fluoranteno (BkF) e benzo[*g,h,i*]perileno (BgP), apresentando concentrações médias de respectivamente 1,62, 0,73 e 0,72 ng m⁻³; iv) Cidade Universitária da USP (São Paulo, SP) - Os HPA que apresentaram maiores concentrações médias foram o benzo[*b*]fluoranteno (BbF), criseno (CRI) e o benzo[*g,h,i*]perileno, com os valores de, respectivamente, 0,93, 0,50 e 0,49 ng m⁻³. Os resultados foram avaliados em termos de perfil das concentrações, prováveis fontes de emissões e, em alguns casos, por comparação com análises anteriores.

Palavras-chave: HPA, CG-EM, planejamento multivariado, aerossóis atmosféricos.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are ubiquitous pollutants that are emitted from several natural or anthropic sources and may be present in the atmosphere, hydrosphere and lithosphere. They usually originate during the incomplete combustion of petroleum and its derivatives, mineral coal, biomass and other organic materials. They are mainly transported in the atmosphere, being present either in the vapor phase or adsorbed in particulate material. In urban centers, emission is mainly associated with diesel- and gasoline-powered motor vehicles. Since PAH and derivatives, e.g. nitro-PAH and oxy-PAH, are carcinogenic and/or mutagenic agents, to study the effect of their presence in the atmosphere and in other environmental matrices on the biological activity and reactivity are of key relevance. In this study, the atmospheric concentrations of the 16 PAHs that are considered priority pollutants by the U.S. Environmental Protection Agency were evaluated in samples of atmospheric particulate material (APM), using gas chromatography / mass spectrometry with selected-ion monitoring mode (GC-MS/SIM). APM samples were collected in high-volume air samplers (Hi-vol) and then extracted under sonication with a solution of acetonitrile and dichloromethane (3:1) as a solvent. Extracts were pre-concentrated (10/1) and analyzed by GC-MS/SIM. In order to assure an adequate separation of the 16 PAHs, in the shortest analysis time, a multivariate design was used to set the conditions of the oven temperature program (column warming). The optimization process was carried out using factorial fractional design and Box-Behnken design. The following factors were evaluated: initial temperature (°C), temperature rate N°1 (°C.min⁻¹), intermediate temperature (°C), temperature rate N°2 (°C.min⁻¹) and final temperature (°C). The optimized conditions for the separation of the 16 PAH were set at: 70 °C (2 min) → 200 °C (30 °C/min, 5 min) → 300 °C (5 °C/min, 1.67 min). Total analysis time, with an adequate separation of the 16 analytes was 33 minutes. Validation of GC-MS in the SIM mode rendered satisfactory results for repeatability of detector response, repeatability of retention time, and linearity of calibration curves. Detection limits were established between 0.13 and 0.34 ng mL⁻¹ (area) and 0.18 and 0.72 ng mL⁻¹ (peak height). Environmental samples of PMA were collected at four different locations, with the following results: i) Lapa Bus Station (Salvador, BA) - The PAH with the highest concentrations were crysene (CRY), pyrene (PYR) and benzo[*b*]fluoranthene (BbF), with mean concentrations of 2.62, 1.32, and 1.30 ng m⁻³, respectively, suggesting a profile compatible with diesel vehicle emissions; ii) Port of Aratu (Candeias, BA) – The PAH with the highest concentrations were benzo[*b*]fluoranthene (BbF), benzo[*g,h,i*]perylene (BgP) and indeno[*1,2,3-c,d*]pyrene (IND), with mean concentrations of 2.53, 1.22, and 1.12 ng m⁻³ (TSP) and 1.74, 0.82 e 0.73 (PM₁₀), respectively; iii) Ilha de Maré, (Salvador, BA) – The PAH with the highest concentrations were benzo[*b*]fluoranthene (BbF), benzo[*k*]fluoranthene (BkF) and benzo[*g,h,i*]perylene (BgP), with mean concentrations of 1.62, 0.73 e 0.72 ng m⁻³, respectively; iv) University of São Paulo (São Paulo, SP) - The PAH with the highest mean concentrations were benzo[*b*]fluoranthene (BbF), chrysene (CRI) and benzo[*g,h,i*]perylene (BgP) with values of 0.93, 0.50 and 0.49 ng m⁻³, respectively. The results were evaluated with respect to concentration profile, probable emission sources and in some cases, were compared to prior analyses.

Key-words: PAHs, GC-MS, multivariate design, atmospheric aerosols.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A poluição química é um fenômeno que resulta da introdução de espécies químicas no meio ambiente, em quantidades superiores à capacidade de absorção desse meio, causando desequilíbrios, afetando a vida do ser humano, dos animais e vegetais ou provocando danos aos materiais. Nos impactos causados pela poluição, deve ser considerada não somente a quantidade total, mas também, a natureza química dos poluentes, suas reatividades, distribuição e tempo de permanência no ambiente¹.

A eliminação de resíduos pelas indústrias (siderúrgicas, petroquímicas, de cimento etc.), a queima de combustíveis fósseis em fábricas, veículos automotores e sistemas de aquecimento doméstico, os incêndios em plantações, matas e florestas, o lixo doméstico e as atividades de mineração são exemplos de fontes geradoras de poluição que afetam os três grandes reservatórios do planeta: a hidrosfera, a litosfera e a atmosfera. O esforço para resolver os problemas ambientais requer a compreensão dos processos químicos que ocorrem na água, ar, solo, bem como os processos químicos ambientais que ocorrem nos sistemas vivos^{2,3}.

A atmosfera constitui o principal meio de transporte e depósito para as substâncias orgânicas e inorgânicas emitidas por fontes tanto naturais quanto antrópicas. Ao chegarem à atmosfera esses compostos começam a sofrer transformações químicas e fotoquímicas. A atmosfera terrestre, portanto, pode ser considerada como um grande reator que contém oxigênio, que é um composto altamente reativo, diversos compostos orgânicos e inorgânicos em baixas concentrações, os quais podem atuar como reagentes ou catalisadores e a luz solar, como fonte de energia⁴.

A poluição do ar aumentou muito a partir de meados do século XVIII, com a revolução industrial. A queima de carvão mineral nas cidades industriais européias, resultou no lançamento de toneladas de poluentes na atmosfera. A partir de então, o ser humano teve que conviver com o ar poluído e com todos os prejuízos advindos desse "progresso". Atualmente, quase todas as grandes cidades do mundo sofrem os efeitos danosos da poluição do ar. Cidades como São Paulo, Tóquio, Nova Iorque e Cidade do México estão entre as mais poluídas do mundo⁵.

A poluição gerada nas cidades de hoje são resultado, principalmente, da queima de combustíveis fósseis como, por exemplo, carvão mineral e os derivados de petróleo (gasolina e diesel). A queima destes produtos tem lançado grandes quantidades de monóxido e dióxido de carbono na atmosfera, além outros tipos de poluentes. Esses dois combustíveis são responsáveis pela geração de energia que alimenta os setores industrial, elétrico e de transportes de grande parte das economias do mundo. Por esse motivo, deixá-los de lado é extremamente difícil no momento e depende, portanto, de soluções alternativas.

Uma das principais consequências da poluição do ar, principalmente nos grandes centros urbanos, é a formação do *smog* fotoquímico (do inglês *smoke*, fumaça e *fog*, nevoeiro, neblina) que se origina quando os óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COV) são expostos à radiação solar, resultando em uma complexa série de reações fotoquímicas. O acúmulo de produtos de tais reações, somada aos aerossóis e outros poluentes de emissão direta, constitui o *smog* fotoquímico que altera os parâmetros físico-químicos da atmosfera e contribui para deterioração da qualidade do ar. O problema muitas vezes é agravado pela inversão térmica, um fenômeno meteorológico que ocorre quando uma camada de ar quente se sobrepõe a uma camada de ar frio, impedindo o movimento ascendente do ar e a dispersão dos poluentes^{1,6,7,8}.

A saúde do ser humano, por exemplo, é a mais afetada com a poluição do ar. Muitas doenças respiratórias como a bronquite, rinite, alergias e asma levam milhares de pessoas aos hospitais todos os anos.

Com o objetivo de reduzir os efeitos adversos da poluição atmosférica, principalmente para a saúde humana, muitas cidades no mundo têm adotado programas de controle da poluição provocada por veículos automotores, obtendo-se expressivos resultados em termos de redução dos níveis de poluição do ar.

Na cidade de São Paulo, por exemplo, apesar do aumento de 60% na frota de veículos em 20 anos, os níveis de poluição por monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxido de nitrogênio na Região Metropolitana de São Paulo reduziram-se significativamente. A melhoria observada na qualidade do ar decorre de fatores como a migração das indústrias e a expansão do setor de serviços. Mas, principalmente, é resultado de programas como o PROCONVE e PROMOT que, desde 1986 (completou 20 anos em 2006), estabelecem limites máximos para emissão de poluentes por veículos automotores (automóveis, ônibus, caminhões e motocicletas)^{9,10}.

Por outro lado, novas tecnologias incorporadas pelas montadoras reduziram as emissões de poluentes em mais de 90% nos automóveis e 80% nos caminhões e ônibus. Isso foi possível por meio da troca dos carburadores por injetores que controlam eletronicamente a alimentação de combustível, bem como pela implantação de sistemas de controle de emissões, como o conversor catalítico. Contribuíram também para a redução das emissões, a melhoria da qualidade dos combustíveis (tanto diesel como gasolina) e a introdução de combustíveis alternativos como o álcool e gás natural. Apesar dos progressos, a poluição atmosférica continua sendo um grave problema nos grandes centros urbanos, principalmente pela qualidade e complexidade das emissões que contém uma grande variedade de substâncias poluentes de natureza orgânica, inorgânica e biológica.

O crescimento da população mundial e da frota de veículos particulares e comerciais são fatores de preocupação devido ao aumento da demanda de energia e, principalmente, pelas conseqüências em termos de poluição ambiental. A Divisão de População das Nações Unidas calcula que a população mundial crescerá 41% até 2050, atingindo 8,9 bilhões de pessoas. Da mesma forma, a crescente fabricação e aquisição de automóveis podem comprometer as conquistas em termos de economia de energia e controle da poluição. A **Tabela 1** a seguir mostra a evolução da frota veículos automotores no mundo e em alguns países selecionados¹¹.

Tabela 1. Frotas de Veículos Particulares e Comerciais. Países Selecionados e Total, 1950–1999.

PAÍS	1950	1960	1970	1980	1990	1999
	(milhões de veículos)					
Estados Unidos	49,2	73,9	108,4	155,8	188,8	213,5
Japão	—	1,3	17,3	37,1	56,5	71,7
Alemanha	—	5,6	15,5	24,6	32,2	45,8
China	—	—	—	1,7	5,8	12,8
Índia	—	0,5	1,1	1,9	4,2	8,2
Mundo	70,4	126,9	246,4	411,0	583,0	681,8

Fonte: Estado do Mundo 2004¹¹.

Entre os poluentes orgânicos, emitidos pela combustão incompleta de biomassa e combustíveis fósseis, estão os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) que são amplamente distribuídos no ar, principalmente em regiões urbanas e industriais^{1,12 13,14,15}.

Os HPA são ubíquos na natureza e oriundos de uma ampla variedade de fontes naturais e antrópicas. As fontes naturais estão restritas às erupções vulcânicas, incêndios florestais espontâneos e afloramentos de petróleo. As fontes antrópicas como a combustão de biomassa

(incêndios provocados em matas, florestas, produção de carvão vegetal, queima de plantações de cana de açúcar antes da colheita) e a queima de combustíveis fósseis (emissões de motores a diesel e gasolina), constituem os principais processos de liberação de HPA para o ambiente. A queima de carvão mineral, emissões industriais, processos de incineração, produção de asfalto, acidentes envolvendo petróleo e derivados e a combustão de gás natural são também exemplos de fontes antrópicas^{1,14,16,17,18,19,20}.

Em ambientes urbanos, a emissão veicular é a fonte mais importante e acredita-se que seja responsável por 35% da emissão total de HPA em regiões densamente urbanizadas e industrializadas nos Estados Unidos o que, possivelmente, deve ocorrer de modo similar em outras regiões industrializadas do planeta¹⁵.

Uma vez liberados no ambiente, os HPA distribuem-se entre ar, água, solo ou sedimentos. Podem ser encontrados na literatura estudos representativos da partição de HPA entre fase gasosa e material particulado^{21,22,23}, interface ar/água²⁴, água/sedimento²⁵, interface ar/sedimento²⁶ e ar/solo²⁷.

A ubiquidade destes poluentes ambientais traz sérias preocupações para saúde humana. De maneira geral, tanto os HPA quanto os seus derivados estão associados ao aumento da incidência de diversos tipos de cânceres em seres humanos, além de apresentarem atividades mutagênicas e/ou teratogênicas^{1,21,28,29,30}.

Em 1990, os HPA foram adicionados à lista de 189 poluentes atmosféricos do “*Clean Air Act Amendments*”, da agência de proteção ambiental americana *U. S. EPA*³¹, sendo que 16 HPA são considerados prioritários (*U.S. EPA Priority PAH pollutants*) e encontram-se relacionados na **Tabela 2**^{32,33}. O critério de seleção da U.S. EPA foi baseado na toxicidade, na quantidade de informações disponíveis, na maior probabilidade de exposição humana e na presença freqüente dos HPA em sítios emissores^{32,34}. Em 1997, a ATSDR (do inglês, *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*), incluiu os 16 HPA considerados prioritários pela *U.S. EPA* na lista conhecida como “CERCLA”³⁵ (do inglês, *Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act*), em décimo segundo lugar. Essa lista é atualizada a cada dois anos e relaciona as substâncias potencialmente tóxicas para os seres humanos. Na publicação mais recente (CERCLA 2005), os HPA, como um grupo de substâncias, situam-se em sétimo lugar da lista onde o arsênio aparece em primeiro lugar, seguido de chumbo e mercúrio.

Durante o seu tempo de residência na atmosfera, os HPA podem sofrer transformações químicas e fotoquímicas, formando produtos geralmente mais polares e mais ativos

biologicamente que seus compostos originais. Como exemplos de derivados de HPA, são importantes os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos oxigenados (OHPA) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrados (NHPA)^{1,36,37,38}. Os OHPA e NHPA são poluentes orgânicos semi-voláteis, normalmente presentes em frações mais polares do material particulado atmosférico (MPA), e apresentam níveis mais elevados de atividade carcinogênica e mutagênica, em bactérias e células humanas, que os HPA correspondentes^{1,14,31,32,36,39,40}.

Os NHPA são formados durante o processo de combustão ou, na atmosfera, tanto por reações em fase gasosa quanto por reações em superfícies de partículas, entre HPA e óxidos de nitrogênio, em reações iniciadas por OH[•] ou NO₃[•]. Similarmente, os OHPA podem ser formados diretamente durante a combustão ou através de reações químicas (fotooxidação) iniciada por agentes oxidantes atmosféricos (OH[•], O₃)^{1,13,14,41}. Alguns desses derivados de HPA têm um potencial mutagênico direto, ao contrário dos HPA que requerem uma ativação enzimática preliminar, configurando a alta toxicidade desses derivados. A contribuição deles para a mutagenicidade de extratos totais de material particulado atmosférico foi estimada em aproximadamente 50% através do *ensaio de Ames*^{1,14,30,32}.

As concentrações e distribuição de HPA na atmosfera são dependentes das fontes e de variáveis ambientais que mudam de região para região. Em cidades européias as principais fontes de HPA são veiculares, combustão de madeira/carvão para produção de energia e algumas fontes estacionárias como processos de fundição de metais⁴², enquanto que na América do Norte e China as principais fontes são a queima de carvão e óleo e a evaporação de resíduos contaminados⁴³. Alguns estudos realizados em cidades brasileiras tais como São Paulo^{6,44}, Rio de Janeiro^{45,46,47} Londrina¹⁵ e Salvador⁴⁸, indicam que as emissões veiculares representam principal fonte de HPA para atmosfera.

A determinação de constituintes químicos em amostras complexas e em baixas concentrações exige o uso de técnicas analíticas capazes de idealmente separar, identificar e quantificar quantidades cada vez menores de analitos com alto grau de precisão e exatidão. Isso hoje é possível pelo uso de equipamentos sofisticados, com amplos recursos computacionais. O desenvolvimento de métodos analíticos, por sua vez, deve ser realizado de modo que permita um menor tempo de análise, maior seletividade, maior sensibilidade, menor custo e menor impacto para o ambiente em decorrência do uso de substâncias menos agressivas e em quantidades reduzidas^{49,50,51}.

A otimização de experimentos relativos à química analítica tem sido feita tradicionalmente usando a técnica univariada, em que se avalia um fator por vez, resultando em

maior número de análises, maior tempo e maior custo. Esta técnica apresenta também a desvantagem de não avaliar as interações entre as diversas variáveis em estudo e nem sempre se chega às condições de operação consideradas ótimas^{52,53}.

Com o advento da quimiometria, o uso de experimentos estatísticos planejados cresceu rapidamente em vários campos de pesquisa, especialmente na Química, Engenharia Química, Engenharia de Alimentos e Biotecnologia⁵⁴.

As técnicas de otimização multivariada decorrem da aplicação de recursos matemáticos e estatísticos no planejamento de métodos analíticos, permitindo a obtenção de informações por meio da análise de resultados significativos e, atualmente, são preferencialmente utilizadas em diversas áreas da química. O planejamento multivariado permite avaliar um maior número de fatores que interferem no processo, de forma simultânea, em menor tempo, menor número de experimentos e, principalmente, com maior eficiência. Também, permite avaliar as prováveis interações entre os fatores estudados, o que contribui para a obtenção de condições de operação consideradas como ótimas e melhoria dos resultados. Apesar destas múltiplas vantagens, somente nas últimas décadas houve uma crescente utilização das técnicas de otimização multivariada no planejamento de métodos analíticos^{52,55,56}.

Entre as técnicas de otimização multivariada, o planejamento fatorial (completo ou fracionário) é bastante empregado para avaliar a significância de variáveis, bem como para indicar as condições ótimas para obtenção de melhores resultados. Para determinar a relação entre a resposta analítica e as variáveis significantes do processo, geralmente são empregados os modelos de segunda ordem. Nestes, utilizando delineamentos simultâneos, a relação entre fatores e respostas é estudada pela combinação de desenho experimental, construção de modelo matemático e aplicação da metodologia de superfície de resposta (MSR). Entre essas técnicas, o planejamento composto central tem sido o mais utilizado, contudo, outros modelos como o Box-Behnken e Doehlert também têm sido utilizados nos últimos tempos^{52,57}.

A análise de poluentes orgânicos ambientais, incluindo os HPA, tem como pontos críticos uma boa técnica de amostragem e um apropriado método de análise. Diferentes técnicas de amostragem, extração, pré-concentração, identificação e quantificação de poluentes tóxicos têm sido desenvolvidas nos últimos anos, especialmente para análise desses compostos orgânicos na atmosfera^{1,12,13,14,51,58,59,60}.

Os métodos cromatográficos, devido à grande versatilidade que permite o seu uso na purificação da amostra, pré-concentração, separação, identificação e quantificação de constituintes químicos, é uma das técnicas mais utilizadas na análise de amostra ambientais.

Entre os métodos cromatográficos, destacam-se a cromatografia gasosa (CG) e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) como as mais utilizadas e mais eficientes técnicas de análise de substâncias orgânicas em baixas concentrações^{1,13,14,61,62,63}.

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), pela eficiência, alto poder de resolução, seletividade e sensibilidade é uma técnicas analíticas mais utilizadas na determinação de HPA em diversas matrizes como ar, solo, água, sedimento, alimentos etc.^{61,64,65}. A cromatografia líquida de alta eficiência é também muito utilizada na análise de HPA de diversas matrizes e materiais sendo que a detecção pode ser feita por diversos sistemas como, por exemplo, fluorescência (CLAE-FL), absorção no ultravioleta-visível (CLAE-UV/Vis), arranjo de diodos (CLAE-DAD) e espectrometria de massas^{14,61,66}.

Aliar os recursos do planejamento multivariado com o uso de técnicas cromatográficas de alta resolução, sensibilidade e seletividade, constitui-se, portanto em excelente estratégia para a determinação de constituintes orgânicos em baixas concentrações e matrizes complexas como é o caso dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em amostras ambientais e outras matrizes.

Nos últimos 50 anos foi utilizada uma grande variedade de procedimentos no estudo da reatividade, quantificação e propriedades dos HPA. Contudo, pela grande importância e atualidade do assunto, a continuidade de estudos sobre os HPA é necessária para se atingir os objetivos de esclarecer os mecanismos de formação, as transformações na atmosfera, a identificação das fontes contribuintes de HPA e seus derivados na atmosfera. Também, é extremamente importante o desenvolvimento de procedimentos eficazes de amostragem, técnicas de extração e metodologias para a quantificação desses compostos em baixos níveis de concentração em fase vapor e em diferentes frações de material particulado atmosférico.

1.2 OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho foram:

- Desenvolver método de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas para identificação e quantificação de 16 hidrocarbonetos policíclicos aromáticos considerados prioritários pela *U.S. EPA*.
- Aplicar a metodologia na determinação da concentração dos 16 HPA em amostras atmosféricas de sítios localizados em Salvador, BA (Estação de transbordo de passageiros da Lapa, Porto de Aratu e Ilha de Maré) e São Paulo, SP (Cidade Universitária da USP).
- Avaliar os resultados obtidos em termos de impactos ambientais e identificação de emissões veiculares.

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), também conhecidos como hidrocarbonetos polinucleares aromáticos ou poliarenos, são geralmente formados durante a combustão incompleta ou pirólise de matéria contendo carbono e hidrogênio e constituem uma ampla classe de compostos orgânicos, caracterizada por apresentarem dois ou mais anéis aromáticos conjugados. Os HPA são substâncias semi-voláteis em condições atmosféricas e frequentemente ocorrem na fase vapor e/ou associados a partículas, dependendo da pressão de vapor de cada HPA. Os HPA de massas molares baixas, geralmente de 2-3 anéis aromáticos fundidos, são predominantemente encontrados na atmosfera em fase vapor, os que possuem 4 anéis aromáticos apresentam-se em níveis similares tanto em fase vapor quanto adsorvido em material particulado e aqueles que possuem 5-8 anéis aromáticos encontram-se preferencialmente adsorvidos em material particulado atmosférico (MPA)^{1,12,13,14}.

Pode-se considerar como o início da química dos HPA o isolamento do benzo[*a*]pireno (BaP) do carvão, em 1931 e, subsequentemente, a sua síntese no mesmo ano. Sua identificação como uma nova substância química, em 1933, permitiu demonstrar que o BaP é um forte agente cancerígeno em animais^{1,14,67,68}. A estrutura e o sistema de numeração do BaP, segundo a IUPAC, são mostrados a seguir (**Figura 1**).

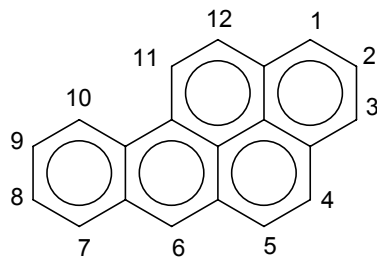


Figura 1. Estrutura e numeração dos anéis do benzo[*a*]pireno (BaP).

A importância ambiental dos HPA e seus derivados está muito bem estabelecida e pode ser avaliada pelo crescente número de publicações na literatura científica, bem como pela constante preocupação demonstrada pelas agências de controle ambiental, governos e organizações voltadas para a saúde humana.

Os estudos sobre essa classe de compostos englobam uma grande variedade de aspectos como desenvolvimento de metodologias analíticas para identificação e quantificação, estudos de campo sobre concentrações na atmosférica, cinética e produtos de reações em fase

vapor e particulada, síntese, atividades biológicas (cancerígena, mutagênica e teratogênica), fontes de emissões e processos de remoção da atmosfera etc.^{1,69}. As transformações químicas dos HPA na atmosfera são estudadas desde 1956, quando foram publicados os trabalhos pioneiros de Falk *et al.*^{1,14,70,71,72}. Outras matrizes como hidrosfera, solo, sedimentos, biota, alimentos e bebidas etc. têm sido objeto de atenção e pesquisas^{73,74,75,76,77,78}. Todos esses aspectos têm sido extensivamente revisados na literatura^{13,14,18,20,34,41,59,60,64}.

2.1 ALGUMAS PROPRIEDADES DOS HPA

2.1.1 Propriedades físicas

A pressão de vapor dos HPA determina a sua distribuição ambiental entre ar-água-solo e, também, entre as fases vapor e aerossol na atmosfera^{1,3,79}. A solubilidade em água também afeta a distribuição entre ar-água-solo apesar dos baixos coeficientes de solubilidade dos HPA em água^{80,81}. A grande variação nas faixas de pressão de vapor (da ordem de 10^{-7}) é refletida no fato de que, no ar ambiente, a 25 °C, o naftaleno existe virtualmente (~100%) na fase vapor enquanto o BaP e outros HPA de 5 ou mais anéis estão predominantemente adsorvidos em material particulado atmosférico (MPA). Os HPA de pressão de vapor intermediária (3 e 4 anéis) estão distribuídos em ambas as fases⁶⁰. Na **Figura 1**, a seguir, pode ser observada a distribuição relativa de HPA entre vapor e partícula, referentes a amostras coletadas em filtros (MPA) e XAD-2 (fase vapor) em região de carvoaria (queima de madeira para produção de carvão)⁸².

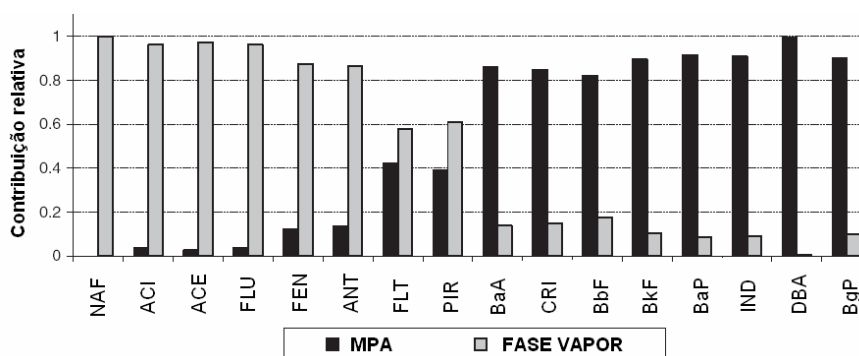
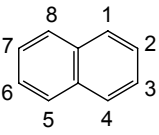
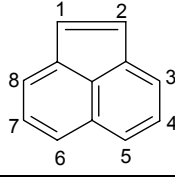
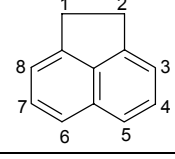
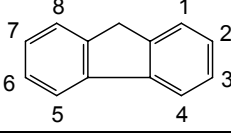
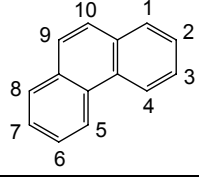
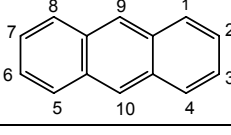
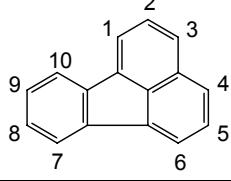
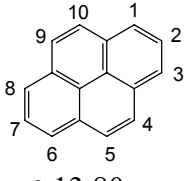


Figura 2. Distribuição relativa de HPA entre MPA e fase vapor.

A solubilidade de HPA em água é geralmente muito baixa. O naftaleno é o HPA de maior solubilidade em água ($31,3 \text{ mg mL}^{-1}$), sendo que a solubilidade dos HPA diminui com o aumento do número de anéis aromáticos e, conseqüentemente, com a massa molar^{1,13,80}.

Na **Tabela 2**, a seguir, são mostradas algumas das propriedades físicas dos 16 HPA considerados prioritários pela *U.S. EPA*^{1,7,13,80}.

Tabela 2. Propriedades físicas de HPA considerados prioritários pela *U.S. EPA*.

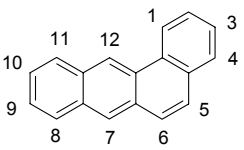
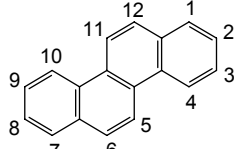
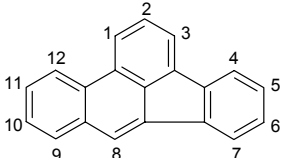
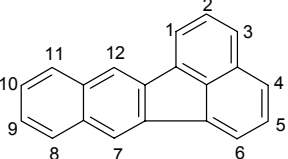
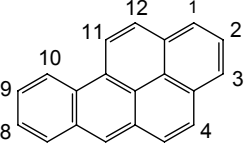
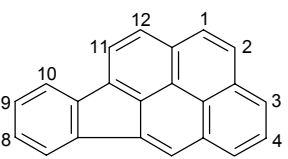
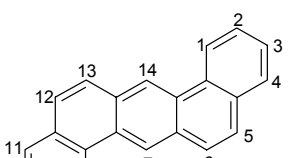
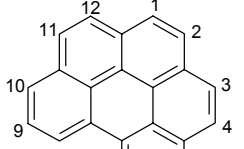
ESTRUTURA	NOME, ABREVIATURA (MM)	p.f. (°C)	p.e. (°C)	p.v. (mmHg)	s./água* (µg L ⁻¹)
	Naftaleno NAF (128,19)	80,50	218,0	7,8 x 10 ⁻²	31.300
	Acenaftileno ACI (152,20)	92	265-275	-	-
	Acenafteno ACE (154,21)	96,20	277,5		3.930
	Fluoreno FLU (166,22)	116	295	6,0 x 10 ⁻⁴	1.980
	Fenantreno FEN (178,23)	101	339	1,2 x 10 ⁻⁴	1.290
	Antraceno ANT (178,23)	216,2	340	6,0 x 10 ⁻⁶	73,0
	Fluoranteno FLT (202,26)	111	375	9,2 x 10 ⁻⁶	260
	Pireno PIR (202,26)	156	360	4,5 x 10 ⁻⁶	135

Fonte: ref. 13,80.

Numeração de anéis baseada nas recomendações da IUPAC; * solubilidade a 25 °C; ** solubilidade a 27 °C.

(continua)

Tabela 2. Propriedades físicas de HPA prioritários segundo a *U.S. EPA* (continuação).

ESTRUTURA	NOME, ABREVIATURA, (MM)	p.f. (°C)	p.e. (°C)	p.v. (mmHg)	s./água* ($\mu\text{g L}^{-1}$)
	Benzo[<i>a</i>]antraceno BaA (228,29)	160	435		14,0
	Criseno CRI (228,29)	255	448	$8,5 \times 10^{-9}$	2,0
	Benzo[<i>b</i>]fluoranteno BbF (252,32)	168	481		1,2
	Benzo[<i>k</i>]fluoranteno BkF (252,32)	217	481		0,76
	Benzo[<i>a</i>]pireno BaP (252,32)	175	495	$5,6 \times 10^{-9}$	3,8
	Indeno[<i>1,2,3-c,d</i>]pireno IND (276,34)	163	-		62,0
	Dibenz[<i>a,h</i>]antraceno DBA (278,35)	267	524		0,5**
	Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno BgP (276,34)	277	525		0,26

Fonte: ref. 13,80.

Numeração de anéis baseada nas recomendações da IUPAC; * solubilidade a 25 °C; ** solubilidade a 27 °C.

A temperatura média ambiental tem efeito sobre a distribuição dos HPA entre as fases vapor e partícula e, também, sobre a reatividade dos HPA na atmosfera. O efeito da temperatura sobre a distribuição entre vapor e partícula é mais acentuado para os HPA mais voláteis. Em temperaturas mais baixas observa-se um aumento das concentrações de HPA na fase partícula, bem como uma redução nos processos de degradação química. Por esse motivo, as concentrações de HPA adsorvidos sobre MPA são maiores no inverno do que no verão^{1,14,83,84}.

2.1.2 Propriedades Químicas

As transformações químicas de poluentes ambientais tem sido objeto de muita atenção, devido principalmente aos riscos potenciais de formação de substâncias mais perigosas para a saúde humana e para os ecossistemas. Muitos componentes inertes, emitidos por fontes naturais e antrópicas, participam de reações químicas e fotoquímicas na atmosfera. Os produtos dessas reações são geralmente de estado de oxidação superior, são mais polares e mais solúveis em água. Os poluentes são diferentes de seus precursores em termos de toxicidade, tempo de residência na atmosfera e estabilidade química^{1,14,85,86,87}.

As transformações químicas na atmosfera podem ocorrer em fase gasosa (homogênea) ou na fase particulada (heterogênea). As velocidades e mecanismos dessas reações são muito diferentes. Na fase homogênea, as principais rotas são⁸⁵:

- Fotólise, durante o dia;
- Reação com o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), durante o dia;
- Reação com ozônio (O_3), durante o dia e durante a noite;
- Reação com o radical nitrato gasoso ($\cdot\text{NO}_3$), durante a noite.

As transformações químicas de HPA vêm sendo bastante estudadas, principalmente a partir do ano de 1950. A possibilidade da conversão de HPA a produtos mais polares (por exemplo, NHPA ou OHPA), na atmosfera, é desde então extensivamente investigada principalmente por meio de simulações da atmosfera em laboratório e, também, pela formação de artefatos sobre filtros^{1,14,41,88,89,90,91,92}.

As reações químicas e fotoquímicas dos HPA na atmosfera dependem de vários parâmetros físicos e químicos tais como composição espectral e intensidade da radiação,

composição e características físicas do adsorvente (superfície específica, tamanho da partícula, grau de umidade) e também da presença e concentração de espécies químicas reativas (NO_x, O₃ etc.)^{1,12,71,85,87,93}.

A presença de HPA na atmosfera tem sido objeto de muitos estudos. Os principais objetivos das investigações são: i) a identificação dos produtos das reações entre HPA e poluentes gasosos; ii) os mecanismos dessas reações e a fase em que ocorrem (adsorvido em partículas ou em fase vapor); e iii) a determinação do tempo de meia-vida desses compostos na atmosfera. As transformações químicas implicam em modificações das propriedades físicas e químicas dos HPA e, conseqüentemente, em alterações na distribuição entre as fases vapor e partícula. Isto tem influência direta nos processos de transporte atmosférico e nos processos de deposição seca ou úmida^{1,3,14,87}. Os produtos das reações, por outro lado, podem ser mais perigosos à saúde humana do que os HPA que os originaram, como por exemplo, os nitro-HPA^{1,13,14,37,85,87}.

Reações químicas entre HPA e co-poluentes podem ocorrer também durante o processo de coleta de material, constituindo-se, neste caso em artefatos de amostragem^{1,12,71}.

Genericamente, as reações que envolvem os HPA podem ser classificadas como de substituição (um átomo de hidrogênio é trocado por outro elemento ou grupo) ou adição (uma ligação dupla é desfeita) seguida ou não de eliminação (regeneração da ligação dupla). Os produtos destas reações podem, subseqüentemente, sofrer novas transformações, inclusive a abertura de anéis, e dar origem a substâncias mais complexas^{1,12,14,94}.

O tipo de reação que um HPA pode experimentar depende de sua própria estrutura e das espécies com quem interagem^{7,95}. As posições em que ocorrem as reações são determinadas pela estabilidade das espécies intermediárias. São mais reativas aquelas adjacentes à fusão dos anéis por serem energeticamente favorecidas. Por exemplo, as reações em HPA lineares, como o antraceno, ocorrem nas posições 9 e 10 (denominada de região L). Moléculas angulares como o fenantreno reagem preferencialmente nas posições 9 e 10 (denominada região K). As posições 1 e 4, no pireno, e 1,3,4,5 e 6 no benzo[*a*]pireno são mais reativas. No caso do BaP, a posição 6 é mais reativa que as demais (**Figura 3**)⁹⁶. De acordo com Fukui *et al.*⁹⁷, as probabilidades de nitração das posições 1 e 4 do pireno são, respectivamente, 60,86% e 39,37%. No BaP as posições 1, 3 e 6 têm, respectivamente, 28,46%, 25,16% e 46,37% de probabilidade de nitração⁹⁸.

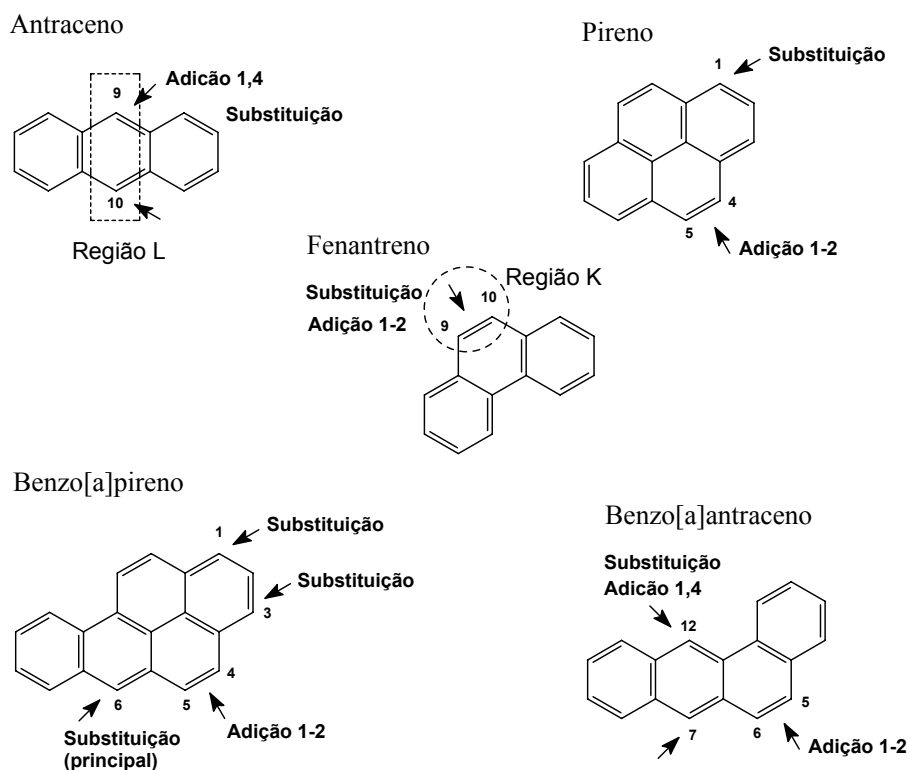


Figura 3. Tipos e posições mais reativas em HPA lineares e angulares.

A presença de substituintes doadores ou aceptores de elétrons nos anéis pode, respectivamente, aumentar ou diminuir a velocidade da reação^{1,12,71}.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos absorvem intensamente na região do UV maior que 300 nm (presente na radiação solar) e muitos deles são rapidamente fotooxidados. As reações de foto-oxidação representam, provavelmente, um dos principais processos de remoção de HPA da atmosfera, juntamente com a deposição úmida^{1,71,72,93,85,87}. Essas reações produzem intermediários e produtos como peróxidos, dionas, diácidos e quinonas^{90,87,99,100,101}. Vários HPA, quando submetidos à ação da luz natural ou artificial, sobre placas de cromatografia em camada delgada (gel de sílica ou alumina), em presença de oxigênio, formam produtos de oxidação. O pireno, por exemplo, é oxidado fornecendo como produtos a 1,6-diona e 1,8-diona^{14,102,103} (**Figura 4**).

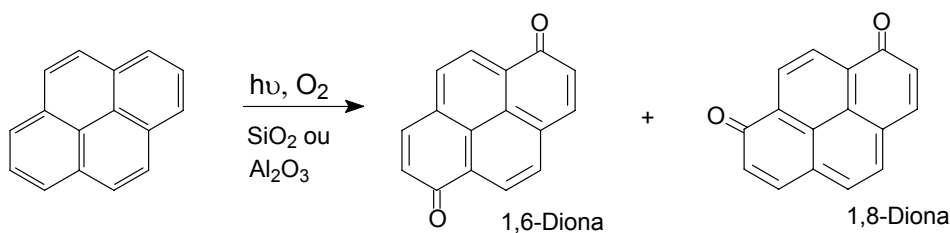


Figura 4. Esquema da fotooxidação de pireno sobre placa de alumina ou gel de sílica.

O ozônio é um importante poluente secundário presente na troposfera e, também, uma das espécies químicas mais reativas. Os HPA reagem com o ozônio formando vários tipos de compostos como diácidos, fenóis, quinonas e aldeídos^{1,14,34,104,105,106,107,108}.

Os HPA, principalmente os mais pesados (maior massa molar), são extremamente sensíveis à oxidação e à substituição eletrofílica. Óxidos de nitrogênio e ácido nítrico diluído podem interagir com HPA resultando em reações de adição, substituição ou oxidação. O antraceno é facilmente oxidado por ácido nítrico diluído ou óxidos de nitrogênio fornecendo a antraquinona. Pela ação do NO₂ o antraceno é convertido em 9-nitroantraceno (**Figura 5**). O benzo[*a*]pireno é rapidamente nitrado com ácido nítrico diluído em ácido acético ou benzeno, à temperatura ambiente, fornecendo o derivado mononitrado como produto principal^{1,7,14,71,85,87}.

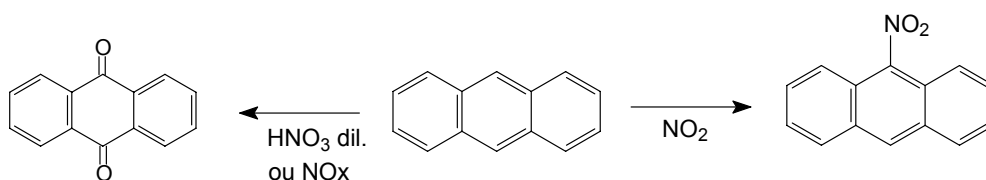


Figura 5. Esquema de reação do antraceno com HNO₃ ou NO_x.

O alto grau de mutagenicidade e carcinogenicidade dos nitro-derivados de HPA, aliado à constatação de que muitos deles são amplamente distribuídos no ambiente, resultou em crescente interesse pelas reações entre HPA e óxidos de nitrogênio. O processo secundário de produção de NHPA na atmosfera envolve reações com OH/NO_x e N₂O₅, sendo considerado de grande importância ambiental. A determinação de 2-nitropireno e 2-nitrofluoranteno em material particulado atmosférico demonstra que estes nitro-arenos secundários estão em maiores concentrações que os isômeros provenientes da emissão direta^{36,67,85,109,110,111,112,113}.

As transformações químicas e os processos de deposição úmida representam os principais mecanismos de remoção dos HPA da atmosfera.

2.1.3 Propriedades espectroscópicas

Os HPA absorvem fortemente na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) do espectro eletromagnético e têm características de fluorescência e fosforescência. As técnicas de UV-

Vis e fluorescência são amplamente usadas como sistemas de detecção em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)^{1,6,13,34,34,44,114,115}.

2.1.3.1 Absorção na Região do Ultravioleta-Visível

Os HPA absorvem na região actínea do UV, $\lambda > 290$ nm. Suas transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ são fortes (muito mais intensas que as transições correspondentes $n \rightarrow \pi^*$ em compostos carbonílicos aromáticos). Assim, os HPA apresentam coeficientes de extinção molares (ϵ) relativamente altos (a exceção é o naftaleno, em que a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ é do tipo “proibida”). Na **Tabela 3** são mostradas as principais bandas de absorção de alguns HPA em solventes orgânicos^{1,34}.

Tabela 3. Espectros de absorção de HPA em solventes orgânicos.

HPA	λ_{\max} (ϵ)	λ_{\max} (ϵ)	λ_{\max} (ϵ)	λ_{\max} (ϵ)	λ_{\max} (ϵ)	λ_{\max} (ϵ)	λ_{\max} (ϵ)	λ_{\max} (ϵ)	λ_{\max} (ϵ)	λ_{\max} (ϵ)
NAF ($\epsilon \times 10^3$)	220,5 (10,6)	258 (3,47)	265,5 (4,99)	275 (5,53)	283 (3,71)	285,5 (3,76)	397 (0,313)	301 (0,294)	303 (0,224)	310,5 (0,239)
ACE ($\epsilon \times 10^3$)	227 (73,1)	243 (1,1)	278,5 (4,93)	288 (5,54)	300 (3,47)	306,0 (2,4)	313,5 (0,856)	320 (1,43)		
FLU ($\epsilon \times 10^3$)	219 (16,6)	260 (21,2)	288 (6,38)	299 (9,68)						
FEN ($\epsilon \times 10^4$)	213 (3,48)	221 (2,23)	246 (4,98)	252 (6,41)	275 (1,43)	282 (1,1)	294 (1,44)	316 (0,016)	324 (0,019)	330 (0,022)
ANT ($\epsilon \times 10^4$)	221 (1,9)	246 (10,0)	252 (20,8)	308 (0,18)	323 (0,291)	339 (0,63)	356 (0,91)	372 (0,465)	374 (0,89)	
PIR ($\epsilon \times 10^4$)	232 (4,48)	241,5 (8,84)	253 (0,974)	263 (2,47)	273 (5,36)	295 (0,439)	306 (1,25)	320 (3,23)	335,5 (5,58)	351,5 (0,0558)
FLT ($\epsilon \times 10^4$)	236 (100,0)	278 (48,0)	287 (55,8)	344 (19,1)	359 (19,1)					
CRI ($\epsilon \times 10^4$)	218 (2,9)	223 (2,85)	242 (1,83)	259 (1,83)	269 (7,60)	283 (15,2)	295 (1,14)	307 (1,20)	320,5 (1,32)	344 (0,0389)
BaA ($\epsilon \times 10^4$)	222 (3,63)	229,5 (3,32)	257 (3,32)	268,5 (3,90)	278 (7,33)	289 (8,87)	300 (1,03)	315 (0,475)	327,5 (0,655)	342 (0,764)
BaP ($\epsilon \times 10^4$)	221 (3,08)	228 (3,01)	256 (4,06)	266 (4,91)	273 (3,12)	285 (4,77)	297 (6,44)	313,5 (0,341)	331,5 (0,5)	347 (1,29)
BbF ($\epsilon \times 10^4$)	223 (3,99)	240 (3,37)	247 (3,37)	257 (3,95)	277,5 (2,71)	282 (2,37)	290,5 (2,668)	293 (2,64)	302 (4,06)	342 (1,03)
BkF ($\epsilon \times 10^4$)	216 (4,30)	238 (5,76)	247 (5,74)	268 (2,05)	284 (2,44)	(4,53)296 (4,53)	308 (6,83)	336 (0,525)	341 (0,493)	342,5 (0,349)
DBA ($\epsilon \times 10^4$)	217 (4,03)	223 (6,06)	233 (2,7)	243 (0,710)	274 (4,07)	279 (4,20)	287 (9,07)	298 (17,0)	321 (1,97)	321,5 (1,97)
BgP ($\epsilon \times 10^4$)	210 (5,9)	223,5 (5,33)	254 (1,7)	277 (2,57)	289 (4,34)	300 (5,97)	313 (0,528)	330 (0,626)	346 (0,976)	363 (2,10)

λ_{\max} (em nm) = máximo de absorção; $\epsilon = (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$ = coeficiente de absorção molar; (adaptada de Dabestani e Ivanov³⁴).

Em meio homogêneo, os HPA exibem espectros de absorção com estrutura eletrônica devido a frequências de oscilações simétricas do esqueleto de carbonos. De acordo com a regra de seleção, os espectros de absorção de HPA simétricos podem ser determinados por transições do estado 1A para os estados 1L_a , 1L_b , 1B_b e 1B_a . Em geral a frequência das transições de $S_1 \rightarrow S_2$ decresce para substâncias poliaromáticas lineares (acenos) quando o número de anéis aromáticos aumenta. Esse aumento de conjugações π diminui a energia do espaçamento (*gap de energia*) entre os orbitais moleculares ocupados de nível energético mais alto (HOMO) e os orbitais moleculares desocupados de nível mais baixo de energia (LUMO), resultando em deslocamento da absorção no sentido da região vermelha do espectro (por exemplo, o tetraceno é amarelo enquanto o antraceno é incolor). Esse decréscimo na frequência de transição é menos pronunciada para os compostos poliaromáticos angulares (fenos). Isso é refletido na cor observada do pentaceno (amarelo) e seu isômero angular pentafeno (incolor). A introdução de grupos vinila, metila e fenila nos anéis aromáticos leva a mudança batocrômica (para maior comprimento de onda) do espectro de absorção. Os heteroátomos (nitrogênio, oxigênio e enxofre) que fazem parte dos sistemas de anéis causam uma mudança batocrômica significativa enquanto nenhum efeito é observado quando o heteroátomo está fora dos anéis. Os espectros de absorção dos HPA em meios heterogêneos (por exemplo, adsorvido em sílica ou alumina, etc.) mostram alargamento de banda (comparada com a solução) como resultado da interação entre os HPA e a superfície^{1,34,114,116}.

2.1.3.2 Fluorescência

Os HPA normalmente fluorescem de modo muito eficiente em meios homogêneos, o que torna a fluorescência uma propriedade extremamente útil para desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de HPA. Desde os anos 50 vêm sendo desenvolvidos métodos para determinação de HPA por fluorescência devido à alta sensibilidade ($\sim 10^2 - 10^3$), se comparada com a espectroscopia de absorção na região no UV-Vis^{1,34}.

Em geral, o espectro de fluorescência tem uma forte relação com o espectro de absorção e ambos têm um comprimento de onda em comum, a conhecida banda 0,0. Esse comprimento de onda corresponde à absorção e à emissão entre os níveis vibracionais mais baixos dos estados fundamental e excitado da molécula. Essa banda é normalmente menos intensa que outras bandas nos espectros de absorção e emissão. Se a transição $^1S^* \rightarrow S_0$ é permitida a molécula irá exibir uma fluorescência de alta intensidade (por exemplo, o

antraceno). HPA de estruturas planares e rígidas fluorescem mais eficientemente que os HPA não-planares por causa da desativação de radiação menos eficiente do estado singlete excitado ($^1S^*$). Os espectros de fluorescência e tempos de vida dos HPA dependem da polaridade dos solventes usados. As impurezas, se presentes nos solventes, podem agir como redutores de intensidade de fluorescência (efeito *quenching*). O oxigênio e outros substituintes (Cl-, Br-, S- e N-) também podem agir como redutores de intensidade de fluorescência^{1,34}. Na **Tabela 4** são mostrados os dados sobre a fluorescência de alguns HPA dissolvidos em ciclo-hexano.

Tabela 4. Espectros de fluorescência de alguns HPA em ciclo-hexano.

HPA	λ_{\max} (IR)	λ_{\max} (IR)	λ_{\max} (IR)	λ_{\max} (IR)	λ_{\max} (IR)	λ_{\max} (IR)
Naftaleno	327 (75)	337 (96)				
Acenaftileno	327 (54)	332 (39)	342 (74)	357 (38)		
Fluoreno	306 (88)	315 (88)				
Fenantreno	346,5 (78)	356 (64)	364 (100)	374 (55)		
Antraceno	378 (94)	399 (100)	423 (50)	449 (15)		
Pireno	371,5 (58)	378 (62)	383 (100)	387,5 (78)	392 (83)	404 (53)
Fluoranteno	434,5 (74)	462 (100)	485 (88)			
Criseno	361,5 (91)	373 (44)	381 (100)	403 (49)	427,5 (13)	
Benzo[<i>a</i>]antraceno	385 (100)	407,5 (67)	433,5 (27)	460 (8)		
Benzo[<i>a</i>]pireno	403 (100)	408,5 (43)	416 (20)	427,5 (53)	431 (34)	
Benzo[<i>b</i>]fluoranteno	430 (93,5)	450 (100)	475 (83)			
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno	402 (100)	411 (31)	427,5 (67)	438 (22)	457 (24)	
Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno	406 (40)	415 (73)	419 (100)	429 (50)	440 (42)	444,5 (47)
Dibenz[<i>a,h</i>]antraceno	393,5 (100)	406 (33)	416,5 (55)	442,5 (18)	475 (4)	

λ_{\max} (nm) = máximo de emissão; IR = intensidades relativas de bandas.
(adaptado de Dabestani e Ivanov³⁴).

2.2 ATIVIDADES BIOLÓGICAS E EFEITO SOBRE A SAÚDE HUMANA

As primeiras provas dos riscos ocupacionais e ambientais dos HPA foram obtidas em 1922 pela demonstração de que extratos orgânicos de fuligem são cancerígenos em animais¹¹⁷ e, em 1942, também pela atividade cancerígena do extrato de material particulado ambiental¹¹⁸. Posteriormente a atividade biológica foi observada em extratos de material particulado ambiental coletado do *smog* fotoquímico de Los Angeles¹¹⁹.

Em 1949 o BaP foi identificado em fuligem doméstica¹²⁰ e, em 1952, em material particulado ambiental¹²¹. Em 1970 o BaP (e outros HPA) foi caracterizado como um agente cancerígeno de distribuição mundial, em ambientes respiráveis, como constituinte de aerossóis atmosféricos^{1,13,14}.

Na década de 1970 foi caracterizado um *excesso de carcinogenicidade* atribuída BaP e, também, demonstrado que a atividade cancerígena dos extratos de partículas atmosféricas não é somente devida aos HPA mas, também, à presença de outras substâncias orgânicas^{1,105}. Na mesma década, foi introduzido um método muito sensível e eficaz para determinação da atividade mutagênica de substâncias químicas, por meio de testes com bactérias do gênero *Salmonella*, que ficaria conhecido como “ensaio de mutagenicidade *Ames-Salmonella*”, em homenagem aos autores Ames *et al.*^{1,13,122}.

2.2.1 Carcinogenicidade e Mutagenicidade dos HPA

A exposição de animais aos HPA é associada com a toxicidade reprodutiva, cardiovascular, de medula, do sistema de imunológico e dos rins. Contudo, o efeito tóxico mais importante dos HPA é o indutor de câncer^{28,32,37,123,124}. A Agência Internacional para Pesquisa do Câncer (IARC¹²⁵, do inglês *International Agency for Research on Cancer*) classifica os HPA e derivados (isolados ou em misturas) de acordo com grau de atividade cancerígena, relacionando três grupos de risco: Grupo 1 = cancerígenos para os seres humanos; Grupo 2A = prováveis agentes cancerígenos para os seres humanos; Grupo 2B = possíveis agentes cancerígenos para os seres humanos (**Tabela 5**)³².

Tabela 5. Classificação de atividade cancerígena de misturas contendo HPA, de alguns HPA e de derivados.

GRUPO 1	GRUPO 2A	GRUPO 2B
Piche de alcatrão/carvão	Benzo[<i>a</i>]antraceno	Benzo[<i>b</i>]fluoranteno
Alcatrão/carvão	Benzo[<i>a</i>]pireno	Benzo[<i>j</i>]fluoranteno
Coque	Dibenz[<i>a,h</i>]antraceno	Benzo[<i>k</i>]fluoranteno
Óleos minerais		Extratos de carvão
Óleos de xisto		Dibenz[<i>a,h</i>]acridina
Fuligem		Dibenz[<i>a,j</i>]acridina
Fumaça de cigarro		7H-Dibenzo[<i>c,g</i>]carbazol
		Dibenzo[<i>a,e</i>]pireno
		Dibenzo[<i>a,h</i>]pireno
		Dibenzo[<i>a,i</i>]pireno
		Dibenzo[<i>a,j</i>]pireno
		Indeno[<i>1,2,3-c,d</i>]pireno
		5-Metil-criseno
		5-Nitro-acenafteno
		1-Nitro-pireno
		4-Nitro-pireno
		1,6-Dinitro-pireno
		1,8-Dinitro-pireno
		6-Nitro-criseno
		2-Nitro-fluoreno

De acordo com a IARC³².

Grupo 1 = carcinogênico para humanos; Grupo 2A = provavelmente carcinogênico para humanos; e Grupo 2B = possivelmente carcinogênico para humanos.

Algumas misturas contendo HPA, como poeiras, são consideradas carcinogênicas para os seres humanos (**Tabela 6**). A Agência de Proteção Ambiental americana (U.S. EPA) classifica os HPA em dois grupos: possivelmente carcinogênicos para humanos (Grupo B2); e não classificados em relação à carcinogenicidade (Grupo D)^{32,126}.

Tabela 6. Classificação da carcinogenicidade de alguns HPA, segundo a U.S. EPA.

GRUPO B2	GRUPO D
Benz[<i>a</i>]antraceno	Acenaftileno
Benzo[<i>a</i>]pireno	Antraceno
Benzo[<i>b</i>]fluoranteno	Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno	Fluoreno
Criseno	Fluoranteno
Dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno	Naftaleno
Indeno[<i>1,2,3-c,d</i>]pireno	fenantreno

Fonte: ref. 32; Grupo B2 = possivelmente carcinogênico para humanos; Grupo D = não-classificado em relação à carcinogenicidade.

Com o objetivo de sistematizar o grau de carcinogenicidade, LaGoy e Nisbet propuseram uma classificação relativa para 17 HPA, denominada de fator de equivalência tóxica (TEF). Por essa escala, o valor de TEF do benzo[*a*]pireno é considerado como sendo igual a 1 (um) e, por comparação com o grau de atividade cancerígena do BaP, são atribuídos valores de TEF relativos aos demais HPA (**Tabela 7**)^{32, 127, 128}.

Tabela 7. Grau de carcinogenicidade relativa de alguns HPA.

HPA	TEF*
Dibenzo[<i>a,h</i>]antraceno	5
Benzo[<i>a</i>]pireno	1
Benzo[<i>a</i>]antraceno	0,1
Benzo[<i>b</i>]fluoranteno	0,1
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno	0,1
Indeno[<i>1,2,3-c,d</i>]pireno	0,1
Antraceno	0,01
Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno	0,01
Criseno	0,01
Acenafteno	0,001
Acenaftileno	0,001
Fluoranteno	0,001
Fluoreno	0,001
2-Metilnaftaleno	0,001
Naftaleno	0,001
Fenantreno	0,001
Pireno	0,001

* TEF = fator de equivalência tóxica (do inglês, *toxic equivalency factor*)^{32, 126, 127}.

As atividades carcinogênicas e mutagênicas dos HPA têm sido associadas com o grau de planaridade da molécula. Em geral, HPA planares são mais estáveis, menos reativos e menos tóxicos biologicamente. A substituição de hidrogênios por metilas ou outros grupos pode resultar em distorção molecular e desvio da planaridade e, muitas vezes, o resultado é o aumento de reatividade e carcinogenicidade. Por exemplo, o 7,12-dimetil-benzo[*a*]antraceno que tem um potencial cancerígeno mais alto se comparado com HPA original, o benzo[*a*]antraceno, que exibe atividade cancerígena menor (**Figura 6**)³⁴.



Figura 6. Exemplos de HPA similares com níveis carcinogenicidade distintos.

Em alguns casos, a atividade biológica dos NHPA está relacionada com a geometria da molécula ou a orientação do grupo nitro. Dependendo da localização e dos substituintes em posições adjacentes, o grupo nitro pode assumir uma orientação perpendicular ou proximamente perpendicular ao plano dos anéis aromáticos ou, ao contrário, ter uma posição preferencialmente paralela ou proximamente paralela aos anéis.

Estudos indicam que essa orientação interfere no grau de atividade biológica e está relacionada com o potencial de meia-onda de redução do grupo nitro. Na ausência de impedimento espacial, o grupo nitro tende a assumir uma posição paralela ou proximamente paralela, relativa aos anéis aromáticos, apresentando um potencial menos negativo, devido a conjugação de seus elétrons π com o sistema aromático.

O efeito causado pela orientação do grupo NO_2 pode ser observado, comparativamente, nos espectros de UV de criseno e 6-nitro-criseno e entre benzo[*a*]antraceno e 7-nitro-benzo[*a*]antraceno. Para o primeiro par de compostos, criseno e 6-nitro-criseno, a interação entre os elétrons π do grupo NO_2 e a nuvem π do sistema aromático provoca uma visível mudança na banda de absorção no UV. No segundo caso, benzo[*a*]antraceno e 7-nitro-benzo[*a*]antraceno, o impedimento espacial exercido por dois

átomos de hidrogênio dificulta a conjugação entre o grupo NO_2 e a nuvem π do sistema aromático não havendo mudança na banda de absorção (**Figura 7**). Por outro lado, os estudos sobre atividade mutagênica indicam que o 6-nitro-criseno é cerca de 900 vezes mais ativo que o isômero 7-nitro-benzo[*a*]antraceno e isso pode estar relacionado com a orientação do grupo nitro e a possibilidade de conjugação entre seus os elétrons π do sistema aromático^{129,130}.

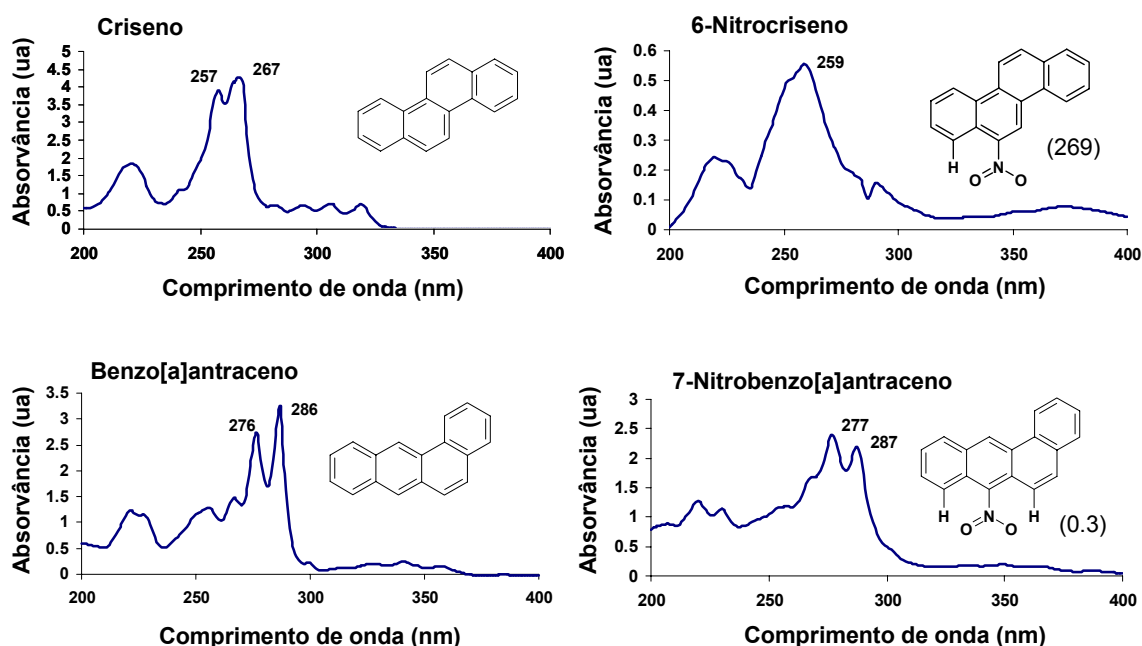


Figura 7. Espectros de UV de criseno, benzo[*a*]antraceno, 6-nitrocriseno e 7-nitro-benzo[*a*]antraceno. Número entre parênteses = mutantes por nmol.

2.2.2 HPA, aerossóis e a saúde humana

Os HPA podem penetrar no corpo humano por inalação, através da pele ou por ingestão. Os efeitos sobre a saúde humana estão diretamente associados ao mecanismo de contaminação que ocorre principalmente via inalação de aerossóis atmosféricos^{1,13,14,123}.

O aerossol atmosférico (AA) consiste de um sistema de partículas líquidas ou sólidas suspensas na atmosfera, com diâmetros variando de alguns nanômetros (nm) a dezenas de micrômetros (μm). Dentre as várias propriedades destas partículas, as mais importantes são: concentração, tamanho e composição química. Estas propriedades estão relacionadas não apenas ao tipo de fonte, mas também, aos efeitos sobre a saúde humana, visibilidade e clima¹³¹.

As partículas podem ser emitidas diretamente à atmosfera (partículas primárias) ou formadas por processos de conversão gás-partícula (partículas secundárias). As partículas primárias são emitidas por múltiplas fontes naturais ou antrópicas, abrangendo os processos de combustão, as erupções vulcânicas, as emanações de certas atividades industriais e viárias, “spray” marinho e alguns materiais biológicos. Uma vez suspensas na atmosfera, estas partículas evoluem, variando de tamanho e composição química através de processos que incluem a coagulação com outras partículas, a condensação/evaporação de espécies voláteis e transformações dentro de nuvens^{131,132}.

O aumento das concentrações de aerossóis, principalmente regiões industriais e centros urbanos densamente povoados, tem provocado efeitos danosos ao ambiente, em vários aspectos: redução da quantidade de radiação solar com efeitos sobre o clima e sobre as transformações fotoquímicas na atmosfera; redução de visibilidade; riscos sobre a saúde humana provocados por doenças respiratórias¹³³.

Os danos à saúde humana causados por aerossóis inalados dependem de sua composição química (por exemplo, da presença e concentração de HPA) e do local de deposição no sistema respiratório.

A área de deposição das partículas no sistema respiratório humano depende diretamente do tamanho das partículas, conforme mostrado na **Figura 8**, e são classificadas em:

- Inaláveis: partículas com diâmetros aerodinâmicos (d.p.) menores que 10 μ m: são capazes de penetrar pelo nariz e pela boca (vias aéreas superiores);
- Torácicas (d.p. < 2,5 μ m): são capazes de penetrar além da laringe; e
- Respiráveis (d.p. < 1 μ m): são capazes de penetrar até a região alveolar.

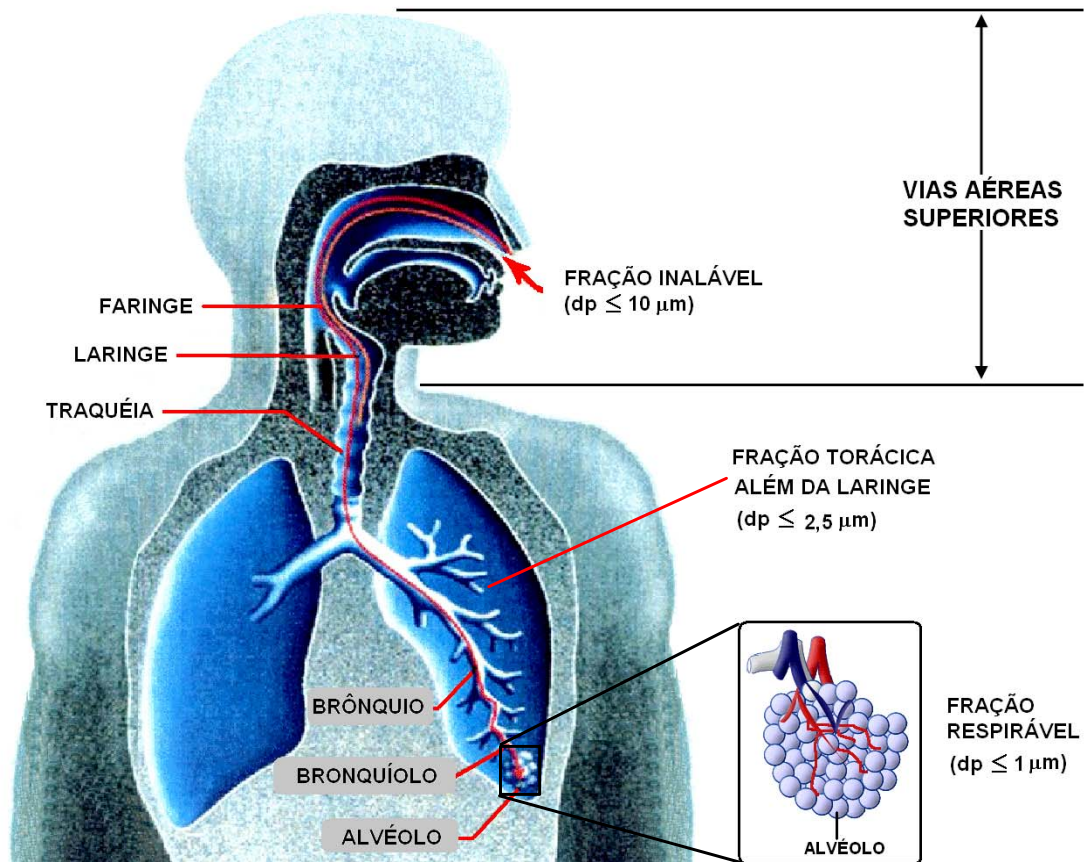


Figura 8. Representação das áreas de deposição de partículas no sistema respiratório. (adaptado de <http://www.ucs.br/ccet/defq/naeq/>)

Estudos indicam que os HPA estão associados predominantemente a partículas menores que $10 \mu\text{m}$ de diâmetro aerodinâmico, o que corresponde àquelas consideradas inaláveis. As partículas finas têm a capacidade de absorver maiores quantidades de HPA, devido a maior área superficial^{38,134} e penetram mais facilmente na região intra-torácica do organismo humano.

As partículas maiores que são depositadas na região naso-faríngea e traqueobronquial do trato respiratório têm um tempo de permanência curto e são eliminadas em questão de horas. As partículas menores têm um tempo de residência maior na região intratorácica, permanecendo por semanas e até anos em contato direto com a membrana alveolar, aumentando a possibilidade de absorção do HPA pelo organismo^{14,36,71,72,135,136,137,138,139,140}.

Os HPA estão entre os poluentes ambientais que apresentam atividade cancerígena e mutagênica e que, comprovadamente, provocam tumoração em animais e mutação em bactérias.

Geralmente, após absorção pelo organismo, as substâncias são convertidas em metabólitos ativos. Uma rigorosa avaliação dos riscos requer a determinação dos efeitos resultantes da exposição, conhecimento da relação dose-resposta e compreensão do mecanismo de mutagênese para cada substância química considerada. Isto finalmente depende de metodologias analíticas adequadas para a quantificação de metabólitos ativos oriundos de poluentes ambientais^{1,13,32,36,141,142,143,144,145,146,147}.

A ação exercida pelos HPA nos seres humanos é ativada durante o processo metabólico que tem a finalidade de promover a excreção urinária. A eliminação do BaP pelo corpo humano envolve formação de epóxidos e, posteriormente, de compostos poli-hidroxiados (mais solúveis em água) que são mais facilmente eliminados pela *via* urinária.

Como mostrado na **Figura 9**, um intermediário oxigenado (III), pode reagir com a guanina do DNA formando um *adducto* e forçar a célula a erros de reparação que, subsequentemente, pode resultar em tumoração^{1,13,14,34,148,149,150,151}.

Os efeitos tóxicos estão relacionados com a estrutura do HPA. Estudos sobre a atividade cancerígena relativa de HPA indicam que os epóxidos formados em *região de baía*, em moléculas angulares, são mais reativos que os outros epóxidos possíveis na mesma molécula ou epóxidos formados em moléculas lineares. Esta região é conhecida por propiciar vários tipos de reações e a reatividade pode ser resultante da estabilidade do carbocátion formado como intermediário, o mesmo não ocorrendo com os HPA lineares^{1,13,14,34,105,152,153}.

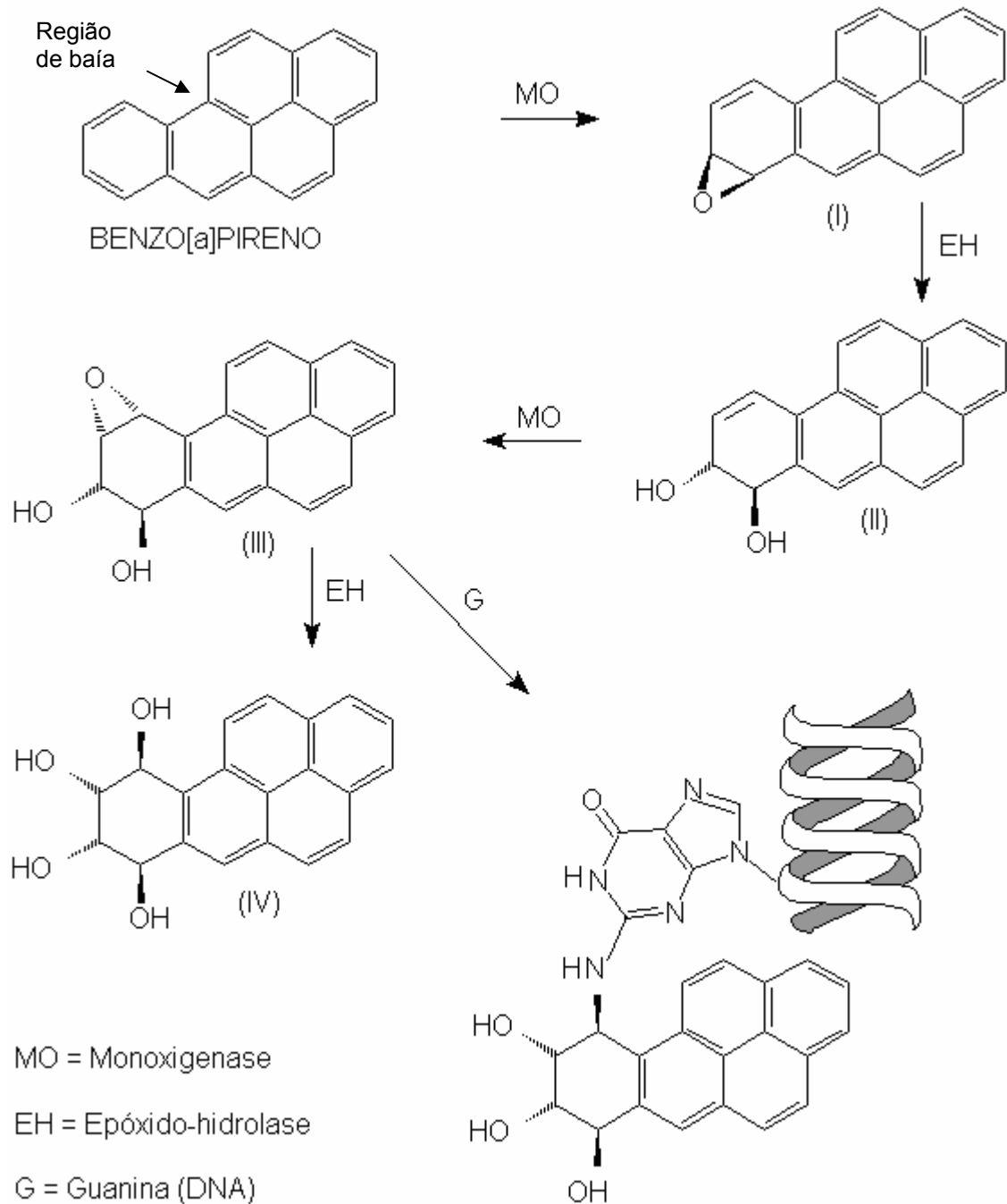


Figura 9. Esquema ilustrativo de eliminação / ativação metabólica do BaP.

Os ensaios *Ames-Salmonella* são geralmente realizados, em condições ideais, com a *Salmonella typhimurium* (por exemplo usando a cepa TA98). A atividade mutagênica pode ser dependente de fatores externos de ativação à base de preparações enzimáticas que são obtidas geralmente de fígado de rato (S9). Neste caso a substância é considerada como *promutagênica* e a sua atividade, *in vivo*, ocorre após a transformação metabólica. Em geral a atividade mutagênica dos NHPA não é dependente de fatores de ativação externos A

genotoxicidade dos NHPA depende da estrutura do HPA correspondente, do número e da posição dos átomos de nitrogênio. Os NHPA, em sua maioria, são agentes mutagênicos em bactérias, sendo a mutagenicidade dependente da redução enzimática da função nitro. O mecanismo de ação é semelhante ao verificado para os metabólitos dos HPA^{1,12,13,14,36,122,154,155,156}.

Os estudos sobre carcinogenicidade, mutagenicidade e metabolismo de HPA, devido a sua importância ambiental e efeitos sobre a saúde humana, continuam como foco de amplo interesse e investigações.

2.3 FONTES DE EMISSÃO E OCORRÊNCIA

2.3.1 Fontes de emissão

Os HPA são formados principalmente a partir da combustão incompleta da matéria orgânica e emitidos predominantemente por fontes antrópicas, embora fontes naturais, em regiões remotas, também liberem HPA para o ambiente. As fontes naturais estão restritas à queima espontânea de florestas, emissões vulcânicas e afloramento de petróleo^{1,15,16,17,18,34}. As fontes antrópicas de HPA, por sua vez, são representadas por queima de combustíveis como o petróleo e seus derivados, carvão mineral, madeira, gás de carvão, gás natural, incineração de resíduos hospitalares e domésticos, cigarros além de inúmeras e incontáveis fontes individuais e pontuais^{1,13,18,157}. As quantidades e os tipos de HPA formados dependem das condições específicas do processo e do tipo de combustível, sendo que processos mais eficientes emitem menores quantidades de HPA. A fumaça de cigarros, queimadas e calefação (especialmente em países de clima temperado) são importantes fontes de HPA e derivados^{1,18,72}.

Os HPA são oriundos também de fontes tecnológicas que podem ser móveis ou estacionárias. Entre as fontes móveis, destaca-se o motor de combustão interna como o principal emissor de HPA para o ambiente, estando presente em diversos veículos de transporte de cargas e passageiros. As fontes estacionárias podem emitir uma grande variedade de produtos de combustão incompleta e são subdivididas em: i) fontes utilizadas na geração de energia elétrica e calor; e ii) ligadas à atividade industrial (por exemplo, produção de alumínio) e de incineração (principalmente de rejeitos químicos)^{1,18,72,158,159}.

As emissões veiculares são as principais fontes de HPA para atmosfera de muitas cidades e regiões urbanas ao redor do mundo. Como exemplo, Nielsen (1996)¹⁶⁰, relata que os veículos automotores poderiam ser responsáveis por até 90 % da massa de HPA associados às

partículas atmosféricas em Copenhagem e que níveis de HPA variam tanto espacialmente e temporalmente como função de padrão do tráfego. Harrison *et al.* (1996)¹⁶¹, refere-se a dados similares para Birmingham (Reino Unido), onde emissões veiculares foram consideradas responsáveis por 44-93% da massa de HPA individuais do MPA. Pereira *et al.* (2001)⁴⁵ identificou que os veículos pesados e movidos a diesel emitem mais HPA do que veículos de pequeno porte e movidos a gasolina. E, de acordo com Marr *et al.* (1999)¹⁶², o fator de emissão de MPA, expressos por unidade de massa de combustível queimado, variaram de 21 µg/kg de benzo[*g,h,i*]perileno para veículos de pequeno porte a 1000 µg/kg de pireno para veículos a diesel.

Os veículos movidos a gasolina e diesel que não possuem catalisadores emitem níveis mais elevados de HPA do que aqueles que possuem catalisadores¹⁸. Isto implica que os países com frota veicular muito antiga, com serviços manutenção pouco freqüentes ou inadequados, e que não têm programas de controle de emissões, estão desnecessariamente expostos a níveis de HPA, associados às partículas ou em fase vapor, que poderiam e deveriam ser evitados.

Os programas de controle da poluição gerada por veículos automotores (automóveis, ônibus, caminhões e motocicletas) foram adotados em vários países do mundo, principalmente a partir da década de 1980. O Brasil, inspirado em programas americanos, implantou em 1986 os programas PROCONVE e PROMOT⁹ que está contribuindo para a melhoria da qualidade do ar, especialmente em grandes centros urbanos como, por exemplo, a cidade de São Paulo⁹.

A emissão de motores de veículos é considerada a principal fonte de HPA atmosféricos em áreas metropolitanas. Estudos realizados nos EUA em 1990-1991 indicam que as fontes veiculares contribuem com 35 % do total emitido de HPA. Outras fontes como a produção industrial de alumínio, queima de florestas, aquecimento residencial, geração de energia elétrica etc. também contribuem para formação e emissão de HPA e derivados para atmosfera (**Tabela 8**)^{1,42,163,164}.

Tabela 8. Fontes de emissão de HPA para atmosfera (EUA).

FONTE	% DE HPA EMITIDO
Motores de veículos	35
Produção de alumínio	17
Queima de florestas	16
Aquecimento residencial	12
Processamento industrial de coque	11
Geração de energia elétrica	6
Incineração	3

Fonte: Ref. 42,162, **Erro! Indicador não definido.**163,164.

Apesar de no Brasil ainda não existir uma base de dados que permita estimar as fontes e quantidades de HPA lançados na atmosfera, podem ser encontrados estudos sobre níveis de HPA em grandes centros urbanos como São Paulo, Rio de Janeiro, Salvador^{6,15,44,48,115}. De uma maneira geral, a principal fonte de HPA emitidos para a atmosfera de cidades brasileiras é a veicular.

Os HPA gerados por síntese pirolítica alcançam concentrações máximas em zonas de altas-temperaturas (aproximadamente 1000°C), enquanto baixas concentrações de HPA acontecem em zonas ricas em oxigênio. Diferentes fontes de combustão tendem a emitir diferentes tipos de substâncias devido a fatores como temperatura, conteúdo de oxigênio e proporção entre HPA originalmente presentes no combustível e aqueles formados no processo pirolítico. Como consequência, emissões de veículos a diesel têm maiores quantidades de benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno e derivados de tiofeno que emissões de automóveis movidos a gasolina⁴¹.

Uma das principais dificuldades no estudo da poluição do ar é determinar uma relação quantitativa entre a qualidade do ar ambiente e a(s) fonte(s) de poluição. A identificação das fontes é, portanto, de importância estratégica no controle e remediação da poluição ambiental. Embora significantes avanços tenham sido alcançados nas últimas décadas na modelagem matemática de dispersão de poluentes na atmosfera, ainda há muitos exemplos em que os modelos são insuficientes para permitir o completo desenvolvimento de estratégias eficientes de controle da poluição⁴¹.

A identificação da fonte pode ser feita por meio de balanço químico de massas (BQM), usando determinadas substâncias como traçadores. Nos últimos anos houve

esforços da comunidade científica para transpor os problemas e as limitações associadas com o uso de HPA como traçadores em modelos de BQM. O principal problema relacionado com o uso de HPA em modelos de receptor é representado pelas transformações que ocorrem entre a fonte e o sítio receptor⁴¹.

Miguel e Pereira (1989) propuseram evitar o uso de HPA reativos e voláteis e selecionar aqueles que são mais estáveis. Os autores avaliaram contribuições de emissões veiculares para o MPA no sítio receptor a partir de uma versão simplificada de modelo BQM com apenas uma fonte emissora, usando um grupo de 5 HPA como traçadores: benzo[*k*]fluoranteno, benzo[*g,h,i*]perileno, indeno[*1,2,3-c,d*]pireno, benzo[*a*]pireno e benzo[*a*]antraceno⁴¹. Foram comparados os resultados de HPA/MPA coletados em um túnel (Santa Bárbara) e em bairro residencial (Vila Isabel) ambos na cidade do Rio de Janeiro. Os resultados sugerem que a frota veicular é a principal fonte de HPA em partículas no sítio receptor estudado (Vila Isabel), conforme dados apresentados na **Tabela 9**.

Tabela 9. Razão HPA / HPA em aerossóis coletados no Rio de Janeiro.

HPA / HPA	TÚNEL	RECEPTOR	TÚNEL / RECEPTOR
BaA / BaP	0,384	0,393	0,98
BkF / IND	0,306	0,293	1,04
BgP / IND	2,12	2,15	0,99

Os perfis de HPA e a razão entre concentrações são frequentemente empregadas para a identificação qualitativa de fontes e representam importante recurso para a identificação de fontes de emissão. A razão benzo[*g,h,i*]perileno / benzo[*a*]pireno (BgP / BaP) ou a razão benzo[*g,h,i*]perileno / benzo[*e*]pireno (BgP / BeP) tem sido frequentemente usada para identificar contribuições veiculares. Além disso, a razão Me-fenantreno / fenantreno (Me-FEN / FEN) pode ser usada para discriminação entre contribuições de veículos movidos a diesel ou gasolina. Outras proporções são também usadas para a mesma finalidade, por exemplo, a razão benzo[*g,h,i*]perileno / Indeno[*1,2,3-c,d*]pireno (BgP / IND) e IND / IND + BgP. Uma comparação interessante entre essas proporções é apresentada na **Tabela 10**^{23,41}.

Tabela 10. Razão entre HPA de partículas atmosféricas.

LOCAL	BaP/BgP	FEN/ANT	4,5-Me-FEN/ Me-FEN	BaA/CRI	BeP/BaP
Chicago	0,84	7,6	0,43	0,66	1,1
Lago Michigan	0,56	6,5	0,26	0,27	0,62
Veículos	0,3 – 0,78	2,7	-	0,63	-
Poeira urbana	-	8,0	0,3	-	1,4
Exaustão de motores a gasolina	0,3 – 0,4	3,4 - 8	-	0,28 – 1,2	1,1 - 13
Exaustão de motores a diesel	0,46 – 0,81	7,6 – 8,8	-	0,17 – 0,36	2,0 – 2,5
Queima de madeira	-	3,0	1,0	0,93	0,44
Queima de carvão mineral	0,9 – 6,6	3,0	0,3	1,0 – 1,2	
Queima de óleo em termoelétricas	> 2,0	-	-	-	-
Refinarias de petróleo	0,65 – 1,7	-	-	-	-

Fonte: Ref. 41, 23; Legenda: BgP = benzo[*g,h,i*]perileno; BaP = benzo[*a*]pireno; FEN = fenantreno; ANT = antraceno; 4,5-Me-FEN = 4,5-metileno-fenantreno; Me-FEN = metil-fenantrenos.

2.3.2 Ocorrência

Uma vez liberados no ambiente, os HPA distribuem-se entre ar, água, solo ou sedimentos. Assim, os HPA ocorrem amplamente no ambiente e podem ser encontrados em plantas terrestres e aquáticas, alimentos, bebidas, solos, sedimentos, águas naturais e marinhas e, principalmente, na atmosfera. Os HPA já foram detectados na atmosfera de zonas urbanas, suburbanas, florestais e nas áreas mais distantes do planeta como a Antártica. Contudo, suas concentrações são geralmente maiores em áreas urbanas densamente povoadas e em zonas industriais^{1,12,71,165}.

Os prejuízos que os HPA podem causar ao ambiente tem sido objeto de vários estudos. A contaminação de rios, mares e florestas e, também da atmosfera, pode causar danos irreparáveis à natureza e à saúde humana. A ação maléfica dos HPA sobre os organismos vivos pode ser exercida diretamente, mas também, por meio de seus derivados muitos deles ainda desconhecidos.

As concentrações de HPA, tanto em fase vapor quanto associados a aerossóis atmosféricos, têm sido determinadas em várias partes do mundo, principalmente em grandes cidades e zona industriais. Por exemplo, na **Tabela 11** podem ser observadas as concentrações de HPA em amostras de ar atmosférico coletadas em períodos e locais variados, inclusive no Brasil.

Tabela 11. Concentrações de HPA em amostras de ar atmosférico.

LOCAL/DATA	MÉTODO	UNIDADE	FEN	FLT	PIR	BaP	Ref.
Birmingham Inverno de 1992	CLAE-Flu *	ng m ⁻³	1,08	1,17	2,36	0,73	161
	CLAE-Flu **	ng m ⁻³	23,03	11,19	35,68	0,08	161
Birmingham Verão de 1992	CLAE-Flu *	ng m ⁻³	0,25	0,35	0,55	0,23	161
	CLAE-Flu **	ng m ⁻³	3,59	1,76	2,78	0,02	161
Glendora 15-18/08/1986 (dia)	CG-EM**	ng m ⁻³	15,9	4,2	2,4	-	175
Glendora 15-18/08/1986 (noite)	CG-EM**	ng m ⁻³	22,4	5,2	4,2	-	175
Rio de Janeiro Agosto, 1984	CLAE-Flu*	ng m ⁻³	-	1,29	1,03	1,35	47
Madri Inverno de 1989	CLAE-Flu*	ng m ⁻³	1,4	1,0	5,6	4,9	166
Base Italiana/Antártica 2-4/01/1991	CG-EM*	pg m ⁻³	29,3	16,7	24,7	16,4	167
São Paulo (PM ₁₀) 10/02 – 30/05/1994	CG-EM*	ng m ⁻³	-	8,0	12,7	2,7	44
São Paulo (PM ₁₀) 13/05 – 19/07/2002	CG-EM*	ng m ⁻³	0,65	0,82	0,72	1,84	115

* material particulado atmosférico; ** fase vapor.

2.4 FORMAÇÃO DE HPA

Os HPA são formados em processos de combustão incompleta, a altas temperaturas e, deste modo, são essencialmente emitidos por todos os tipos de combustão. A formação pirolítica de HPA é bastante complexa e variável, dependendo de fatores como pressão e temperatura. A rota aceita para esta reação envolve a polimerização via radicais livres, em várias etapas, até a formação de núcleos aromáticos condensados (**Figura 10**)^{1,14,140,168,169,170}.

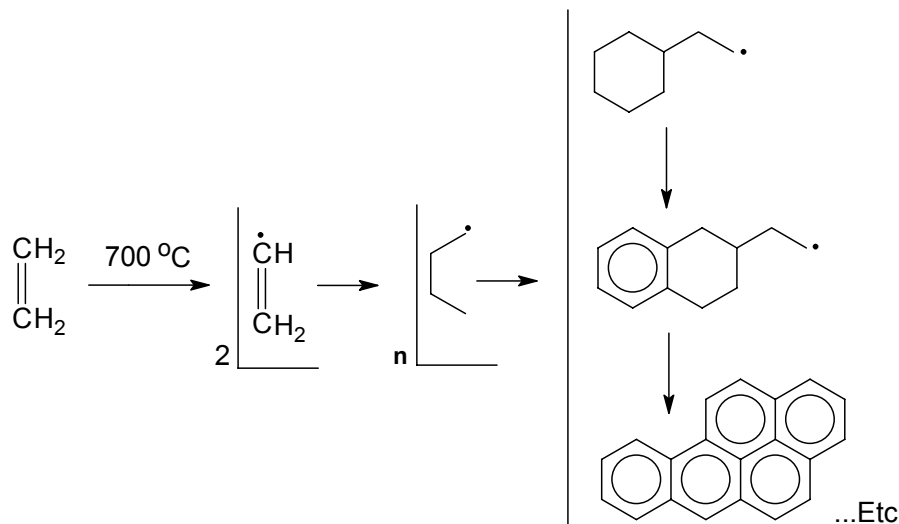


Figura 10. Rota esquemática para a formação de HPA por meio de pirólise.

Muitos derivados de HPA como os nitro-HPA (NHPA) e oxi-HPA (OHPA) podem ser formados em processos de combustão incompleta e emitidos para atmosfera por diversas fontes, por exemplo, na emissão de motores a diesel. Os NHPA são formados também na atmosfera, tanto por reações em fase gasosa quanto por reações em superfícies de partículas, entre HPA e óxidos de nitrogênio, em reações iniciadas por OH^\bullet ou NO_3^\bullet . Por exemplo, o 2-nitrofluoranteno é formado em fase vapor, através da reação com OH em presença de NO_x . Nas mesmas condições são também formados, em rendimentos menores, o 2-NP, 7-NF e 8-NF (**Figura 11**)^{1,36,39,40,41,111,148,171}.

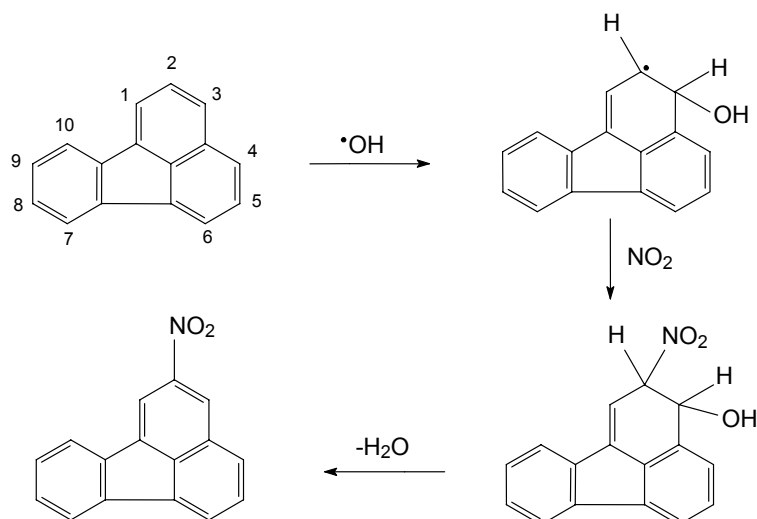


Figura 11. Formação de 2-nitrofluoranteno em fase vapor.

Similarmente, os OHPA podem ser formados diretamente durante a combustão ou através de reações químicas (fotooxidação) iniciada por agentes oxidantes atmosféricos (OH^\bullet , O_3)^{1,36,39,40,41,148,172,173}.

2.5 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE HPA DA ATMOSFERA

Os HPA são removidos da atmosfera por processos físicos e químicos que dependem de condições como incidência de radiação solar, clima (chuva, ventos etc.), da presença de outros poluentes e da reatividade química^{1,71}.

A deposição seca e úmida são os principais processos físicos de remoção de HPA da atmosfera que existem em fase vapor ou associado a partículas. Estes processos dependem das características físicas e do tamanho das partículas que, também, influi diretamente no transporte atmosférico^{1,71,174}. Na **Figura 12** é mostrada a representação esquemática dos dois principais processos físicos de remoção de HPA da atmosfera¹⁴.

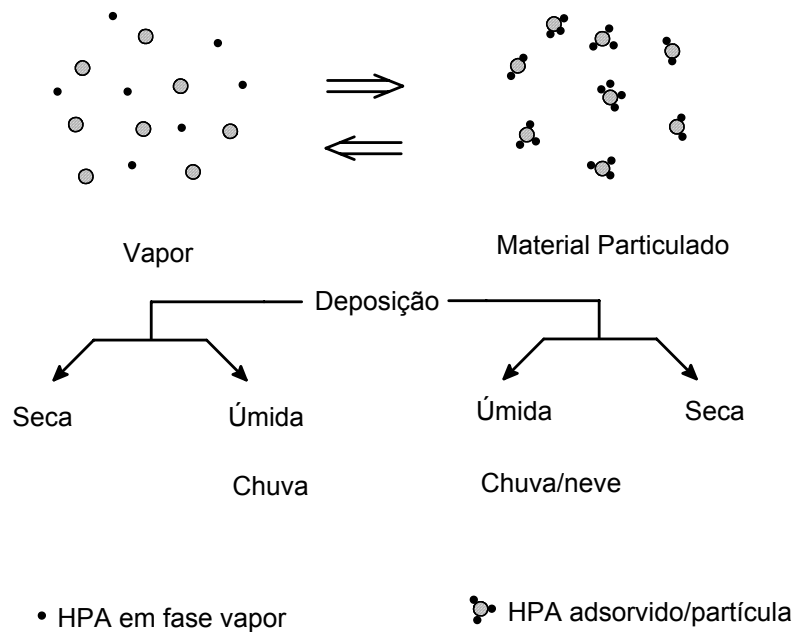


Figura 12. Representação esquemática da distribuição vapor-partícula e remoção de HPA da atmosfera.

Durante a precipitação, os HPA em ambas as fases (vapor e aerossol) são removidos da atmosfera pela chuva. Quando depositados, eles podem ser remobilizados e transportados por massas de ar e vento a longas distâncias e, novamente, serem assentados no solo e sobre superfícies de águas. Assim, os HPA podem ser encontrados em regiões afastadas de áreas urbanas e industriais e, também, em áreas distantes do planeta como o pólo norte. Os

compostos menos voláteis estão preferencialmente associados com o aerossol e sofrem uma maior interferência em processos de deposição úmida^{175,176,177,178}.

A deposição seca envolve a sedimentação e a impactação inercial induzida. A velocidade de deposição seca na atmosfera é controlada pelo tamanho da partícula e, como esperado, aumenta com o tamanho. O tamanho da partícula, por outro lado, depende fundamentalmente do processo que a originou. Partículas consideradas como grandes (d.p. = 2 - 2,5 μm .) são produzidas geralmente por processos mecânicos como levantamento de poeira do solo, *spray* marinho, atividade vulcânica e emissão por plantas. Partículas pequenas (d < 0,08 μm) são originárias do processo de conversão gás-partícula e conhecidas como *partículas nucleares* ou partículas de *Aitken*. As partículas médias (0,08 < d.p. < 2 μm) são também produzidas pela conversão gás-partícula e pela coagulação das partículas de *Aitken* que, por este motivo, têm um tempo de vida muito curto^{1,174,179}.

Estudos demonstram que partículas de 1 μm , a uma altura de 20 m, com uma velocidade do vento de 14,4 Km/h, o tempo de deposição é de aproximadamente 4 dias e corresponde a um transporte de 1.400 Km, assumindo que a velocidade e direção do vento permanecem constantes. Contudo, os HPA estão associados preferencialmente a partículas submicrométricas, d.p. < 1 μm , o que implica em maior tempo de permanência na atmosfera^{71,72,136,180}.

Os processos físicos de adsorção, dessorção e sublimação também estão presentes e contribuem para o destino dos HPA atmosféricos.

Os processos químicos mais importantes para a remoção de HPA da atmosfera são a fotólise e a reação com o radical OH, durante o dia; a reação com o radical NO₃ e com N₂O₅, no período noturno; e a reação com ozônio durante o dia e a noite^{86,181}.

2.6 METODOLOGIA ANALÍTICA

A análise de poluentes orgânicos ambientais, incluindo os HPA, tem como pontos críticos uma boa técnica de amostragem e um apropriado método de análise. O aumento da ênfase sobre o monitoramento ambiental tem estimulado o desenvolvimento de métodos de baixo custo e que apresentam maior rapidez de análise. Diferentes técnicas de amostragem, extração, pré-concentração, identificação e quantificação de poluentes tóxicos tem sido desenvolvidas, especialmente para análise de compostos orgânicos na atmosfera^{1,13,14,49}.

2.6.1 Amostragem

Os HPA e outros compostos orgânicos semivoláteis (COS), com pressão de vapor entre 10^{-4} e 10^{-11} atm. à temperatura ambiente, existem na atmosfera como vapor ou adsorvidos em material particulado (MP). A razão de distribuição vapor-partícula é controlada pela pressão de vapor dos COS e pela concentração total de partículas em suspensão^{1,13,60,174}.

O material particulado atmosférico (MPA) é geralmente coletado em amostradores de grande volume (AGV), também conhecidos como *Hi-Vol* (do inglês, *high volume*) na literatura internacional. Por meio de sucção, com vazão entre de 1,10 - 1,20 m³ min⁻¹, esse sistema utiliza um filtro que pode ser de fibra de quartzo, de teflon ou de fibra de vidro, para a retenção do MPA. Dependendo de como varia a temperatura e a concentração das espécies químicas, durante o período de coleta, pode haver diminuição ou aumento da concentração de COS sobre o filtro. As perdas podem ocorrer por degradação química (formação de artefatos) ou por volatilização (dessorção)^{14,182,183,184,185}.

Os amostradores de grande volume são recomendados pela *U.S. EPA* e *CONAMA* para amostragem de partículas totais em suspensão (AGV-PTS) e para partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 10 µm (AGV MP₁₀). No capítulo 4 – resultados e discussão, na **Figura 22** (capítulo de Resultados e Discussão), é mostrado um desenho esquemático dos dois equipamentos. A quantidade de ar a ser amostrada depende da concentração da espécie a ser quantificada, sendo que geralmente utiliza-se um período de 24 horas para amostras ambientais.

Outro tipo de amostrador utilizado na coleta de MPA é o impactador em cascata que é especialmente útil quando o objetivo é a coleta de acordo com o tamanho da partícula. Contudo, apresenta a desvantagem de exigir um maior tempo de amostragem devido à baixa velocidade do fluxo de ar. Neste sistema os aerossóis são desviados da direção do fluxo de ar pelas forças inerciais e colidem com os obstáculos (placas de coleta) onde são retidos. Os impactadores em cascata têm dois a quatro estágios constituídos de dispositivos arranjados em série (**Figura 13**)^{14,136}.

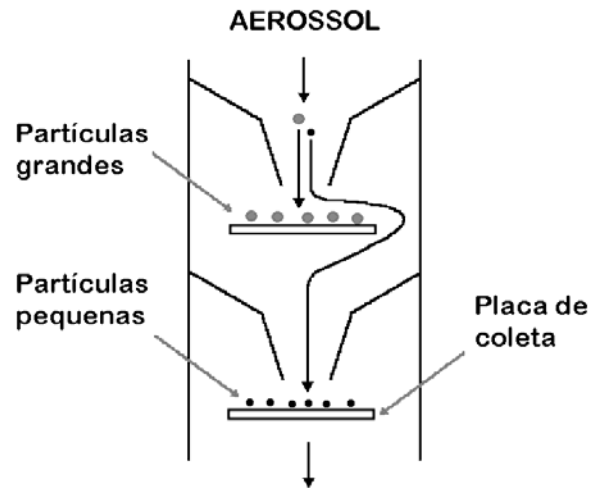


Figura 13. Desenho esquemático do impactador em cascata.

Para a coleta de partículas em escala submicrométrica, de 18 μm a 10 nm, são utilizados amostradores especiais, do tipo Moudi™ (do inglês, *micro-orifice uniform deposit impactors*), constituídos de 9 a 13 estágios, com placas de impactação fixas ou rotativas^{186,187}. Por exemplo, o amostrador tipo NanoMoudi™ opera a uma vazão de 10 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ e separa as partículas por 14 faixas de tamanho (nm): 6-10; 10-18; 18-32; 32-56; 56-100; 100-180; 180-320; 320-560; 560-1000; 1000-1800; 1800-3200; 3200-5600; 5600-10000; 10000-18000 (Figura 14).

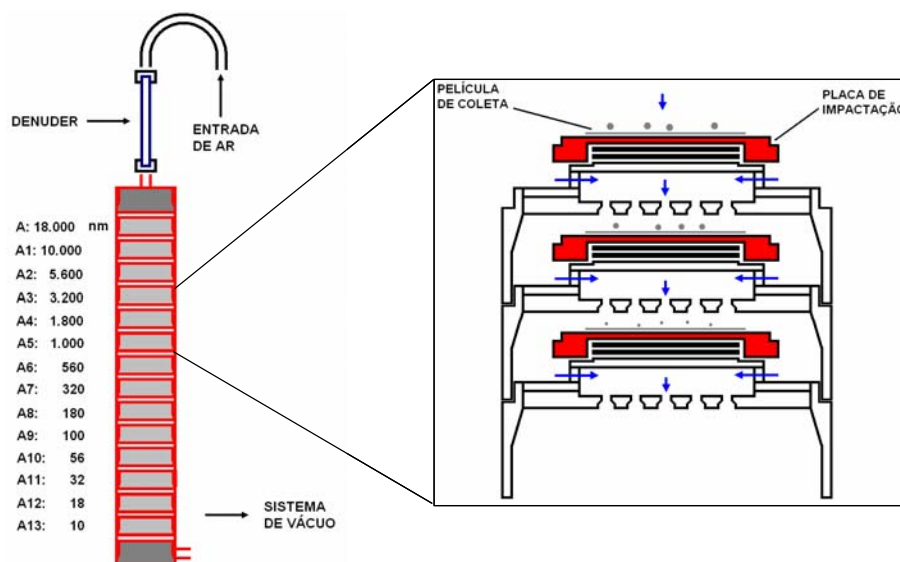


Figura 14. Desenho esquemático do amostrador tipo NanoMoudi™.

A separação é importante para estudos sobre a distribuição MPA por tamanho aerodinâmico, sobre as fontes de emissões e, também, sobre as propriedades e a composição de aerossóis atmosféricos por tamanho de partícula.

Amostradores de baixo volume também ($< 10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), conhecidos como *Low-Vol*, (do inglês, *low volume*) são utilizados na coleta de amostras para análise de HPA, principalmente em fase vapor. Para retenção das substâncias são utilizados cartuchos contendo materiais adsorventes como, por exemplo, Tenax[®], XAD-2, espuma de poliuretano e Florisil¹⁸⁸. A escolha do sorvente é determinada por vários fatores como, por exemplo, capacidade de sorção (“*breakthrough volume*”), estabilidade química durante a amostragem, condições de estocagem e extração, níveis de branco, baixa afinidade por vapor d’água e alta e fácil recuperação dos componentes⁶⁰.

As amostras coletadas, em qualquer tipo de amostrador, geralmente são conservadas ao abrigo da luz, em temperaturas inferiores a $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁸⁹.

2.6.2 Extração

As técnicas de extração representam uma importante etapa dos procedimentos de laboratório, especialmente na química analítica. A extração corresponde, de fato, a uma “preparação da amostra” e serve para isolar os analitos de possíveis interferentes, tornando a amostra adequada para a análise¹⁹⁰.

O material particulado atmosférico (MPA), coletado sobre filtros de fibra de quartzo ou teflon, constitui o principal material ou amostra do ar ambiental utilizada na quantificação de HPA e derivados. Os HPA de amostras ambientais são geralmente extraídos em aparelho de *Soxhlet*, usando diclorometano como solvente, ou por meio do processo de sonicação, usando uma solução de diclorometano e acetonitrila com líquido extrator^{45,82,191,192,193,194,195}. O processo de extração de HPA de amostras ambientais pode ser feito também por outras técnicas, por exemplo, utilizando fluidos supercríticos, *Soxhlet* automatizado ou extração assistida por microondas^{190,196,197,198,199}.

Estudos comparativos da extração de compostos orgânicos de amostras sólidas, usando *Soxhlet* ou banho de ultra-som, demonstram que os índices de recuperação são muito próximos ou equivalentes^{200,201,202}. A extração de amostras de solo com *Soxhlet* usando acetona/hexano apresenta recuperação em geral superior ao método de sonicação com acetona/cloreto de metileno. Em alguns casos, contudo, a sonicação pode ser mais eficaz, por

exemplo, para amostras de solos em baixos níveis de concentração (menos que 1-2 mg g⁻¹ de HPA)²⁰³.

A extração por *Soxhlet*, contudo, é demorada e necessita de uma grande quantidade de solventes que geralmente são tóxicos e de custo elevado. Por outro lado, a extração por técnicas de microondas ou por fluidos supercríticos (SFE) requer equipamentos relativamente caros. Para amostras de MPA a técnica de sonicação com acetonitrila demonstra ser mais eficiente que a extração com *Soxhlet*. O banho de ultra-som apresenta ainda as seguintes vantagens: a reprodutibilidade da técnica, utilização para uma ampla faixa de tamanho da amostras, baixo custo, pequeno número de interferentes e rapidez no processamento da amostra⁴⁵.

A extração deve ser conduzida de modo a assegurar o máximo de recuperação. A contaminação da amostra e a degradação, durante esse processo, podem ser minimizadas por meio de um rigoroso controle da limpeza da vidraria e pela qualidade dos solventes utilizados. A eficiência dessa etapa analítica é fundamental para o resultado final da análise de HPA.

Com o objetivo de reduzir as interferências de compostos orgânicos indesejáveis (principalmente substâncias polares), o extrato geralmente passa por um processo de eliminação de interferentes (*clean-up*), antes da análise cromatográfica. Também, devido a sua alta complexidade e baixas concentrações em HPA, o extrato de MPA é pode ser concentrado e em seguida fracionado por meio de técnicas cromatográficas (cromatografia em camada delgada, cromatografia em coluna, microcolunas tipo SEP-PAK[®] ou CLAE)^{45,199,204}.

Os extratos obtidos, independente da técnica e solventes utilizados, devem ser conservados sob refrigeração, a 4 °C, até o momento da análise que não deve ultrapassar 40 dias¹⁹⁴.

2.6.3 Técnicas cromatográficas

Os métodos cromatográficos, devido a sua versatilidade, eficiência e sensibilidade são os mais utilizados na análise de HPA de material particulado atmosférico e de outras amostras ambientais. Dentre as várias técnicas cromatográficas utilizadas, destacam-se a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM), a cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR) com detector por ionização em chama (DIC) e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)^{1,13,49,61,62,63,64}.

2.6.3.1 Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa é uma das principais técnicas para a detecção, identificação e quantificação de compostos orgânicos tóxicos em amostras ambientais. A modernização dos instrumentos, com o desenvolvimento de detectores altamente sensíveis, de colunas capilares de alta resolução e a utilização de técnicas acopladas como cromatografia gasosa – espectrometria de massas (CG-EM) e cromatografia gasosa - infravermelho com transformação de Fourier (CG-IVTF), permitiram um considerável aumento da seletividade e eficiência desta poderosa técnica na análise de poluentes^{61,63,64,65}.

A incorporação de novas tecnologias permitiu a construção de colunas capilares de sílica fundida com fases estacionárias imobilizadas, termicamente estáveis, bem como a utilização de fases estacionárias quirais, tornaram a CG um instrumento capaz de resolver as mais complexas e difíceis separações. Propiciaram, também, a diminuição dos limites de detecção, maior rapidez, precisão e exatidão na identificação e quantificação de componentes de misturas complexas das mais variadas naturezas^{62,64}.

Um grande número de colunas capilares é disponível comercialmente, de diversos fabricantes, marcas e tipos. As colunas mais utilizadas são de sílica fundida e têm entre 20 e 30 m de comprimento, diâmetro interno entre 0,1 e 0,32 mm e espessura da fase estacionária entre 0,1 e 1,0 μm . A composição da fase estacionária também é bastante variada e a escolha é feita em função da eficiência e poder de resolução para amostras específicas²⁰⁵. As fases estacionárias de polaridade baixa a intermediária são as mais utilizadas na separação de HPA, por exemplo, a fase estacionária ligada do tipo 5%-difênol-95%-dimetil-polisiloxano (Elite-5 MSTM)⁶⁴.

A detecção de HPA em amostras ambientais por CG-EM geralmente é feita com o uso de quadrupolo e impacto de elétrons (IE). Ao contrário de muitos outros poluentes ambientais, os HPA fornecem intensos íons moleculares com baixos níveis de fragmentação. O sistema geralmente é operado por meio de monitoramento de íons selecionados - modo SIM (do inglês, *selected ion monitoring*) que tem a vantagem, por exemplo, de apresentar baixos limites de detecção. Uma outra vantagem do sistema CG-EM, no modo SIM, é a possibilidade de uso de um íon para quantificação do analito e, simultaneamente, de monitoramento de um outro íon (íon de referência) para confirmação da identidade da substância que está sendo analisada^{61,62,64}.

O detector de CG-EM é mais adequado que os detectores convencionais, como por exemplo, o CG-DIC, pois além de quantificar permite a identificação dos analitos por meio dos espectros de massas.

O sistema CG-DIC ainda é muito utilizado por ter uma resposta de caráter geral, é ideal para muitas classes de substâncias, mas, necessita de um rigoroso procedimento de pré-tratamento da amostra para eliminar os possíveis interferentes. Uma vantagem do DIC é que a resposta é proporcional ao número de carbonos, sendo possível a quantificação de substâncias, em um mesmo grupo de isômeros, se um padrão não é disponível^{64,206}.

O detector de captura de elétrons (DCE) e o detector de fósforo e nitrogênio (DFN) têm boa seletividade, os limites de detecção baixos, e são utilizados especialmente na análise NHPA. O detector por quimiluminescência (DQL) também tem sido utilizado na quantificação de NHPA, apresentando excelente especificidade e seletividade para a análise de misturas complexas de produtos de combustão do carvão e material particulado da emissão de motores a diesel²⁰⁶.

A espectroscopia na região do infravermelho é uma das técnicas mais importantes e adequadas para a identificação e discriminação de substâncias químicas. Por esse motivo, a combinação da CGAR com o IVTF representa um poderoso instrumento para discriminação de isômeros de HPA e derivados. A técnica, contudo apresenta baixa sensibilidade²⁰⁷.

2.6.3.2 Cromatografia líquida de alta eficiência

A cromatografia líquida de alta eficiência é também muito utilizada na análise de HPA de diversas matrizes e materiais. 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 (CLEAE-EM), infravermelho (CLAE-IV) e quimiluminescência (DQL)^{49,66}

A separação de HPA por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) geralmente é feita em fase reversa, usando uma fase estacionária apolar quimicamente ligada, por exemplo, C₁₈²⁰⁸. Colunas específicas para análise de HPA são disponibilizadas por diversos fabricantes, como por exemplo, a coluna marca Supelcosil™ LC-PAH (Supelco), com 15 ou 25 cm de comprimento, 2,1 ou 4,6 mm de diâmetro interno, fase estacionária ligada de octadecilsilil e

tamanho da partícula de 5 μm . As colunas com diâmetros internos menores, como por exemplo de 2,1 mm, têm a vantagem de operar a baixa vazão, entre 0,2 e 0,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, com redução de custos e melhoria na eficiência e resolução.

A retenção dos HPA em colunas do tipo C_{18} aumenta com o número de carbonos ou peso molecular. Os índices de retenção de vários HPA, em fase normal e reversa, estão descritos na literatura e têm sido usados como base para análises e desenvolvimentos de novas metodologias^{209,210}.

CATÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

3.1.1 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;
 - Analisador do tipo quadrupolo;
 - Processador de dados (*software*) Lab Solutions (GCMS Solution e GC Solution);
 - Banco de dados NIST 147, com aproximadamente 147.000 espectros de massas.
- Amostrador de grande volume (*Hi-Vol*) modelo AGV MP₁₀ (Energética), equipado com separador de partículas *Thermo Andersen 10 μ Inlet™* (Thermo Electron Corp.) para coleta de MPA com diâmetro aerodinâmico < 10 μm (partículas respiráveis), horâmetro, programador de tempo (*timer*), regulador de vazão (tipo venturi) e medidor de pressão. O AGV MP₁₀ opera a uma vazão média de 1,13 m³.min⁻¹;
- Amostrador de grande volume (*Hi-Vol*) modelo AGV PTS (Energética) para coleta de MPA com diâmetro aerodinâmico < 100 μm (partículas totais em suspensão), equipado com horâmetro, programador de tempo (*timer*), regulador de vazão (tipo venturi) e medidor de pressão. O AGV PTS opera a uma vazão média de 1,13 m³.min⁻¹;
- Balança analítica modelo A 120 S, com precisão de 0,1 mg (Sartorius);
- Purificador de água modelo NanoPure Diamond™ (Barnstead);
- Banho de ultra-som modelo 1440-D (Odontobrás).

3.1.2 Solventes

Os solventes orgânicos utilizados na extração dos HPA e na preparação de soluções padrões foram todos de alta pureza:

- Acetonitrila, para uso em CLAE e espectrofotometria UV, ref. 9017-03 (J.T. Baker);
- Diclorometano, para uso em CLAE e espectrofotometria UV, ref. H485-10 (Mallinckrodt);
- Álcool etílico absoluto, para uso em CLAE, ref. 5924-03 (J.T. Baker).

3.1.3 Padrões

Foram adquiridos e utilizados padrões contendo os 16 HPA (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[*a*]antraceno, criseno, benzo[*b*]fluoranteno, benzo[*k*]fluoranteno, benzo[*a*]pireno, indeno[*1,2,3-c,d*]pireno, dibenz[*a,h*]antraceno, benzo[*g,h,i*]perileno), considerados como poluentes prioritários pela *U.S. EPA*, nas concentrações 0,1 e 2,0 mg mL⁻¹ (100 µg mL⁻¹ e 2.000 µg mL⁻¹).

- Solução padrão com 16 HPA, 0,1 mg mL⁻¹ em MeOH:CH₂Cl₂ (1:1), ampola de 1 mL, ref. M-610 (*AccuStandard Inc.*);
- Solução padrão com 16 HPA, 2,0 mg mL⁻¹ em MeOH:CH₂Cl₂ (1:1), ampola de 1 mL, ref. Z-014-G (*AccuStandard Inc.*).

3.1.4 Soluções padrão e de trabalho

A solução estoque A, de 4,00 µg mL⁻¹, foi preparada pela diluição de 1,0 mL solução padrão (ref. M-610, *AccuStandard Inc.*) de 100 µg mL⁻¹, contendo os 16 HPA, com elevação do volume para 25 mL, com acetonitrila, em um balão volumétrico previamente aferido.

A solução estoque B, de 20,00 µg mL⁻¹, foi preparada pela diluição de 1,0 mL solução padrão (ref. Z-014-G, *AccuStandard Inc.*) de 2.000 µg mL⁻¹, contendo os 16 HPA, com elevação do volume para 100 mL, com acetonitrila, em um balão volumétrico previamente aferido.

As soluções de trabalho, em concentrações que variaram de 0,001 a 5 µg mL⁻¹ (1 a 5.000 ng mL⁻¹), foram preparadas pela diluição da solução estoque A ou B, usando acetonitrila como solvente e balões volumétricos de 5 ou 10 mL previamente aferidos.

As soluções assim preparadas foram vedadas com fita de teflon[®] e conservadas ao abrigo da luz em congelador (-20 °C).

3.1.5 Filtros

Para coleta de material particulado:

- Filtro de fibra de quartzo de alta pureza (UP), 22,8 x 17,7 cm, ref. 2500 QAO-UP (Pallflex Products Corp.).

Para filtração dos extratos das amostras em ACN:CH₂Cl₂ (3:1):

- Unidade filtrante em polietileno com membrana de PTFE, 15 mm x 0,20 µm (poro), ref. 17558K (Sartorius);
- Unidade filtrante em polietileno com membrana de PTFE, FG Millex, 13 mm x 0,22 µm (poro), ref. JBR 610291 (Millipore).

3.1.6 Coluna cromatográfica

Foi utilizada uma coluna capilar em sílica fundida para cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR), com fase estacionária ligada do tipo 5%-difenil-95%-dimetil-polisiloxano, Elite-5 MS, 30 m (comprimento) x 0,25 mm (d.i.) x 0,25 µm (espessura do filme), ref. N° N9316282 (Perkin Elmer), especificada para análises por espectrometria de massas.

3.1.7 Gases especiais

Foram utilizados os seguintes gases especiais:

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

3.1.8 Vidraria

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

- Balão volumétrico de 5, 10, 25 e 100 mL;
- Pipeta volumétrica de 0,5, 1, 2 e 5 mL

- Pipeta graduada de 5 e 10 mL;
- Béquer de 10, 25 e 50 mL;
- Erlenmeyer de 25 e 50 mL; dentre outros.

3.1.9.1 Limpeza da vidraria

As peças de vidro foram lavadas com água e detergente neutro, mantidas em uma solução de Extran Neutro[®] (Merck), por 30 minutos, sob sonicação, e em seguida, foram seguidamente lavadas com água corrente, água destilada e água ultra-pura (*NanoPure*[™]).

Os balões e pipetas volumétricos foram secos à temperatura ambiente e os demais materiais de vidro foram secos em estufa a 120 °C. Para se obter uma secagem mais rápida, os balões volumétricos foram lavados com álcool etílico de alta pureza.

3.1.9 Outros materiais

Foram utilizados também, os seguintes materiais:

- Gel de sílica granulada, 2 a 5 mm, com indicador de umidade, ref. 101907 (Merck);
- Extran Neutro[®], ref. 7553 (Merck);
- Seringa de vidro de 10 µL, para análise por CG, modelo N 80126s, ref. 84852 (Hamilton);
- Seringa descartável de 5 mL (BD Plastipack[®]);
- Frasco de amostra âmbar (*vial*), de 2,0 mL, com tampa de rosca de polipropileno vazada, septo de PTFE/silicone, ref. 27208U (Supelco);
- Frasco de amostra âmbar (*vial*), de 7,0 mL, com tampa sólida de rosca (resina fenólica) e septo de PTFE, ref. 27150U (Supelco);
- Frasco de amostra âmbar (*vial*), de 15,0 mL, com tampa sólida de rosca (resina fenólica) e septo de PTFE, ref. 27161 (Supelco);
- Tubo de amostra (*glass insert*), de 150 µL, com mola de polietileno na base, para inserção em frasco de amostra de 2,0 mL, ref. 225260 (Wheaton).

3.2 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

As condições cromatográficas foram estabelecidas a partir de procedimentos descritos na literatura^{60,64,65,82}, da experiência anterior do grupo de pesquisa na análise de HPA por CG-EM^{45,48}, considerando as especificações da coluna cromatográfica e por meio dos seguintes estudos experimentais:

- i) Planejamento multivariado para definição da programação da temperatura do forno / coluna;
- ii) Efeito da temperatura do injetor;
- iii) Efeito do tempo de amostragem (*sampling time*).

3.2.1 Planejamento multivariado

A otimização das condições da programação de temperatura do forno foi feita em três etapas, sendo empregado o planejamento fatorial de dois níveis com ponto central para avaliar a significância das variáveis a serem estudadas e a influência dos parâmetros significativos na resposta (resolução / tempo de retenção do analito).

Todos os experimentos foram feitos no modo Scan (íons totais), usando uma solução padrão de 4 µg mL⁻¹ contendo os 16 HPA prioritários da EPA, nas condições a seguir especificadas:

Cromatógrafo GC2010 Shimadzu:

Temperatura do injetor:	280 °C;
Tempo de amostragem (<i>sampling time</i>):	0.40 min;
Modo de controle da vazão do gás de arraste (He):	velocidade linear;
Velocidade linear (He):	40 cm ⁻¹ ;
Vazão na coluna:	1,19 mL min ⁻¹ ;
Pressão:	123,2 kPa;

Detector de massas GCMS-QP2010 Shimadzu

Faixa de unidades de massas:	40-350 u.m.a.;
Temperatura da câmara de ionização:	250 °C;
Temperatura da linha de transferência (coluna-detector):	280 °C;
Tempo de corte do solvente:	4,0 min.

Utilizando o método de planejamento multivariado e objetivando otimizar a resolução em função do tempo de análise, foi estudada a influência dos seguintes parâmetros da programação de temperatura do forno: temperatura inicial ($^{\circ}\text{C}$), velocidade de elevação de temperatura N $^{\circ}$ 1 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$), temperatura intermediária ($^{\circ}\text{C}$), velocidade de elevação de temperatura N $^{\circ}$ 2 ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$), temperatura final ($^{\circ}\text{C}$).

Os cálculos relacionados com o planejamento e otimização multivariada dos experimentos foram executados utilizando o programa *Statistica* versão 6.0 (Statsoft, EUA).

3.2.2 Estudo do efeito da temperatura do injetor

O estudo do efeito da temperatura do injetor foi realizado no modo *Scan* (ions totais), usando uma solução padrão de $4 \mu\text{g mL}^{-1}$, com a temperatura variando no intervalo de 260°C a 340°C , por meio de 9 experimentos, sendo que a resposta do detector foi avaliada pela medida das áreas e alturas dos picos dos 16 HPA.

3.2.3 Estudo do efeito do tempo de amostragem (*sampling time*)

O intervalo de tempo entre a injeção da amostra e abertura da válvula de fluxo (*split*) pode influenciar a resposta do detector. O estudo desse efeito foi realizado no modo SIM (monitoramento de íons selecionados), usando uma solução padrão de 80 ng mL^{-1} , com o tempo de abertura da válvula variando no intervalo de 0,3 a 1,0 minuto. A resposta do detector foi avaliada pela medida das áreas e alturas dos picos dos 16 HPA.

3.2.4 Condições otimizadas

De acordo com as informações obtidas da literatura e considerando os estudos realizados, foram estabelecidas as seguintes condições para a análise cromatográfica, usando um sistema CG-EM da marca Shimadzu e uma coluna do tipo Elite 5 MS (Perkin Elmer):

Cromatógrafo a gás GC2010:

- Gás de arraste: Hélio;
- Pressão: 123,2 kPa.;

-
- Modo de controle da vazão do gás de arraste: Velocidade linear (40 cm.s⁻¹);
 - Vazão do gás de arraste na coluna: 1,19 mL min⁻¹;
 - Temperatura do injetor: 310 °C;
 - Tipo de injeção: Automática (*auto sampler*);
 - Modo de injeção: *Splitless* (sem divisão de fluxo);
 - Tempo de amostragem (*sampling time*): 0.80 min (válvula fechada);
 - Temperatura inicial do forno: 70 °C (2 min);
 - Programação de temperatura do forno: 30 °C.min⁻¹ → 200 °C (5 min);
15 °C min⁻¹ → 300 °C (1,67 min);
 - Tempo total de análise: 33 min.

Detector de massas GCMS-QP2010:

- Energia de ionização: 70 eV.;
- Faixa de unidades de massas (*range*): 40-350 u.;
- Temperatura da câmara de ionização: 250 °C.;
- Temperatura da linha de transferência (coluna-detector): 280 °C;
- Corte do solvente: 4,0 min;
- Calibração: PFTBA (perfluorotributilamina);
m/z: 69, 131, 219, 414, 502, 614;
- Modo de aquisição SCAN: Otimização e análise qualitativa;
- Modo de aquisição SIM: Análise quantitativa e qualitativa (uso de íons de referência).

Amostrador automático AOC-20i: (*auto sampler*)

- Lavagem da seringa com solvente (pré-injeção): 3 vezes;
- Lavagem da seringa com solvente (pós-injeção): 3 vezes;
- Lavagem da seringa com amostra: 2 vezes;
- Volume de lavagem da seringa (ACN): 6 µL;

- Volume de injeção: 1 µL;
- Modo de injeção: Normal.

Na análise quantitativa foi utilizado o íon principal para quantificação e um íon de referência para confirmação da identidade de cada um dos HPA. O limite de tolerância para todos os íons de referência foi estabelecido em 30%, ou seja, a abundância relativa (AR%) do íon presente na amostra deve ser igual à AR% do correspondente íon da substância padrão com uma tolerância de $\pm 30\%$ (**Tabela 12**).

Tabela 12. Relação de íons selecionados (m/z) por HPA e janela de tempo.

JANELA	TEMPO DE AQUISIÇÃO (min)	HPA	ÍON BASE	ION REFERÊNCIA
1	4,00 – 5,99	Naftaleno	128	102
2	5,99 – 8,20	Acenaftileno	152	76
		Acenafteno	153	76
		Fluoreno	166	82
3	8,20 – 11,00	Fenantreno	178	152
		Antraceno	178	89
4	11,00 – 17,50	Fluoranteno	202	101
		Pireno	202	101
5	17,50 – 22,50	Benzo[<i>a</i>]antraceno	228	114
		Criseno	228	113
6	22,50 – 25,73	Benzo[<i>b</i>]fluoranteno	252	126
		Benzo[<i>k</i>]fluoranteno	252	126
7	25,73 – 26,88	Benzo[<i>a</i>]pireno	252	126
8	26,88 – 33,00	Indeno[<i>1,2,3-c,d</i>]pireno	276	138
		Dibenz[<i>a,h</i>]antraceno	278	139
		Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno	276	138

3.3 VALIDAÇÃO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO

A validação tem o objetivo de agregar confiabilidade ao laboratório e ao método / técnica escolhido ou desenvolvido para se obter o resultado desejado. Entre os principais parâmetros utilizados com esse objetivo estão: exatidão (ensaios de recuperação, ensaios inter-laboratoriais e materiais de referência certificados), precisão (repetitividade e reprodutibilidade), curva de calibração, limites de detecção e quantificação e linearidade^{50,59,211,212,213,214}.

3.3.1 Repetitividade de área e altura de pico

O estudo da repetitividade inter-dias (dias diferentes) foi realizado pela injeção de 1,0 µL de solução padrão, sendo 5 determinações para cada uma das concentrações de 10, 20, 40 e 100 ng mL⁻¹. Calculou-se então a média para área e altura dos sinais de cada um dos 16 HPA, nas 4 concentrações estudadas. A precisão inter-dia foi avaliada pelo coeficiente de variação (CV%).

3.3.2 Repetitividade do tempo de retenção

No estudo da repetitividade do tempo de retenção foram realizados 10 experimentos inter-dia (dias diferentes), usando soluções padrão contendo 16 HPA em acetonitrila, nas concentrações de 40 e 100 ng mL⁻¹. Foi injetado 1,0 µL de solução padrão e calculou-se a média para área e altura dos sinais de cada HPA, nas 2 concentrações estudadas. A precisão inter-dia foi avaliada pelo coeficiente de variação (CV%).

3.3.3 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^{213,215}:

$$LD = 3,0 \times \frac{s}{a} \quad \text{(Equação 1)}$$

$$LQ = 10 \times \frac{s}{a} \quad \text{(Equação 2)}$$

onde:

s = desvio padrão do coeficiente linear da curva de calibração; e

a = Inclinação ou coeficiente angular da curva de calibração.

Para determinar os valores de LD e LQ foi construída uma curva de calibração em faixa de concentração próxima aos limites de detecção, de 1 a 10 ng mL⁻¹, com três injeções de 1 µL para cada concentração²¹³. As análises de CG-EM foram feitas no modo SIM, utilizando as condições cromatográficas previamente otimizadas (Item 3.2.4).

3.3.4 Linearidade

A linearidade da resposta foi estudada a partir das curvas analíticas de CG-EM, modo SIM, obtidas pela injeção em triplicata de 1,0 µL de soluções padrão nas seguintes faixas de concentração: 1 a 10 ng mL⁻¹, 5 a 400 ng mL⁻¹ e 50 a 2000 ng mL⁻¹.

Para cada curva e HPA estudado foram calculados os valores referentes ao coeficiente de correlação (r), o coeficiente de determinação (r^2), a estimativa de desvio padrão (s), o fator de resposta (FL), o desvio padrão (DP) e o desvio padrão relativo ou coeficiente de variação (CV %) referente ao fator de resposta. O fator de resposta (FL) foi calculado conforme equação descrita a seguir:

$$FL = \text{área ou altura de pico} / \text{concentração do HPA na solução} \quad \text{(Equação 3)}$$

3.3.5 Curva de calibração

Na construção das curvas de calibração foi utilizado o método do padrão externo e análise por CG-EM no modo SIM. As curvas de calibração para cada um dos HPA foram construídas mediante a injeção de 1,0 µL de padrão externo, em 6 a 10 níveis, em faixas distintas de concentração com o objetivo de estudar a linearidade das respostas, determinar os

limites de detecção e quantificação e, também, quantificar os analitos presentes em amostras ambientais.

As soluções padrão contendo os 16 HPA prioritários foram obtidas a partir de padrões certificados, adquiridos comercialmente, da marca Accusandard™, nas concentrações de 0,1 e 2,0 mg mL⁻¹.

As curvas de calibração, nas faixas de concentração de 1–10 ng mL⁻¹, 5-400 ng mL⁻¹ e 50-2.000 ng mL⁻¹, foram construídas com o auxílio do software do próprio equipamento (GCMS LabSolutions) e, também, no Microsoft Excel após exportação dos dados quantitativos das análises (área e altura de pico). O software do equipamento permite a interpolação entre curva de calibração e dados da amostra analisada e, deste modo, é possível a obtenção dos resultados, para cada um dos 16 HPA estudados, diretamente em concentração na solução (extrato pré-concentrado), em ng mL⁻¹.

3.4 AMOSTRAGEM

3.4.1 Locais de amostragem

As amostras foram coletadas em sítios localizados nas regiões metropolitanas de Salvador - Bahia e São Paulo - São Paulo, centros urbanos que são impactados por contaminantes e poluentes atmosféricos oriundos principalmente da emissão de veículos automotores. São Paulo, pela sua dimensão, concentração de atividades industriais e distância do mar, sofre mais os efeitos da poluição atmosférica. A cidade de Salvador tem uma dimensão bem menor que São Paulo, tem menor nível de atividade industrial e recebe os efeitos benéficos dos ventos, principalmente, nordeste, oriundos do oceano atlântico.

Na cidade de Salvador, capital do Estado da Bahia, localizada a 13°01'S e 38°31 W, na costa do Oceano Atlântico, foram escolhidos os seguintes sítios para amostragem: i) Estação de ônibus urbanos no centro da cidade (Estação da Lapa); ii) Porto de Aratu em local onde na época estava instalada uma usina termoelétrica (Nordeste Generation); e iii) Povoado de Bananeira, na Ilha de Maré que está localizada na Baía de Todos os Santos (**Figura 15**).



Figura 15. Localização dos sítios de amostragem em Salvador e Candeias.

Sítio 1: Estação da **Lapa** (Salvador); sítio 2: Porto de **Aratu** N° 1 e N°2 (Candeias); e sítio 3: povoado de **Bananeira**, na Ilha de Maré (Salvador).

Sítio 1 - Estação da **Lapa** (centro da cidade de Salvador, BA):

A estação de ônibus urbanos, conhecida como Estação da Lapa, fica no centro da cidade de Salvador, Bahia, tem uma área de aproximadamente 150.000 m², sendo 120.000 m² de área construída. A estação possui três pisos, sendo que no subsolo e no térreo funcionam as plataformas de embarque e desembarque de passageiros. No um piso superior, estão instaladas pequenas lojas comerciais e de serviços, lanchonetes, cafeterias etc. e a administração da estação que tem as seguintes características de funcionamento:

- Frota de ônibus a diesel em operação: 500
- N° de Linhas: 89

- N° de viagens / dia (2ª a 6ª feira)*: 4.200
- Pessoas em trânsito / dia (2ª a 6ª feira)*: ~300.000

*Redução de aproximadamente 30% nos finais de semana.

Nesse sítio foi utilizado um amostrador modelo AGV MP₁₀ (Energética, RJ) que foi colocado ao nível do chão, no vão inferior da andar térreo, onde funciona uma plataforma de embarque e desembarque de passageiros de ônibus movidos a diesel (**Figura 16**). Essa área fica no sub-solo da estação, é pouco ventilada, o que compromete a circulação de ar. É importante ressaltar que no passado a ventilação nessa área era bem mais restrita e que, para melhorar a circulação de ar e reduzir os níveis de poluição nessa plataforma, foram realizadas intervenções arquitetônicas e obras de engenharia, pela Prefeitura de Salvador. 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 16. Amostrador modelo AGV MP₁₀ instalado em sítio na Estação da Lapa.

As amostras foram coletadas no período de 16 a 28/07/2006, em todos os dias da semana (de segunda a domingo), em intervalos de 6 a 8 horas, nos seguintes períodos: manhã: das 07:00 às 13:horas; tarde: das 13:30 às 20:00 horas, e noite: das 20:30 às 06:00 horas do dia seguinte.

Sítio 2 - Porto de Aratu, município de Candeias, BA:

O Porto de Aratu está localizado no município de Candeias, a cerca de 50 km de Salvador e 27 km do Centro Industrial de Aratu, por rodovia asfaltada. Possui dois Terminais de Granéis Sólidos, um Terminal de Granéis Líquidos e um Terminal de Produtos Gasosos. O movimento de mercadorias do Porto de Aratu inclui a exportação de gasolina, xilenos, butadieno, propeno, MTBE, amônia, magnesita etc. e a importação de nafta petroquímica, concentrado de cobre, fertilizantes, dicloroetano, soda cáustica, rocha fosfática, carvão, enxofre etc.

O sítio de amostragem foi localizado em área próxima ao terminal de granéis sólidos que serve ao Pólo Petroquímico de Camaçari e outros centros industriais da região. É um local de pequena circulação de veículos leves e a movimentação da carga de insumos para a indústria química e petroquímica, geralmente é feita por esteira transportadora e veículos pesados, movidos a diesel.

Nesse sítio foram utilizados dois amostradores de grande volume (*Hi-Vol*), um modelo AGV MP₁₀ (Energética, RJ) e outro modelo AGV PTS (Energética, RJ), que foram colocados ao nível do chão e operados simultaneamente. Os equipamentos foram instalados em dois locais e períodos distintos: sítio 1 (Aratu N° 1) - próximo ao escritório onde funcionava a usina termoelétrica Nordeste Generation (**Figura 17**); sítio 2 (Aratu N° 2) – próximo à Central Elétrica da Nordeste Generation, cerca de 500 metros distante do sítio 1.



Figura 17. Amostradores tipo PTS e MP₁₀ instalados em Porto de Aratu. No destaque, filtro do PTS após coleta de 24 horas.

Nesse sítio, as amostras foram coletadas no período de outubro a novembro de 2004, em intervalos de amostragem de 24 horas.

Sítio 3 - Ilha de Maré, localizada na Baía de Todos os Santos (Salvador, BA)

Nesse sítio foi utilizado um amostrador modelo AGV PTS (Energética, RJ), que foi colocado ao nível superior da Estação de Rádio da localidade de Bananeira (**Figura 18**), que fica na Ilha de Maré e pertence ao município de Salvador, Bahia.



Figura 18. Amostrador tipo PTS instalado em Bananeira (Ilha de Maré).

A localidade de Bananeira fica em posição diagonal à esquerda em relação ao terminal de embarque e desembarque de granéis sólidos (principalmente desembarque) do Porto de Aratu, a uma distância aproximada de 2 km. A depender do regime de ventos, recebe fortes cargas de partículas e poluentes que são transportados pela atmosfera. É um local onde não há circulação de veículos automotores, sendo que o acesso é exclusivo por embarcações.

Essa localidade foi escolhida com o objetivo de avaliar o impacto causado pela usina termoeletrica (Nordeste Generation), prevista para operar em situações de emergência no período de crise do setor elétrico (2001 – 2002). Considerando proximidade entre a Ilha de Maré e a usina e, também, os ventos predominantes na região (nordeste), certamente a

comunidade de Bananeira iria sofrer o impacto das emissões. Passada a crise do setor, a referida essa usina que não chegou de fato a funcionar, foi desativada e as barcas onde estavam instalados os geradores foram transferidas para outro país. Contudo, considerando as reclamações dos moradores do Povoado de Bananeira, julgou-se relevante a continuidade dos trabalhos para avaliação da qualidade do ar naquele sítio.

As amostras foram coletadas no período de 05 de setembro a 03 outubro de 2005, em dias não contínuos, com intervalos de amostragem de 48 horas.

Sítio 4 - Cidade Universitária da USP (São Paulo, SP)

Na cidade de São Paulo, capital do Estado de São Paulo, as amostras foram coletadas na Cidade Universitária da USP, na zona oeste da Cidade, em sítio localizado no Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG-USP) (**Figura 19**).

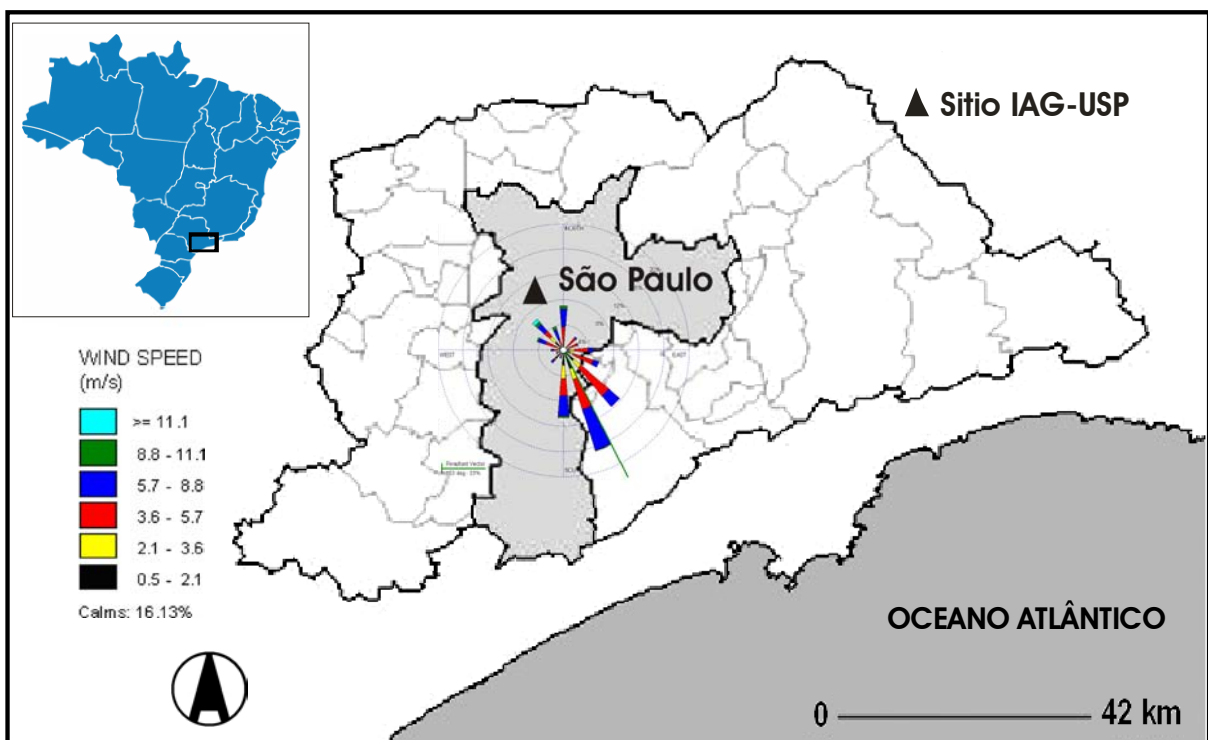


Figura 19. Localização do sítio de amostragem em São Paulo – SP.

O amostrador do tipo MP₁₀ foi localizado em área aberta, na laje superior do prédio do IAG-USP, onde também está instalada uma estação meteorológica (**Figura 20**).



Figura 20. Amostrador tipo MP₁₀ instalado em sítio na Cidade Universitária da USP.

As amostras foram coletadas no período de 10 a 30 de agosto de 2005, em intervalos de 24 horas.

3.4.2 Processo de coleta de amostras

A amostragem e, posteriormente, as análises gravimétricas dos filtros coletados foram realizadas em conformidade com as normas da ABNT, NBR 13412²¹⁶, para partículas inaláveis (d.p. < 10 µm), de junho de 1995, e NBR 9547²¹⁷, para partículas totais em suspensão, que tem como base o normativo da U.S. EPA³¹ e são adotadas também pelo CONAMA, conforme Resolução N° 003, de 28 de junho de 1990²¹⁸.

As amostras foram coletadas em filtros de fibra de quartzo (22,8 X 17,7 cm), utilizando-se dois tipos de amostradores de grande volume (*Hi-Vol*): i) modelo AGV MP₁₀ (Energética, RJ), equipado com controlador de vazão e separador inercial de partículas (Thermo Andersen, USA), configurado para retenção de sólidos em suspensão com diâmetro aerodinâmico < 10 µm; ii) modelo AGV PTS/CVV (Energética, RJ), configurado para

retenção de partículas totais em suspensão (PTS). Ambos os equipamentos operam a uma vazão média de $1,15 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$.

Os filtros coletados foram identificados, dobrados ao meio com o material particulado para dentro, acondicionados em papel alumínio, colocados em sacos plásticos do tipo *zip-lock* e transportados para o laboratório.

3.5 ANÁLISE

3.5.1 Análise gravimétrica

Os filtros de fibra de quartzo utilizados na coleta foram mantidos em dessecador contendo gel de sílica granulada, por 24 horas, antes e depois da coleta de material, para equilíbrio da umidade. Também, antes e depois da coleta, os filtros foram pesados em uma balança analítica com precisão de 0,1mg, 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 de alumínio, colocados em sacos plásticos e conservados sob refrigeração ($4 \text{ }^\circ\text{C}$) até o momento da análise.

3.5.2 Extração e pré-concentração

De cada filtro de $22,8 \times 17,7 \text{ cm}$, foi retirada uma seção de $4,7 \text{ cm}$ de diâmetro (área de $17,34 \text{ cm}^2$) que foi cortada em pequenos pedaços, entre $0,25$ e $1,0 \text{ cm}$, e foram transferidos para um frasco de amostra de 10 mL , de cor âmbar. Após adição de 4 mL de uma solução de ACN:DCM (3:1), o frasco foi hermeticamente fechado (tampa de rosca com septo de teflon) e a mistura foi então submetida à sonicação por 10 minutos, em banho de água à temperatura ambiente. Todo o extrato foi recolhido em uma seringa descartável de $5,0 \text{ mL}$, filtrado através de membrana de teflon de 13 mm de diâmetro x $0,22 \text{ }\mu\text{m}$ de porosidade (PTFE Millex FG, Millipore) e recolhido em outro frasco de amostra âmbar. De cada extrato resultante foi retirada uma alíquota de $1,0 \text{ mL}$ que foi evaporada até a secura em corrente de nitrogênio. O extrato seco foi então re-dissolvido em $100 \text{ }\mu\text{L}$ de acetonitrila e transferindo para um microtubo de amostra (*glass insert*) de $150 \text{ }\mu\text{L}$ que foi adaptado a um frasco de amostra (*vial*) de $2,0 \text{ mL}$ para a injeção automática em sistema CG-EM (**Figura 21**)⁴⁵.

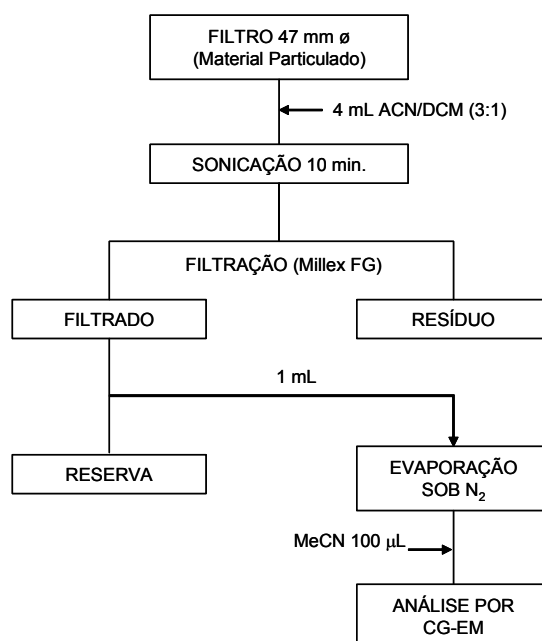


Figura 21. Esquema analítico para extração, pré-concentração, separação e quantificação de HPA.

3.5.3 Análise cromatográfica

As análises dos HPA foram realizadas em um sistema CG-EM modelo GCMS QP-2010 (Shimadzu), equipado com um amostrador automático modelo AOC-20i (Shimadzu), com capacidade para o processamento de até 12 amostras.

Foi utilizada uma coluna do tipo Elite-5MS (Perkin Elmer, USA) de 30 m x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 µm de espessura de filme e as seguintes condições de análise: (i) injetor: 310°C, modo de injeção: *splitless*, tempo de amostragem (*sampling time*): 0,8 minutos; (ii) forno: 70°C (2 min) → 200°C (30°C min⁻¹) → 5min. → 300°C (5 °C min⁻¹) → 1,67 min; (iii) temperatura da interface: 280°C; (iv) temperatura da fonte de íons: 250°C; (v) energia de impacto de elétrons: 70 eV.

As amostras foram analisadas no modo SIM (maior sensibilidade em relação ao modo SCAN), utilizando o íon base (100% de abundância relativa) e mais um íon de referência, com tolerância estabelecida em ± 30%, para maior segurança na identificação.

Foi injetado 1,0 µL de cada amostra, obtendo-se como resultado o cromatograma e os dados referentes a tempo de retenção, área e altura de pico a concentração de cada HPA na solução analisada. O uso do software GCMS LabSolutions que opera o equipamento de CG-

EM (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan) para a construção da curva de calibração, apresenta a vantagem de obtenção dos resultados diretamente em concentração (ng mL^{-1}).

3.5.3.1 Análise qualitativa por CG-EM

No modo SCAN:

A análise qualitativa foi realizada no modo SCAN, com varredura de massas de 45 a 350 u.m.a., pela injeção de 1,0 μL de uma solução contendo os 16 HPA em solução de acetonitrila, ou extratos de material particulado atmosférico em mistura de acetonitrila e diclorometano (3:1).

A identificação dos HPA foi feita pelos seguintes parâmetros:

- Comparando-se os espectros de massas dos analitos nas amostras com os espectros do banco de dados do sistema GC-EM (NIST 147).
- Comparando-se os tempo de retenção e a ordem de eluição dos analitos das amostras com os dados da literatura.
- Comparando-se os tempo de retenção e a ordem de eluição dos analitos das amostras com uma solução padrão.

No modo SIM:

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

3.5.3.2 Análise quantitativa por CG-EM

A quantificação dos HPA foi realizada empregando-se o método de padronização externa. As curvas de calibração dos padrões dos 16 HPA, em acetonitrila, foram obtidas diretamente no programa do equipamento de CG-EM (CGMS LabSolutions), registrando-se a área do pico versus concentração. Foram construídas curvas nas concentrações de 1 a 10 ng mL^{-1} , de 5 a 400 ng mL^{-1} e de 50 a 2.000 ng mL^{-1} . Para efeito de comparação e conferência de informações, foram construídas curvas também em planilha do Microsoft Excel™, após exportação dos dados de área e altura de picos.

As análises quantitativas foram realizadas no modo SIM, efetuando-se a injeção de 1,0 μL das amostras (extratos pré-concentrados) e, na seqüência, pela injeção de padrões em, no mínimo, 3 concentrações distintas, para verificação dos fatores de resposta e validação da curva de calibração previamente construída. Os resultados são obtidos diretamente em concentração de HPA ou massa dos analitos por volume do extrato da amostra.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 AMOSTRAGEM

O material particulado atmosférico (MPA) é geralmente coletado do ar em amostradores de grande volume (AGV), também conhecidos como *Hi-Vol* na literatura internacional. Por um mecanismo de sucção, o sistema AGV puxa certa quantidade de ar ambiente, a uma vazão imprimida pelo aparelho em torno de $1,13 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, que passa através de um filtro de fibra de quartzo, fibra de vidro ou teflon[®], colocado em seu interior, permitindo a retenção dos aerossóis ou partículas atmosféricas.

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de amostradores, o AGV PTS (Energética) e AGV MP₁₀ (Energética), ambos equipados com controlador de vazão volumétrica (CVV) - do tipo venturi, medidor de pressão, programador de tempo (*timer*) e horômetro.

Os dois equipamentos utilizados diferem um do outro substancialmente, no que diz respeito à entrada de ar. A entrada do AGV PTS permite a passagem de partículas totais em suspensão, com diâmetro aerodinâmico de até $100 \mu\text{m}$, enquanto no AGV MP₁₀ a entrada de ar é bem mais elaborada, com uma geometria que favorece a coleta de apenas partículas com diâmetro aerodinâmico menor que $10 \mu\text{m}$ (**Figura 22**).

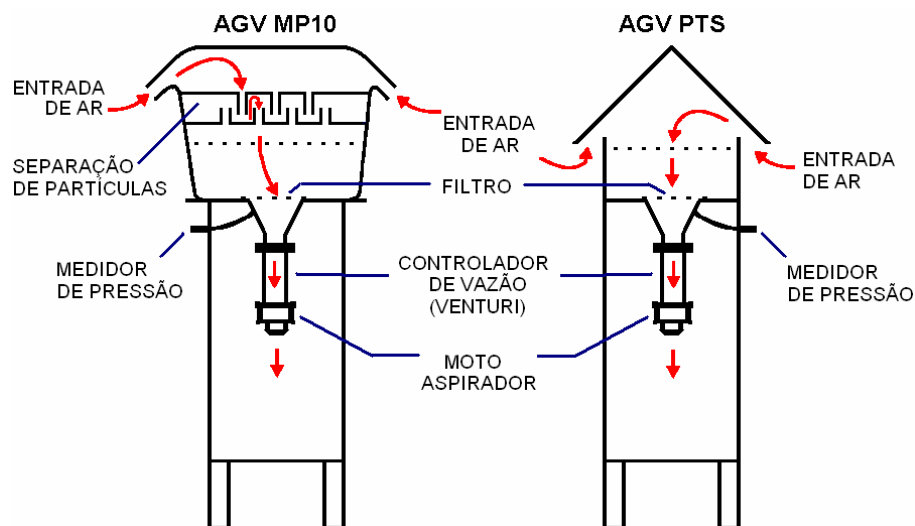


Figura 22. Desenho esquemático dos amostradores AGV MP₁₀ e AGV PTS. (adaptado do catálogo da Energética).

A cabeça G1200 (Thermo Andersen), empregada no AGV MP₁₀, é do tipo “impactação inercial” e é projetada para proporcionar, à vazão de 1,13 m³.min⁻¹ e com eficiência de 50 %, um ponto de corte de 10 µm (diâmetro aerodinâmico).

Esses equipamentos satisfazem as exigências básicas do Método de Referência do CONAMA²¹⁸ e ABNT^{216,217}, bem como da U.S. EPA³¹, para coleta de amostras de material particulado atmosférico.

Os filtros de fibra de quartzo utilizados na coleta foram mantidos em dessecador contendo gel de sílica granulada, sob vácuo, por 24 horas, antes e após a coleta de material, para fosse estabelecido o equilíbrio com a umidade. Depois do processo de secagem, os filtros foram pesados antes (tara) e após a coleta para se determinar o ganho líquido em peso (massa de material particulado atmosférico).

O volume de ar amostrado, depois de corrigido para condições padrão [25°C (298 K), 760 mmHg], foi determinado a partir da vazão medida e do tempo de amostragem. A correção da concentração de MP₁₀ para as condições de referência ou padrão do CONAMA (que são as mesmas da U.S. EPA), ou sejam 25 °C (298 K) e 760 mm Hg, é uma exigência da norma²¹⁸.

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

$$MP = (10^6) \times \frac{M_l}{V_p} \quad \text{(Equação 4)}$$

onde:

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

M_l = ganho líquido de material particulado no filtro durante a amostragem (g);

V_p = volume total de ar amostrado em unidade padrão de volume (m³ padrão);

10^6 = fator de conversão (µg/g).

Por sua vez, V_p é dado pela expressão:

$$V_p = (Q_p)(t) \quad \text{(Equação 5)}$$

onde:

Q_p = vazão média do amostrador corrigida para as condições padrão, m³ padrão/min;

t = tempo decorrido de amostragem (min).

Mais detalhes sobre os cálculos das concentrações de material particulado na atmosfera (MPA) são apresentados no **Anexo 1** – Formulário de campo e planilha cálculo em laboratório - planilha que foi desenvolvida no decorrer desse trabalho, a partir de informações técnicas do equipamento, usando o programa Microsoft Excel™. Essa planilha permite o cálculo automático da concentração atmosférica de material particulado, a partir do lançamento dos dados de campo: (medidas de temperatura, vazão volumétrica média, tempo de amostragem e pressão barométrica ambiente média) e do ganho líquido de material particulado (*MI*) coletado sobre o filtro.

As amostragens em ambientes abertos foram realizadas em períodos de 24 horas, de acordo com as normas do CONAMA²¹⁸, ABNT^{216,217} e US EPA³¹. A coleta em ambiente semi-aberto (estação de transbordo de passageiros) foi realizada em intervalos de tempo de 4 a 6 horas, em função dos níveis muito elevados de concentração de material particulado. A duração das amostragens foi controlada por um programador de tempo (timer) com exatidão de pelo menos ± 5 minutos em 24 horas, e medidas com um horâmetro.

4.2 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

As análises gravimétricas foram realizadas em balança analítica com precisão de 0,1mg, observando os critérios estabelecidos em normas do CONAMA, ABNT e US EPA, conforme descrito na parte experimental.

A Resolução N° 003/90, do CONAMA²¹⁸, 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 13**: 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 13. Padrões de qualidade do ar para aerossóis atmosféricos.

TIPO DE PARTÍCULA	PRIMÁRIO ($\mu\text{g m}^{-3}$)		SECUNDÁRIO ($\mu\text{g m}^{-3}$)	
	Média anual	Média 24h	Média anual	Média 24h
Totais em suspensão (PTS)	80	240*	60	150*
Inaláveis (MP_{10})	60	150	60	150

* Não deve ser excedida mais de uma vez por ano.

O sítio de amostragem N° 1 ficou localizado em uma estação de transbordo de passageiros (Estação da Lapa), no Centro da Cidade de Salvador, onde foi instalado o amostrador AGV MP_{10} (Energética).

Nesse sítio as amostragens foram realizadas no período de 16 a 28/07/2005, em intervalos menores de tempo, de 6 a 10 horas, cobrindo os turnos da manhã (07h:00min – 13h:00min horas), da tarde (13h:30min – 20h:30min) e noite (20h:45min – 06h:45min) e todos os dias da semana (de segunda a domingo).

Amostragens em locais altamente impactados por emissões de material particulado atmosférico, como é o caso da estação de transbordo de passageiros, com alta circulação de veículos movidos a diesel, não devem ser realizadas em períodos de 24 horas, pois, geralmente ocorre acentuada perda de carga, com reflexos no processo de coleta de material. Ademais, a coleta em intervalos menores de tempo, permitiu uma avaliação do perfil das concentrações de MPA e HPA por turnos distintos do dia.

O aspecto do filtro, depois da coleta por um período de aproximadamente 6 horas, pode ser visualizado na **Figura 23**, a seguir.

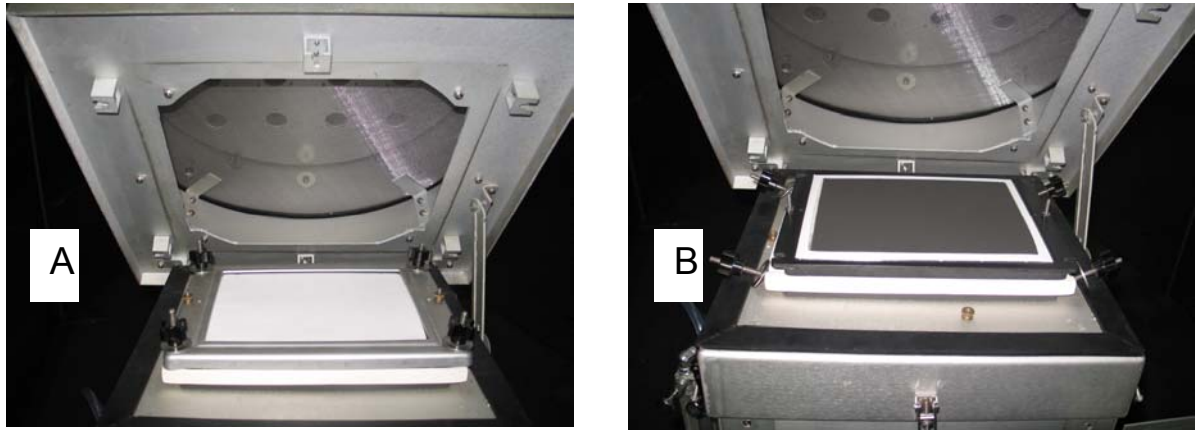


Figura 23. Aspecto do filtro de fibra de quartzo antes e depois da coleta.
 Legenda: A) antes da coleta; B) depois da a coleta.

Os resultados das análises gravimétricas estão representados na **Figura 24**, a seguir.

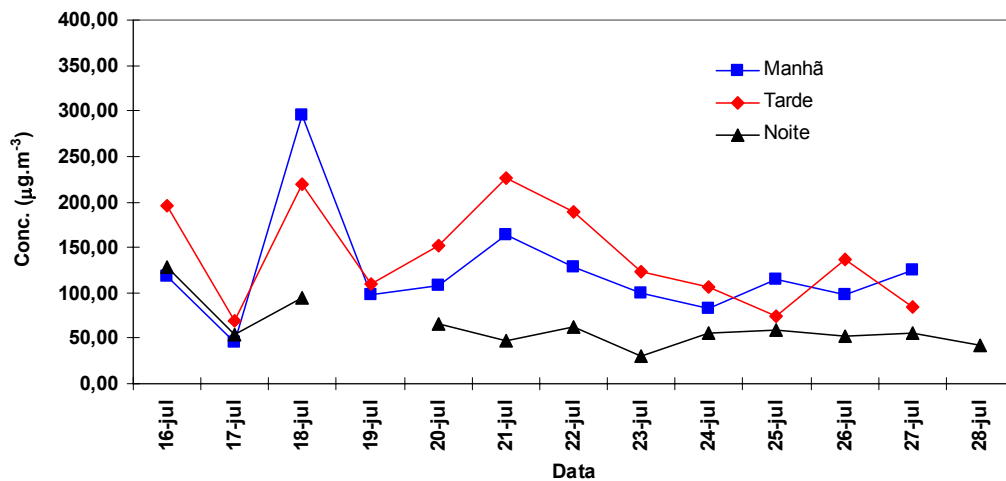


Figura 24. Concentrações atmosféricas de MPA (MP₁₀) coletado na Estação da Lapa.

Foram encontradas de concentrações médias de 123,1, 140,4 e 62,5 $\mu\text{g m}^{-3}$ referentes, respectivamente aos turnos da manhã, tarde e noite. Em alguns casos, nos turnos da manhã e tarde, as concentrações observadas são superiores aos limites estabelecidos nas normas do CONAMA. No turno da tarde, por exemplo, o limite de 150,0 $\mu\text{g mL}^{-3}$ foi excedido 5 vezes no período de 15 dias. A média diária (considerando os turnos da manhã, tarde e noite) ficou em 108,7 $\mu\text{g mL}^{-3}$, limite que excede ao padrão médio anual de 60,0 $\mu\text{g m}^{-3}$, recomendado para partículas inaláveis (d.p. < 10 μm). As informações completas sobre as análises realizadas estão descritas no **Anexo 2 (A e B)**.

No sítio de amostragem N° 2, localizado no Porto de Aratu, município de Candeias, Bahia, foram utilizados simultaneamente dois tipos de amostradores: AGV PTS (Energética) e AGV MP₁₀ (Energética).

As amostras foram coletadas no período de 5/10 a 12/11/2004, em intervalos de 24 horas, em dias não contínuos. As concentrações gravimétricas de partículas totais em suspensão (PTS) variaram de 95,6 a 354,0 $\mu\text{g m}^{-3}$ (média de 174,4 $\mu\text{g m}^{-3}$) enquanto as concentrações de MP₁₀ variaram na faixa de 44,2 a 123,8 $\mu\text{g m}^{-3}$ (média de 72,7 $\mu\text{g m}^{-3}$). Em média, a massa de MP₁₀ representou 41,7% quando comparada com a massa de material particulado que foi coletada no PTS (**Figura 25**).

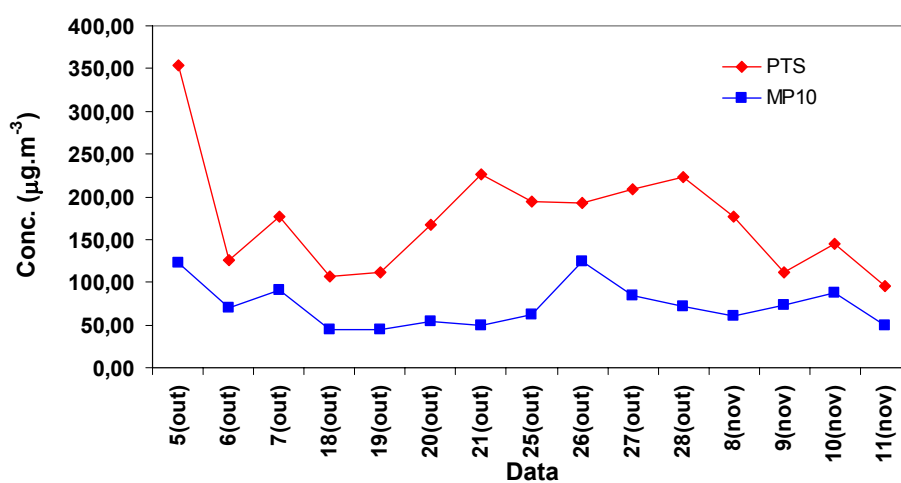


Figura 25. Concentrações atmosféricas de MPA coletado em Porto de Aratu (PTS e MP₁₀).

Os resultados das análises gravimétricas demonstraram que o padrão secundário de 150 $\mu\text{g m}^{-3}$ foi ultrapassado em 8 das 15 amostras coletadas com o PTS. As amostras datadas entre 5 e 21/10 foram coletadas em local próximo ao escritório da Nordeste Generation (NG) e aquelas de 25/10 a 11/11/2004, foram coletadas em local próximo à central elétrica da NG. No **Anexo 3-(A e B)** são apresentados os resultados das análises realizadas.

No sítio de amostragem N° 3, no povoado de Bananeira, Ilha de Maré, Baía de Todos os Santos, Salvador, Bahia, foi utilizado o amostrador AGV PTS (Energética), para coleta de partículas totais em suspensão (PTS).

As amostras foram coletadas no período de 5 de setembro a 3 de outubro de 2005, em dias não contínuos. As três primeiras coletas foram feitas em intervalos de tempo de 24 horas e as demais em intervalos de 48 horas. O intervalo de tempo foi aumentado em função das baixas

concentrações observadas nas primeiras amostragens. As concentrações de partículas totais em suspensão variaram entre 16,7 e 53,8 $\mu\text{g m}^{-3}$ e a média ficou em 35,9 $\mu\text{g m}^{-3}$ (**Figura 26**).

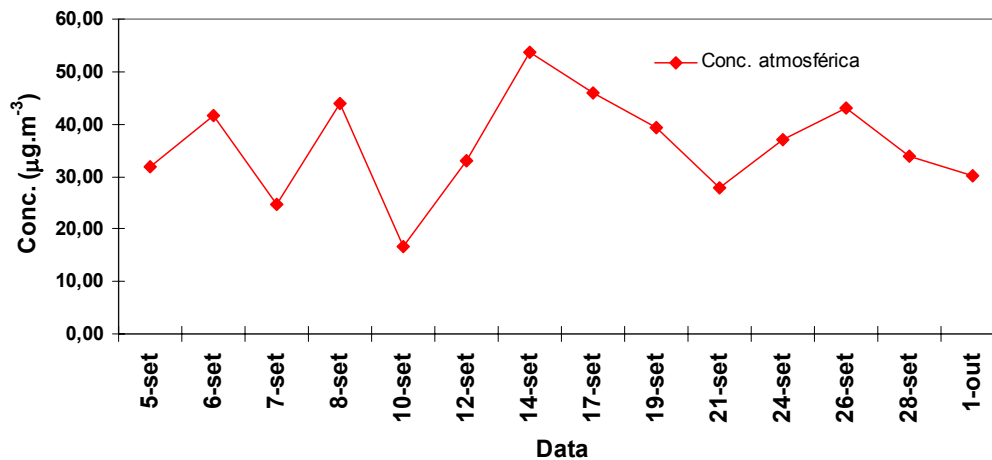


Figura 26. Concentrações atmosféricas de MPA (PTS) coletado em Bananeira.

Os resultados das análises gravimétricas demonstram que o padrão secundário de 150 $\mu\text{g m}^{-3}$ e principalmente o primário anual (150 $\mu\text{g m}^{-3}$) não foi ultrapassado em nenhuma das 14 amostras coletadas. As informações completas sobre as análises realizadas estão descritas no **Anexo 4**.

A cidade de São Paulo, por tratar-se de um grande centro urbano que é altamente impactado pelas emissões veiculares, principalmente no inverno, foi escolhida para realização de mais um trabalho de campo. Assim, o sítio de amostragem N° 4 foi localizado na Cidade Universitária da USP, zona oeste de São Paulo, no Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG-USP), onde foi instalado o amostrador do tipo AGV MP₁₀, para coleta de partículas inaláveis.

A coleta foi realizada em um período de 20 dias seguidos, no período de 10 a 30 de agosto de 2005. Os resultados são apresentados na **Figura 27**, a seguir.

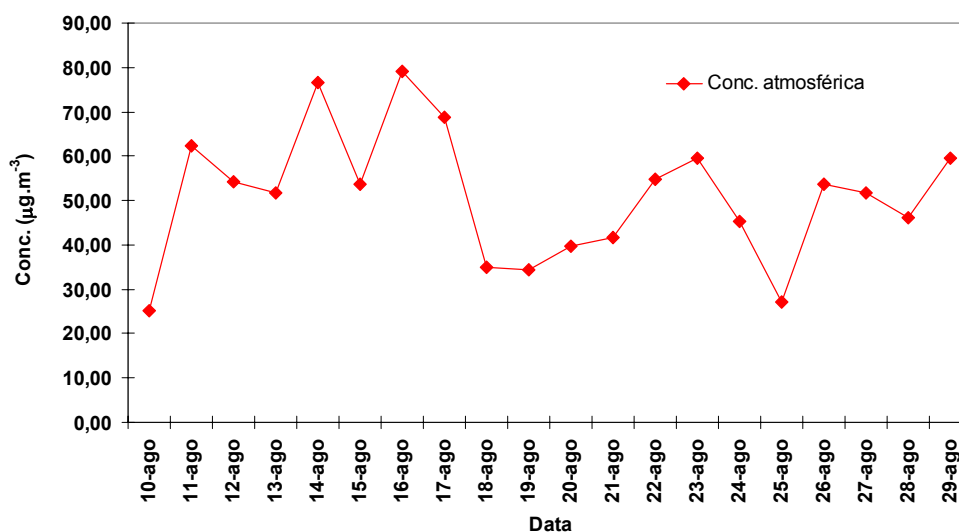


Figura 27. Concentrações atmosféricas de MPA (MP₁₀) coletado na Cidade Universitária da USP.

As concentrações de MP₁₀ variaram na faixa de 25,1 a 79,0 µg m⁻³ (média de 51,0 µg m⁻³), observando-se que em 4 dos 20 dias estudados, as concentrações superaram o limite anual de 60,0 µg m⁻³. No **Anexo 5** é apresentada uma planilha com informações completas sobre as análises realizadas, incluído os valores das massas líquidas de material particulado e as respectivas concentrações atmosféricas para cada amostra.

4.3 EXTRAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO

A extração do material particulado atmosférico geralmente é feita de modo contínuo, em aparelho de *Soxhlet*, usando solventes tais como o diclorometano, ou por meio do processo de extração por sonicação, usando, por exemplo, uma mistura de acetonitrila e diclorometano como solvente, seguido de filtração.

O método de extração por sonicação foi estudado por *Pereira et al* (2001)⁴⁵ que investigou a recuperação de 16 HPA contidos em material de referência SRM 1649a (poeira urbana, NIST)⁵⁹, encontrando índices de recuperação entre 43,5%, para o fluoranteno, e 120,5%, para o benzo[*k*]fluoranteno. Diante dos bons resultados apresentados e descritos no referido artigo, optou-se pela utilização desse método e considerou-se que não havia a necessidade de se investigar os índices de recuperação no presente trabalho. Esse método

apresenta as vantagens de utilizar quantidades reduzidas de solvente, menor tempo, economia de energia, além da praticidade, pois permite a extração de várias amostras ao mesmo tempo⁴⁵.

Deste modo, de cada filtro amostrado (22,8 X 17,7 cm, área de 403.56 cm²) foi retirada uma seção de 4,7 cm de diâmetro (área de 17,34 cm²) que foi cortada em pequenos pedaços e, sob sonicação (10 minutos), foi extraída com 4,0 mL de uma mistura de acetonitrila:diclorometano (3:1). Os extratos resultantes foram filtrados através de membranas porosas de teflon[®] (unidades filtrantes PTFE Millex FG, 13 mm de diâmetro x 0,22 µm de poro, Millipore[®]). Do extrato resultante foi retirada uma alíquota de 1,0 mL que foi evaporada até a secura sob corrente de nitrogênio, re-dissolvida em 100 µL de acetonitrila (pré-concentração) e 1,0 µL foi injetado em sistema CG-EM, usando um injetor automático.

4.4 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

Os métodos cromatográficos, devido à grande versatilidade que permite o seu uso na purificação da amostra, pré-concentração, separação, identificação e quantificação de constituintes químicos, é uma das técnicas mais utilizadas na análise de amostra ambientais. A cromatografia gasosa em colunas capilares acoplada a detectores de massas (CG-EM), pela eficiência, alto poder de resolução e sensibilidade é uma técnicas analíticas mais utilizadas na determinação de HPA em diversas matrizes como ar, solo, água, sedimento, alimentos etc.^{1,13,61}.

O alto poder de resolução das colunas capilares de cromatografia gasosa e a possibilidade de identificação e quantificação dos constituintes químicos por espectrometria de massas, além de outras vantagens como sensibilidade e eficiência, orientou a preferência, neste trabalho, pela análise de HPA usando a técnica de CG-EM.

4.4.1 Otimização do método cromatográfico

A determinação de constituintes químicos em amostras complexas e em baixas concentrações exige o uso de técnicas analíticas capazes de idealmente separar, identificar e determinar quantidades cada vez menores de analitos com alto grau de precisão e exatidão. Isso hoje é possível pelo uso de equipamentos sofisticados, com amplos recursos computacionais.

Neste contexto, a otimização de experimentos é um recurso amplamente utilizado com o objetivo alcançar melhores resultados: menor tempo de análise, melhor seletividade, maior

sensibilidade, menor custo e menor impacto para o ambiente em decorrência do uso de reagentes, insumos e métodos menos agressivos e em quantidades reduzidas.

Na análise de HPA por cromatografia gasosa é necessário que o método atenda aos requisitos de alto poder de resolução (boa separação entre os analitos), visto que geralmente objetiva a determinação simultânea de 16 constituintes, considerados prioritários pela EPA, sendo que muitos deles são isômeros e têm a mesma massa molar o que dificulta a separação.

Assim, o desenvolvimento do método de CG para análise de HPA deve buscar a melhoria da resolução e maximização da eficiência e, em consequência, deve melhorar a separação entre os picos. Por outro lado, as condições que permitem o aumento da resolução e eficiência podem levar a um aumento excessivo do tempo de análise. O objetivo, portanto, é a obtenção de condições que assegurem uma boa separação cromatográfica no menor tempo de análise.

Para obter-se um bom método, com essa finalidade, geralmente é necessário a avaliação de vários parâmetros que interferem diretamente nos resultados, como por exemplo, o tipo e a espessura do filme da fase estacionária, o comprimento e diâmetro da coluna, a vazão do gás de arraste, a temperatura do injetor e a temperatura do forno onde está instalada a coluna cromatográfica. Dentre esses, os fatores relacionados com a programação da temperatura do forno (aquecimento da coluna) são considerados os mais relevantes. A programação de temperatura do forno pode envolver diversos fatores como a temperatura inicial e final, a temperatura fixa no início, meio e final da análise e a velocidade de elevação de temperatura.

O principal desafio no desenvolvimento do método é avaliar todos esses fatores, empregando um número reduzido de experimentos e, ao mesmo tempo, obter-se o melhor resultado. Os planejamentos experimentais multivariados são recursos que permitem resolver de modo eficiente este tipo de problema. Assim, considerando-se as múltiplas vantagens do planejamento multivariado, optou-se pelo uso desse recurso na otimização das condições cromatográficas, mais especificamente na programação de temperatura do forno^{52,53,55,56,219,220,221}.

Após a definição de que seria empregada a técnica de CG-EM, utilizando um equipamento com analisador do tipo quadrupolar (Shimadzu GCMS QP-2010), a etapa seguinte foi a escolha da coluna cromatográfica adequada ao tipo de análise. Para a separação de HPA, geralmente são utilizadas colunas capilares de baixa polaridade que são disponíveis comercialmente, de vários fabricantes, marcas e especificações.

Neste trabalho, optou-se pelo uso de uma coluna com fase estacionária ligada do tipo 5%-difênil-95%-dimetil-polisiloxano, especificada para análises por espectrometria de massas. Assim, a otimização foi iniciada com uma coluna capilar em sílica fundida para cromatografia gasosa (GC) Elite-5 MS, 30 m x 0,25 mm di x 0,25 μm (espessura do filme), Cat. # N9316282 (Perkin Elmer).

Considerando com a especificação do fabricante, a experiência do grupo na área e também os trabalhos descritos na literatura, foram fixados previamente os parâmetros descritos na **Tabela 14**^{45,48,82}.

Tabela 14. Principais parâmetros cromatográficos.

PARÂMETRO	CONDIÇÃO
Cromatógrafo:	
Modo de injeção:	<i>splitless</i>
Temperatura do injetor:	280 °C
Tempo de amostragem (<i>sampling time</i>):	0.40 min.
Modo de controle da vazão do gás de arraste (He):	velocidade linear (cm/s)
Velocidade linear (He):	40 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
Vazão na coluna:	1,19 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
Pressão:	123,2 kPa
Detector de massas:	
Modo de ionização:	IE (70 eV)
Faixa de unidades de massas:	40-350 u.m.a.
Temperatura da câmara de ionização:	250 °C
Temperatura da linha de transferência (coluna-detector):	280 °C
Corte do solvente:	4,0 min

De acordo com os estudos prévios sobre a análise de HPA por CG-EM, considerando também os vários trabalhos descritos na literatura, foram escolhidas as seguintes variáveis a serem estudadas por meio do planejamento multivariado: temperatura inicial ($^{\circ}\text{C}$); velocidade de elevação de temperatura 1 ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), temperatura intermediária ($^{\circ}\text{C}$); velocidade de elevação de temperatura 2 ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) e temperatura final ($^{\circ}\text{C}$). Esses fatores, relacionados com a programação de temperatura do forno, foram definidos em função da potencial influência na separação dos analitos e no tempo de análise. Além desses fatores a serem estudados, foram fixados os seguintes parâmetros para todos os experimentos realizados: tempo fixo na temperatura inicial: 2 minutos; tempo fixo na temperatura intermediária: 5 minutos; tempo fixo na temperatura final: 5 minutos.

4.4.1.1 Planejamento multivariado

A otimização foi feita em duas etapas, sendo empregado o planejamento fatorial de dois níveis com um ponto central para avaliar a significância das variáveis estudadas e a influência dos parâmetros significativos na resposta (resolução / tempo de retenção do analito)⁵². Os cálculos relacionados com o planejamento e otimização multivariada dos experimentos foram executados empregando o *software Statistica 6.0* (Statsoft, EUA).

Na **Tabela 15**, a seguir, estão descritos os níveis mínimo e máximo de cada fator empregado no primeiro planejamento fatorial desenvolvido (Plan N°1). A faixa dinâmica desses fatores foi definida em função de estudos prévios realizados pelo grupo de pesquisa, além de informações obtidas da literatura^{45,48,82}.

Tabela 15. Fatores e níveis estudados no planejamento fatorial N° 1.

N°	FATOR	MÍNIMO (-)	MÉDIO (0)	MÁXIMO (+)
1	Temperatura inicial ($^{\circ}\text{C}$)	50	70	90
2	Velocidade de elevação da temperatura N° 1 ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	5	10	15
3	Temperatura intermediária ($^{\circ}\text{C}$)	140	160	180
4	Velocidade de elevação da temperatura N° 2 ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	4	8	12
5	Temperatura final ($^{\circ}\text{C}$)	280	300	320

Tendo sido escolhidos os fatores a serem avaliados, o passo seguinte foi definir uma resposta numérica que pudesse refletir as condições desejadas para análise. Considerando que uma separação satisfatória é função da resolução ou da distância entre picos (analitos) e, também, que o tempo de análise deve ser o menor possível, optou-se por uma resposta que foi definida como sendo a média da razão entre a resolução de um par de picos e o tempo de retenção (t_R) do segundo pico de cada par escolhido. Os pares de picos foram escolhidos de modo que representassem adequadamente o início, meio e final da análise cromatográfica, em função da proximidade em termos de tempo de retenção, ou que eventualmente pudessem apresentar problemas de co-eluição.

Dessa forma, foram escolhidos os seguintes pares de picos a serem estudados: 5 e 6 – fenantreno / antraceno; 9 e 10 - Benzo[*a*]antraceno / criseno; 11 e 12 - benzo[*b*]fluoranteno / benzo[*k*]fluoranteno; e 14 e 15 - Indeno[*1,2,3-c,d*]pireno / Dibenz[*a,h*]antraceno. A equação que descreve a resposta estabelecida para o experimento é dada por:

$$\text{Resposta} = (R_{p1}/t_{R1} + R_{p2}/t_{R2} + R_{p3}/t_{R3} + R_{p4}/t_{R4})/4 \quad \text{(Equação 6)}$$

onde:

R_{pn} = resolução do *enésimo* par de picos avaliado; e

t_{Rn} = tempo de retenção do segundo pico do par correspondente.

A resolução, por sua vez, é definida por:

$$R = t_{R(B)} - t_{R(A)} / W_{b(B)} + W_{b(A)} \quad \text{(Equação 7)}$$

Onde:

$t_{R(B)}$ = tempo de retenção do segundo pico do par correspondente;

$t_{R(A)}$ = tempo de retenção do primeiro pico do par correspondente;

$W_{b(B)}$ = largura da base do segundo pico; e

$W_{b(A)}$ = largura da base do primeiro pico.

A resposta definida descreve numericamente o objetivo desejado nesta otimização, que é a obtenção de condições que propiciem a melhor separação dos analitos no menor tempo de análise.

4.4.1.1.1 Resultados do planejamento fatorial

O primeiro planejamento fatorial fracionário foi feito usando uma matriz do tipo 2^{5-2} , com 3 réplicas no ponto central, resultando em 11 experimentos. Na **Tabela 16** são apresentados os valores das respostas obtidas em cada condição avaliada no planejamento experimental.

Tabela 16. Matriz e resultados do planejamento fatorial N° 1.

N°	TI	R1	TM	R2	TF	RESPOSTA
1	-1	1	-1	-1	1	0,0516
2	1	-1	-1	-1	-1	0,0437
3	-1	-1	-1	1	1	0,0340
4	1	1	-1	1	-1	0,0606
5	-1	1	1	-1	-1	0,0645
6	1	-1	1	-1	1	0,0486
7	-1	-1	1	1	-1	0,0335
8	1	1	1	1	1	0,0674
9 (C)	0	0	0	0	0	0,0599
10 (C)	0	0	0	0	0	0,0590
11 (C)	0	0	0	0	0	0,0581

TI = Temperatura inicial (°C);

R1 = Velocidade de elevação de temperatura N° 1 (°C.min⁻¹);

TM = Temperatura intermediária (°C);

R2 = Velocidade de elevação de temperatura N° 2 (°C.min⁻¹);

TF = Temperatura final (°C).

No **Anexo 6** é apresentada uma tabela com os valores de tempo de análise, resolução para cada um dos pares de picos, resolução média e a resposta obtida para cada experimento.

A análise das respostas obtidas, utilizando os recursos do programa *Statistica* (StatSoft), permitiu a obtenção do diagrama de Pareto mostrado na **Figura 28**, a seguir.

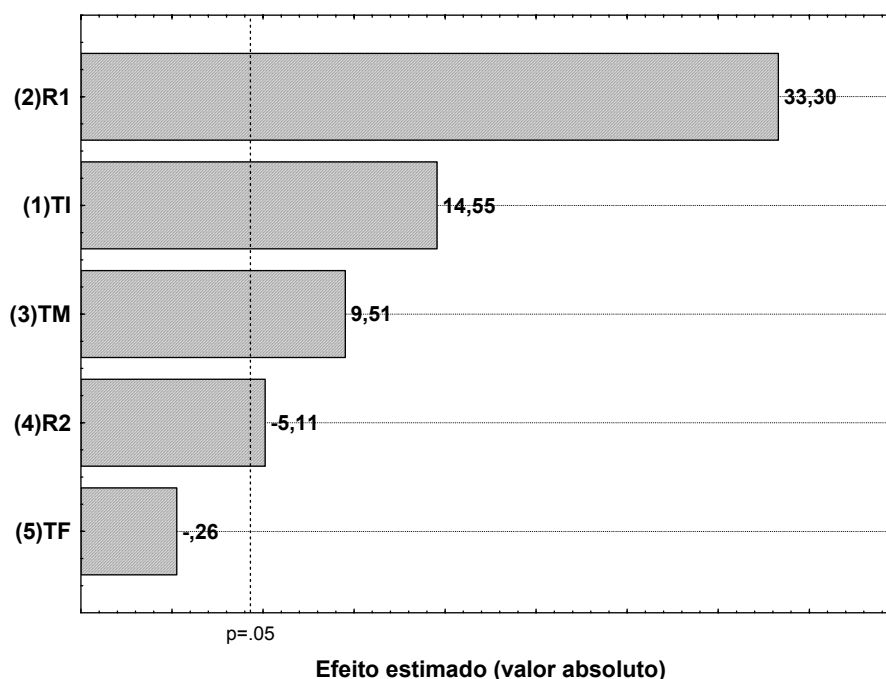


Figura 28. Gráfico de Pareto dos efeitos estudados no planejamento fatorial N° 1. Legenda / variáveis: R1 = velocidade de elevação de temperatura N° 1 ($^{\circ}\text{C}/\text{min.}$); R2 = velocidade de elevação de temperatura N° 2 ($^{\circ}\text{C}/\text{min.}$); TI = temperatura inicial ($^{\circ}\text{C}$); TF = temperatura final ($^{\circ}\text{C}$); TM = temperatura intermediária ($^{\circ}\text{C}$).

A interpretação do gráfico de Pareto obtido (**Figura 28**) permite concluir que das 5 variáveis estudadas, 4 são significativas em níveis de 95% de confiança. Os números positivos para temperatura inicial (14,55), velocidade de elevação de temperatura N° 1 (33,3) e temperatura intermediária (9,51), indicam que o aumento nos valores desses fatores acarretaria no incremento da resposta e, em consequência, em melhores resultados. O valor negativo observado para velocidade de elevação de temperatura N° 2 (-5,11) significa que a diminuição da velocidade na elevação de temperatura da rampa N° 2 (R2) pode contribuir para aumentar a resposta. O efeito do fator temperatura final (TF) não foi estatisticamente significativo em nível de 95% de confiabilidade, podendo então ser estabelecido em qualquer valor dentro do intervalo estudado. Assim, o fator “temperatura final” foi fixado em $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ para os experimentos seguintes.

É importante ressaltar que nos experimentos com a temperatura inicial de 90°C e velocidade de elevação de temperatura de $15\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ não foi possível detectar o sinal do naftaleno que é o componente mais volátil da mistura de 16 HPA. Por esse motivo, apesar da indicação do gráfico de Pareto no sentido de elevar a temperatura inicial, optou-se no

experimento seguinte por um estreitamento da faixa dinâmica desse fator, passando de 50 - 90 °C para 60 - 80 °C, com um aumento apenas na menor temperatura.

Os resultados obtidos nesse primeiro planejamento experimental (N°1) foram concordantes com o esperado, uma vez que menores velocidades de elevação de temperatura na rampa 2 (R2) poderiam resultar em melhores separações dos HPA mais pesados, região que geralmente apresenta maior dificuldade na separação cromatográfica. Por outro lado, a necessidade de aumento na velocidade de elevação de temperatura na rampa N° 1 (R1), temperatura inicial (TI) e temperatura intermediária (TM), sugerida pelo gráfico de Pareto, poderiam representar uma redução no tempo de análise sem prejuízo na resolução dos picos da faixa inicial do cromatograma.

A partir dos resultados obtidos na primeira etapa do planejamento experimental (N° 1), foi elaborado um novo planejamento fatorial fracionário usando uma matriz do tipo 2^{4-2} , no qual foram empregados, de um lado, níveis mais elevados de temperatura inicial (TI), velocidade de elevação de temperatura N° 1 (R1) e temperatura intermediária (TM) e, do outro, níveis mais baixos para a velocidade de elevação de temperatura N° 2 (R2).

Na **Tabela 17** estão relacionados os valores dos níveis empregados para os quatro fatores avaliados neste novo planejamento experimental (Plan N°2). O objetivo desse novo planejamento foi avaliar se esses fatores continuam sendo significativos, frente à resposta definida na **Equação 6**, dentro do novo intervalo estudado.

Assim, considerando os resultados obtidos nos experimentos anteriores e a interpretação do gráfico de Pareto da **Figura 28**, foram definidas novas faixas dinâmicas para os 4 fatores a serem estudados em um novo planejamento fatorial, conforme descritos na **Tabela 17**.

Tabela 17. Fatores e níveis estudados no planejamento fatorial N° 2.

N°	FATOR	MÍNIMO (-)	MÉDIO (0)	MÁXIMO (+)
1	Temperatura inicial (°C)	60	70	80
2	Velocidade de elevação de temperatura N° 1 (°C.min ⁻¹)	10	20	30
3	Temperatura média (°C)	160	180	200
4	Velocidade de elevação de temperatura N° 2 (°C.min ⁻¹)	4	6	8

O segundo planejamento fatorial fracionário do tipo 2^{4-2} , com três réplicas no ponto central, resultou em 11 experimentos que estão descritos na **Tabela 18**, com os níveis mínimo (-1) e máximo (1) para cada fator estudado.

Tabela 18. Matriz e resultados do planejamento fatorial N° 2.

N°	TI	R1	TM	R2	RESPOSTA
1	-1	-1	-1	-1	0,0535
2	1	-1	-1	1	0,0567
3	-1	1	-1	1	0,0704
4	1	1	-1	-1	0,0799
5	-1	-1	1	1	0,0537
6	1	-1	1	-1	0,0686
7	-1	1	1	-1	0,0947
8	1	1	1	1	0,0826
9 (C)	0	0	0	0	0,0779
10 (C)	0	0	0	0	0,0755
11 (C)	0	0	0	0	0,0784

TI = Temperatura inicial (°C);

R1 = Velocidade de elevação de temperatura N° 1 (°C.min⁻¹);

TM = Temperatura intermediária (°C);

R2 = Velocidade de elevação de temperatura N° 2 (°C.min⁻¹).

No **Anexo 7** é apresentada uma tabela com os valores de tempo de análise, resolução para cada um dos pares de picos, resolução média e a resposta obtida no planejamento fatorial N° 2.

A partir dos experimentos realizados e da análise estatística das respostas descritas na **Tabela 18**, obteve-se o gráfico de Pareto apresentado na **Figura 29**, a seguir.

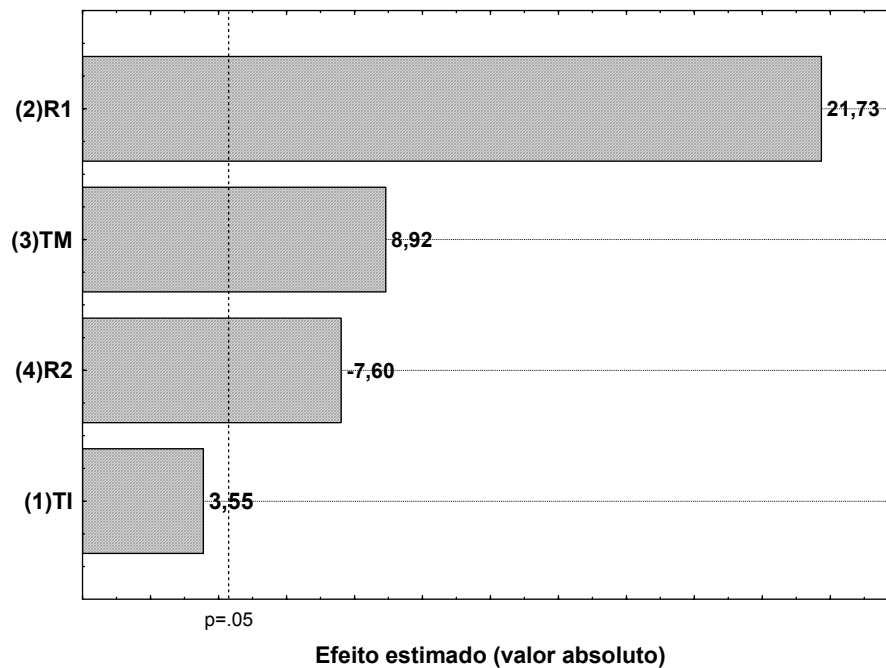


Figura 29. Gráfico de Pareto dos efeitos estudados no planejamento fatorial N° 2. Legenda / variáveis: R1 = velocidade de elevação de temperatura N° 1 (°C/min.); R2 = velocidade de elevação de temperatura N° 2 (°C/min.); TI = temperatura inicial (°C); TM = temperatura média (°C);

Os resultados observados no gráfico de Pareto, ilustrado na **Figura 29**, demonstram que: os fatores velocidade de elevação de temperatura N° 1 (R1), temperatura média (TM) e velocidade de elevação de temperatura N° 2 (R2), apresentaram efeitos estatisticamente significativos, em nível de confiança de 95%. Os valores positivos para R1 e TM indicam que o aumento dos valores desses fatores acarretaria em aumento da resposta. O valor negativo observado para R2 significa que a resposta pode ser aumentada pela diminuição dos valores desse fator.

Os sinais que os efeitos apresentaram neste novo estudo foram concordantes com os obtidos no planejamento experimental anterior, indicando que maiores valores na resposta poderiam ser obtidos aumentando-se a velocidade de elevação de temperatura N° 1 (R1) e temperatura intermediária (TM) e, do outro lado, reduzindo a velocidade de elevação de temperatura N° 2 (R2).

Mais uma vez esses resultados obtidos estão de acordo com esperado empiricamente, ou seja, a necessidade de aumentar a velocidade de elevação de temperatura da rampa N° 1

(R1) e diminuir ainda mais a velocidade de elevação da temperatura da rampa N° 2 (R2). O efeito do fator temperatura inicial (TI) não foi estatisticamente significativo em nível de 95% de confiabilidade, podendo então ser estabelecido em qualquer valor dentro do intervalo estudado, sendo fixada em 70 °C para os experimentos seguintes.

4.4.1.1.2 Resultados do planejamento Box-Behnken

Uma vez que o número de variáveis significativas foi reduzido para três e que uma região em que as respostas obtidas se aproximaram do desejado (boa resolução com reduzido tempo de análise) foi localizada, elaborou-se um novo planejamento experimental. Nesse novo planejamento, do tipo Box-Behnken, buscou-se estimar uma superfície de resposta com base em uma equação quadrática e, também, a localização do máximo (ponto ótimo) desta superfície⁵².

Na **Tabela 19**, a seguir, são descritos os fatores e níveis empregados na construção do planejamento Box-Behnken.

Tabela 19. Fatores e níveis estudados no planejamento Box-Behnken.

N°	FATOR	MÍNIMO (-)	MÉDIO	MÁXIMO (+)
1	Velocidade de elevação de temperatura N° 1 (°C.min ⁻¹)	12	24	36
2	Temperatura intermediária (°C)	180	200	220
3	Velocidade de elevação de temperatura N° 2 (°C.min ⁻¹)	3	5	7

Desse modo, foi empregado o planejamento experimental do tipo Box-Behnken, associado à metodologia da superfície de resposta para otimização das condições cromatográficas, com 6 réplicas no ponto central, resultando em 18 experimentos cujos fatores e repostas estão descritas na **Tabela 20**, a seguir:

Tabela 20. Matriz e resultados do planejamento Box-Behnken.

EXP. N°	R1	TM	R2	RESPOSTA
1	-1	-1	0	0,0577
2	1	-1	0	0,0913
3	-1	1	0	0,0670
4	1	1	0	0,0917
5	-1	0	-1	0,0579
6	1	0	-1	0,0859
7	-1	0	1	0,0634
8	1	0	1	0,0916
9	0	-1	-1	0,0753
10	0	1	-1	0,0809
11	0	-1	1	0,0817
12	0	1	1	0,0798
13 (C)	0	0	0	0,0853
14 (C)	0	0	0	0,0842
15 (C)	0	0	0	0,0855
16 (C)	0	0	0	0,0865
17 (C)	0	0	0	0,0864
18 (C)	0	0	0	0,0854

R1 = Velocidade de elevação de temperatura N° 1 ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$);

R2 = Velocidade de elevação de temperatura N° 2 ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$);

TM = Temperatura intermediária.

No **Anexo 8** é apresentada uma tabela com os valores de tempo de análise, resolução para cada um dos pares de picos, resolução média e a resposta obtida no planejamento do tipo Box-Behnken.

A análise estatística das respostas obtidas, utilizado o programa *Statistica*, permitiu a obtenção dos gráficos de superfície de resposta para a matriz Box-Behnken, conforme apresentado na **Figura 30**. A interpretação desses gráficos permite concluir que o ponto ótimo

estimado pela superfície de resposta encontra-se fora da faixa em que as variáveis foram estudadas. Isso implicaria na necessidade de construção de novo planejamento experimental visando cobrir a região do ponto crítico ou na definição de uma outra resposta que atenda aos objetivos de melhorar a resolução e reduzir o tempo de análise.

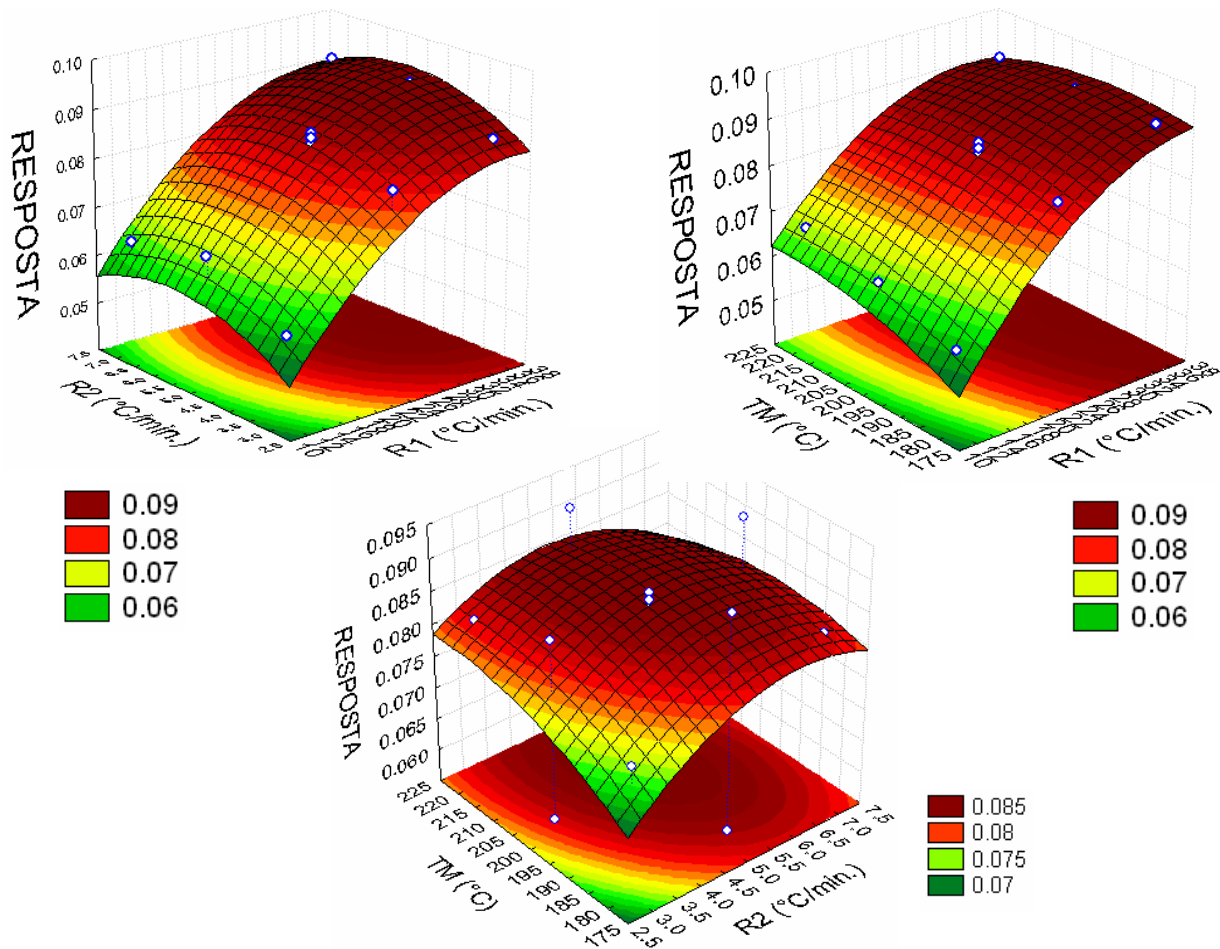


Figura 30. Superfícies de resposta para o planejamento Box-Behnken.
 Legenda / variáveis: R1 = velocidade de elevação de temperatura N° 1 (°C/min.); R2 = velocidade de elevação de temperatura N° 2 (°C/min.); TM = temperatura intermediária (°C).

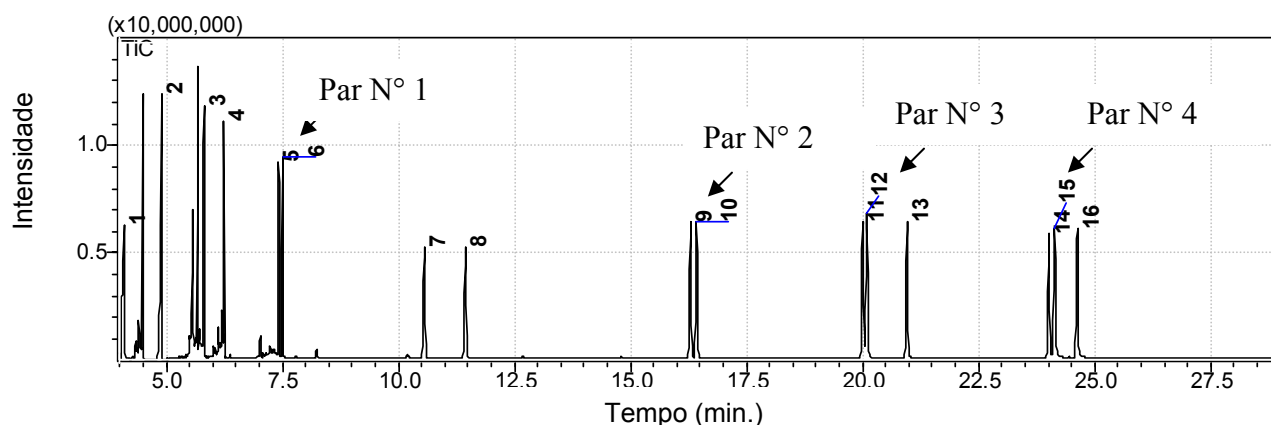
Como pode ser observado na **Tabela 21**, o valor crítico obtido para o fator velocidade de elevação de temperatura 1 (R1), apresenta-se muito elevado e fora da faixa estudada (12 – 36 °C), o que certamente produzirá um efeito de aproximação de picos no início da análise cromatográfica, podendo dificultar a separação dos HPA mais leves (de alta pressão de vapor).

Tabela 21. Valores críticos obtidos no planejamento tipo Box-Behnken (Ponto Central).

FATOR	VALOR CRÍTICO*
Velocidade de elevação de temperatura 1 (°C.min ⁻¹)	37,6
Temperatura intermediária (°C)	192,7
Velocidade de elevação de temperatura 2 (°C.min ⁻¹)	5,6

* Obtido usando o programa *Statistica* 6.0 (Statsoft, EUA).

O cromatograma ilustrado na **Figura 31**, foi obtido em experimento em que foi empregada a maior velocidade de elevação de temperatura 1 (36 °C.min⁻¹). Nele é possível observar que os picos 5 ($t_R = 7,42$ min. = fenantreno) e 6 ($t_R = 7,51$ min. = antraceno) estão muito próximos, com possibilidade de interferências no processo de integração de sinais.

**Figura 31.** Cromatograma de íons totais (CG-EM/SCAN).

Volume injetado: 1 µL de solução padrão 5 µg mL⁻¹, coluna Elite-5 MS (Perkin Elmer);

Identificação dos picos: 1 - naftaleno; 2 - acenaftileno; 3 - acenafteno; 4 - fluoreno; 5 - fenantreno; 6 - antraceno; 7 - fluoranteno; 8 - pireno; 9 – benzo[a]antraceno; 10 - criseno; 11 – benzo[b]fluoranteno; 12 – benzo[k]fluoranteno; 13 – benzo[a]pireno; 14 – indeno[1,2,3-c,d]pireno; 15 – dibenz[a,h]antraceno; 16 – benzo[g,h,i]perileno;

Condições cromatográficas: i) *injetor*: 280 °C ; ii) *modo de injeção*: splitless; iii) *forno*: 70 °C (2 min) → 200 °C (36 °C/min) → 200 °C (5 min) → 300 °C (7 °C/min) 300 °C (5 min); iv) *linha de transferência*: 280 °C ; v) *fonte*: 250 °C ; vi) *energia de impacto*: 70 eV;

Uma explicação plausível é que o uso do tempo de retenção (t_R) do último pico de cada par de HPA, como denominador na equação de resposta, pode ter contribuído para a uma tendência de redução excessiva do tempo de análise, em detrimento da separação dos analitos, uma vez que o t_R apresenta-se em ordem de grandeza bem maior que a resolução correspondente. O fato da ordem de grandeza de t_R ser maior que a ordem de grandeza da

resolução implicaria num peso maior conferido ao tempo de análise, resultando em maiores respostas quando o tempo de análise fosse menor, mesmo com perdas na qualidade da separação.

Considerou-se, portanto, que a resposta definida na **Equação 6** não atingiu plenamente os objetivos desejados e, portanto, deveria ser reavaliada e melhorada. Mais especificamente, a velocidade de elevação de temperatura N° 1 (R1) precisava ser ajustada à faixa dinâmica desse fator, ou seja, deveria ficar entre 12 e 36 °C para a obtenção de um máximo na superfície de resposta (ponto ótimo).

Assim, buscou-se a proposição de uma nova equação que pudesse representar a resposta a ser otimizada, utilizando as mesmas variáveis encontradas como significativas no planejamento fatorial N° 2: velocidade de elevação de temperatura N° 1 (°C.min⁻¹), temperatura intermediária (°C), velocidade de elevação de temperatura N° 2 (°C.min⁻¹). E, também, aproveitando-se os experimentos realizados no planejamento Box-Behnken (**Tabela 20**).

Uma nova equação de resposta foi desenvolvida, com base no método de Derringer e Suich^{52,222}, permitindo a equalização entre as grandezas de tempo de análise e a média das resoluções dos quatro pares de picos estudados, evitando-se que uma delas apresentasse um peso excessivamente maior que a outra.

A codificação do tempo de análise e da resolução média foi realizada com o objetivo de ajustar os seus respectivos valores, agora codificados, para uma escala de 0 a 1, apresentando-se ambos em uma mesma ordem de grandeza. Os valores mínimos e máximos empregados na codificação desses parâmetros foram definidos com base nos resultados experimentais da resolução média entre pares de picos estudados, nos tempos de análise observados, bem como nos objetivos a serem alcançados: máxima resolução no menor tempo de análise.

O tempo de análise foi então estabelecido na faixa de 20 a 50 minutos (50 ⇒ 0 e 20 ⇒ 1), de modo que quanto menor a duração da análise, mais próximo de 1 resulta o valor do tempo de análise codificado. A resolução foi definida na faixa de 1,0 a 1,6 (1,0 ⇒ 0 e 1,6 ⇒ 1), de forma que quanto a maior resolução mais próximo de 1 torna-se o valor da resolução codificada. Nesse contexto, a codificação foi realizada usando as seguintes equações:

$$tA_{cod} = - (tA-50) / (50-20) \quad \text{(Equação 8)}$$

$$R_{cod} = (R-1,0) / (1,6-1,0) \quad \text{(Equação 9)}$$

onde:

tA_{cod} = tempo de análise codificado;

tA = tempo de análise, que foi considerado como sendo o tempo de retenção do último pico + 2 minutos;

R_{cod} = resolução média codificada;

R = média das resoluções dos pares de picos avaliados.

Uma vez realizada a codificação da resolução e do tempo de análise, a nova equação de resposta foi definida como a média geométrica entre os valores codificados de tempo de análise e resolução:

$$\text{Resposta} = \sqrt{tA_{cod} \cdot R_{cod}} \quad \text{(Equação 10)}$$

Na **Tabela 22**, a seguir, são apresentados os valores obtidos como resposta, empregando o método de Derringer e Suich (usando a **Equação 10**) e planejamento Box-Behnken, de forma análoga ao descrito anteriormente.

Tabela 22. Matriz e resultados do planejamento Box Behnken, método de Derringer e Suich.

EXP. N°	R1	TM	R2	RESPOSTA
1	-1	-1	0	0,3788
2	1	-1	0	0,6074
3	-1	1	0	0,5402
4	1	1	0	0,5017
5	-1	0	-1	0,3088
6	1	0	-1	0,4840
7	-1	0	1	0,4609
8	1	0	1	0,4916
9	0	-1	-1	0,3859
10	0	1	-1	0,5349
11	0	-1	1	0,5249
12	0	1	1	0,4069
13 (C)	0	0	0	0,6740
14 (C)	0	0	0	0,6087
15 (C)	0	0	0	0,6337
16 (C)	0	0	0	0,6182
17 (C)	0	0	0	0,6127
18 (C)	0	0	0	0,6202

R1 = Velocidade de elevação de temperatura N° 1 ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$); TM = Temperatura intermediária;

R2 = Velocidade de elevação de temperatura N° 2 ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$).

No **Anexo 9** é apresentada uma tabela com os valores de tempo de análise codificado, a resolução média codificada e a resposta codificada obtida segundo o método de Derringer e Suich.

Os gráficos de superfície de resposta obtidos com a **Equação 10** permitiram a localização do ponto de máximo dentro dos intervalos em que as variáveis foram avaliadas. Na **Figura 32**, a seguir, são apresentados os gráficos de superfície de resposta relacionadas com as 3 variáveis estudadas.

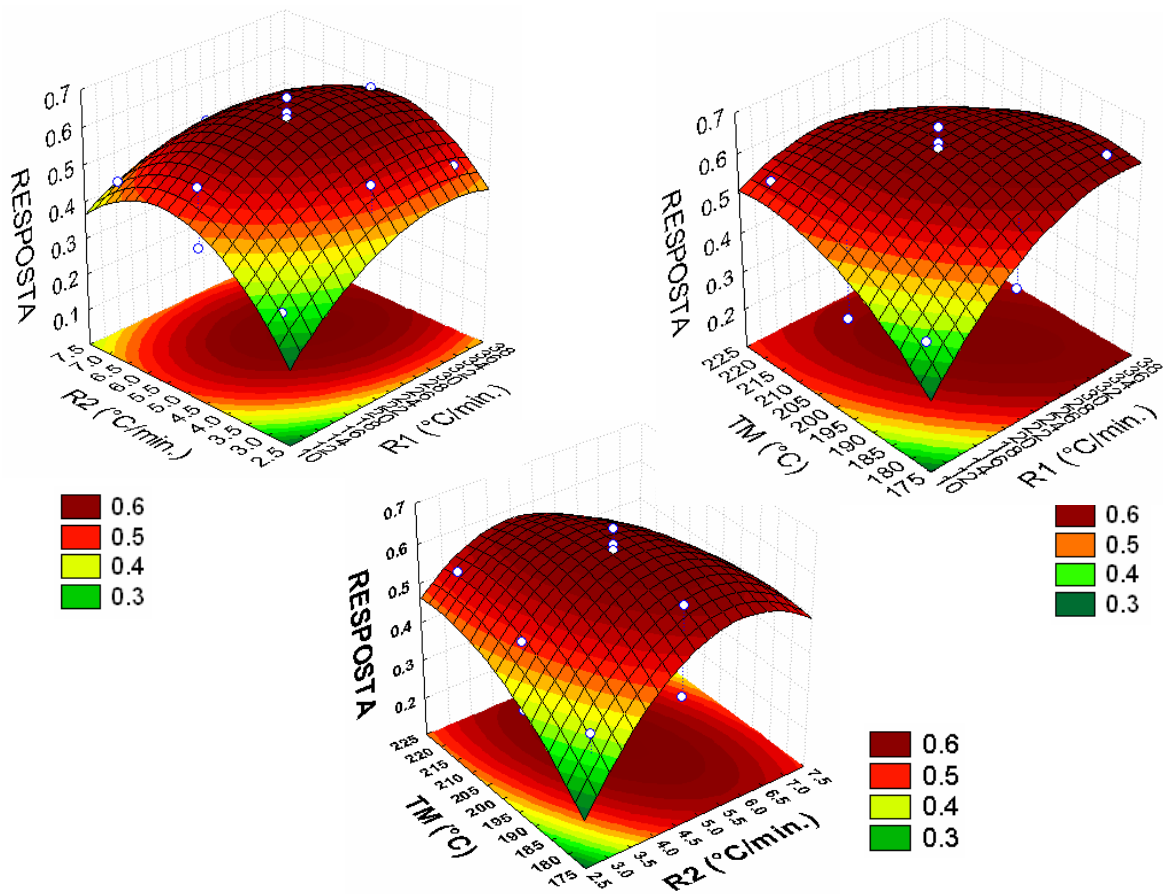


Figura 32. Superfícies de resposta (Box-Behnken) obtida pelo método de Derringer e Suich. Legenda / variáveis: R1 = velocidade de elevação de temperatura N° 1 (°C/min.); R2 = velocidade de elevação de temperatura N° 2 (°C/min.); TM = temperatura intermediária (°C).

Os valores das variáveis no ponto crítico estão apresentados na **Tabela 23**, sendo que as condições de velocidade de elevação de temperatura N° 1 (R1) e temperatura intermediária (TM) estão coerentes com a expectativa de se obter elevadas resoluções em baixo tempo de análise.

Tabela 23. Valores críticos para a nova resposta do planejamento tipo Box-Behnken.

FATOR	VALOR CRÍTICO
Velocidade de elevação de temperatura 1 (°C.min ⁻¹)	29.1
Temperatura intermediária (°C)	194.8
Velocidade de elevação de temperatura 2 (°C.min ⁻¹)	5.2

Comparando-se os novos valores críticos obtidos com a **Tabela 21**, observa-se que a principal diferença está na velocidade de elevação de temperatura N° 1, que mudou de 37,6 °C/min para 29,1 °C/min, sendo que este último valor está dentro da faixa dinâmica que foi estabelecida entre 12 e 36 °C.

A partir dos planejamentos experimentais realizados e considerando os valores críticos obtidos de acordo com o método de Derringer e Suich, foram estabelecidas as condições a serem avaliadas experimentalmente, resultando na programação descrita na **Tabela 24**.

Tabela 24. Condições otimizadas a partir do planejamento multivariado.

N°	PARÂMETRO	VALOR FIXADO
1	Temperatura inicial (°C)	70
2	Patamar 1: tempo fixo inicial (min.)	2
3	Rampa 1: velocidade de elevação de temperatura 1 (°C.min ⁻¹)	30
4	Patamar 2: tempo fixo intermediário (min.)	5
5	Temperatura intermediária (°C)	200
6	Rampa 2: velocidade de elevação de temperatura 2 (°C.min ⁻¹)	5
7	Temperatura final (°C)	300
8	Patamar 3: tempo fixo final (min.)	1,67
9	Tempo total de análise (min.)	33

Na **Figura 33**, a seguir, está ilustrado um cromatograma obtido nas condições otimizadas, o que possibilitou uma excelente separação de todos os 16 HPA em um tempo total de 33 minutos de análise.

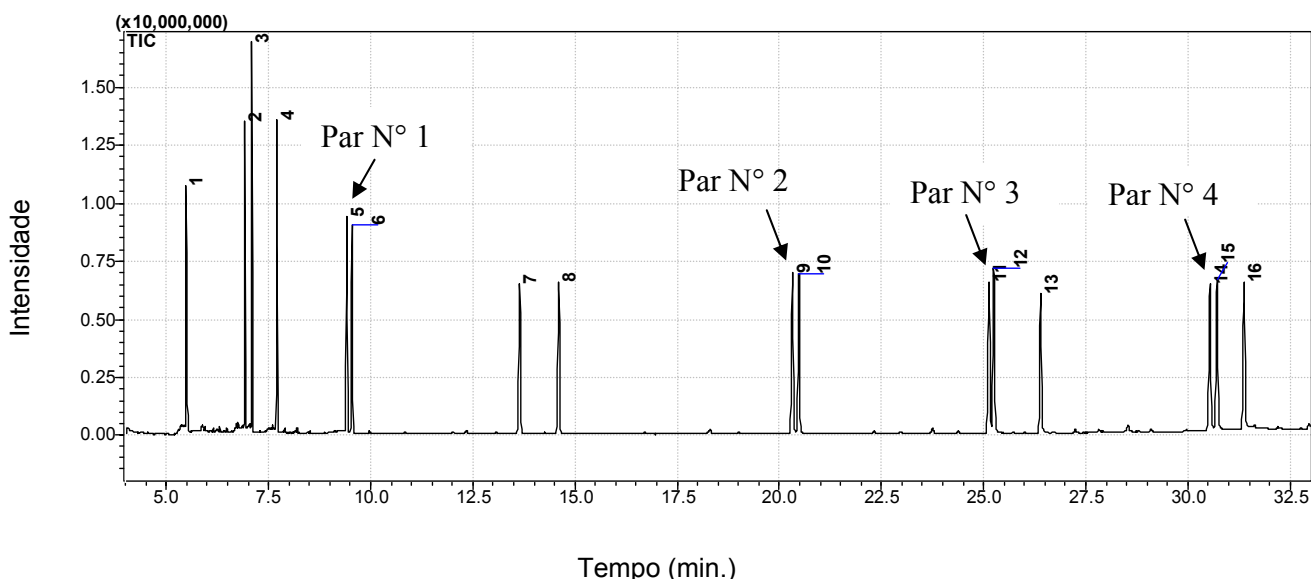


Figura 33. Cromatograma de íons totais (CG-EM/SCAN) obtido após otimização. Volume injetado: 1 μL de solução padrão 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$, coluna Elite-5 MS (Perkin Elmer); Identificação dos picos: 1 - naftaleno; 2 - acenaftileno; 3 - acenafteno; 4 - fluoreno; 5 - fenantreno; 6 - antraceno; 7 - fluoranteno; 8 - pireno; 9 – benzo[*a*]antraceno; 10 - criseno; 11 – benzo[*b*]fluoranteno; 12 – benzo[*k*]fluoranteno; 13 – benzo[*a*]pireno; 14 – indeno[*1,2,3-c,d*]pireno; 15 – dibenz[*a,h*]antraceno; 16 – benzo[*g,h,i*]perileno; Condições cromatográficas: i) *injetor*: 310 $^{\circ}\text{C}$, ii) *modo de injeção*: *splitless*; iii) *forno*: 70 $^{\circ}\text{C}$ (2 min) \rightarrow 200 $^{\circ}\text{C}$ (30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) \rightarrow 200 $^{\circ}\text{C}$ (5 min) \rightarrow 300 $^{\circ}\text{C}$ (5,0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) \rightarrow 300 $^{\circ}\text{C}$ (1,67 min); iv) *linha de transferência*: 280 $^{\circ}\text{C}$; v) *fonte de íons*: 250 $^{\circ}\text{C}$; vi) *energia de impacto*: 70 eV.

Comparando-se, por exemplo, os dados referentes aos picos 5 e 6 nos cromatogramas das **Figuras 28 e 30**, referentes respectivamente ao fenantreno e antraceno, observa-se que há um relativo ganho em termos de separação entre os tempos de retenção (Δt_R) e também de resolução, conforme descrito na **Tabela 25**.

Tabela 25. Dados referentes à separação de fenantreno e antraceno.

CROMATOGRAMA	t_R FEN (pico 5)	t_R ANT (pico 6)	Δt_R	RESOLUÇÃO
Figura 31	7,42	7,51	0,09	1,60
Figura 33	9,41	9,53	0,12	1,75

O cromatograma apresentado na **Figura 33** apresenta uma boa separação dos 16 analitos presentes na solução padrão, sem apresentar o fenômeno da co-eluição que, muitas vezes, é um problema na análise de HPA. O tempo total de análise de 33 minutos pode ser

considerado como muito bom, sendo menor que o tempo médio para esse tipo de análise, que geralmente está entre 40 e 60 minutos^{48,82,195,223,224}.

Deve-se ressaltar que a metodologia empregada na otimização das condições cromatográficas (resolução e tempo de análise) baseou-se em princípios estatísticos, lógica matemática formal e bom senso, enquanto que a maioria dos trabalhos de otimização cromatográfica emprega a metodologia de tentativa e erro associada com o planejamento univariado.

4.4.2 Estudo da temperatura do injetor

A temperatura do injetor é um parâmetro que tem influência direta sobre a sensibilidade da análise. Por esse motivo, precisa ser ajustada em função da quantidade de analitos presentes na amostra (complexidade) e da natureza dos constituintes químicos a serem analisados (pressão de vapor, estabilidade térmica etc.), sendo um parâmetro importante no processo de otimização da técnica de cromatografia gasosa.

O estudo do efeito da temperatura do injetor foi realizado por meio de 9 experimentos, usando uma solução padrão de concentração de 5 µg mL⁻¹. A temperatura do injetor foi variada na intervalo de 260 a 340 °C, considerando que a literatura refere-se geralmente a temperaturas do injetor na faixa de 270 a 280 °C, para análise de HPA por CG^{45,82}.

Os resultados obtidos, referentes ao somatório das áreas ou altura dos picos dos 16 HPA, demonstram que há um crescimento constante da resposta do detector, com a variação da temperatura de 260 até 310 °C. Nesse intervalo, houve um crescimento percentual aproximado de respectivamente 61% para o somatório das medidas de áreas de todos os HPA e de 39% para as medidas de altura de picos (**Figura 34**).

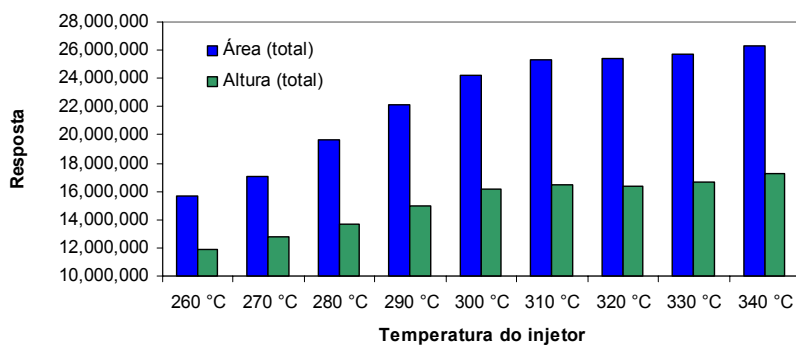


Figura 34. Resposta do detector em função da temperatura do injetor.

A análise da resposta do detector, tomando como base a variação de temperatura do injetor de 280 para 310 °C, evidencia que há um ganho para todos os HPA e, também, que o crescimento é bem maior para os compostos mais pesados (alta massa molar e baixa pressão de vapor). Isso representa uma grande vantagem, considerando que o principal objetivo da análise é identificar e quantificar os HPA de massa molar média a alta, que são os principais constituintes do aerossol atmosférico. (**Figura 35**).

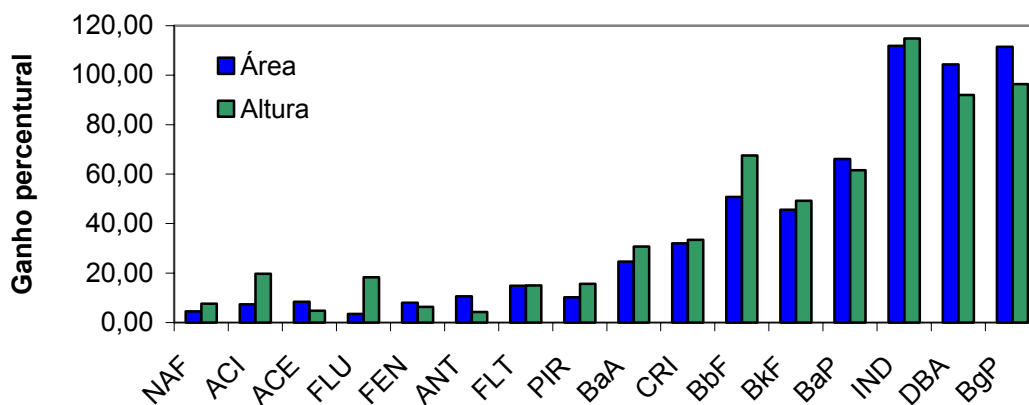


Figura 35. Incremento percentual da resposta do detector por HPA. Variação da temperatura do injetor: de 280 para 310 °C.

A análise da resposta dos componentes individuais permite também concluir que não há decomposição de quaisquer dos HPA quando se faz variar a temperatura do injetor no intervalo estudado (260 a 340 °C).

Pelo estudo foi possível concluir que, a partir de 310 °C, o ganho na sensibilidade da análise pode ser considerado como não significativo. Assim, para os próximos experimentos, a temperatura do injetor foi estabelecida em 310 °C.

No **Anexo 10 (A e B)** estão descritos os valores de área e altura de sinal para os experimentos realizados, bem como o somatório, máximo, mínimo e os resultados percentuais por faixa de variação de temperatura do injetor.

4.4.3 Estudo do tempo de amostragem (*sampling time*)

Quando se usa o modo de injeção tipo *splitless* (sem divisão do fluxo do gás de arraste), é necessário ajustar o intervalo de tempo entre a injeção da amostra e abertura da válvula de divisão de fluxo (*split*), pois esse parâmetro tem influência direta na quantidade amostra que é introduzida na coluna. O estudo desse efeito foi realizado no modo SIM, usando uma solução padrão de 100 ng mL⁻¹ e injetando-se 1,0 µL da amostra. O tempo de abertura da válvula foi variando no intervalo de 0,3 a 1,0 minuto e a resposta do detector foi avaliada pelas medidas de área e altura de picos dos 16 HPA (**Figura 36**).

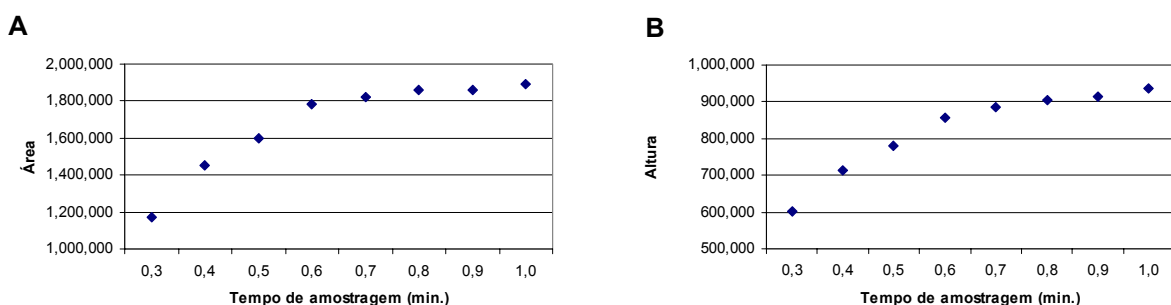


Figura 36 Resposta do detector em função do tempo de amostragem (*sampling time*).
 Legenda: A) somatório das áreas de sinais; B) somatório das alturas de picos.

A análise da resposta do detector para os HPA individuais permitiu observar que há um incremento de 48,92% (CRI) a 73,61% (DBA) nas medidas de área de pico, e entre 25,48% (NAF) e 67,81 (DBA) para as medidas de altura de sinal (**Figura 37**).

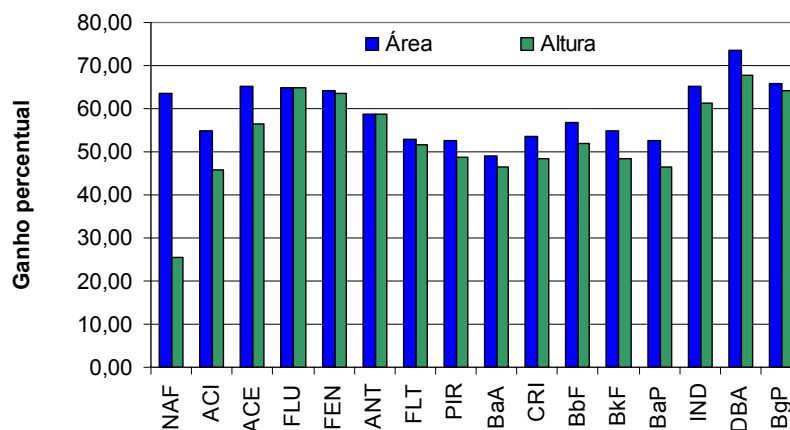


Figura 37. Ganho na resposta do detector em função do tempo de amostragem por HPA. Variação no tempo de amostragem: de 0,3 a 0,8 minutos.

Os estudos demonstraram que há um aumento considerável na resposta do detector até o tempo de 0,8 minutos e que acima desse tempo o ganho pode ser considerado como não significativo. Assim, o tempo de amostragem (*sampling time*) foi fixado em 0.8 minutos para os próximos experimentos.

4.4.4 Condições otimizadas

De acordo com os resultados obtidos no planejamento multivariado (programação de temperatura do forno), no estudo do efeito da temperatura do injetor e do efeito do tempo de amostragem (*sampling time*), foram então estabelecidas as condições otimizadas para a análise cromatográfica, conforme descritas no item 3.2.3 da parte experimental.

4.4.5 Análise qualitativa e quantitativa

Depois de estabelecidos os parâmetros para uma boa separação cromatográfica, com a otimização do método no modo SCAN, a etapa seguinte foi a identificação de cada um dos 16 HPA e o registro de seus respectivos espectros de massas, servindo de base para construção do método no modo SIM, mais adequado para análises quantitativas de concentrações em níveis de traços.

A análise por CG-EM, no modo SCAN (cromatograma de íons totais), foi realizada com varredura de massas de 35 a 350 u.m.a., por meio da injeção de 1,0 μL de solução padrão de 5,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em ACN. A identificação dos constituintes químicos foi realizada com base na comparação entre os espectros de massas dos HPA contidos na solução padrão com o banco de dados de espectros de massas (NIST 147), disponível no sistema CG-EM utilizado. E, também, pela comparação dos tempos de retenção e ordem de eluição dos HPA com análises descritas na literatura em condições semelhantes (mesmo tipo de coluna e fase estacionária)^{45,48,82}.

O cromatograma de íons totais (CG-EM modo SCAN) obtido pela injeção de 1 μL de solução padrão de 5,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$, em ACN, é mostrado na **Figura 33** e, nas **Figuras 38 e 39**, a seguir, são mostrados os espectros de massas obtidos para cada um dos 16 HPA presentes na solução padrão.

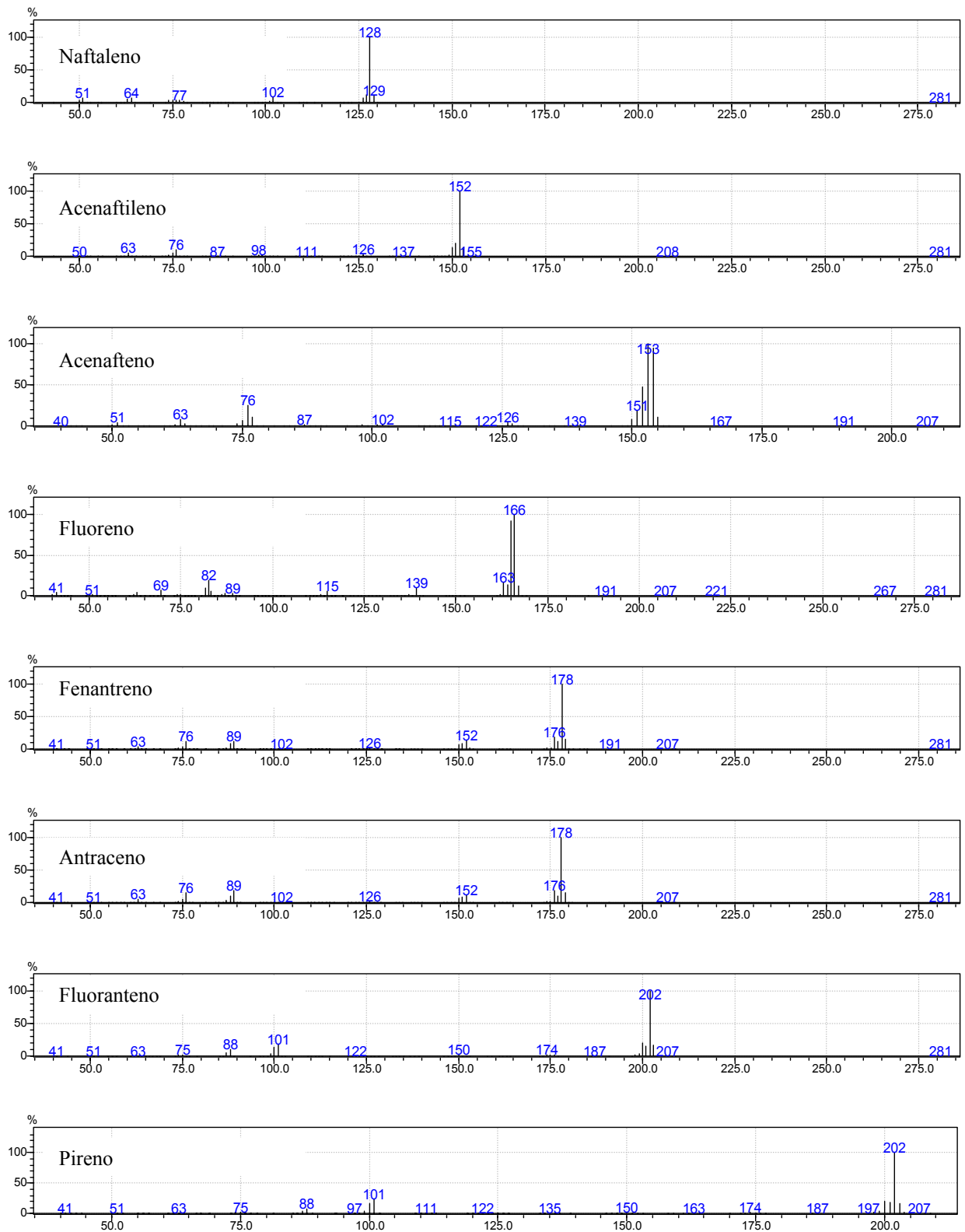


Figura 38. Espectros de massas de HPA (1 a 8) obtidos do cromatograma de íons totais (CG-EM/SCAN).

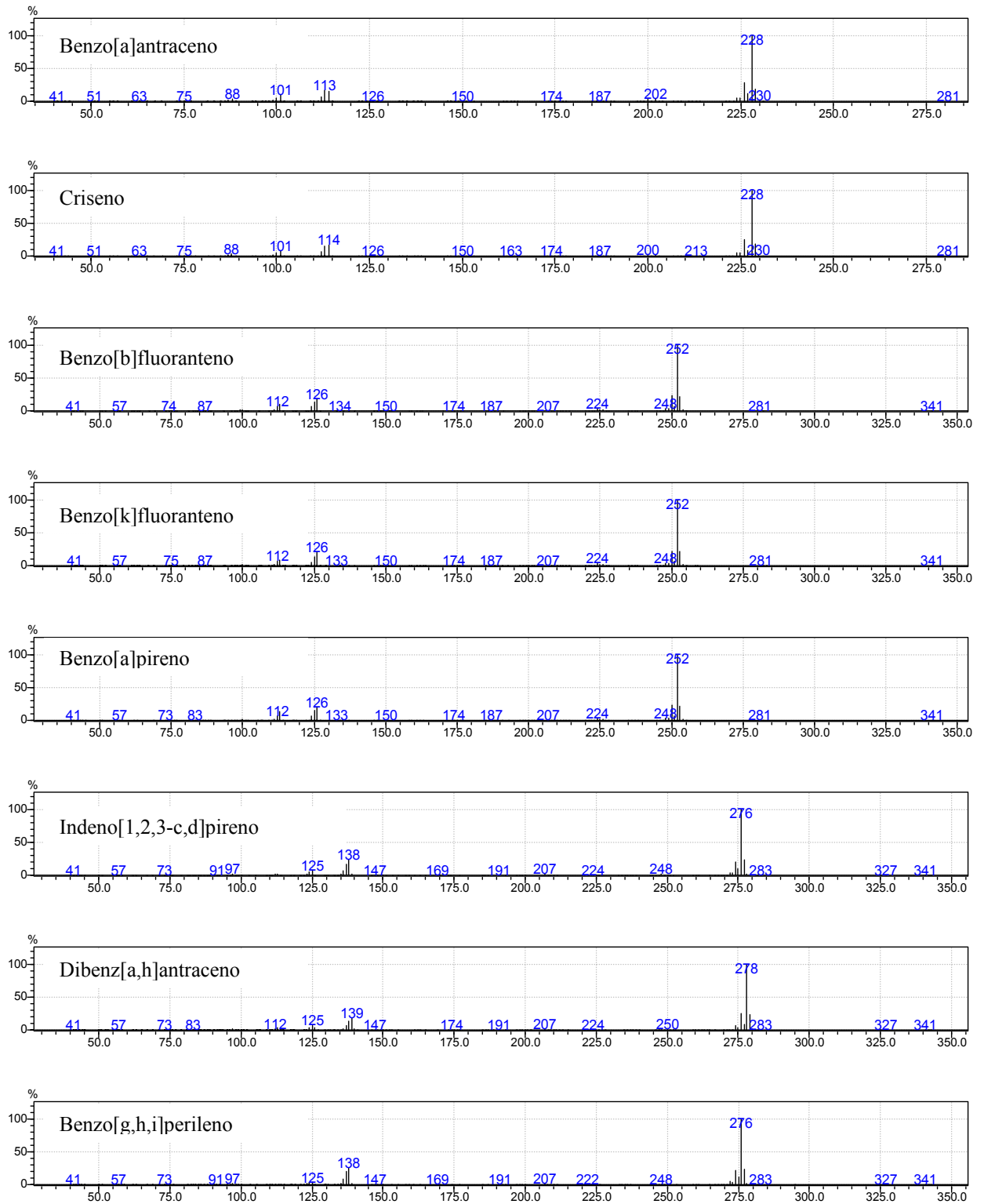


Figura 39. Espectros de massas de HPA (9 a 16) obtidos do cromatograma de íons totais (CG-EM/SCAN).

Na construção do método cromatográfico no modo SIM foi criada uma tabela, mediante a seleção de íons a serem monitorados. Para cada HPA foi então selecionado o íon mais abundante (íon base) e mais um íon de referência para confirmação da identidade (com tolerância de 30%) da substância investigada. Como íon de referência foi escolhido um pico que representasse uma perda maior que 2 u.m.a., em relação ao íon base, com o objetivo de aumentar a segurança na confirmação da identidade.

Assim, o tempo total de análise foi dividido em 8 janelas de tempo que foram vinculadas a íons específicos, de acordo com os HPA a serem analisados, conforme descrito na **Tabela 12**, no capítulo referente à parte experimental.

Na **Figura 40** é mostrado o cromatograma obtido no modo SIM, referente à separação dos 16 HPA contidos em uma solução padrão de 400 ng mL⁻¹.

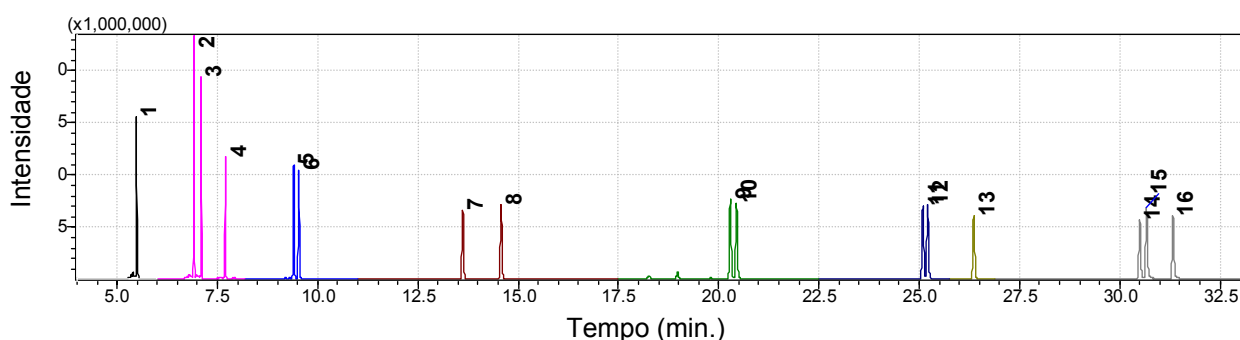


Figura 40 Cromatograma (CG-EM) obtido no modo SIM.

Volume injetado: 1 µL de solução padrão 400 ng mL⁻¹, coluna Elite-5 MS (Perkin Elmer); Identificação dos picos: 1 - naftaleno; 2 - acenaftileno; 3 - acenafteno; 4 - fluoreno; 5 - fenantreno; 6 - antraceno; 7 - fluoranteno; 8 - pireno; 9 – benzo[*a*]antraceno; 10 - criseno; 11 – benzo[*b*]fluoranteno; 12 – benzo[*k*]fluoranteno; 13 – benzo[*a*]pireno; 14 – indeno[*1,2,3-c,d*]pireno; 15 – dibenz[*a,h*]antraceno; 16 – benzo[*g,h,i*]perileno; Condições cromatográficas: i) *injetor*: 310 °C, ii) *modo de injeção*: *splitless*; iii) tempo de amostragem: 0,8 min; iv) *forno*: 70 °C (2 min) → 200 °C (30 °C/min) → 200 °C (5 min) → 300 °C (5,0 °C/min) 300 °C (1,67 min); iv) *linha de transferência*: 280 °C ; v) *fonte de íons*: 250 °C ; vi) *energia de impacto*: 70 eV.

Na **Figura 41** e na **Figura 42**, a seguir, são mostrados os cromatogramas (CG-EM/SIM) de íons selecionados por janela de tempo estabelecida para cada HPA ou grupo de HPA.

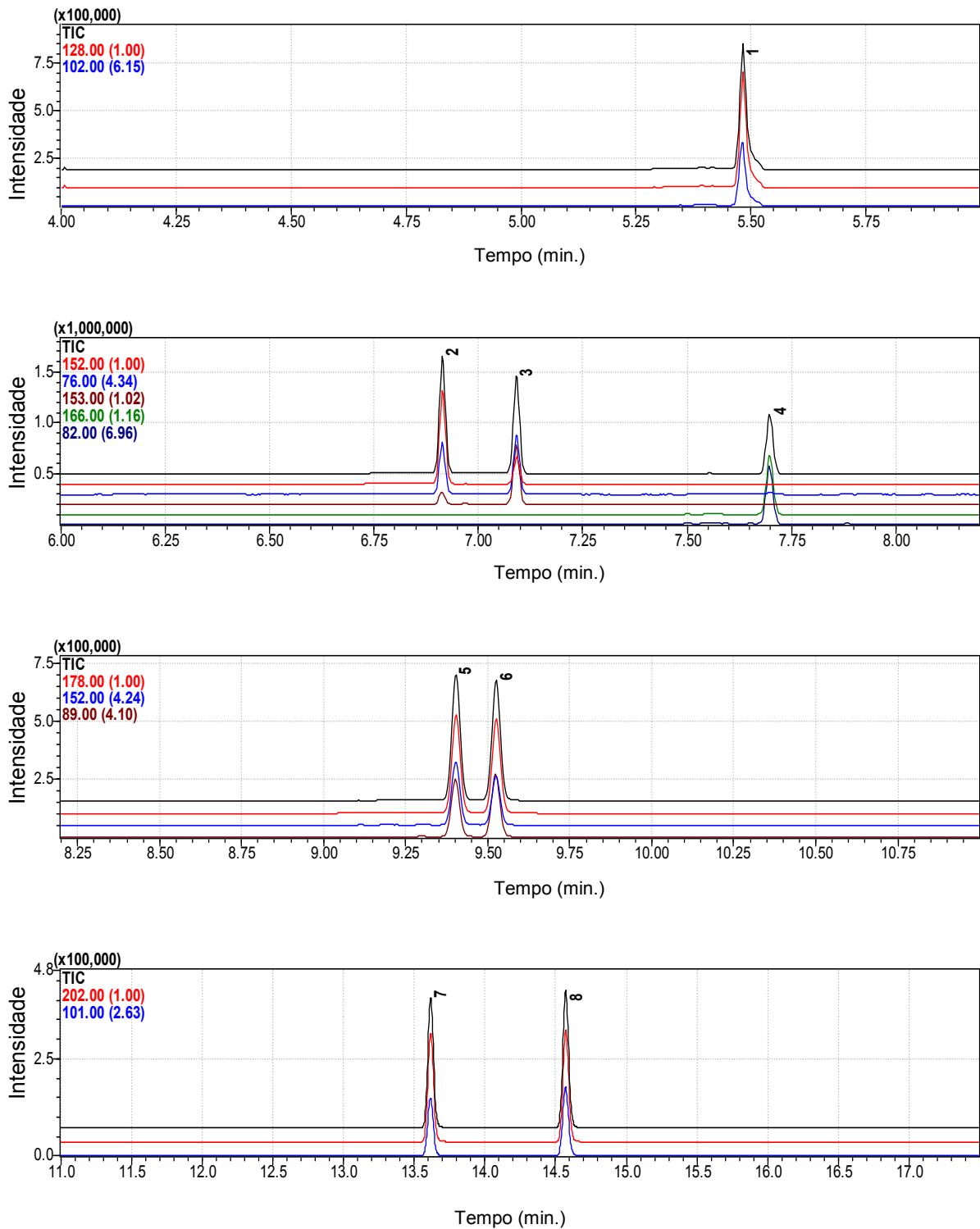


Figura 41. Cromatograma de íons selecionados por janela de tempo (CG-EM/SIM). Picos com íon base/íon de referência: 1 - naftaleno; 2 - acenaftileno; 3 - acenafteno; 4 - fluoreno; 5 - fenantreno; 6 - antraceno; 7 - fluoranteno; 8 – pireno.

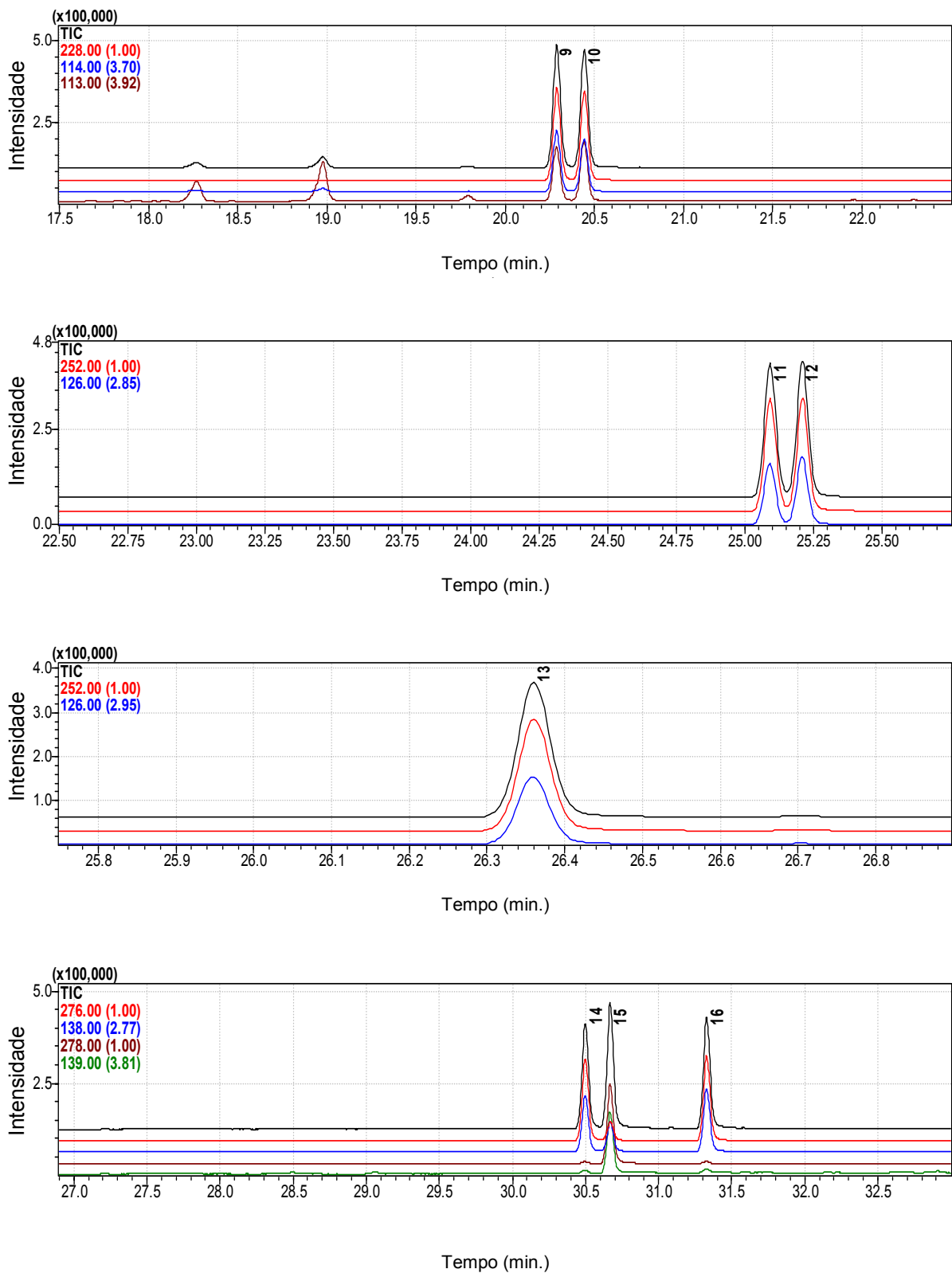


Figura 42. Cromatograma de íons selecionados por janela de tempo (CG-EM/SIM). Picos de íon base/íon de referência: 9 – benzo[*a*]antraceno; 10 – criseno; 11 – benzo[*b*]fluoranteno; 12 – benzo[*k*]fluoranteno; 13 – benzo[*a*]pireno; 14 – indeno[*1,2,3-c,d*]pireno; 15 – dibenz[*a,h*]antraceno; 16 – benzo[*g,h,i*]perileno.

As amostras ambientais foram analisadas pela injeção de 1,0 µL do extrato pré-concentrado (1,0 mL → 0,1 mL), usando o método SIM que contém a curva de calibração nos níveis de concentração de 5 a 400 ng mL⁻¹. Como resultado, são obtidos as medidas de tempo de retenção, bem como as medidas de área de pico, altura de pico e, diretamente, a concentração, em ng mL⁻¹, de cada HPA no extrato injetado. Para constituintes em concentrações acima de 400 ng mL⁻¹, foi utilizada uma outra curva de calibração, com concentrações de 50 a 2.000 ng mL⁻¹.

A concentração em ng mL⁻¹, multiplicada pelo volume da mistura de solvente (4,0 mL) usada na extração e dividida pelo fator de pré-concentração (10), fornece a massa de HPA presente na unidade de 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 (M_f), conforme equação:

$$M_f = 4 \times \frac{C_s}{10} \times \frac{A_{f(t)}}{A_{f(p)}} \quad \text{(Equação 11)}$$

onde:

M_f = massa de HPA no filtro utilizado na coleta (ng);

C_s = concentração de HPA na solução em ng mL⁻¹;

4 = volume de solvente usado na extração;

10 = fator de pré-concentração;

$A_{f(t)}$ = área total do filtro em cm²; e

$A_{f(p)}$ = área parcial do filtro em cm² usada na extração.

A concentração atmosférica de HPA no ar ambiente foi determinada dividindo-se a massa de HPA contida no filtro utilizado na coleta pelo volume de ar amostrado, sendo expressa em nanogramas por metro cúbico (ng m⁻³), de acordo com a equação:

$$C_a = \frac{M_f}{V_p} \quad \text{(Equação 12)}$$

onde:

C_a = concentração de HPA no ar amostrado (ng m⁻³);

M_f = massa de HPA no filtro utilizado na coleta (ng); e

V_p = volume total de ar amostrado em unidade padrão de volume (m³ padrão).

4.4.6 Validação do método cromatográfico

4.4.6.1 Repetitividade da resposta do detector

A repetitividade da resposta do detector foi estudada para área e altura de pico, sendo que foram realizadas 5 determinações inter-dias (dias diferentes), pela injeção de 1,0 μL de cada uma das soluções padrão nas concentrações de 10, 20, 40 e 100 ng mL^{-1} . Os resultados obtidos situaram o coeficiente de variação entre 0,28 e 7,55% para medida de área de pico e entre 0,53 e 11,34% para medida de altura de pico. Por exemplo, os resultados obtidos para a solução de 40 ng mL^{-1} , são apresentados na **Tabela 26** e os valores para as demais concentrações estão descritos no **Anexo 11 (A e B)**.

Tabela 26. Repetitividade da resposta do detector.

N°	HPA	ÁREA			ALTURA		
		Valor	DP	CV (%)	Valor	DP	CV (%)
1	NAF	54.450	1.696,01	3,11	40.099	2.991,65	7,46
2	ACI	50.677	716,73	1,41	49.401	396,53	0,80
3	ACE	32.209	600,57	1,86	30.707	374,09	1,22
4	FLU	32.889	362,02	1,10	27.810	467,05	1,68
5	FEN	47.311	378,91	0,80	26.133	139,75	0,53
6	ANT	43.042	414,94	0,96	22.975	398,54	1,73
7	FLT	46.072	128,85	0,28	16.635	302,22	1,82
8	PIR	47.963	260,99	0,54	16.668	127,11	0,76
9	BaA	45.006	507,30	1,13	15.276	228,34	1,49
10	CRI	44.421	405,61	0,91	14.993	143,86	0,96
11	BbF	46.885	412,35	0,88	15.483	82,01	0,53
12	BkF	45.417	523,43	1,15	14.675	154,37	1,05
13	BaP	39.055	311,37	0,80	12.591	228,53	1,82
14	IND	37.587	715,69	1,90	11.237	257,25	2,29
15	DBA	33.239	482,68	1,45	10.297	273,34	2,65
16	BgP	40.629	869,60	2,14	12.643	383,01	3,03
Média		42.928	549	1,28	21.101	434,23	1,86
Mínimo		32.209	129	0,28	10.297	82,01	0,53
Máximo		54.450	1.696	3,11	49.401	2.991,65	7,46

CV (%) = Coeficiente de variação; DP = Desvio padrão.

4.4.6.2 Repetitividade do tempo de retenção.

O estudo da repetitividade do tempo de retenção foi realizado com a técnica de CG-EM no modo SIM, a partir de 10 determinações inter-dia (dias diferentes), usando solução padrão de 16 HPA em acetonitrila, nas concentrações de 40 e 100 ng mL⁻¹.

Os resultados obtidos estão discriminados na **Tabela 27**, observando-se um CV ≤ 0,03% para 15 dos 16 HPA avaliados.

Tabela 27. Repetitividade do tempo de retenção.

SINAL	HPA	t _R (min)*	DP	CV
1	Naftaleno	5,485	0,002	0,032
2	Acenaftileno	6,918	0,001	0,019
3	Acenafteno	7,095	0,001	0,016
4	Fluoreno	7,703	0,001	0,017
5	Fenantreno	9,410	0,002	0,022
6	Antraceno	9,534	0,002	0,024
7	Fluoranteno	13,627	0,003	0,024
8	Pireno	14,583	0,003	0,019
9	Benzo[<i>a</i>]antraceno	20,299	0,002	0,012
10	Criseno	20,453	0,003	0,014
11	Benzo[<i>b</i>]fluoranteno	25,101	0,003	0,012
12	Benzo[<i>k</i>]fluoranteno	25,220	0,002	0,009
13	Benzo[<i>a</i>]pireno	26,370	0,003	0,012
14	Indeno[<i>1,2,3-c,d</i>]pireno	30,508	0,003	0,009
15	Dibenz[<i>a,h</i>]antraceno	30,680	0,002	0,007
16	Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno	31,338	0,003	0,009

CV (%) = Coeficiente de variação; DP = Desvio padrão.

* Refere-se à média nas duas soluções, a partir de 10 determinações inter-dia (injeção de 1,0 µL).

Os detalhes dos experimentos e os valores de tempo de retenção, para as duas concentrações estudadas, estão discriminados no **Anexo 12**.

4.4.6.3 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 **Equações 1 e 2**, conforme descritas na parte experimental²¹³.

Para determinar os valores de LD e LQ foi construída uma curva de calibração em faixa de concentração próxima aos limites de detecção, de 1 a 10 ng mL⁻¹, efetuando-se três injeções de 1 µL para cada concentração²¹³.

As análises de CG-EM foram feitas no modo SIM, utilizando as condições cromatográficas previamente otimizadas (Item 3.2.3), obtendo-se os limites de detecção e quantificação que estão discriminados na **Tabela 28**.

Tabela 28. Limites de detecção e quantificação em CG-EM modo SIM.

SINAL	HPA	ÁREA			ALTURA		
		LD (ng mL ⁻¹)	LQ (ng mL ⁻¹)	r ²	LD (ng mL ⁻¹)	LQ (ng mL ⁻¹)	r ²
1	NAF	0,19	0,58	0,9994	0,72	2,39	0,9893
2	ACI	0,22	0,67	0,9991	0,20	0,65	0,9992
3	ACE	0,30	0,90	0,9985	0,26	0,86	0,9986
4	FLU	0,13	0,38	0,9997	0,18	0,61	0,9993
5	FEN	0,13	0,39	0,9997	0,24	0,79	0,9988
6	ANT	0,13	0,38	0,9997	0,18	0,62	0,9993
7	FLT	0,14	0,44	0,9996	0,21	0,71	0,9991
8	PIR	0,17	0,51	0,9995	0,24	0,80	0,9988
9	BaA	0,14	0,43	0,9996	0,23	0,78	0,9988
10	CRI	0,16	0,49	0,9995	0,23	0,77	0,9989
11	BbF	0,19	0,59	0,9993	0,23	0,76	0,9989
12	BkF	0,20	0,61	0,9993	0,21	0,69	0,9991
13	BaP	0,19	0,58	0,9994	0,26	0,86	0,9986
14	IND	0,34	1,04	0,9980	0,40	1,35	0,9966
15	DBA	0,33	1,00	0,9981	0,46	1,52	0,9957
16	BgP	0,19	0,75	0,9989	0,31	1,04	0,9980
Média		0,20	0,61	0,9992	0,28	0,95	0,9979
Mínimo		0,13	0,38	0,9980	0,18	0,61	0,9893
Máximo		0,34	1,04	0,9997	0,72	2,39	0,9993

Os limites de detecção situaram-se entre 0,13 e 0,34 ng mL⁻¹ para medidas de área e pico e entre 0,18 e 0,72 ng mL⁻¹ para medida de altura de pico. Os limites de quantificação foram estabelecidos entre 0,38 e 1,04 ng mL⁻¹ para medida de área de sinal e entre 0,61 e 2,39

ng mL⁻¹ para medida de altura de pico. Esses valores são considerados satisfatórios e compatíveis com exemplos da literatura.

Para essas curvas (**Tabela 28**), foram considerados como faixas lineares os intervalos entre os limites de quantificação e a maior concentração de solução padrão utilizada (10 ng mL⁻¹).

Para obtenção dos limites de detecção e quantificação, a partir da curva de calibração, foi desenvolvida uma planilha no Microsoft Excel que permite a simplificação dos cálculos quando se está trabalhando com um grande número de analitos. Maiores detalhes sobre o cálculo são apresentados no **Anexo 13 (A e B)**.

4.4.6.4 Linearidade e curva de calibração

A linearidade corresponde à capacidade do detector em fornecer respostas proporcionais às concentrações das substâncias em estudo, dentro de uma determinada faixa de concentração. A linearidade pode ser avaliada pela construção de gráficos analíticos em que se determina a relação matemática entre os sinais medidos e as massas ou concentrações conhecidas das substâncias químicas.

Na construção do gráfico de calibração, a variável independente (eixo horizontal ou x) relaciona-se com as várias concentrações do padrão analítico e a variável dependente (eixo vertical ou y), relaciona-se com o sinal analítico obtido para cada concentração. Os gráficos devem ser apresentados juntamente com os resultados do tratamento estatístico, incluindo a equação da função (geralmente uma reta), a análise de regressão, e os valores dos coeficientes de correlação (r) e determinação (r^2). Neste caso, a equação pode ser definida por: $y = ax + b$, onde a corresponde ao coeficiente angular (inclinação da reta em relação aos eixos) e b ao coeficiente linear (interseção com os eixos). O coeficiente de correlação, r , permite avaliar a qualidade do gráfico obtido, pois quanto mais próximo de 1,0 menor é a dispersão dos dados experimentais e menor a incerteza dos coeficientes de regressão estimados. A ANVISA recomenda um coeficiente de correlação igual ou superior a 0,99 e o INMETRO um valor acima de 0,90²¹³.

Neste trabalho, a linearidade do método foi estudada a partir das curvas analíticas de CG-EM, modo SIM, obtidas pela injeção em triplicata de 1,0 µL de solução padrão contendo os 16 HPA prioritários (*U.S. EPA*), nas seguintes faixas de concentração: 1 a 10 ng mL⁻¹, 5 a 400 ng mL⁻¹ e 50 a 2.000 ng mL⁻¹.

Para cada HPA estudado foram calculados o coeficiente de correlação (r), o coeficiente de determinação (r^2) e os valores referentes ao fator de resposta (FL), desvio padrão (DP) do fator de linearidade e o correspondente coeficiente de variação (CV) ou desvio padrão relativo.

Considerando os estudos realizados sobre resposta do detector e limites de detecção, foi escolhida a medida de área de sinal para a construção das curvas de calibração e, conseqüentemente, para as determinações ambientais.

Por exemplo, na curva de calibração de 5 a 400 ng mL⁻¹, usando como parâmetro as medidas de área de sinal, os valores do coeficiente de determinação (r^2) situaram-se entre um mínimo de 0,9964 e um máximo de 0,9992, sendo que 11 dos 16 HPA estudados apresentaram valores iguais ou superiores a 0,9980. O fator de resposta (FL) demonstra que 12 dos 16 HPA estudados apresentam desvio padrão relativo (CV) ≤ 5%, sendo que o valor máximo obtido foi de 7,7 na faixa de concentração estudada (**Tabela 29**).

Tabela 29. Dados da curva de calibração com padrões na faixa de 5 a 400 ng mL⁻¹.

SINAL	HPA	a	b	r^2	s	FATOR RESPOSTA (FL)			FAIXA LINEAR (ng mL ⁻¹)
						Média	DP	CV%	
1	NAF	2.374	-741	0,99919	4.406	2.454	163,53	6,66	50 - 400
2	ACI	2.379	-7.624	0,99865	5.680	2.291	81,75	3,57	50 - 400
3	ACE	1.476	-4.420	0,99851	3.711	1.425	39,78	2,79	50 - 400
4	FLU	1.469	-4.820	0,99890	3.178	1.413	40,03	2,83	50 - 400
5	FEN	1.963	-7.528	0,99803	5.676	1.878	70,93	3,78	50 - 400
6	ANT	1.874	-6.960	0,99822	5.155	1.778	70,66	3,97	50 - 400
7	FLT	1.986	-6.206	0,99837	5.218	1.907	72,18	3,78	50 - 400
8	PIR	2.083	-6.641	0,99823	5.706	2.003	74,77	3,73	50 - 400
9	BaA	2.041	-5.822	0,99802	5.906	1.964	73,56	3,75	50 - 400
10	CRI	1.973	-7.327	0,99768	6.191	1.876	70,17	3,74	50 - 400
11	BbF	2.196	-7.311	0,99811	6.214	2.101	78,18	3,72	50 - 400
12	BkF	2.182	-8.815	0,99792	6.477	2.054	92,41	4,50	50 - 400
13	BaP	1.920	-7.804	0,99769	6.015	1.802	90,00	4,99	50 - 400
14	IND	1.778	-6.862	0,99770	5.553	1.671	111,05	6,65	50 - 400
15	DBA	1.688	-6.819	0,99748	5.518	1.585	122,23	7,71	50 - 400
16	BgP	1.879	-9.599	0,99642	7.325	1.735	111,01	6,40	50 - 400
Média		1.954	-6.581	0,99807	5.496	1.871	85,14	4,54	-
Mínimo		1.469	-9.599	0,99642	3.178	1.413	39,78	2,79	-
Máximo		2.379	-741	0,99919	7.325	2.454	163,53	7,71	-

a = coeficiente angular; b = coeficiente linear; r^2 = coeficiente de determinação; DP = Desvio padrão do FL ; CV = Coeficiente de variância %; s = desvio padrão.

Foi considerado como faixa linear o intervalo entre a menor e a maior concentração da curva de calibração (5 a 400 ng mL⁻¹).

Na **Figura 43** são mostrados as curvas analíticas que foram obtidas com padrões na faixa de 5 a 400 ng mL⁻¹, usando o programa *GCMS Solutions*, para 4 dos 16 HPA estudados: pireno, criseno, benzo[*b*]fluoranteno e Indeno[1,2,3-*c,d*]pireno (medida de área de pico).

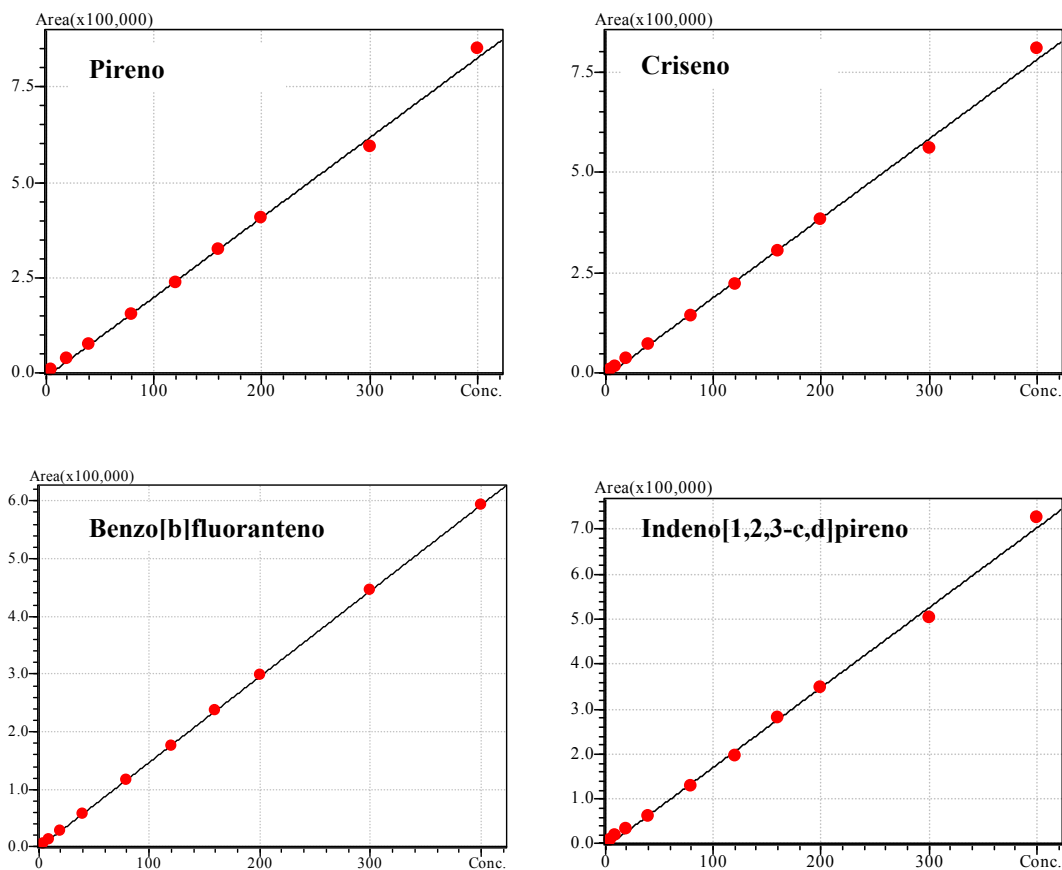


Figura 43. Curvas de calibração (área) de alguns HPA obtidas no *GCMS LabSolutions*.

No **Anexo 14 (A-D)** é apresentada uma planilha com mais informações sobre as curvas de calibração de 5 a 400 ng mL⁻¹ e, também, os gráficos referentes às curvas de calibração de todos os 16 HPA, obtidos no Microsoft Excel.

Na curva de calibração de 50 a 2.000 ng mL⁻¹, usando como parâmetro as medidas de área de sinal, os valores do coeficiente de determinação (r^2) situaram-se entre um mínimo de 0.9954 e um máximo de 0.9999, sendo que 14 dos 16 HPA estudados apresentaram valores

iguais ou superiores a 0,9980. O desvio padrão relativo (CV) variou entre 2,13 e 19,72 %, sendo que 7 dos 16 HPA estudados apresentam valores de CV \leq 5% (**Tabela 30**).

Tabela 30. Dados da curva de calibração com padrões na faixa de 50 a 2.000 ng mL⁻¹.

PICO	HPA	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i> ²	FATOR DE RESPOSTA (FL)			<i>s</i>	FAIXA LINEAR (ng mL ⁻¹)
					Média	DP	CV%		
1	NAF	3.048	-29.939	0,99976	2.964	63,05	2,13	21.836	50 -2.000
2	ACI	3.021	-43.600	0,99962	2.900	79,98	2,76	27.291	50 -2.000
3	ACE	1.887	-29.304	0,99915	1.804	57,56	3,19	25.623	50 -2.000
4	FLU	1.803	-30.315	0,99968	1.711	65,72	3,84	15.059	50 -2.000
5	FEN	2.254	-75.266	0,99913	2.022	166,10	8,22	30.935	50 -2.000
6	ANT	2.362	-11.937	0,99997	2.295	95,34	4,15	6.264	50 -2.000
7	FLT	2.291	-32.022	0,99991	2.182	88,58	4,06	10.156	50 -2.000
8	PIR	2.404	-30.219	0,99992	2.302	82,67	3,59	10.299	50 -2.000
9	BaA	2.095	-67.861	0,99918	1.896	142,62	7,52	27.847	50 -2.000
10	CRI	2.160	-49.083	0,99967	2.005	114,61	5,72	18.350	50 -2.000
11	BbF	2.155	-94.213	0,99862	1.869	203,41	10,89	37.274	50 -2.000
12	BkF	2.207	-80.262	0,99914	1.950	190,44	9,77	30.210	50 -2.000
13	BaP	1.802	-88.684	0,99837	1.521	205,22	13,50	33.865	50 -2.000
14	IND	1.378	-86.272	0,99648	1.121	174,72	15,58	38.074	50 -2.000
15	DBA	1.234	-91.630	0,99536	959	189,11	19,72	39.203	50 -2.000
16	BgP	1.589	-81.767	0,99806	1.334	182,22	13,66	32.620	50 -2.000
Média		2.106	-57.648	0,99888	1.927	131,33	8,02	25.307	-
Mínimo		1.234	-94.213	0,99536	959	57,56	2,13	6.264	-
Máximo		3.048	-11.937	0,99997	2.964	205,22	19,72	39.203	-

a = coeficiente angular; *b* = coeficiente linear; *r*² = coeficiente de determinação; DP = Desvio padrão do FL ; CV = Coeficiente de variância %; *s* = desvio padrão.

Foi considerado como faixa linear o intervalo entre 50 e 2.000 ng mL⁻¹, tendo em vista os bons resultados obtidos em termos de coeficiente de determinação e coeficiente de variação.

No **Anexo 15 (A-D)** é apresentada uma planilha com mais informações sobre as curvas de calibração de 50 a 2.000 ng mL⁻¹ e, também, os gráficos referentes às curvas de calibração de todos os 16 HPA, obtidos no Microsoft Excel.

4.5 DETERMINAÇÕES AMBIENTAIS DE HPA

4.5.1 Estação da Lapa, Salvador, BA (Sítio 1).

Conforme já descrito, as amostras de MPA foram coletadas em amostrador AGV MP₁₀ (partículas < 10µm), no período de 16 a 28/07/2005, nos seguintes horários aproximados: manhã: das 07h:00min. às 13h:00min.; tarde: das 13h:30min. às 20h:00min.; e noite: das 20h:30min às 06h:00min do dia seguinte. Utilizando a técnica de CG-EM/SIM com padrão externo e uma curva de calibração de 5 a 400 ng mL⁻¹, foram analisadas 36 amostras.

Os resultados das análises (n = 36) dos 16 HPA são apresentados na **Tabela 31**. As concentrações de HPA total (somatório das concentrações de todos os 16 HPA) variaram entre **3,38** e **28,88** ng m⁻³ (média de **12,03** ng m⁻³). Os HPA presentes em concentrações mais altas foram o criseno (CRI), pireno (PIR) e benzo[*b*]fluoranteno (BbF), apresentando valores médios de respectivamente **2,63**, **1,32** e **1,30** ng m⁻³ (**Tabela 31**).

Tabela 31. Concentrações médias de 16 HPA em amostras de MPA da Estação da Lapa.

HPA	MM	CONCENTRAÇÃO (ng m ⁻³)			DP
		MÉDIA	MIN.	MAX.	
Naftaleno	128	0.289	0.062	0.762	0.139
Acenaftileno	152	0.063	0.002	0.178	0.048
Acenafteno	154	0.192	0.000	0.873	0.219
Fluoreno	166	0.119	0.000	0.745	0.120
Fenantreno	178	0.795	0.307	1.617	0.342
Antraceno	178	0.189	0.071	0.829	0.169
Fluoranteno	202	0.732	0.141	1.551	0.381
Pireno	202	1.323	0.259	2.737	0.674
Benzo[<i>a</i>]antraceno	228	1.003	0.258	2.265	0.537
Criseno	228	2.625	0.348	8.639	1.964
Benzo[<i>b</i>]fluoranteno	252	1.304	0.360	6.846	1.197
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno	252	0.487	0.108	2.444	0.427
Benzo[<i>a</i>]pireno	252	1.047	0.327	3.482	0.757
Indeno[<i>1,2,3-c,d</i>]pireno	276	0.707	0.000	2.879	0.623
Dibenz[<i>a,h</i>]antraceno	278	0.095	0.000	0.705	0.190
Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno	276	1.056	0.243	4.446	1.037
HPA total	-	12.026	3.378	28.881	6.608

MM = massa molar; DP = desvio padrão; <LD = valor abaixo do limite de detecção do método.

Pela análise dos resultados, é possível observar que, dentre os HPA estudados, há uma predominância daqueles de 4 ou mais anéis aromáticos e/ou de massa molar mais elevada (**Figura 44**).

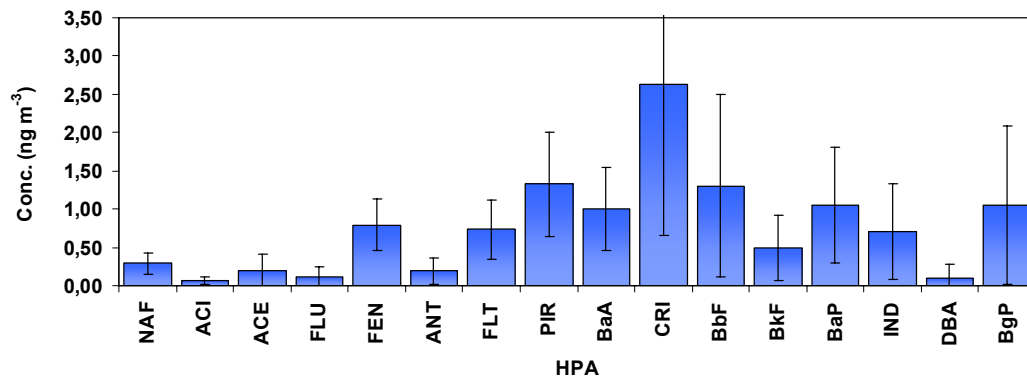


Figura 44. Concentrações médias dos 16 HPA de amostras de MPA da Estação da Lapa. As barras indicam \pm o desvio padrão.

A comparação feita entre os períodos da manhã, tarde e noite, mostra concentrações mais elevadas de HPA no horário das 14h às 20h, período de maior movimentação de ônibus e de pessoas na estação (aproximadamente 150 ônibus por hora) (**Figura 45**).

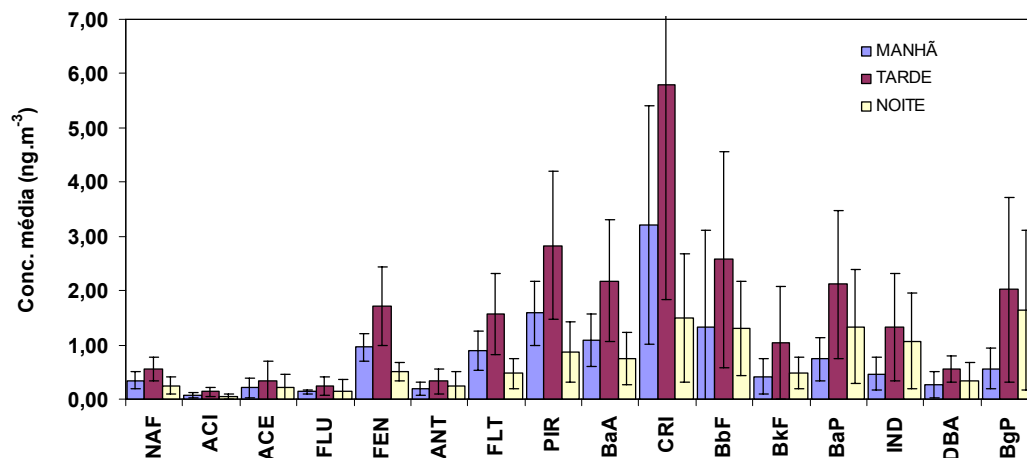


Figura 45. Concentrações médias de HPA por turno: manhã, tarde e noite. As barras indicam \pm o desvio padrão.

Se forem considerados os períodos da manhã e tarde em conjunto (os períodos de movimentação de ônibus e passageiros na estação), em comparação com o período da noite (turno de menor movimento), observa-se que, aproximadamente, entre 70 e 80% dos HPA são emitidos nos dois primeiros períodos (**Figura 46**).

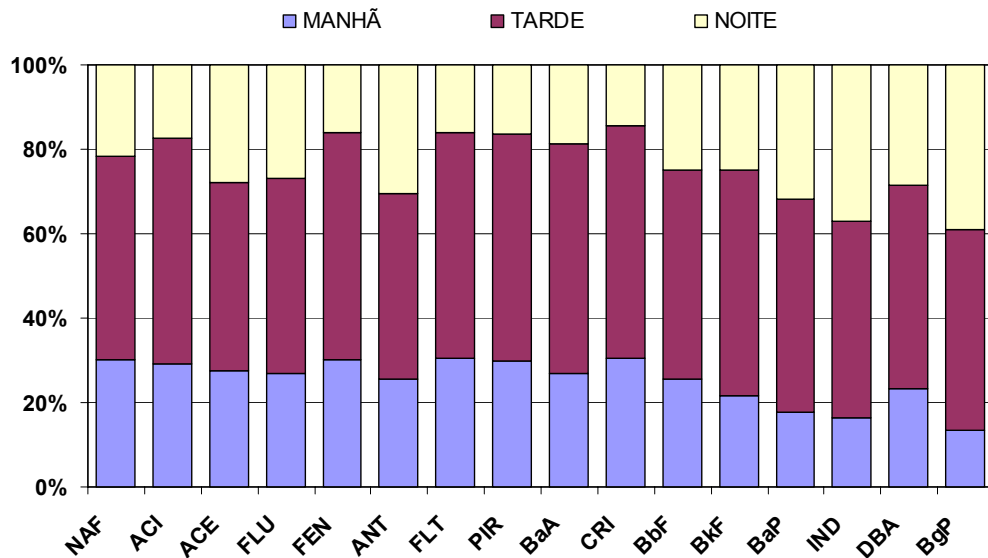


Figura 46. Distribuição percentual de HPA por período.

Esse fato é uma evidência de que emissão de HPA presentes no MPA, muito provavelmente, tem origem não apenas nos ônibus que estão transitando, mas também naqueles que ficam parados, à espera de passageiros, e com os motores em funcionamento. A re-suspensão de partículas do solo possivelmente representa a principal fonte de HPA no período noturno. É importante observar que alguns HPA (principalmente aqueles de maiores massas molares, conseqüentemente de menor pressão de vapor), apresentam concentrações relativamente elevadas no período noturno (maior que no período da manhã), provavelmente devido à menor influência dos processos de adsorção / dessorção (fase gasosa / material particulado) e difusão (**Figura 46**).

A comparação dos níveis atmosféricos dos HPA associados ao MPA entre os dias da semana, pode ser observada na **Figura 47**. As maiores concentrações foram encontradas nos dias de segunda-feira enquanto as menores concentrações foram observadas aos domingos, algo já esperado, considerando que os períodos de maiores movimentos coincidem com os dias da semana e de menor movimento, com os finais de semana onde há uma significativa redução do trânsito de pessoas e ônibus na estação.

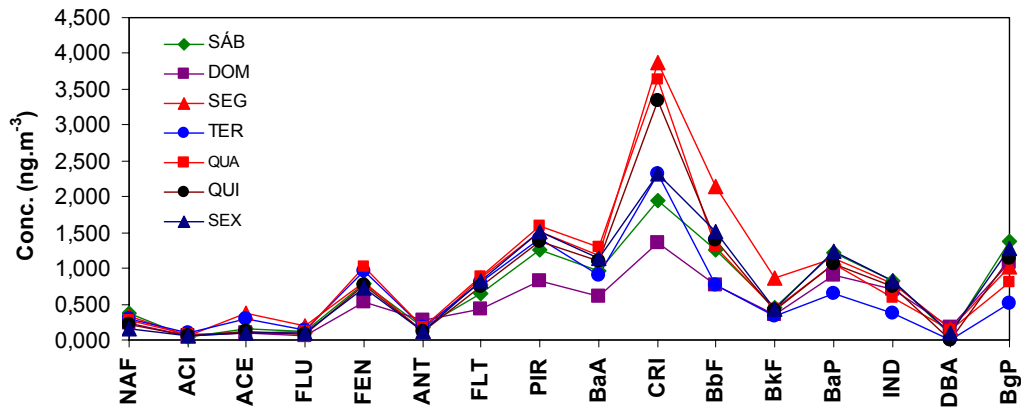


Figura 47. Comparação dos níveis de HPA em MPA por dia semana, na Estação da Lapa.

O cromatograma (CG-EM/SIM) de uma amostra de MPA (Amostra N° 8/MP₁₀), coletado na Estação da Lapa é apresentado na **Figura 48**. Como destaques, são mostradas as ampliações dos picos dos HPA que apresentaram concentrações médias mais altas nesse sítio: pireno (PIR) - t_R : 14,60; B) criseno (CRI) - t_R : 20,48; e benzo[*b*]fluoranteno (BbF) - t_R : 25,15.

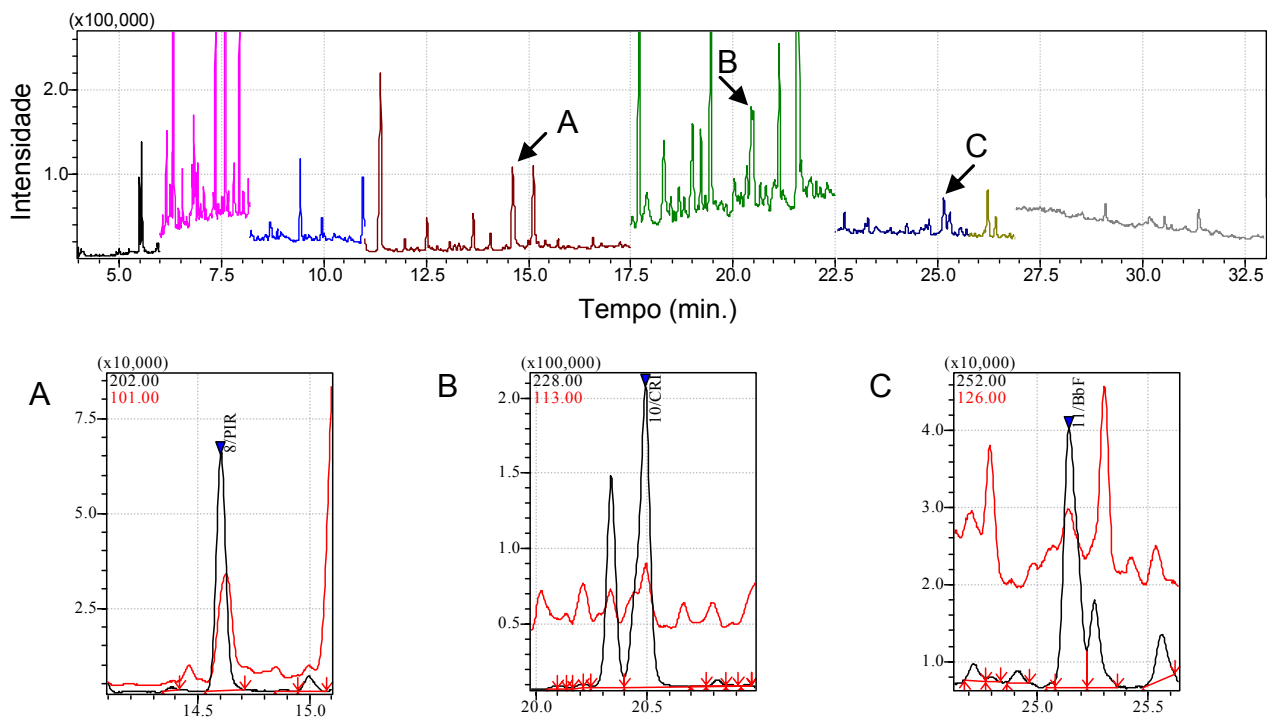


Figura 48. Cromatograma obtido por CG-EM/SIM da amostra N° 8/PM₁₀ da Estação da Lapa. Legenda: A) pireno (PIR) - t_R : 14,60; B) criseno (CRI) - t_R : 20,48; C) benzo[*b*]fluoranteno (BbF) - t_R : 25,14; Volume injetado: 1 μ L do extrato pré-concentrado; Condições cromatográficas: i) *injetor*: 310 °C, ii) *modo de injeção*: splitless; iii) tempo de amostragem: 0,8 min; iv) *forno*: 70 °C (2 min) \rightarrow 200 °C (30 °C/min) \rightarrow 200 °C (5 min) \rightarrow 300 °C (1,67 °C/min) 300 °C (5 min); iv) *linha de transferência*: 280 °C ; v) *fonte de ions*: 250 °C ; vi) *energia de impacto*: 70 eV.

Os resultados completos, com as concentrações dos 16 HPA nas 36 amostras analisadas na Estação da Lapa estão apresentados no **Anexo 16**.

Os coeficientes de correlação (r^2) entre HPA (BaP x BgP e IND x BgP), determinados na Estação da Lapa, foram respectivamente 0,9070 e 0,9702, sugerindo uma mesma fonte para esses HPA⁴⁸ (**Figura 49**).

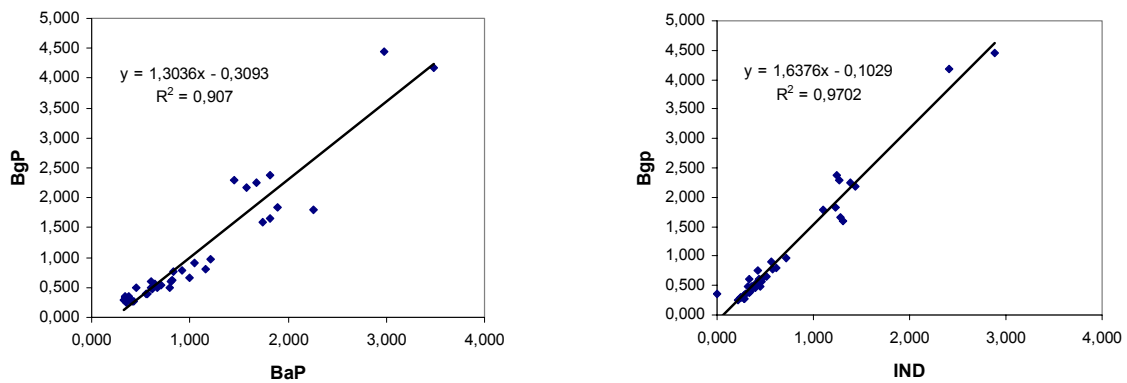


Figura 49. Coeficientes de correlação entre HPA da Estação da Lapa.

A determinação de HPA associado ao MPA na Estação da Lapa representa uma continuidade de estudos anteriores, realizados no ano de 1991, e tem o objetivo de avaliar a evolução dos níveis de concentrações.

Comparando-se as concentrações médias de HPA das amostras de 1991 e 2005, observa-se que entre os 6 maiores valores de cada grupo, existem 5 constituintes em comum. A concentração média observada em 2005 está 3,67 vezes menor que aquela de 1991, sendo que as maiores reduções ocorreram com o naftaleno (11,78 vezes menor), criseno (5,40 vezes menor) e fluoranteno (4,2 vezes menor). O criseno continua como o HPA em maior concentração média em 2005, apesar da forte redução observada. (**Tabela 32**).

Tabela 32. Concentrações médias de HPA de 1991 e 2005 (Estação da Lapa).

Nº	HPA	CONC. MÉDIA (ng m ⁻³)		RAZÃO 1991/2005	REDUÇÃO %
		1991	2005		
1	NAF	3,400	0,289	11,779	91,51
2	ACI	0,410	0,063	6,514	84,65
3	ACE	0,110	0,101	1,086	7,93
4	FLU	0,500	0,119	4,184	76,10
5	FEN	1,380	0,795	1,737	42,42
6	ANT	0,250	0,189	1,323	24,41
7	FLT	1,300	0,732	1,776	43,69
8	PIR	2,520	1,323	1,905	47,50
9	BaA	3,520	1,003	3,510	71,51
10	CRI	14,200	2,625	5,409	81,51
11	BbF	3,050	1,304	2,339	57,25
12	BkF	2,270	0,487	4,659	78,54
13	BaP	3,060	1,047	2,922	65,78
14	IND	2,410	0,707	3,406	70,64
15	DBA	0,380	0,128	2,958	66,19
16	BgP	3,860	1,056	3,656	72,65
Média		2,664	0,748	3,698	61,39
Razão BaP/BgP		0,793	0,992	-	-
Razão BgP/IND		1,602	1,492	-	-

As razões entre HPA (BaP/BgP, BgP/IND), **Tabela 32**, de 1991 e 2005 apresentaram números relativamente próximos e são compatíveis com as fontes de emissão presentes na Estação da Lapa, principalmente veículos a diesel⁴⁷.

É importante ressaltar que as determinações feitas em 1991 foram a partir de material particulado atmosférico coletado em amostrador do tipo PTS (partículas de até 100 µm) e que em 2005 foi utilizado o amostrador MP₁₀ (partículas ≤ 10 µm). Se considerarmos que a relação média para HPA total (PTS / MP₁₀), encontrada em amostras do Porto de Aratu, determinadas neste trabalho, ficou em 68,85%, é possível concluir que a mudança no tipo de amostrador provocaria uma redução de aproximadamente 30 % nas concentrações. Como de 1991 para 2005 a redução média foi de aproximadamente 60%, pode-se concluir que de fato houve uma acentuada redução dos níveis atmosféricos de HPA e das emissões no sítio estudado.

A redução dos níveis de concentração entre 1991 e 2005 está relacionada a uma série de fatores, destacando-se:

- Melhoria da ventilação no subsolo da estação, como resultado de intervenções arquitetônicas e obras de engenharia;

- Melhoria do desempenho dos motores a diesel com o uso de catalisadores e redução das emissões;
- Melhoria na qualidade dos combustíveis.
- Renovação da frota de ônibus urbanos.

Apesar das reduções observadas, a concentração média de benzo[*a*]pireno (BaP) de 1,047 ng m⁻³, é maior que o padrão de qualidade do ar, recomendado pela *U.S. EPA*, que é igual 0,25 ng m⁻³. No caso da comunidade europeia (European Community's fourth Air Quality Daughter Directive - 2005/107/EC), o padrão considerado como representativo é 1,0 ng m⁻³ (média anual)^{31,225}.

4.5.2 Porto de Aratu em Candeias, BA (Sítio 2)

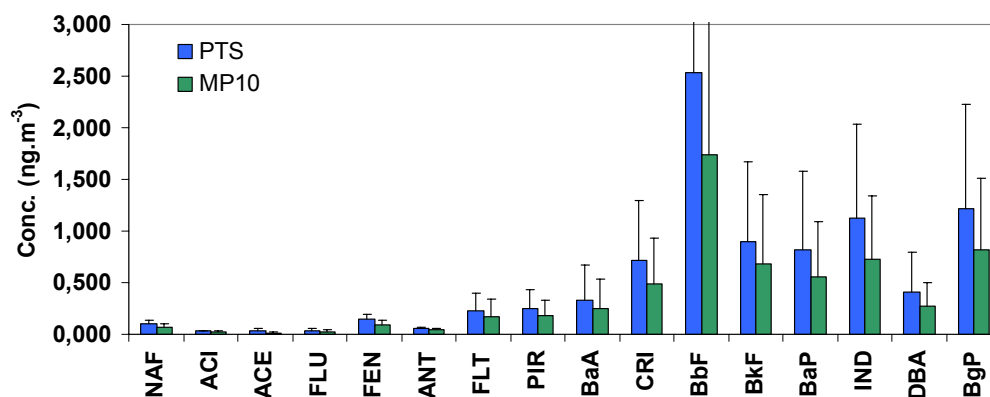
As amostras foram coletadas no período de 5/10 a 12/11/2004, em intervalos de 24 horas, em dias não contínuos, sendo utilizados simultaneamente dois tipos de amostradores: AGV PTS (d.p. ≤ 100 μm) e AGV MP₁₀ (d.p. < 10 μm). As análises de CG-EM foram realizadas no modo SIM, método do padrão externo e uma curva de calibração de 5 a 400 ng mL⁻¹. Para determinação de concentrações superiores ao limite de 400 ng mL⁻¹ foi utilizada uma outra curva de calibração na faixa de 50 a 2.000 ng mL⁻¹.

Os resultados das análises (n = 14) dos 16 HPA são apresentados na **Tabela 31**. As concentrações de HPA total (somatório das concentrações de todos os 16 HPA) variaram entre 2,34 e 23,31 ng m⁻³ (média de 8,94 ng m⁻³) nas amostras coletadas no AGV PTS (d.p. ≤ 100 μm) e entre 1,48 e 18,06 (média de 6,16 ng m⁻³) nas amostras coletadas no MP₁₀ (d.p. < 10 μm).

Tabela 33. Concentrações de HPA de amostras (PTS e MP₁₀) do Porto de Aratu.

HPA	CONCENTRAÇÃO (ng m ⁻³)							
	AGV PTS (d.p. ≤ 100 μm)				AGV MP ₁₀ (d.p. < 10 μm)			
	Média	Min.	Max.	DP	Média	Min.	Max.	DP
Naftaleno	0,104	0,032	0,146	0,037	0,069	0,000	0,118	0,035
Acenaftileno	0,033	0,023	0,049	0,007	0,028	0,022	0,042	0,006
Acenafteno	0,031	0,000	0,105	0,031	0,013	0,000	0,049	0,013
Fluoreno	0,039	0,000	0,050	0,012	0,026	0,000	0,046	0,017
Fenantreno	0,146	0,075	0,252	0,051	0,093	0,047	0,209	0,040
Antraceno	0,052	0,038	0,103	0,016	0,045	0,032	0,093	0,016
Fluoranteno	0,229	0,073	0,676	0,172	0,171	0,040	0,679	0,169
Pireno	0,255	0,077	0,710	0,182	0,178	0,074	0,545	0,148
Benzo[<i>a</i>]antraceno	0,330	0,092	1,407	0,345	0,246	0,075	1,214	0,293
Criseno	0,716	0,168	1,940	0,583	0,490	0,128	1,753	0,440
Benzo[<i>b</i>]fluoranteno	2,529	0,479	6,374	2,093	1,744	0,253	4,854	1,601
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno	0,902	0,195	2,347	0,770	0,678	0,181	2,160	0,674
Benzo[<i>a</i>]pireno	0,822	0,189	2,783	0,758	0,559	0,094	1,884	0,537
Indeno[<i>1,2,3-c,d</i>]pireno	1,124	0,280	3,016	0,914	0,729	0,170	1,891	0,615
Dibenz[<i>a,h</i>]antraceno	0,409	0,108	1,404	0,384	0,270	0,074	0,687	0,229
Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno	1,219	0,342	3,047	1,004	0,817	0,178	1,957	0,694
HPA total	8,940	2,338	23,313	6,919	6,156	1,476	18,060	5,241

Os HPA presentes em concentrações mais altas foram: Benzo[*b*]fluoranteno: média de 2,53 ng m⁻³ (PTS) e 1,74 ng m⁻³ (MP₁₀); Benzo[*g,h,i*]perileno: média de 1,22 ng m⁻³ (PTS) e 0,82 ng m⁻³ (MP₁₀); Indeno[*1,2,3-c,d*]pireno: média de 1,12 ng m⁻³ (PTS) e 0,73 ng m⁻³ (MP₁₀) (Figura 50).

**Figura 50.** Concentrações médias de HPA de amostras (PTS e MP₁₀) do Porto de Aratu. As barras indicam ± o desvio padrão.

Como esperado, em todas as amostras analisadas, as concentrações de HPA foram maiores nos filtros coletados no AGV PTS (d.p. $\leq 100 \mu\text{m}$) do que no AGV MP₁₀ (d.p. $< 10 \mu\text{m}$). A relação PTS / MP₁₀, para cada um dos HPA, pode ser observada na **Figura 50**, sendo que a relação média para HPA total ficou em 68,85% .

O cromatograma (CG-EM/SIM) de uma amostra de MPA coletado em Porto de Aratu (Amostra N° 12/PTS) é apresentado na **Figura 51**. Como destaques, são mostradas as ampliações dos picos dos HPA que apresentaram as concentrações médias mais altas nesse sítio: Benzo[*b*]fluoranteno, Benzo[*g,h,i*]perileno e Indeno[*1,2,3-c,d*]pireno.

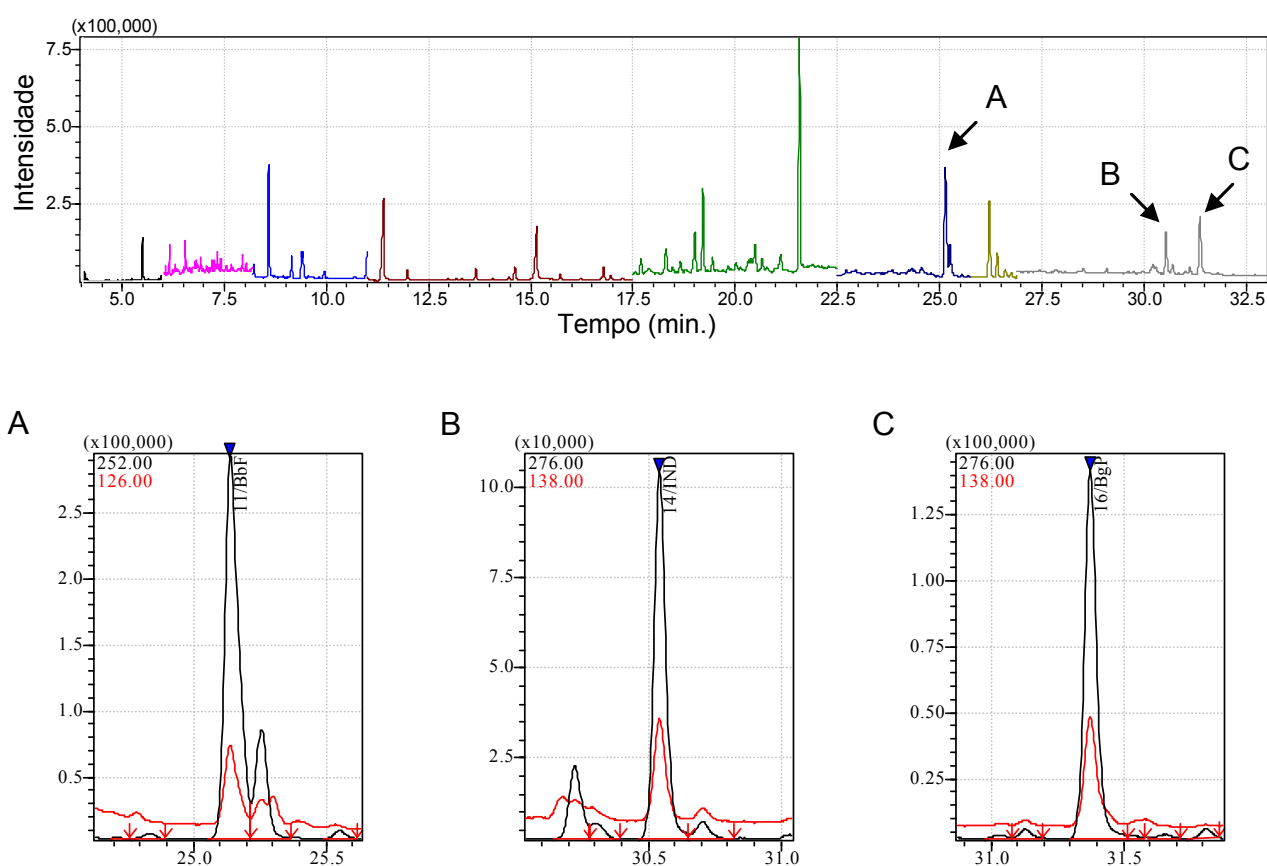


Figura 51. Cromatograma obtido por CG-EM/SIM da amostra N° 12/PTS de Porto de Aratu. Legenda: A) benzo[*b*]fluoranteno (BbF) - t_R : 25,13; B) Indeno[*1,2,3-c,d*]pireno (IND) - t_R : 30,54; e C) benzo[*g,h,i*]perileno (BgP) - t_R : 31,37; Volume injetado: 1 μL do extrato pré-concentrado; Condições cromatográficas: i) *injetor*: 310 °C, ii) *modo de injeção*: splitless; iii) tempo de amostragem: 0,8 min; iv) *forno*: 70 °C (2 min) \rightarrow 200 °C (30 °C/min) \rightarrow 200 °C (5 min) \rightarrow 300 °C (5 °C/min) \rightarrow 300 °C (1,67 min); iv) *linha de transferência*: 280 °C ; v) *fonte de ions*: 250 °C ; vi) *energia de impacto*: 70 eV.

Os coeficientes de correlação (r^2) entre HPA (BaP x BgP e IND x BgP), determinados no Porto de Aratu são mostrados na **Figura 52**, a seguir. Os valores de BaP x BgP e IND x BgP (**Figura 52**) são maiores do que 0,7200, deste modo, considerados altos, sendo indicativos de uma mesma fontes para esses HPA.

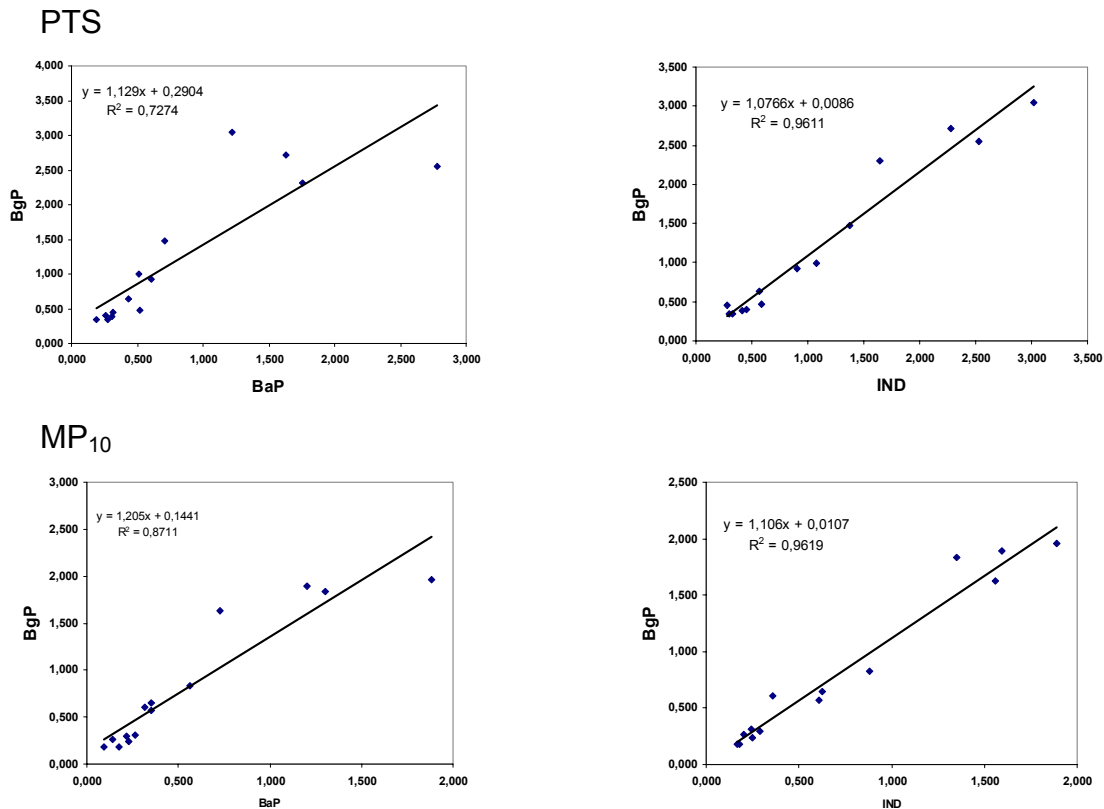


Figura 52. Coeficientes de correlação entre HPA de amostras de Porto de Aratu.

O Porto de Aratu pode ser impactado por emissões veiculares da BR-324, principalmente se consideramos os ventos predominantes na região (ventos nordeste). Contudo, de acordo com o regime de ventos, prevalecendo os ventos norte ou noroeste, especialmente na parte da manhã, o Porto de Aratu pode também receber contribuições de emissões da refinaria da Petrobrás, localizada no município de Mataripe.

Os resultados completos das análises, com as concentrações dos 16 HPA nas 14 amostras analisadas, estão apresentados no **Anexo 17 (A e B)**.

4.5.3 Povoado de Bananeira na Ilha de Maré, Salvador, BA (Sítio 3)

As amostras foram coletadas no período de 05 de setembro a 03 outubro de 2005, em dias não contínuos, em intervalos de amostragem de 48 horas, utilizando um amostrador do tipo AGV PTS (d.p. $\leq 100 \mu\text{m}$). As análises de CG-EM foram realizadas no modo SIM, método do padrão externo e uma curva de calibração de 5 a 400 ng mL^{-1} . Para determinação de concentrações superiores ao limite de 400 ng mL^{-1} foi utilizada uma outra curva de calibração na faixa de 50 a 2.000 ng mL^{-1} .

Os resultados das análises ($n = 14$) dos 16 HPA são apresentados na **Tabela 34**. As concentrações de HPA total (somatório das concentrações de todos os 16 HPA) variaram entre 1,02 e $11,00 \text{ ng m}^{-3}$ (média de $6,21 \text{ ng m}^{-3}$).

Tabela 34. Concentrações médias de 16 HPA de amostras de MPA de Bananeira.

HPA	MM	CONCENTRAÇÃO (ng m^{-3})			DP
		MÉDIA	MIN.	MAX.	
Naftaleno	128	0,062	0,000	0,113	0,029
Acenaftileno	152	0,030	0,015	0,059	0,014
Acenafteno	154	0,008	0,000	0,058	0,015
Fluoreno	166	0,026	0,000	0,072	0,016
Fenantreno	178	0,099	0,053	0,148	0,033
Antraceno	178	0,046	0,022	0,172	0,038
Fluoranteno	202	0,224	0,051	0,449	0,129
Pireno	202	0,239	0,064	0,439	0,111
Benzo[<i>a</i>]antraceno	228	0,312	0,051	0,619	0,197
Criseno	228	0,591	0,075	1,330	0,396
Benzo[<i>b</i>]fluoranteno	252	1,619	0,140	2,923	1,021
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno	252	0,726	0,074	1,536	0,499
Benzo[<i>a</i>]pireno	252	0,636	0,081	1,157	0,398
Indeno[<i>1,2,3-c,d</i>]pireno	276	0,593	0,114	0,911	0,277
Dibenz[<i>a,h</i>]antraceno	278	0,271	0,000	0,587	0,195
Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno	276	0,724	0,093	1,350	0,469
HPA total	-	6,206	1,020	11,001	3,551

MM = massa molar; DP = desvio padrão; <LD = valor abaixo do limite de detecção do método.

Os HPA presentes em concentrações mais altas foram: benzo[*b*]fluoranteno: média de **1,62** ng m⁻³; Benzo[*k*]fluoranteno: média de **0,73** ng m⁻³; e benzo[*g,h,i*]perileno: média de **0,72** ng m⁻³ (**Figura 53**).

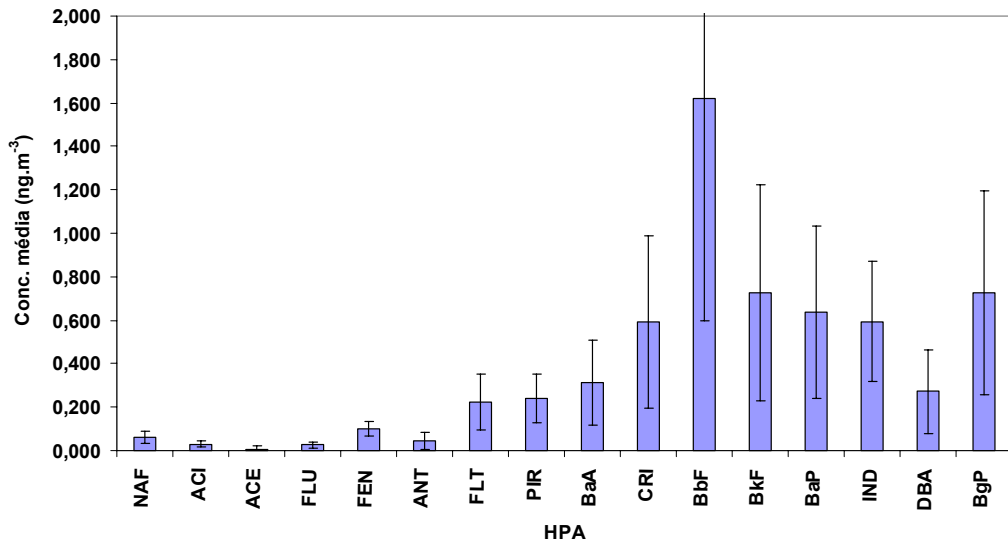


Figura 53. Concentrações médias de HPA em Bananeira (Ilha de Maré, Salvador, BA).

O cromatograma (CG-EM/SIM) de uma amostra de MPA coletado em Porto de Aratu (Amostra N° 10//PTS) é apresentado na **Figura 54**. Como destaques, são mostradas as ampliações dos picos dos HPA que apresentaram concentrações médias mais altas nesse sítio: benzo[*b*]fluoranteno (BbF) - t_R : 25,13; benzo[*k*]fluoranteno (BkF) - t_R : 25,24; e benzo[*g,h,i*]perileno (BgP) - t_R : 31,37.

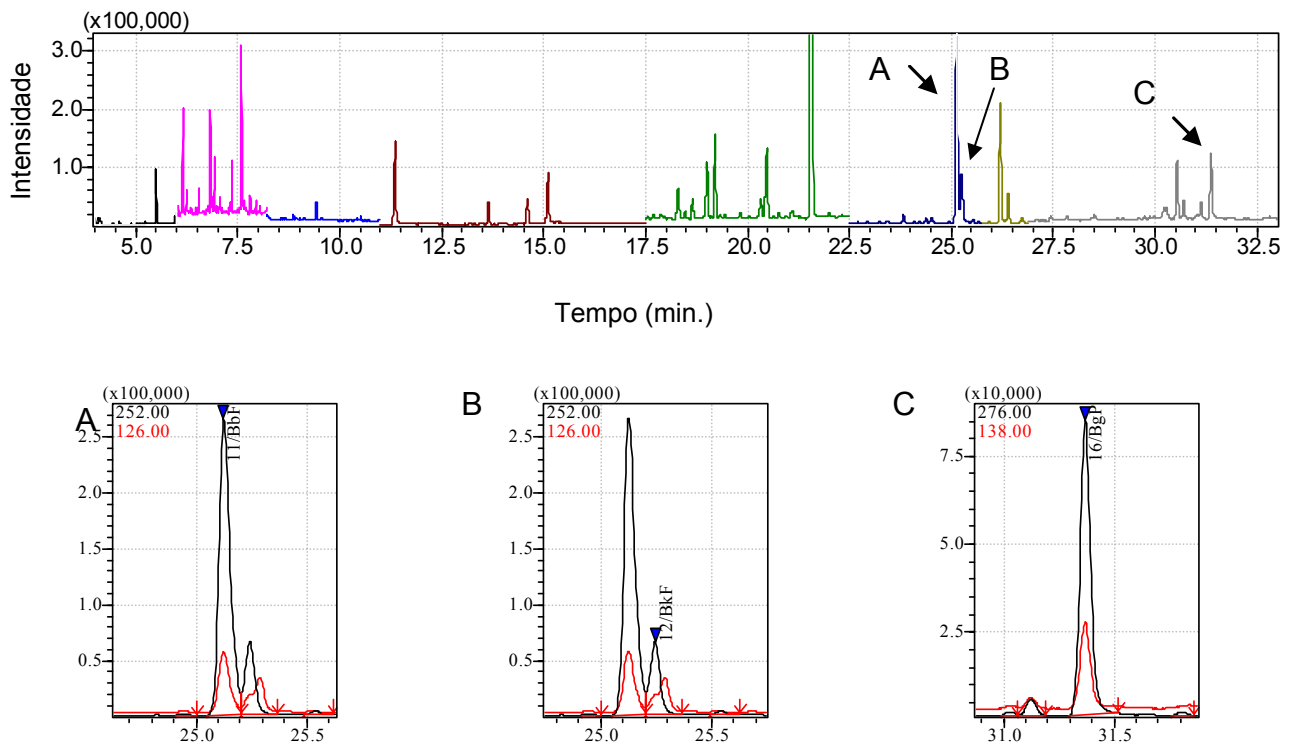


Figura 54. Cromatograma obtido por CG-EM/SIM da amostra N° 10/PTS de Bananeira. Legenda: A) benzo[*b*]fluoranteno (BbF) - t_R : 25,13; B) benzo[*k*]fluoranteno (BkF) - t_R : 25,24; e C) benzo[*g,h,i*]perileno (BgP) - t_R : 31,37; Volume injetado: 1 μ L do extrato pré-concentrado; Condições cromatográficas: i) *injetor*: 310 °C, ii) *modo de injeção*: splitless; iii) tempo de amostragem: 0,8 min; iv) *forno*: 70 °C (2 min) \rightarrow 200 °C (30 °C/min) \rightarrow 200 °C (5 min) \rightarrow 300 °C (5 °C/min) \rightarrow 300 °C (1,67 min); iv) *linha de transferência*: 280 °C ; v) *fonte de íons*: 250 °C ; vi) *energia de impacto*: 70 eV.

Os coeficientes de correlação (r^2) entre HPA (BaP x BgP e IND x BgP), determinados na Ilha de Maré, foram respectivamente 0,9359 e 0,8386, valores relativamente altos e compatíveis com uma mesma fonte de emissão HPA⁴⁸ (Figura 55).

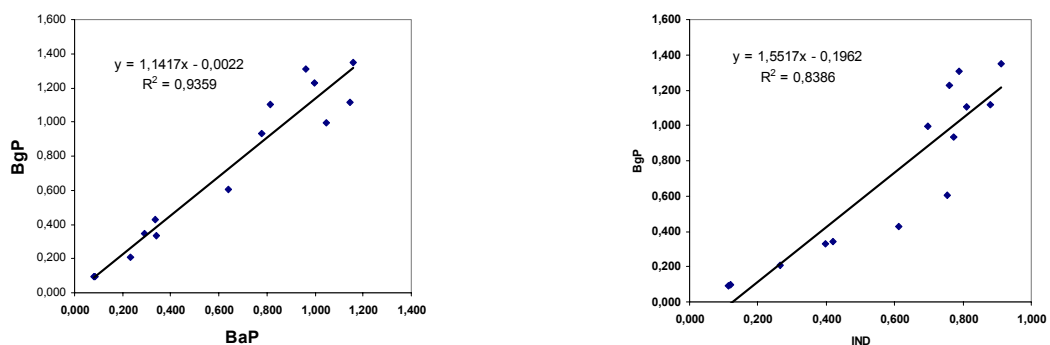


Figura 55. Coeficientes de correlação entre HPA de amostras de Porto de Aratu.

Os resultados completos das análises, com as concentrações dos 16 HPA nas 14 amostras analisadas de Porto de Aratu, estão apresentados no **Anexo 18**.

As razões entre HPA (BaP/BgP e BgP/IND) observadas em Porto de Aratu e Bananeira apresentaram números muito próximos, indicativos de emissões veiculares e, provavelmente, de emissões de refinaria de petróleo (**Tabela 35**). A confirmação de emissões oriundas da refinaria de Mataripe carece de novos estudos para confirmação.

Tabela 35. Razão entre HPA de Porto de Aratu e Ilha de Maré.

HPA/HPA	ARATU PTS	ARATU MP ₁₀	BANANEIRA
BaP/BgP	0,675	0,684	0,879
BgP/IND	1,084	1,121	1,221

4.5.4 Cidade Universitária da USP, São Paulo, SP (Sítio 4)

As amostras foram coletadas no período de 10 a 30 de agosto de 2005, em intervalos de aproximadamente 24 horas, sendo utilizado um amostrador AGV MP₁₀ (d.p. < 10 µm). As análises de CG-EM foram realizadas no modo SIM, método do padrão externo e uma curva de calibração de 5 a 400 ng mL⁻¹.

Os resultados das análises (n = 20) dos 16 HPA são apresentados na **Tabela 36**.

Tabela 36. Concentrações médias de 16 HPA em amostras de MPA de São Paulo (IAG-USP).

HPA	MM	CONCENTRAÇÃO (ng m ⁻³)			DP
		MÉDIA	MIN.	MAX.	
Naftaleno	128	0,117	0,003	0,378	0,115
Acenaftileno	152	0,035	0,005	0,085	0,022
Acenafteno	154	0,019	<LD	0,058	0,016
Fluoreno	166	0,032	<LD	0,182	0,040
Fenantreno	178	0,165	0,051	0,333	0,076
Antraceno	178	0,037	0,007	0,128	0,028
Fluoranteno	202	0,244	0,086	0,725	0,167
Pireno	202	0,261	0,096	0,591	0,146
Benzo[<i>a</i>]antraceno	228	0,243	0,043	0,709	0,209
Criseno	228	0,501	0,124	1,487	0,384
Benzo[<i>b</i>]fluoranteno	252	0,934	0,218	2,172	0,603
Benzo[<i>k</i>]fluoranteno	252	0,283	0,061	0,612	0,183
Benzo[<i>a</i>]pireno	252	0,427	0,069	1,076	0,331
Indeno[<i>1,2,3-c,d</i>]pireno	276	0,443	0,092	0,991	0,297
Dibenz[<i>a,h</i>]antraceno	278	0,087	0,016	0,200	0,064
Benzo[<i>g,h,i</i>]perileno	276	0,487	0,114	1,049	0,315
HPA total	-	4,315	1,115	9,910	2,743

MM = massa molar; DP = desvio padrão; <LD = valor abaixo do limite de detecção do método.

As concentrações de HPA total (somatório das concentrações de todos os 16 HPA) variaram entre 1,11 e 9,91 ng m⁻³ (média de 4,31 ng m⁻³) (**Figura 56**).

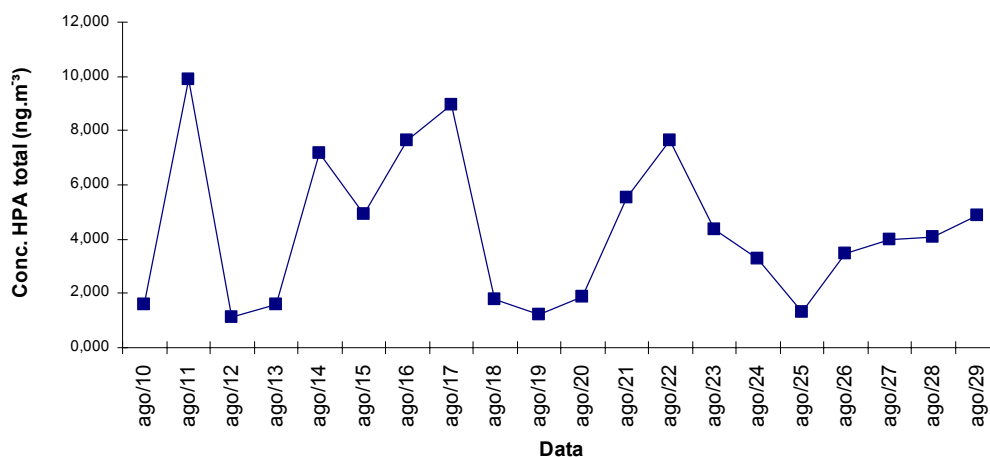


Figura 56. Concentrações de HPA total por amostra em São Paulo – SP (IAG-USP).

Os HPA que apresentaram maiores concentrações médias foram: benzo[*b*]fluoranteno (**0,934 ng m⁻³**); criseno (**0,501 ng m⁻³**); e benzo[*g,h,i*]perileno (**0,487 ng m⁻³**) (**Figura 57**).

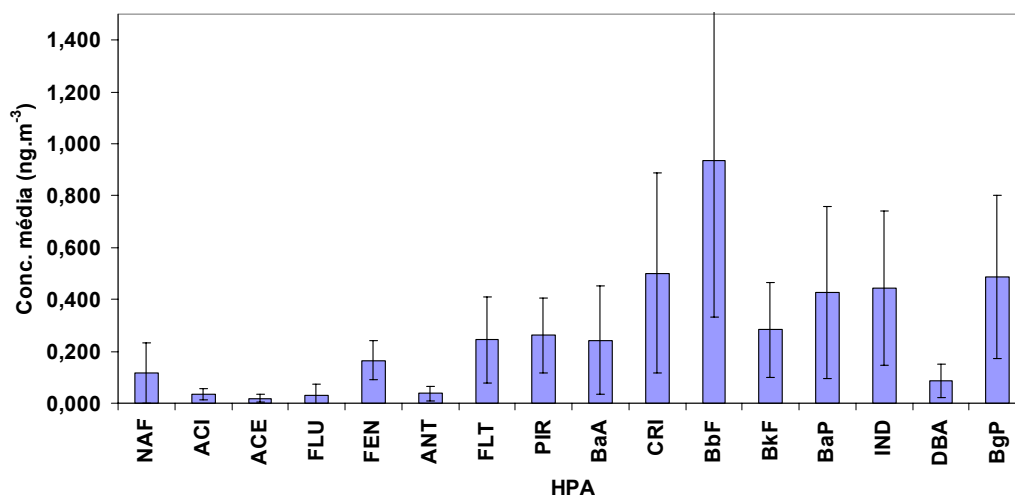


Figura 57. Concentrações médias de HPA em São Paulo – SP (IAG-USP).

Um gráfico com as concentrações médias dos 16 HPA analisados, por dia da semana, é apresentado na **Figura 58**, a seguir.

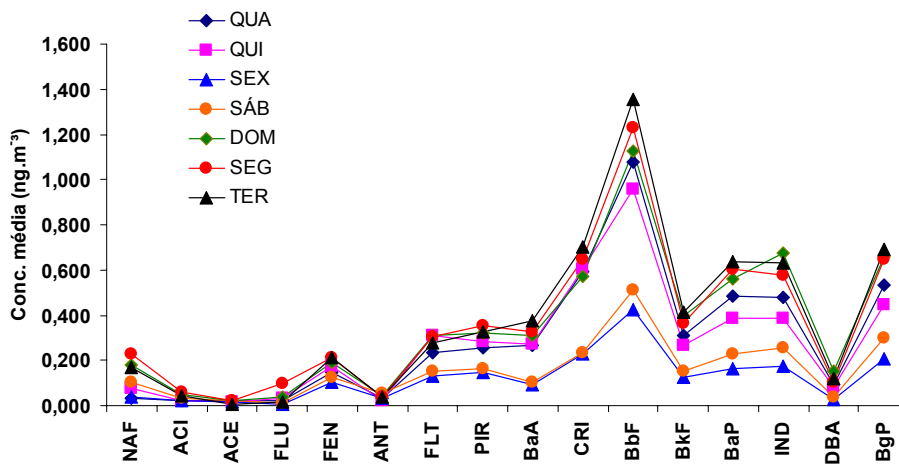


Figura 58. Concentrações médias de HPA por dia da semana, em São Paulo – SP (IAG-USP).

As maiores concentrações foram observadas nos dias de segunda e terça-feira e as menores concentrações nos dias de sexta-feira e sábado. O dia de domingo, em resultado

considerado atípico, apresentou as concentrações médias relativamente altas. Esse resultado reflete, provavelmente, o grande movimento de veículos que retornam à capital no dia de domingo.

O cromatograma (CG-EM/SIM) de uma amostra de MPA (Amostra N° 8/MP₁₀), coletado na Cidade Universitária da USP (IAG-USP), em São Paulo SP, é apresentado na **Figura 59**. Como destaques, são mostradas as ampliações dos picos dos HPA que apresentaram as concentrações médias mais altas nesse sítio: A) criseno (CRI) - t_R : 20.49; B) benzo[*b*]fluoranteno (BbF) - t_R : 25.15; e C) benzo[*g,h,i*]perileno (BgP) - t_R : 31.39.

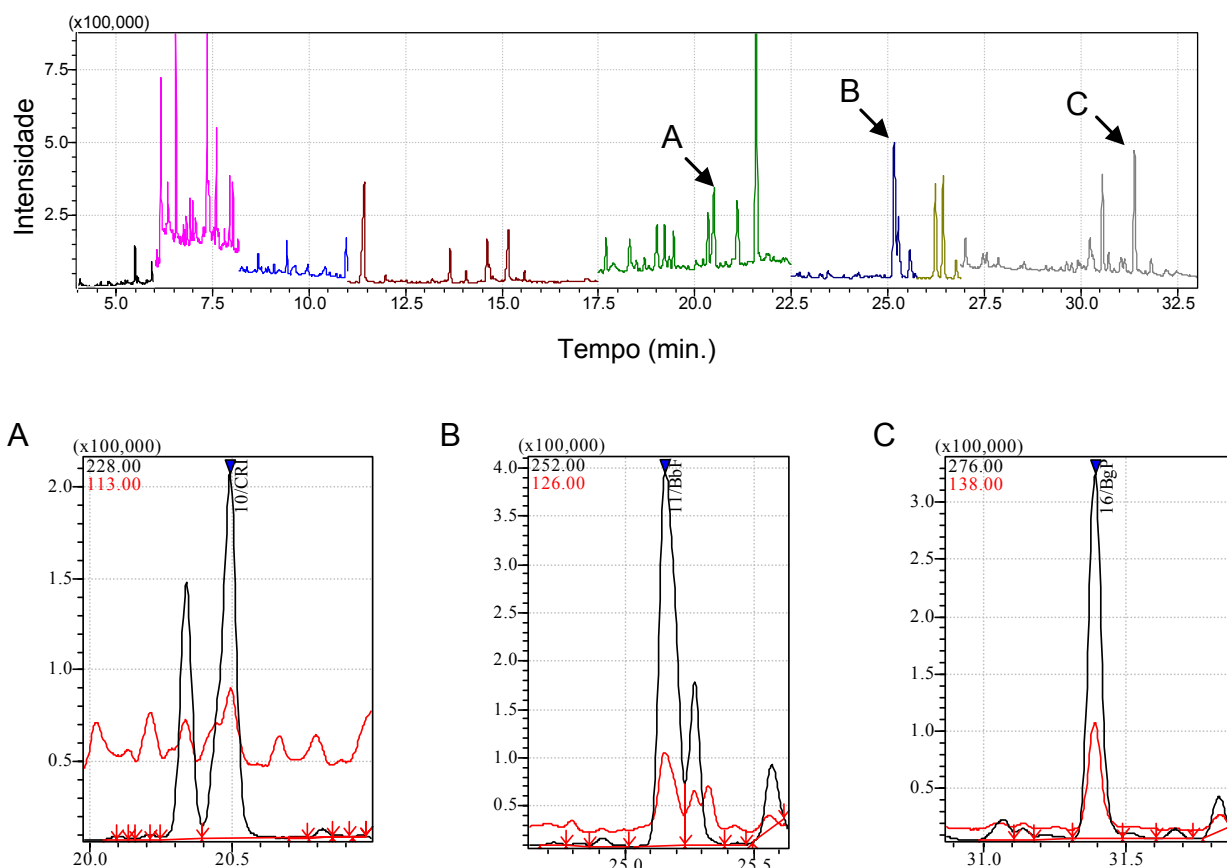


Figura 59. Cromatograma obtido por CG-EM/SIM da amostra N° 8/PM₁₀ de São Paulo. Legenda: A) criseno (CRI) - t_R : 20,49; B) benzo[*b*]fluoranteno (BbF) - t_R : 25,15; e C) benzo[*g,h,i*]perileno (BgP) - t_R : 31,39; Volume injetado: 1 μ L do extrato pré-concentrado; Condições cromatográficas: i) *injetor*: 310 °C, ii) *modo de injeção*: splitless; iii) tempo de amostragem: 0,8 min; iv) *forno*: 70 °C (2 min) \rightarrow 200 °C (30 °C/min) \rightarrow 200 °C (5 min) \rightarrow 300 °C (5 °C/min) \rightarrow 300 °C (1,67 min); iv) *linha de transferência*: 280 °C ; v) *fonte de íons*: 250 °C ; vi) *energia de impacto*: 70 eV.

Os resultados completos das análises, com as concentrações dos 16 HPA nas 14 amostras analisadas (São Paulo, IAG-USP) estão apresentados no **Anexo 19**.

Os coeficientes de correlação (r^2) entre HPA (BaP x BgP e IND x BgP) determinados nas amostras do IAG-USP, foram respectivamente 0,9830 e 0,9732 sugerindo uma mesma fonte para esses HPA (**Figura 60**).

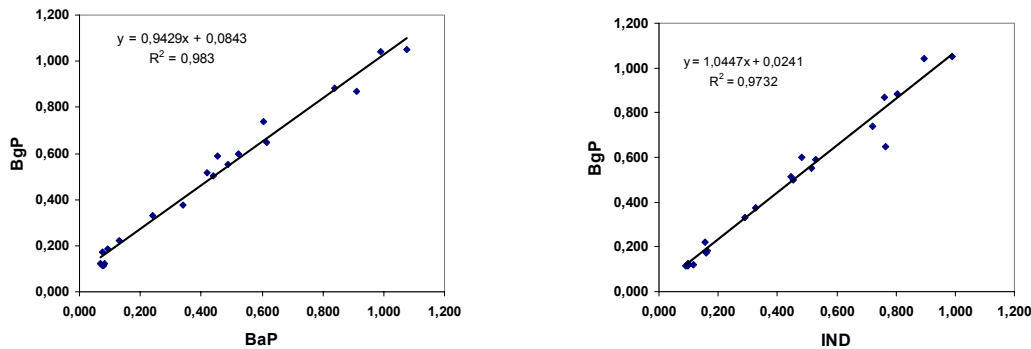


Figura 60. Coeficientes de correlação entre HPA de amostras do IAG-USP.

Comparando-se os números obtidos neste estudo (amostras de 2005) com as concentrações médias relatadas por Vasconcellos *et al.*⁶ (amostras de 2000), observa-se uma grande semelhança nos resultados (**Figura 61**).

HPA	Conc. (ng m ⁻³)	
	2000	2005
FEN	0,023	0,165
ANT	0,024	0,037
FLT	0,074	0,244
PIR	0,079	0,261
BaA	0,400	0,243
CRI	0,400	0,501
BbF	0,400	0,934
BaP	0,280	0,427
IND	0,490	0,443
DBA	0,062	0,087
BgP	0,430	0,487
BaP/BgP	0,651	0,877
BgP/IND	0,878	1,099

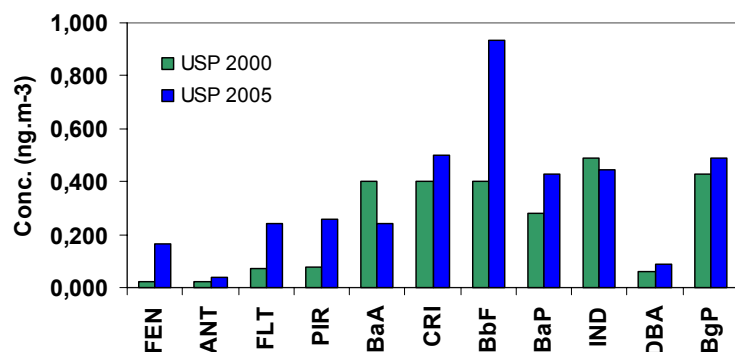


Figura 61. Comparação entre concentrações de HPA de 2000 e 2005 (IAG-USP).

Entre os 6 HPA com maiores concentrações cada grupo, existem 5 constituintes que são comuns aos dois. Em 2000 o IND foi HPA com maior concentração média enquanto que em 2005 o BbF aparece como o de maior nível. As razões entre HPA (BaP/BgP, BgP/IND) de 2000 e 2005 apresentaram números relativamente próximos, e são compatíveis com as fontes de emissões características de área urbana densamente povoada, com intenso tráfego de veículos a gasolina e diesel.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

A otimização do método cromatográfico apresentou resultados satisfatórios, permitindo o uso da técnica de CG-EM (modo SIM) na determinação de HPA em sítios localizados nas cidades de Salvador – BA (Estação da Lapa e Ilha de Maré), Candeias – BA (Porto de Aratu) e São Paulo – SP (Cidade Universitária da USP).

Utilizando os recursos do planejamento multivariado foram estabelecidas as condições de programação de temperatura do forno (aquecimento da coluna), assegurando uma boa separação dos 16 HPA considerados prioritários pela *U.S. EPA* em um tempo de análise de 33 minutos.

O estudo do efeito da temperatura do injetor, com a variação de 280 °C para 310 °C, permitiu aumentar a resposta média em 28, 5% (área) e 20,5% (altura de pico). O incremento da resposta foi maior para os HPA mais pesados, apresentando os seguintes resultados, respectivamente, para área e altura de pico: indeno[1,2,3-*c,d*]pireno (111,85 e 114,9%). dibenz[*a,h*]antraceno (104,5 e 92,0%) e benzo[*g,h,i*]perileno (111,5 e 96,4%).

O estudo do efeito do tempo de amostragem (*sampling time*) evidenciou que, nas análises sem divisão de fluxo (modo *splitless*), o tempo de abertura da válvula de 0,8 minutos propicia maior resposta do detector.

A validação da técnica de CG-EM no modo SIM, apresentou resultados considerados satisfatórios:

- Repetitividade da resposta do detector, inter-dias (dias diferentes), com coeficiente de variação entre 0,28 e 7,55% para medida de área de pico e entre 0,53 e 11,34% para medida de altura de pico;
- Repetitividade do tempo de retenção, a partir de 10 determinações inter-dia (dias diferentes), com $CV \leq 0,03\%$ para 15 dos 16 HPA avaliados;
- Os limites de detecção foram estabelecidos entre 0,13 e 0,34 ng mL⁻¹ (área) e 0,18 e 0,72 ng mL⁻¹ (altura de pico) e os limites de quantificação entre 0,38 e 1,04 ng mL⁻¹ (área) e entre 0,61 e 2,39 (altura de pico) ng mL⁻¹;
- A curva de calibração de 5 a 400 ng mL⁻¹, apresentou os valores do coeficiente de determinação (r^2) entre um mínimo de 0,9964 e um máximo de 0,9992, sendo que 11 dos 16 HPA estudados apresentaram valores iguais ou superiores a 0,9980; fator de resposta

(FL) demonstra que 12 dos 16 HPA estudados apresentam desvio padrão relativo (CV) \leq 5%, sendo que o valor máximo obtido foi de 7,7% na faixa de concentração estudada.

As análises do sítio da Estação da Lapa demonstrou que de 1991 para 2005 houve uma redução considerável dos níveis de concentração dos HPA estudados, mantendo-se o criseno como o principal poluente. Os HPA presentes em concentrações mais altas foram o criseno (CRI), pireno (PIR) e benzo[*b*]fluoranteno (BbF), apresentando concentrações médias de respectivamente 2,62, 1,32 e 1,30 ng m⁻³. O valor da concentração média observada para o BaP (1,047 ng m⁻³) está acima do limite de qualidade do ar recomendado pela *Expert Panel on Air Quality Standards* (EPAQS), dos Estados Unidos da América. A comparação entre os resultados de 1991 e deste trabalho mostra as emissões de veículos movidos a diesel permanece como a principal fonte de HPA. Os resultados que, apesar da redução observada, as concentrações de MPA e HPA continuam em níveis preocupantes e danosos para a saúde humana.

Os resultados observados em Porto de Aratu e no povoado de Bananeira (Ilha de Maré) foram de certa forma surpreendentes, apresentando concentrações de HPA acima das expectativas. Em Porto de Aratu (Candeias, BA), os HPA presentes em maiores concentrações foram o benzo[*b*]fluoranteno (BbF), benzo[*g,h,i*]perileno (BgP) e Indeno[*1,2,3-c,d*]pireno (IND), apresentando concentrações médias de respectivamente 2,53, 1,22 e 1,12 ng m⁻³ (AGV-PTS); e 1,74, 0,82 e 0,73 (AGV MP₁₀). Na comunidade de Bananeira (Ilha de Maré, Salvador, BA) – os valores mais altos foram observados para o benzo[*b*]fluoranteno (BbF), benzo[*b*]fluoranteno (BkF) e benzo[*g,h,i*]perileno (BgP), apresentando concentrações médias de respectivamente 1,62, 0,73 e 0,72 ng m⁻³.

As concentrações observadas no sítio localizado na Cidade Universitária da USP apresentaram o perfil compatível com as fontes de emissões veiculares, tendo uma composição mista de diesel e gasolina. Os HPA que apresentaram maiores concentrações médias foram o benzo[*b*]fluoranteno (BbF), criseno (CRI) e o benzo[*g,h,i*]perileno, com os valores de, respectivamente, 0,93, 0,50 e 0,49 ng m⁻³.

5.1 Sugestões para estudos futuros

Desenvolver metodologias analíticas que permitam quantificar os HPA nas diversas frações de material particulado atmosférico, em escala nanométrica, coletados em NanoMoudi™.

Estudar a composição de HPA em material particulado atmosférico ultrafino, que apresenta maior potencial tóxico, pois atingem regiões mais profundas do trato respiratório.

Obter e certificar as concentrações de HPA em pó padrão de material particulado atmosférico coletado em zonas urbanas e industriais.

Estudar concentrações de HPA em emissões de motores movidos a misturas de diesel e biodiesel.

Determinar a concentração de HPA em material particulado atmosférico coletado em outros sítios da região metropolitana de Salvador, outros centros urbanos, regiões industriais e outros locais onde há fontes específicas de HPA, por exemplo, na queima da cana-de-açúcar prévia à colheita, em queimadas de matas e florestas e região de carvoaria.

Realizar estudos sobre a contaminação de bebidas e alimentos por HPA.

5.2 Trabalhos publicados nos últimos 5 anos

SILVA, Vilma Mota da; LOPES, Wilson Araújo; ANDRADE, Jailson B. de; VELOSO, Márcia C. da Cunha, SANTOS, Gislaine Vieira dos; OLIVEIRA, e Aline S. Bromofenóis Simples Relacionados ao *Flavor* de Organismos Marinhos. *Química Nova*, São Paulo, Brasil (no prelo).

ANDRADE, Jailson B. de; PINTO, Angelo C.; GUARIEIRO, Lilian L. N.; REZENDE, Michelle J. C.; RIBEIRO, Núbia M.; TORRES, Ednildo A.; PEREIRA, Pedro A. de P.; LOPES, Wilson Araújo. Biodiesel: An Overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.

LOPES, Wilson Araújo; PEREIRA, Pedro Afonso de Paula; VIERTLER, Hans; ANDRADE, Jailson Bittencourt de. Electrochemical Reduction Potentials of 1-Nitropyrene, 9-Nitroanthracene, 6-Nitrochrysene and 3-Nitrofluoranthene and their Correlation With Direct-Acting Mutagenicities. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 16, n. 6A, p. 1099-1103, 2005.

LOPES, Wilson Araújo; FASCIO, Miguel. Esquema para Interpretação de Espectros de Substâncias Orgânicas na Região do Infravermelho. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

MARTINS, Cláudia Rocha; PEREIRA, Pedro Afonso de P.; LOPES, Wilson Araújo; ANDRADE, Jailson Bittencourt de. Ciclos Globais de Carbono, Nitrogênio e Enxôfre; A importância na Química Atmosférica. *Química Nova na Escola*, n. 5, p. 28-41, 2003.

5.3 Trabalhos apresentados em congressos nos últimos 5 anos

LOPES, Wilson Araújo; ROCHA, Gisele O. da; CARVALHO, Luiz S.; VASCONCELLOS, Pérola de C.; PEREIRA, Pedro A. de P.; ANDRADE, Jailson B. de. Concentração Gravimétrica e Distribuição de Material Particulado Atmosférico em Escala Nanométrica em Salvador-BA e São Paulo-SP. In: 29A. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2006, Águas de Lindóia, SP. 2006.

LOPES, Wilson Araújo; ROCHA, Gisele Olimpio da; CARVALHO, André P. B. de; SANTIL, Darlan S.; PEIXOTO, Leonardo B.; SOUZA, Daniel V. D.; SOUZA, Eliane T.; PEREIRA, Pedro A. de P.; TORRES, Ednildo A.; ANDRADE, Jailson B. de. Determinação de Compostos Carbonílicos (C1-C8) em Fase Gasosa Emitidos de Motor usando Diesel e Biodiesel de Óleo de Girassol. In: 28A. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2005, Poços de Caldas, MG. Livro de Resumos. 2005.

LOPES, Wilson Araújo; FASCIO, Miguel. Esquema para Interpretação de Espectros de Substâncias Orgânicas na Região do Infravermelho. In: XXVI CONGRESSO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA E 27ª REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2004, Salvador, BA. Livro de Resumos do XXVI CLAQ / 27a. RASBQ. 2004.

LOPES, Wilson Araújo; VASCONCELOS, Pérola P; PEREIRA, Pedro Afonso P; ANDRADE, Jailson B de. Quantificação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) em Salvador, BA. In: 26A. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2003, Poços de Caldas, MG. Livro de Resumos da 26a. RASBQ. 2003.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N., JR. *Chemistry of the upper and lower atmosphere*. San Diego: Academic Press, 2000.
- ²MANAHAN, S. E. *Environmental chemistry*, 5th ed. New York: Lewis Publishers, 1991.
- ³BOTKIN, D. B.; KELLER, E. A.; *Environmental science: earth as a living planet*, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.
- ⁴ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. *Introdução à química ambiental*. São Paulo: Bookman, 2004.
- ⁵Poluição do ar; <http://www.suapesquisa.com/poluicaoodoar/>, acessada em agosto de 2006.
- ⁶VASCONCELLOS, P. DE C. *Um estudo sobre a caracterização de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados, e hidrocarbonetos alifáticos saturados em material particulado proveniente de sítios urbanos, suburbanos e florestais*. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996; VASCONCELLOS, P. DE C.; ZACARIAS, D.; PIRES, M. A. F.; POOL, C. S.; CARVALHO, L. R. F. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of Sao Paulo City, Brazil. *Atmos. Environ.*, 37, 3009, 2003.
- ⁷CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, <http://www.cetesb.sp.gov.br>, acessada em junho de 2006.
- ⁸CÓNSUL, J. M. D.; THIELE, D.; VESES, R. C.; BAIBICH, I.M., DALLAGO, R. M. Decomposição catalítica de óxidos de nitrogênio. *Quim. Nova*, 27, 432, 2004.
- ⁹PROCONVE / PROMOT – Programas de controle da poluição do ar por veículos automotores, <http://www.ibama.gov.br/proconve/login.php>, acessada em julho de 2006.
- ¹⁰A metrópole começa a respirar. Revista Pesquisa Fapesp, Edição Impressa 126 - Agosto 2006, <http://www.revistapesquisa.fapesp.br>, acessada em novembro de 2006.
- ¹¹HALWEIL, B.; MASTNY, L. *O Estado do mundo 2004: Relatório do Worldwatch Institute sobre o avanço em direção a uma sociedade sustentável*. Salvador: UMA Editora, 2004.
- ¹²BJORSETH, A.; *Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons*. New York: Marcel Dekker, 1983.
- ¹³IPCS - International programme on chemical safety; environmental health criteria 202; selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons, Geneva: World Health Organization, 1998.
- ¹⁴LOPES, W. A.; DE ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. *Quim. Nova*, 19(5), 497, 1996.

- ¹⁵TAVARES JR., M.; PINTO, J. P.; SOUZA, A. L.; SCARMÍNIO, I. S.; SOLCI, M. C. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel engine in a bus station, Londrina, Brazil. *Atmos. Environ.*, 38, 5039, 2004.
- ¹⁶STRACQUADANIO, M.; DINELLI, E.; TROMBINI, C. Role of volcanic dust in the atmospheric transport and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons and mercury. *J. Environ. Monit.*, 5, 984, 2003.
- ¹⁷SERUTO, C.; SAPOZHNIKOVA, Y.; SCHLENK, D. Evaluation of the relationships between biochemical endpoints of PAH exposure and physiological endpoints of reproduction in male California Halibut (*Paralichthys californicus*) exposed to sediments from a natural oil seep. *Mar. Environ. Res.*, 60, 454, 2005.
- ¹⁸DUNBAR, J. C.; LIN, C.-I.; VERGUCHT, I.; WONG, J.; DURANT, J. L. Estimating the contributions of mobile sources of PAH to urban air using real-time PAH monitoring. *Sci. Total Environ.*, 279, 1, 2001.
- ¹⁹BAEK, S. O.; FIELD, R. A.; GOLDSTONE, M. E.; KIRK, P. W.; LESTER, J. N.; PERRY, R. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, Air, Soil Pollut.*, 60, 279, 1991.
- ²⁰VO DINH, T.; FETZER, J.; CAMPIGLIA, A. D. Monitoring and characterization of polyaromatic compounds in the environment. *Talanta*, 47, 943, 1998.
- ²¹RAVINDRA, K.; BENCS, L.; WAUTERS, E.; DE HOOG, J.; DEUSTCH, F.; ROECKENS, E.; BLEUX, N.; BERGHMANS, P.; VAN GRIEKEN, R. Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmos. Environ.*, 40, 771, 2006.
- ²²CHANG, K. F.; FANG, G. C.; CHEN, J. C.; WU, Y. S. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Asia: A review from 1999 to 2004. *Environ. Pollut.*, 142, 388, 2006.
- ²³SIMCIK, M. F.; EISENREICH, S. J.; LLOYD, P. J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmos. Environ.*, 33, 5071, 1999.
- ²⁴MONTELAY-MASSEI, A.; GARBAN, B.; TIPHAGNE-LARCHER, K.; CHEVREUIL, M.; OLLIVON, D. Mass balance for polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban watershed of Le Havre (France): Transport and fate of PAHs from the atmosphere to the outlet. *Water Res.*, 40, 1995, 2006.
- ²⁵MCGRODDY, S. E.; FARRINGTON, J. W. Sediment porewater partitioning of polycyclic aromatic-hydrocarbons in 3 cores from Boston Harbor, Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1542, 1995.
- ²⁶HIPPELEIN, M.; MCLACHLAN, M. S. Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. 1. Method development and influence of physical-chemical properties. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 310, 1998.

- ²⁷CHIOU, C. T.; MCGRODDY, S. E.; KILE, D. E. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 264, 1998.
- ²⁸PERERA, F. P. Environment and cancer: who are susceptible? (Cover Story). *Science*, 278, 1068, 1997.
- ²⁹PEDERSEN, D. U.; DURANT, J. L.; TAGHIZADEH, K.; HEMOND, H. F.; LAFLEUR, A. L.; CASS, G. Human Cell Mutagens in Respirable Airborne Particles from the Northeastern United States. 2. Quantification of Mutagens and Other Organic Compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 9547, 2005.
- ³⁰PEREIRA NETTO, A. D.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F.; OLIVEIRA, A. S.; BARECK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. *Quim. Nova*, 23, 765, 2000.
- ³¹U. S. EPA - Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/>, acessada em maio de 2006.
- ³²COLLINS, J. F.; BROWN, J. P.; ALEXEEFF, G. V.; SALMON, A. G. Potency equivalency factors for some polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives. *Reg. Toxicol. Pharmacol.*, 28, 45, 1998.
- ³³ALBINET, 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 with negative ion chemical ionisation. *J. Chromatog. A*, 1121, 106, 2006.
- ³⁴DABESTANI, R.; IVANOV, I. N. A compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Photochem. Photobiol.*, 70, 10, 1999.
- ³⁵<http://www.atsdr.cdc.gov/cercla/>, acessada em julho de 2006.
- ³⁶WHITE, C. M. (Org.). *Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. New York: Huting, 1985.
- ³⁷MOREIRA, J. C.; BAREK, J. Analysis of carcinogenic nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons - a review. *Quím. Nova* 1995, 18, 362.
- ³⁸ALLEN, 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. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2064, 1997; ALLEN, J. O.; DOOKERAN, N. M.; TAGHIZADEH, K.; LAFLEUR, A. L.; SMITH, K. A.; SAROFIM, A. F. Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 1023, 1996.
- ³⁹CHEN, S. C.; LIAO, C. M. Health risk assessment on human exposed to environmental polycyclic aromatic hydrocarbons pollution sources. *Sci. Total Environ.*, 366, 112, 2006.

- ⁴⁰PRYCEK, J.; CIGANEK, M.; SIMEK, Z. Development of an analytical method for polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives. *J. Chromatogr. A*, 1030, 103, 2004.
- ⁴¹VIONE, D.; BARRA, S.; DE GENNARO, G.; DE RIENZO, M.; GILARDONI, S.; PERRONE, M. G., POZZOLI, L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: Monitoring, sources, sinks and fate. I: Monitoring and sources. *Ann. Chim.(Rome)*, 94, 17, 2004; VIONE, D.; BARRA, S.; DE GENNARO, G.; DE RIENZO, M.; GILARDONI, S.; PERRONE, M. G., POZZOLI, L. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: monitoring, sources, sinks and fate. II: Sinks and fate. *Ann. Chim. (Rome)*, 94, 257, 2004.
- ⁴²WILD, S. R.; JONES, K. C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United-Kingdom environment - a preliminary source inventory and budget. *Environ. Pollut.*, 88, 91, 1995.
- ⁴³LI, J.; ZHANG, G.; LI, X. D.; QI, S. H.; LIU, G. Q.; PENG, X. Z. Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a subtropical city, Guangzhou, South China. *Sci. Total Environ.*, 355, 145, 2006.
- ⁴⁴DE MARTINIS, B. S.; OKAMOTO, R., A.; KADO, N. Y.; GUNDEL, L. A.; CARVALHO, L. R. F. Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM10 collected in Sao Paulo, Brazil. *Atmos. Environ.*, 36, 307, 2002.
- ⁴⁵PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B.; MIGUEL, A. H. Determination of 16 priority polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter by HRGC-MS after extraction by sonication. *Anal. Sci.*, 17, 1229, 2001.
- ⁴⁶PEREIRA, A. D.; KRAUSS, T. M.; CUNHA, I. F.; REGO, E. C. P. PAHs in SD: Polycyclic aromatic hydrocarbons levels in street dust in the Central area of Niteroi City, RJ, Brazil. *Water Air Soil Poll.*, 176, 57, 2006.
- ⁴⁷MIGUEL, A.; PEREIRA, P. A. P. Benzo(k)fluoranthene, Benzo(ghi)perylene, and Indeno(1,2,3-cd)pyrene - new tracers of automotive emissions in receptor modeling. *Aerosol Sci. Technol.*, 10, 292, 1989.
- ⁴⁸PEREIRA, P. A. P.; DE ANDRADE, J. B.; MIGUEL, A. H. Measurements of semivolatile and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in a bus station and an urban tunnel in Salvador, Brazil. *J. Environ. Monitor.*, 4, 558, 2002.
- ⁴⁹ARAGON, P.; ATIENZA, J.; CLIMENT, M. D. Analysis of organic compounds in air: A review. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 30, 121, 2000.
- ⁵⁰SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentos de química analítica*, 8 ed. São Paulo: Thomson, 2006.
- ⁵¹BARTLE, K. D.; LEE, M. L.; WISE, S. A. Modern analytical methods for environmental polycyclic aromatic compounds. *Chem. Soc. Rev.*, 10, 113, 1981.
- ⁵²NETO, B. B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Campinas: Editora Unicamp, 2003.

- ⁵³ FERREIRA, S. L. C.; DOS SANTOS, W. N. L.; BEZERRA, M. A.; LEMOS, V. A.; BOSQUESENDRA, J. M. Use of factorial design and Doehlert matrix for multivariate optimisation of an on-line preconcentration system for lead determination by flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 375, 443, 2003.
- ⁵⁴ NETO, B. B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 anos de quimiometria no Brasil. *Quím. Nova*, 29, 1401, 2006.
- ⁵⁵ FERREIRA, S. L. C.; BEZERRA, M. A.; DOS SANTOS, W. N. L.; NETO, B. B. Application of Doehlert designs for optimisation of an on-line preconcentration system for copper determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 61, 295, 2003.
- ⁵⁶ ARAUJO, P. W. BRERETON, R. Experimental design. I. Screening. *Trac-Trend. Anal. Chem.* 15, 27, 1996; Araujo, P. W. Brereton, R. G. Experimental design. II. Optimization. *Trac-Trend. Anal. Chem.* 15, 63, 1996; Araujo, P. W. Brereton, R. Experimental design. III. Quantification. *Trac-Trend. Anal. Chem.* 15, 156, 1996.
- ⁵⁷ BEZERRA, M. D.; CONCEIÇÃO, A. L. B.; FERREIRA, S. L. C. Doehlert matrix for optimisation of procedure for determination of nickel in saline oil-refinery effluents by use of flame atomic absorption spectrometry after preconcentration by cloud-point extraction. *Anal. Bioanal. Chem.*, 378, 798, 2004.
- ⁵⁸ KOESTER, C. J.; SIMONICH, S. L. ESSER, B. K. Environmental analysis. *Anal. Chem.* 75, 2813, 2003.
- ⁵⁹ WISE, S. A.; POSTER, D. L.; KUCKLICK, J. R.; KELLER, J. M.; VANDERPOL, S. S.; SANDER, L. C.; SCHANTZ, M. M. Standard reference materials for determination of organic contaminants in environmental samples. *Anal. Bioanal. Chem.*, 386, 1153, 2006.
- ⁶⁰ PELTONEN, K., KULJUKKA, T. Air Sampling and Analysis of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons. *J. Chromatogr. A*, 710, 93, 1995.
- ⁶¹ ESCRIVÁ, C.; VIANA, E.; MOLTÓ, J. C.; PICÓ, Y.; MAÑES, J. Comparison of four methods for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates. *J. Chromatogr. A*, 676, 375, 1994.
- ⁶² EICEMAN, G. A.; GARDEA-TORRESDEY, J.; DORMAN, F.; OVERTON, E.; BHUSHAN, A.; DHARMASENA, H. P. Gas chromatography. *Anal. Chem.*, 78, 3985, 2006.
- ⁶³ SANTOS, F. J.; GALCERAN, M. T. The application of gas chromatography to environmental analysis. *Trac-trend. Anal. Chem.*, 21, 672, 2002.
- ⁶⁴ POSTER, D. L.; SCHANTZ, M. M.; SANDER, L. C.; WISE, S. A. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods. *Anal. Bioanal. Chem.*, 386, 859, 2006.
- ⁶⁵ CHRISTENSEN, J. H.; MORTENSEN, J.; HANSEN, A. B.; ANDERSEN, O. Chromatographic preprocessing of GC-MS data for analysis of complex chemical mixtures. *J. Chromatogr. A*, 1062, 113, 2005.

- ⁶⁶YANG, S. K.; WEEMS, H. B.; MUSHTAQ, M.; FU, P. P. Direct resolution of mono- and diol enantiomers of unsubstituted and methyl-substituted benz[a]anthracene and benzo[a]pyrene by high-performance liquid chromatography with a chiral stationary phase. *J. Chromatogr. A*, 316, 569, 1984.
- ⁶⁷PHILLIPS, D.H. Fifty years of benzo(a)pyrene. *Nature*, 303, 468, 1983.
- ⁶⁸COOK, J.W.; HEWETT, C.L.; HIEGER, I. Isolation of a cancer-producing hydrocarbon from coal tar. II. Isolation of 1,2- and 4,5-benzopyrenes, perylene and 1,2-benzanthracene. *J. Chem. Soc.*, 395, 1933.
- ⁶⁹ZIELINSKA, B.; AREY, J.; ATKINSON, R.; In: HOWARD, P.C. ET AL. (Org.). *Nitroarenes*. New York: Plenum Press, 1990; p 73.
- ⁷⁰FALK, H.L.; MARKUL, I.; KOTIN, P. Aromatic hydrocarbons. IV. Their fate following emission into the atmosphere and experimental exposure to washed air and synthetic smog. *A.M.A. Arch. of Ind. Health*, 13(1), 13, 1956.
- ⁷¹*Polycyclic aromatic hidrocarbons: evaluation of sources and effects*; Washington: National Academy of Science, 1983.
- ⁷²*Particulate polycyclic organic matter*. Washington: National Academy of Science, 1972.
- ⁷³BO-XING, X.; YU-ZHI, F. Determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in water by flotation enrichment and HPLC. *Talanta*, 35, 891, 1988.
- ⁷⁴KRYLOV, A. I.; KOSTYUK, I. O.; VOLYNETS, N.F. Determination of polycyclic aromatic-hydrocarbons in water by high-performance liquid-chromatography with preconcentration and fractionation on XAD-2. *J. Anal. Chem.*, 50, 494, 1995.
- ⁷⁵JONES, K. C.; STRAFFORD, J. A. Organic contaminants in Welsh soils: polynuclear aromatic hydrocarbons. Waterhouse, K.S.; Vogt, N.B.; *Environ. Sci. Technol.*, 23, 540, 1989.
- ⁷⁶KOSTYUK, I. O.; KRYLOV, A. I. Determination of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons in Water by High-Performance Liquid-Chromatography with Preconcentration and Fractionation on XAD-2. *J. Anal. Chem.*, 50, 494, 1995.
- ⁷⁷ARIESE, F.; GOOIJER, C.; VELTHORST, N. H.; HOFSTRAAT, J. W. Shpolskii Spectrofluorimetric Determination of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons in Biota. *Anal. Chim. Acta*, 232, 245, 1990.
- ⁷⁸LAWRENCE, J. F.; DAS, B. S. Determination of Nanogram Kilogram Levels of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons in Foods by Hplc with Fluorescence Detection. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 24, 113, 1986.
- ⁷⁹SONNEFELD, W. J.; ZOLLER, W. H.; MAY, W. E. Dynamic Coupled-Column Liquid-Chromatographic Determination of Ambient-Temperature Vapor-Pressures of Polynuclear Aromatic-Hydrocarbons. *Anal. Chem.*, 55, 275, 1983.

- ⁸⁰IUPAC - NIST Solubility Database, <http://srdata.nist.gov/solubility/>, acessada em maio de 2006.
- ⁸¹MACKAY, D.; SHIU, W. Y. Aqueous Solubility of Polynuclear Aromatic-Hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data*, 22, 399, 1977.
- ⁸²BARBOSA, J. M. DOS S.; RÉ-POPPI, N.; SANTIAGO-SILVA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons from wood pyrolysis in charcoal production furnaces. *Environ. Res.*, 101, 304, 2006.
- ⁸³MURRAY, J. J.; POTTIE, R. F., PUPP, C. Vapor-Pressures and Enthalpies of Sublimation of 5 Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons. *Can. J. Chem.*, 52, 557, 1974.
- ⁸⁴KATZ, M.; CHAN, C. Comparative Distribution of 8 Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons in Airborne-Particulates Collected by Conventional High-Volume Sampling and by Size Fractionation. *Environ. Sci. Technol.*, 14, 838, 1980.
- ⁸⁵ATKINSON, R. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review.. *Atmos. Environ. Part. A*, 24A, 1, 1990.
- ⁸⁶ZIELINSKA, B. Atmospheric transformation of diesel emissions. *Exp. Tox. Pathol.*, 57, 31, 2005.
- ⁸⁷VIONE, D.; MAURINO, V.; MINERO, C.; PELIZZETTI, E., HARRISON, M. A. J., OLARIU, R.; ARSENE, C. Photochemical reactions in the tropospheric aqueous phase and on particulate matter. *Chem. Soc. Rev.*, 35, 441, 2006.
- ⁸⁸BEHYMER, T. D. E.; HITES, R. A. Photolysis of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons Adsorbed on Simulated Atmospheric Particulates. *Environ. Sci. Technol.*, 19, 1004, 1985.
- ⁸⁹ISSAQ, H. J.; ANDREWS, A. W. E.; JANINI, G. M. E.; BARR, E. W. Isolation of Stable Mutagenic Photo-Decomposition Products of Benzo(a)Pyrene by Thin-Layer Chromatography. *J. Liq. Chromatogr.*, 2, 319, 1979.
- ⁹⁰FOX, M. A.; OLIVE, S. Photo-Oxidation of Anthracene on Atmospheric Particulate Matter. *Science*, 205, 582, 1979.
- ⁹¹MIGUEL, A. H.; DE ANDRADE, J. B.; HERING, S. V. Desorptivity Versus Chemical-Reactivity of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons (Pahs) in Atmospheric Aerosols Collected on Quartz Fiber Filters. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 26, 265, 1986.
- ⁹²INAZU, K.; KOBAYASHI, T.; HISAMATSU, Y. Formation of 2-nitrofluoranthene in gas-solid heterogeneous photoreaction of fluoranthene supported on oxide particles in the presence of nitrogen dioxide. *Chemosphere*, 35, 607, 1997.
- ⁹³VALERIO, F.; LAZZAROTTO, A. Photochemical degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) under real and laboratory conditions. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 23, 135, 1985.

- ⁹⁴VAN CAUWENBERGHE, K, VAN VAECK, L.; PITTS, J. N, JR. Physical and chemical transformations of organic pollutants during aerosol sampling. *Adv. Mass Spectrom.*, 8B, 1499, 1980.
- ⁹⁵DEWAR, M. J. S. A molecular orbital theory of organic chemistry. I. General pPrinciples. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3341, 1952; Dewar, M.J.S. A molecular orbital theory of organic chemistry. IV. Free radicals. *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3357, 1952.
- ⁹⁶FUKUI, K.; YONEZAWA, T.; SHINGU, H. A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Phys.*, 20, 722, 1952.
- ⁹⁷FUKUI, K.; YONEZAWA, T.; NAGATA, C.; SHINGU, H. Molecular orbital theory of orientation in aromatic, heteroaromatic, and other conjugated molecules. *J. Chem. Phys.*, 22, 1433, 1954.
- ⁹⁸VIANA, L. M. *Estudo teorico das relações entre estrutura e atividade biologica : hormônios, esteroides e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos*. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1981.
- ⁹⁹SOUTHERN, P. F.; WATERS, W. A. The thermal decomposition of some meso-substituted anthracene photo.ovrddot.oxides. *J. Chem. Soc.*, 4340, 1960.
- ¹⁰⁰NATUSCH, D. F.; WALLACE, J. R. Urban aerosol toxicity: the influence of particle size. *Science*, 186, 695, 1974.
- ¹⁰¹BEHYMER, T. D.; HITES, R. A. Photolysis of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons Adsorbed on Fly-Ash. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1311, 1988.
- ¹⁰²INSCOE, M. N. Photochemical Changes in Thin Layer Chromatograms of Polycyclic, Aromatic Hydrocarbons. *Anal. Chem.*, 36, 2505, 1964.
- ¹⁰³KORFMACHER, W. A.; WEHRY, E. L.; MAMANTOV, G.; NATUSCH, D.F.S. Resistance to Photochemical Decomposition of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons Vapor-Adsorbed on Coal Fly-Ash. *Environ. Sci Technol.*, 14, 1094, 1980.
- ¹⁰⁴PITTS, J. N., JR.; VAN CAUWENBERGE, K. A.; GROSJEAN, D.; SCHIMIDT, J. P.; FITZ, D. R.; BELSER, W. L.; HYNDS, P. M. Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: facile formation of mutagenic nitro derivatives. *Science*, 202, 515, 1978.
- ¹⁰⁵PITTS, J. N., JR.; LOKENSGARD, D. M.; RIPLEY, D. M.; VAN CAUWENBERGHE, K. A. Atmospheric" epoxidation of benzo[a]pyrene by ozone: formation of the metabolite. *Science*, 210, 1347, 1980.
- ¹⁰⁶GROSJEAN, D.; FUNG, K.; HARRISON, J. Interactions of polycyclic aromatic hydrocarbons with atmospheric pollutants. *Environ. Sci Technol.*, 17, 673, 1983.
- ¹⁰⁷VAN VAECK, L.; VAN CAUWENBERGHE, K. Conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons on diesel particulate matter upon exposure to ppm levels of ozone. *Atmos. Environ.*, 18, 323, 1984.

- ¹⁰⁸BAILEY, P. S.; BATTERBEE, J. E.; LANE, A. G. Ozonation of benz[a]anthracene. *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1027, 1968.
- ¹⁰⁹AREY, J.; ZIELINSKA, B.; ATKINSON, R.; ASCHMANN, S. M. Nitroarene Products from the Gas-Phase Reactions of Volatile Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons with the Oh Radical and N₂O₅. *Int. J. Chem. Kinet.*, 21, 775, 1989.
- ¹¹⁰AREY, J.; ZIELINSKA, B.; ATKINSON, R.; WINER, A. M.; RAMDAHL, T.; PITTS, J. N., JR. The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in presence of NO_x. *Atmos. Environ.*, 20, 2339, 1986.
- ¹¹¹PITTS, J. N., JR; AREY, J.; ZIELINSKA, B.; WINER, A. M.; ATKINSON, R. Determination of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene in ambient particulate organic matter: evidence for atmospheric reactions. *Atmos. Environ.*, 19, 1601, 1985.
- ¹¹²SASAKI, J.; AREY, J.; HARGER, W. P. Formation of Mutagens from the Photooxidations of 2-4-Ring PAH. *Environ Sci. Technol.*, 29, 1324, 1995.
- ¹¹³HELMIG, D.; AREY, J.; HARGER, W. P. Formation of mutagenic nitrodibenzopyranones and their occurrence in ambient air. Atkinson, R.; López-Cancio, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 622, 1992.
- ¹¹⁴CHRISTIAN, G. D. *Analytical Chemistry*, 5th ed. New York: John Wiley, 1994.
- ¹¹⁵BOUROTTE, C.; FORTI, M. C.; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, C.; LOTUFO, P. A. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in Sao Paulo city, Brazil. *Atmos. Environ.*, 39, 3799, 2005.
- ¹¹⁶PAVIA, D; L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S. *Introduction to spectroscopy: A guide for students of organic chemistry*, 3rd ed. New York: Thomson Learning, 2001.
- ¹¹⁷PASSEY, R. D. Experimental soot cancer. *Br. Med. J.*, ii, 1112, 1922.
- ¹¹⁸LEITER, J.; SHEAR, M. J. Quantitative experiments on the production of subcutaneous tumors in strain A mice with marginal doses of 3,4-benzopyrene. *J. Nat. Cancer Inst.*, 3, 455, 1943.
- ¹¹⁹KONTIN, P.; FALK, H. L.; MADER, P. E.; THOMAS, M. Aromatic hydrocarbons. I. Presence in the Los Angeles atmosphere and the carcinogenicity of atmospheric extracts. *A. M. A. Arch. Ind. Hyg.*, 9(2), 153, 1954; KOTIN, P; FALK, H. L; THOMAS, M. Aromatic hydrocarbons. II. Presence in the particulate phase of gasoline-engine exhausts and the carcinogenicity of exhaust extracts. *A. M. A. Arch. Ind. Hyg.*, 9(2), 164, 1954.
- ¹²⁰GOULDEN, F.; TIPLER, M. M. Experiments on the identification of 3,4-benzopyrene in domestic soot by means of the fluorescent spectrum. *Br. J. Cancer*, 3, 157, 1949.
- ¹²¹WALLER, R. E. The benzopyrene content of town air. *Br. J. Cancer*, 6(1), 8, 1952.

- ¹²²AMES, B. N.; MCCANN, J.; YAMASAKI, E. Methods for detecting carcinogens and mutagens with the salmonella/mammalian-microsome mutagenicity test. *Mutat. Res.*, 31(6), 347, 1975.
- ¹²³CAVALIERI, E.; ROGAN, E. In: NEILSON, A. H. (Org.). *The handbook of environmental chemistry, PAHs and related compounds*. New York: Springer, 1998, v. 3, p. 81.
- ¹²⁴BOFFETTA, P.; JOURENKOVA, N.; GUSTAVSOON, P. Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Cancer Causes & Control*, 8(3), 444, 1997.
- ¹²⁵IARC - Internation Agency for Research on Cancer; World Health Organization. <http://www.iarc.fr/>, acessada em maio de 2006.
- ¹²⁶TSAI, P. J.; SHIEH, H. Y.; LEE, W. J.; LAI, S. O. Health-risk assessment for workers exposed to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a carbon black manufacturing industry. *Sci. Total Environ.*, 278, 137, 2001.
- ¹²⁷NISBET, I. C. T.; LAGOY, P. K. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Reg. Toxicol. Pharmacol.*, 16, 290, 1992.
- ¹²⁸LAGOY, P. K.; QUIRK, T. C. Establishing generic remediation goals for the polycyclic aromatic hydrocarbons: critical issues. *Environ. Health Perspect.*, 102(4), 348, 1994.
- ¹²⁹LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A. P.; VIERTLER, H.; DE ANDRADE, J. B. Electrochemical reduction potentials of 1-nitropyrene, 9-nitroanthracene, 6-nitrochrysene and 3-nitrofluoranthene and their correlation with direct-acting mutagenicities. *J. Braz. Chem. Soc.* 2005, 16, 1099.
- ¹³⁰SHAIKH, A. U.; JIA, C.; YANG, D. T. C.; WATSON, H.; FU, P. P. In: COOKE, M.; LOENING, K.; MERRITT, J. (Org.). *Polynuclear aromatic hydrocarbons: measurements, means, and metabolism*. Columbus: Battelle Press, 1991, p. 819.
- ¹³¹YNOUE, R. Y. *Modelagem numérica da formação, crescimento e transporte das partículas inorgânicas secundárias constituintes do aerossol urbano na região metropolitana de São Paulo*. Tese de Doutorado. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- ¹³²ALVES, C. Aerossóis Atmosféricos: Perspectiva Histórica, Fontes, Processos Químicos de Formação e Composição Orgânica. *Quim. Nova*, 28 (5), 859, 2005.
- ¹³³AKIMOTO, H. Major concerns and research needs for our understanding of the chemistry of the atmosphere. *Pure & Appl. Chem.*, 67(12), 2057, 1995.
- ¹³⁴YANG, H.; TSAI, C.; CHÃO, M.; SU, Y.; CHIEN, S. Source identification and size distribution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons during rice straw burning period. *Atmos. Environ.*, 40, 1266, 2006.
- ¹³⁵ZIELINSKA, B.; AREY, J.; ATKINSON, R.; MCELROY, P. A. Formation of methylnitronaphthalenes from the gas-phase reactions of 1- and 2-methylnaphthalene with

- hydroxyl radicals and nitrogen oxide (N₂O₅) and their occurrence in ambient air. *Environ. Sci. Technol.*, 23(6), 723, 1989.
- ¹³⁶MIGUEL, A. H. Atmospheric reactivity of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons collected in an urban tunnel. *Sci. Total Environ.* 36, 305, 1984.
- ¹³⁷DE ANDRADE, J.B. *Transformações de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Atmosféricos*. Tese de Doutorado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1986.
- ¹³⁸HATCH, T. F.; GROSS, P. *Pulmonary deposition and retention of inhaled aerosols*. New York: Academic Press, 1965.
- ¹³⁹YERGEY, J. A.; RISBY, T. H.; LESTZ, S. S. Chemical characterization of organic adsorbates on diesel particulate matter. *Anal. Chem.*, 54, 354, 1982.
- ¹⁴⁰RICHTER, H.; HOWARD, J. B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways. *Prog. Energ. Combust.*, 26, 565, 2000.
- ¹⁴¹WISHNOK, J. S. Environmental carcinogens - in vivo monitoring using GC/MS. *Anal. Chem.*, 64, 1126A, 1992.
- ¹⁴²SELKIRK, J. K. In: SLAGA, T. J. (Org.). *Carcinogenesis: A comprehensive survey. (Modifiers of chemical carcinogenesis)*. v.5. New York: Raven Press, 1980. p 1.
- ¹⁴³ TSAI, P. J.; SHIEH, H. Y.; LEE, W. J.; LAI, S. O. Characteristics of exposure profiles for workers exposed to airborne dusts and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the carbon black manufacturing industry. *J. Occup. Health*, 43, 118, 2001.
- ¹⁴⁴HENDERSON, B. E.; GORDON, R. J.; MENCK, H.; SOOHOO, J.; PIKE, M. C. Lung cancer and air pollution in southcentral Los Angeles County. *Am. J. Epidemiol.*, 101, 477, 1975.
- ¹⁴⁵CHAN, T. L.; LEE, P. S.; SIAK, J. Diesel-particulate collection for biological testing. Comparison of electrostatic precipitation and filtration. *Environ. Sci. Technol.*, 15, 89, 1981.
- ¹⁴⁶LACOURSE, D. L.; JENSEN, T. E. Determination of 1-nitropyrene in extracts of vehicle particulate emissions. *Anal. Chem.*, 58, 1894, 1985.
- ¹⁴⁷OHGAKI, H.; MATSURA, N.; WAKABAYASHI, K.; KUSAMA, K.; SATO, S.; SUGIMURA, T. Induction of sarcomas in rats by subcutaneous injection of dinitropyrenes. *Carcinogenesis*, 5, 583, 1984.
- ¹⁴⁸JACOB, J.; KARCHER, W.; BELLIARDO, J. J.; DUMLER, R.; BOENKE, A. Polycyclic aromatic compounds of environmental and occupational importance - their occurrence, toxicity and the development of high-purity certified reference materials. Part III. *Fresen. J. Anal. Chem.*, 340 (12), 755, 1991; JACOB, J.; KARCHER, W.; BELLIARDO, J. J.; WAGSTAFFE, P.J. Polycyclic aromatic compounds of environmental and occupational importance - their occurrence, toxicity and the development of high-purity certified reference materials. Part II. *Fresen. J. Anal. Chem.*, 323, 1, 1986; JACOB, J.; KARCHER, W.; WAGSTAFFE, P. J.

- Polycyclic aromatic compounds of environmental and occupational importance - their occurrence, toxicity and the development of high-purity certified reference materials. Part I. *Fresen. J. Anal. Chem.*, 317, 101, 1984.
- ¹⁴⁹ SIAK, J.; CHAN, T. L.; GIBSON, T. L.; WOLFF, G. T. Contribution to bacterial mutagenicity from nitro-PAH compounds in ambient aerosols. *Atmos. Environ.*, 19, 369, 1985.
- ¹⁵⁰ SCHUETZLE, D.; LEWTAS, J. Bioassay-directed chemical analysis in environmental research. *Anal. Chem.*, 58, 1060A, 1986.
- ¹⁵¹ WEINSTEIN, I. B.; JEFFREY, A. M.; JENNETTE, K. W.; BLOBSTEIN, S. H.; HARVEY, R. G.; HARRIS, C.; AUTRUP, H.; KASAI, H.; NAKANISHI, K. Benzo[a]pyrene diol epoxides as intermediates in nucleic acid binding in vitro and in vivo. *Science*, 193, 592, 1976.
- ¹⁵² LOWE, J. P.; SILVERMAN, B. D. Simple molecular orbital explanation for "bay-region" carcinogenic reactivity. *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 2852, 1981.
- ¹⁵³ YU, H. T. Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: photochemistry and phototoxicity. *J. Environ. Sci. Heal. C*, 20, 149, 2002.
- ¹⁵⁴ ZIELINSKA, B.; AREY, J.; HARGER, W. P.; LEE, R. W. K. Mutagenic activities of selected nitrofluoranthene derivatives in salmonella-typhimurium strains ta98, ta98nr and ta98 1,8-DNP6. *Mutat. Res.*, 206, 131, 1988.
- ¹⁵⁵ AREY, J.; ZIELINSKA, B.; HARGER, W. P.; ATKINSON, R.; WINER, A. The Contribution of Nitrofluoranthenes and Nitropyrenes to the Mutagenic Activity of Ambient Particulate Organic-Matter Collected in Southern-California. *Mutat. Res.*, 207, 45, 1988.
- ¹⁵⁶ PITTS, J. N., JR; ZIELINSKA, B.; HARGER, W. Isomeric mononitrobenzo-[alpha]pyrenes - synthesis, identification and mutagenic activities. *Mutat. Res.*, 140, 81, 1984.
- ¹⁵⁷ MCKONE, T. E.; HAMMOND, K. Managing the health impacts of waste incineration. *Environ. Sci. Technol.*, 34(17), 380A, 2000.
- ¹⁵⁸ NIMLOS, M.; MILNE, A. Direct mass-spectrometric studies of the destruction of hazardous wastes .1. catalytic steam re-forming of chlorinated hydrocarbons. *Environ. Sci Technol.*, 26, 545, 1992.
- ¹⁵⁹ YANG, H.; LEE, W.; CHEN, S., LAI, S. PAH emission from various industrial stacks. *J. Hazard. Mater.*, 60, 159, 1998.
- ¹⁶⁰ NIELSEN, T. Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city *Atmos. Environ.*, 30, 3481, 1996.
- ¹⁶¹ HARRISON, R. M.; SMITH, D. J. T.; LUHANA, L. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK. *Environ. Sci. Technol.*, 30(3), 825, 1996.
- ¹⁶² MARR, L. C.; KIRCHSTETTER, T. W.; HARLEY, R. A.; MIGUEL, A. H.; HERING, S. V.; HAMMOND, S. K. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 3091, 1999.

- ¹⁶³KHALILI, N. R.; SCHEFF, P. A.; HOLSEN, T. M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline-engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmos. Environ.*, 29, 533, 1995.
- ¹⁶⁴BENNER, B. A.; GORDON, G. E.; WISE, S. A. Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic-hydrocarbons - a roadway tunnel study. *Environ. Sci Technol.*, 23, 1269, 1989.
- ¹⁶⁵CARICCHIA, A. M.; CHIAVARINI, S.; CREMISINI, C.; MORABITO, R.; PERINI, A.; PEZZA, M. Determination of Pah in Atmospheric Particulates in the Area of the Italian Base in Antarctica - Report on Monitoring Activities during the Last 3 Scientific Expeditions. *Environ. Pollut.*, 87, 345, 1995.
- ¹⁶⁶KAYALI, M. N.; RUBIOBARROSO, S.; POLODIEZ, L. M. Rapid PAH determination in urban particulate air samples by HPLC with fluorometric detection and programmed excitation and emission wavelength pairs. *J. Chromatogr. Sci.*, 33, 181, 1995.
- ¹⁶⁷CHENG, K.; SWIFT, D. Calculation of total deposition fraction of ultrafine aerosols in human extrathoracic and intrathoracic regions. *Aerosol Sci. Technol.*, 22, 194, 1995.
- ¹⁶⁸ATKINSON, R.; AREY, J.; ZIELINSKA, B.; WINER, A. M.; In: COOKE, M.; LOENING, K.; JOY, M. (Org.). *Polynuclear aromatic hydrocarbons: measurements, means, and metabolism*. Columbus: Battelle Press, 1987; p 69.
- ¹⁶⁹BADGER, G. M.; BUTTERY, R. G.; KIMBER, R. W. L.; LEWIS, G. E.; MORITZ, A. G.; NAPIER, I. M. Formation of aromatic hydrocarbons at high temperatures. I. Introduction. *J. Chem. Soc.*, 2449, 1958.
- ¹⁷⁰SIEGMANN, K.; SATTLER, K.; SIEGMANN, H. C. Clustering at high temperatures: carbon formation in combustion. *J. Elect. Spectros.*, 126, 191, 2002.
- ¹⁷¹ZIELINSKA, B.; AREY, J.; ATKINSON, R.; WINER, A. M. The Nitroarenes of Molecular Weight-247 in Ambient Particulate Samples Collected in Southern-California. *Atmos. Environ.*, 23, 223, 1989.
- ¹⁷²WILSON, N. K.; MCCURDY, T. R.; CHUANG, J. C. Concentrations and phase distributions of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Atmos. Environ.*, 29, 2575.
- ¹⁷³HELMIG, D.; LÓPEZ-CANCIO, AREY, J.; HARGER, W. P.; ATKINSON, R. Quantification of ambient nitrodibenzopyranones - further evidence for atmospheric mutagen formation. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 2207, 1992.
- ¹⁷⁴BIDLEMAN, T. F. Atmospheric processes - wet and dry deposition of organic-compounds are controlled by their vapor particle partitioning. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 361, 1988.
- ¹⁷⁵DICKHUT, R. M.; GUSTAFSON, K. E. Atmospheric washout of polycyclic aromatic hydrocarbons in the southern chesapeake bay region. *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1518, 1995.

- ¹⁷⁶LIN, J. J.; NOLL, K. E.; HOLSEN, T. M. Dry deposition velocities as a function of particle size in the ambient atmosphere. *Aerosol Sci. Technol.*, 20, 239, 1994.
- ¹⁷⁷SUBRAMANYAM, V.; VALSARAJ, K. T.; THIBODEAUX, L. J.; REIBLE, D. D. Gas-to-particle partitioning of polycyclic aromatic-hydrocarbons in an urban atmosphere. *Atmos. Environ.*, 28, 3083, 1994.
- ¹⁷⁸GARBAN, B.; BLANCHOU, H.; MOTELAY-MASSÉ, A.; CHEVREUIL, M.; OLLIVON, D. Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France: trends from urban to remote sites. *Atmos. Environ.*, 36, 5395, 2002.
- ¹⁷⁹YANG, H. H.; CHIANG, C. F.; LEE, W. J.; HWANG, K. P.; WU, E. M. Y. Size distribution and dry deposition of road dust PAHs. *Environ. Int.*, 25, 585, 1999.
- ¹⁸⁰MIGUEL, A. H.; FRIEDLANDER, S. K. Distribution of benzo[a]pyrene and coronene with respect to particle size in Pasadena aerosols in the submicron range. *Atmos. Environ.*, 12, 2407, 1978.
- ¹⁸¹AREY, J.; ATKINSON, R.; ZIELINSKA, B.; MCELROY, A. Diurnal concentrations of volatile polycyclic aromatic-hydrocarbons and nitroarenes during a photochemical air-pollution episode in Glendora, California. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 321, 1989.
- ¹⁸²PITTS, J. N., JR; PAUR, H.; ZIELINSKA, B.; AREY, J.; WINER, A. M.; RAMDAHL, T.; MEJIA, V. Factors Influencing the Reactivity of Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons Adsorbed on Filters and Ambient Pom with Ozone. *Chemosphere*, 15, 675, 1986.
- ¹⁸³AREY, J.; ZIELINSKA, B.; ATKINSON, R.; WINER, A. M. Formation of nitroarenes during ambient high-volume sampling. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 457, 1988.
- ¹⁸⁴MIGUEL, A. H. In: COOKE, M.; DENNIS, A. J. (Org.). *Polynuclear aromatic hydrocarbons: formation, metabolism and measurement*. Columbus: Battlle Press, 1983; p 897.
- ¹⁸⁵GROSJEAN, D.; HARRISON, J.; FIMG, K. Exposure of 1-nitropyrene to gaseous atmospheric pollutants. *Atmos. Environ.*, 17, 1609, 1983.
- ¹⁸⁶EIGUREN-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 Sci. Technol.*, 37, 201, **2003**.
- ¹⁸⁷MIGUEL, 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. *Atmos. Environ.*, 38, 3241, 2004.
- ¹⁸⁸LAUKKARINEN, A.; HOFFREN, H.; TIRKKONEN, T. In: COOKE, M.; LOENING, K.; MERRITT, J. (Org.). *Polynuclear aromatic hydrocarbons: measurements, means and metabolism*. Columbus: Battlle Press, 1991; p 515.

- ¹⁸⁹KLOSTER, G.; NIEHAUS, R.; STANIA, H. Storage stability of polycyclic aromatic-hydrocarbons collected from ambient air using solid supports. *Fresen. J. Anal. Chem.*, 342, 405, 1992.
- ¹⁹⁰RAYNIE, D. E. Modern extraction techniques. *Anal. Chem.*, 78, 3997, 2006.
- ¹⁹¹BODEZEKI, D.; TYRPIEN, K.; WARZECHA, L. Identification of oxygen derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter of Upper Silesia (Poland). *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 52, 75, 1993.
- ¹⁹²MORABITO, R. Extraction Techniques in Speciation Analysis of Environmental-Samples. *Fresen. J. Anal. Chem.*, 351, 378, 1995.
- ¹⁹³HENDERSON, T. R.; SUN, J. D.; ROYER, R. E.; CLARCK, C. R.; LI, A. P.; HUNT, A. H.; FULFORD, J. E.; LOVETTE, A. M.; DAVIDSON, W. R. Triple-quadrupole mass spectrometry studies of nitroaromatic emissions from different diesel engines. *Environ. Sci. Technol.*, 17, 443, 1983.
- ¹⁹⁴Environmental Protection Agency; Organic Analytes, Capítulo quatro, <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test>, acessada em julho de 2006.
- ¹⁹⁵SMITH, K. E. C.; NORTHCOTT, G. L.; JONES, K. C. Influence of the extraction methodology on the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in pasture vegetation. *J. Chromatogr. A*, 1116, 20, 2006.
- ¹⁹⁶YANG, Y.; BAUMANN, W. Seasonal and areal variations of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in street dust determined by supercritical-fluid extraction and gas-chromatography mass-spectrometry. *Analyst*, 120, 243, 1995.
- ¹⁹⁷PASCHKE, T.; HAWTHORNE, S. B.; MILLER, D. J.; WENCLAWIAK, B. Supercritical fluid extraction of nitrated polycyclic aromatic-hydrocarbons and polycyclic aromatic-hydrocarbons from diesel exhaust particulate matter. *J. Chromatogr. A*, 609, 333, 1992.
- ¹⁹⁸LANGENFELD, J. J.; HAWTHORNE, S. B.; MILLER, D. J.; PAWLISZYN, J. Kinetic-Study of Supercritical-Fluid Extraction of Organic Contaminants from Heterogeneous Environmental-Samples with Carbon-Dioxide and Elevated-Temperatures. *Anal. Chem.*, 67, 1727, 1995.
- ¹⁹⁹SHU, Y. Y.; LAI, T. L.; LIN, H.; YANG, T. C.; CHANG, C. Study of factors affecting on the extraction efficiency of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils using open-vessel focused microwave-assisted extraction. *Chemosphere*, 52, 1667, 2003.
- ²⁰⁰HECHLER, D.; FISCHER, J.; PLAGEMAN, S. Comparison of different extraction methods for the determination of polycyclic aromatic-hydrocarbons in soil. *Fresen. J. Anal. Chem.*, 351, 591, 1995.
- ²⁰¹MARVIN, C.H.; ALLAN, L.; MCCARRY, B.E.; BRYANT, D.W. A comparison of ultrasonic extraction and Soxhlet extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments and air particulate material. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 49, 221, 1992.

- ²⁰²STEPHENS, D.L., JR; MCFADDEN, T.; HEALTH, D. O.; MAULDIN, R. F. The effect of sonication on the recovery of polycyclic aromatic-hydrocarbons from coal stack ash surfaces. *Chemosphere*, 28, 1741, 1994.
- ²⁰³BRILIS, G. M.; MARSDEN, P. J. Comparative-Evaluation of Soxhlet and Sonication Extraction in the Determination of Polynuclear Aromatic-Hydrocarbons in Soil. *Chemosphere*, 21, 91, 1990.
- ²⁰⁴MACCREHAN, W. A.; MAY, W. E.; YANG, S. D.; BENNER, B. A., JR. Determination of nitro-polynuclear aromatic hydrocarbons in air and diesel particulate matter using liquid chromatography with electrochemical and fluorescence detection. *Anal. Chem.*, 60, 194, 1988.
- ²⁰⁵YANCEY, J. A. Review of liquid phases in gas chromatography, Part I: Intermolecular forces. *J. Chromatogr. Sci.*, 32, 349, 1994.
- ²⁰⁶YU, W. C.; FINE, D. H.; CHIU, K. S.; BIEMANN, K. Determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel particulates by gas chromatography with chemiluminescent detection. *Anal. Chem.*, 56, 1158, 1984.
- ²⁰⁷VISSER, T.; VREDENBREGT, M. J.; JONG, A. P. J. M. Confirmational analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil extracts by cryotrapping gas chromatography-Fourier transform infrared spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 687, 303, 1994.
- ²⁰⁸CHMIELOWIEC, J.; GEORGE, A. E. Polar bonded-phase sorbents for high performance liquid chromatographic separations of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Anal. Chem.*, 52, 1154, 1980.
- ²⁰⁹DORSEY, J. G.; COOPER, W. T. Retention mechanisms of bonded-phase liquid chromatography. *Anal. Chem.*, 66, 857A, 1994.
- ²¹⁰OGAN, K.; KATZ, E. Retention characteristics of several bonded-phase liquid chromatography columns for some polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Chromatogr. A*, 188, 115, 1980.
- ²¹¹THOMPSON, M.; ELLISON, S. R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis. (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 74, 835, 2002.
- ²¹²LEITE, F. *Validação em análise química*, 4 ed. Campinas: Editora Átomo, 2002.
- ²¹³RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quím. Nova*, 27, 771, 2004.
- ²¹⁴PUIG, S.; MORAGON, T.; GARCIA-SORET, A.; MARTÍNEZ, L. Validation of a chromatographic method to determine E-6006 and its metabolite E-6332 in rat and dog plasma by solid-phase extraction and capillary gas chromatography. Application in pharmacokinetics. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 24, 887, 2001.

- ²¹⁵MILLER, J. C.; MILLER, J. N. *Statistics for analytical chemistry*, 2nd ed. Chichester: Ellis Horwood Limited, 1989.
- ²¹⁶ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Material Particulado em suspensão na atmosfera - Determinação da concentração de partículas inaláveis pelo método do amostrador de grande volume acoplado a um separador inercial de partículas. NBR 13412, de junho de 1995.
- ²¹⁷ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas. Material particulado em suspensão no ar ambiente - Determinação da concentração total pelo método do amostrador de grande volume. NBR 9547, de setembro de 1997.
- ²¹⁸CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente; Resolução N° 003, de 28 de junho de 1990; http://ibama2.ibama.gov.br/cnia2/renima/cnia/lema/lema_texto/3280690.htm, acessada em junho de 2006.
- ²¹⁹SIOUFFI, A. M.; PHAN-TAN-LUU, R. Optimization methods in chromatography and capillary electrophoresis. *J. Chromotogr. A*, 892, 75, 2000.
- ²²⁰DE ARAGÃO, N. M.; VELOSO, M. C. C.; BISPO, M. S.; FERREIRA, S. L. C.; DE ANDRADE, J. B. Multivariate optimisation of the experimental conditions for determination of three methylxanthines by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Talanta*, 67, 1007, 2005.
- ²²¹KUPPITHAYANANT, N.; RAYANAKORN, M.; WONGPORNCHAI, S.; PRAPAMONTOL, T.; DEMING, R. L. Enhanced sensitivity and selectivity in the detection of polycyclic aromatic hydrocarbons using sequential simplex optimization, the addition of an organic modifier and wavelength programming. *Talanta*, 61, 879, 2003.
- ²²²DERRING, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. *J. Qual. Tech.*, 12, 214, 1980.
- ²²³CRIMMINS, B. S.; BAKER, J. E. Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter. *Atmos. Environ.*, 40, 6764, 2006.
- ²²⁴POSSANZINI, M.; DI PALO, V.; GIGLIUCCI, P.; SCIANO, M. C. T.; CECINATO, A. Determination of phase-distributed PAH in Rome ambient air by denuder/GC-MS method. *Atmos. Environ.*, 38, 1727, 2004.
- ²²⁵http://www.airquality.co.uk/archive/monitoring_networks.php?n=pah, acessada em julho de 2006.

Anexo 1. Formulário de campo e planilha de cálculo em laboratório.

LPQ - IQ - UFBA

AMOSTRAGEM DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

FORMULÁRIO DE CAMPO E PLANILHA DE CÁLCULO

IDENTIFICAÇÃO:

Local:	Estação da Lapa, Salvador - BA		Código:	LAPA	
Amostrador:	AGV - MP10-076 - CVV-0089		Filtro N°:	001	
Operador:	Wilson, Nei, Gisele, Pedro, Luiz		Calibração:	9/7/2005	
P _p (mmHg):	760	T _p (°C):	25	T _p (K):	298

ANOTAÇÕES DE CAMPO:

Pressão atmosférica (mmHg):		P _a (mmHg):	760,0
Temperatura ambiente (°C):	T _a (°C)- início: 26,0	T _a (°C)- final:	28,7
Temperatura ambiente (K):	T _a (K) - início: 299,0	T _a (K)- final:	301,7
Umidade relativa do ar (%):	UR% - início: 68,0	UR% - final:	68,3
Pressão diferencial (cm H ₂ O):	Inicial (dH _f): 39,4	Final (dH _f):	43,0
Período de amostragem:	Data - início: 16/7/2005	Data - final:	16/7/2005
	Hora - início: 07:10	Hora - final:	13:10
Leitura do horômetro (cronômetro):	Inicial: 462,13	Final:	468,18
	Deflexão esperada do registrador contínuo de eventos (D):		0,5

CÁLCULOS NO LABORATÓRIO:

Pressão diferencial média em cm H ₂ O (dH _f) = (dH _f +dH _f)/2:	41,2	
Pressão diferencial média em mmHg (dH _{fHg}) = (dH _f)/1,36:	30,29	
Pressão de estagnação (P ₀) = P _p - dH _{fHg} :	729,71	
Taxa de pressão média = P ₀ / P _p :	0,9601	
Vazão média nas condições reais em m ³ /min - obtida da tabela de vazão (Q _r):	1,153	
Vazão média nas condições padrão em m ³ /min (Q _p) = Q _r (P _a /P _p) (T _p /T _a):	1,1491	
Período de amostragem em minutos (t):	363	
Volume nas condições padrão em m ³ (V _p) = (Q _p) x (t):	417,14	
Peso do filtro (M):	Final (M _f): 3,4787	Inicial (M _i): 3,4293
Peso líquido de material particulado em g (M _l) = M _f - M _i :	0,0494	
Concentração de material particulado no ar em µg/m ³ (MP) = (10 ⁶) x (M _l) / V _p :	118,43	

CONTROLE DE QUALIDADE:

Q _r entre 1,05 e 1,21 m ³ /min?	Sim (X)	Não ()
Amostrador calibrado conforme a programação?	Sim (X)	Não ()
Registrador de eventos indicou alguma anormalidade?	Sim ()	Não (X)
As condições de sazonalidade foram mantidas?	Sim (X)	Não ()

P_a = pressão atmosférica (média ou sazonal)
T_a = temperatura ambiente (média ou sazonal)

P_p = pressão padrão
T_p = temperatura padrão

Observações:

Anexo 2-A. Concentrações gravimétricas de MPA (MP₁₀) coletado na Estação da Lapa, Salvador, BA.

Análise: Material Particulado Atmosférico Técnica: Pesagem
 Tamanho da partícula: < 10 µm Balança: Sartorius
 Experimento: Análise gravimétrica Precisão: 0,1 mg
 Local: Estação da Lapa, Salvador - BA Código: LAPA
 Amostrador: AGV - MP₁₀ Calibração: 9/7/2005
 Condições padrão: T_p (°C): 25 T_p (K): 298 P_p (mmHg): 760

Amostra N°	Data inicial	Data final	Hora inicial	Hora final	Tempo (min.)	Vazão (m ³ min ⁻¹)	Massa (g)	Volume (m ³)	Conc. Grav. (µg m ⁻³)
1	16/7/2005	16/7/2005	07:10	13:10	363	1,1491	0,0494	417,1	118,43
2	16/7/2005	16/7/2005	13:20	19:20	357	1,1349	0,0794	405,2	195,97
3	16/7/2005	17/7/2005	20:20	01:00	281	1,1425	0,0410	321,5	127,52
4	17/7/2005	17/7/2005	07:20	13:20	362	1,1561	0,0188	419,0	44,87
4	17/7/2005	17/7/2005	13:40	20:40	421	1,1374	0,0328	478,4	68,56
6	17/7/2005	18/7/2005	21:10	01:00	231	1,1483	0,0144	265,3	54,29
7	18/7/2005	18/7/2005	07:10	14:10	422	1,1436	0,1424	483,1	294,79
4	18/7/2005	18/7/2005	14:40	20:40	360	1,1398	0,0897	410,3	218,61
9	18/7/2005	19/7/2006	22:00	01:03	183	1,1541	0,0200	211,2	94,70
10	19/7/2005	19/7/2006	07:10	13:10	359	1,1517	0,0403	413,9	97,36
4	19/7/2006	19/7/2006	14:10	20:10	353	1,1467	0,0443	404,6	109,50
12	20/7/2006	20/7/2006	07:00	13:00	360	1,1481	0,0443	413,3	107,18
4	20/7/2005	20/7/2005	13:50	20:50	420	1,1306	0,0721	474,9	151,83
14	20/7/2005	21/7/2005	22:00	01:03	182	1,1545	0,0140	210,6	66,48
15	21/7/2005	21/7/2005	07:00	13:00	360	1,1487	0,0676	413,5	163,47
16	21/7/2005	21/7/2005	13:30	20:30	421	1,1447	0,1088	481,5	225,98
17	21/7/2005	22/7/2005	22:00	06:00	476	1,1556	0,0260	550,5	47,23
18	22/7/2005	22/7/2005	07:05	13:05	354	1,1486	0,0524	406,6	128,87
19	22/7/2005	22/7/2005	13:35	20:35	420	1,1374	0,0902	477,7	188,81
20	22/7/2005	23/7/2005	20:45	06:45	600	1,1444	0,0431	686,6	62,77

(continua)

Anexo 2-B. Concentrações gravimétricas de MPA (MP₁₀) coletado na Estação da Lapa, Salvador, BA (continuação).

Análise: Material Particulado Atmosférico Técnica: Pesagem
 Tamanho da partícula: < 10 µm Balança: Sartorius
 Experimento: Análise gravimétrica Precisão: 0,1 mg
 Local: Estação da Lapa, Salvador - BA Código: LAPA
 Amostrador: AGV - MP₁₀ Calibração: 9/7/2005
 Condições padrão: T_p (°C): 25 T_p (K): 298 P_p (mmHg): 760

Amostra N°	Data inicial	Data final	Hora inicial	Hora final	Tempo (min.)	Vazão (m ³ min ⁻¹)	Massa (g)	Volume (m ³)	Conc. Grav. (µg m ⁻³)
21	23/7/2005	23/7/2005	07:00	13:00	358	1,1514	0,0413	412,4	100,14
22	23/7/2005	23/7/2005	13:30	20:30	416	1,1529	0,0590	480,1	122,90
23	23/7/2005	24/7/2005	20:45	06:45	599	1,1475	0,0214	687,8	31,11
24	24/7/2005	24/7/2005	07:00	13:00	360	1,1482	0,0344	413,3	83,23
25	24/7/2006	24/7/2005	13:30	20:30	421	1,1440	0,0515	481,2	107,03
26	24/7/2005	25/7/2005	20:45	06:50	606	1,1429	0,0382	692,6	55,16
27	25/7/2005	25/7/2005	07:00	13:00	364	1,1506	0,0481	418,4	114,97
28	25/7/2005	25/7/2005	13:30	20:30	724	1,1406	0,0612	825,4	74,15
29	25/7/2005	26/7/2005	20:45	06:45	600	1,1545	0,0413	692,7	59,62
30	26/7/2005	26/7/2005	07:00	13:00	361	1,1509	0,0409	415,0	98,55
31	26/7/2005	26/7/2005	13:30	20:30	421	1,1501	0,0661	484,4	136,45
32	26/7/2005	27/7/2005	20:45	06:45	600	1,1479	0,0361	688,8	52,41
33	27/7/2005	27/7/2005	07:30	13:00	360	1,1485	0,0519	413,5	125,52
34	27/7/2005	27/7/2005	13:30	20:38	429	1,1437	0,0418	490,7	85,19
35	27/7/2005	28/7/2005	20:45	06:45	600	1,1472	0,0388	688,3	56,37
36	28/7/2005	29/7/2005	20:45	06:45	603	1,1444	0,0294	690,1	42,60
MÉDIA						1,1467	0,0498	481,1	108,68
DESVIO PADRÃO						0,0059	0,0268	142,6	59,11
MÍNIMO						1,1306	0,0140	210,6	31,11
MÁXIMO						1,1561	0,1424	825,4	294,79

Anexo 3-A. Concentrações gravimétricas de MPA (PTS) coletado em Porto de Aratu, Candeias, BA.

Análise:	Material Particulado Atmosférico	Técnica:	Pesagem
Tamanho da partícula:	até 100 µm	Balança:	Sartorius
Experimento::	Análise gravimétrica	Precisão:	0,1 mg
Local:	Porto de Aratu, Nordeste Generation, Candeias, BA	Código:	Aratu-PTS
Amostrador:	AGV PTS	Calibração:	5/10/2004
Condições padrão:	T _p (°C): 25	T _p (K): 298	P _p (mmHg): 760

Amostra N°	Data inicial	Data final	Hora final	Hora final	Tempo (min.)	Vazão (m ³ min ⁻¹)	Massa (g)	Volume (m ³)	Conc. grav. (µg m ⁻³)
1	5-out	6/10/2004	14:00	14:00	1.440,0	1,1563	0,5895	1.665,1	354,04
2	6-out	7/10/2004	15:00	15:00	1.440,0	1,1618	0,2093	1.673,0	125,10
3	7-out	8/10/2004	10:00	10:00	1.440,0	1,1589	0,2964	1.668,8	177,61
4	18-out	19/10/2004	10:30	10:30	1.440,0	1,1563	0,1766	1.665,1	106,06
5	19-out	20/10/2004	10:30	10:30	1.440,0	1,1653	0,1871	1.678,1	111,50
6	20-out	21/10/2004	13:02	13:02	1.440,0	1,1522	0,2783	1.659,1	167,74
7	21-out	22/10/2004	13:30	11:15	1.305,0	1,1551	0,3407	1.507,4	226,02
8	25-out	26/10/2004	12:40	12:40	1.440,0	1,1511	0,3224	1.657,6	194,50
9	26-out	27/10/2004	15:00	15:00	1.440,0	1,1590	0,3224	1.669,0	193,17
10	27-out	28/10/2004	16:04	16:04	1.440,0	1,1638	0,3506	1.675,9	209,20
11	28-out	29/10/2004	16:45	16:45	1.440,0	1,1695	0,3749	1.684,1	222,61
12	8-nov	9/11/2004	11:05	11:05	1.440,0	1,1589	0,2950	1.668,8	176,77
13	9-nov	10/11/2004	11:40	11:40	1.440,0	1,1662	0,1871	1.679,3	111,42
14	10-nov	11/11/2004	12:35	12:35	1.440,0	1,1658	0,2436	1.678,8	145,10
Média					1.430,4	1,1600	0,2981	1.659,3	180,06
Desvio padrão					36,1	0,0056	0,1064	44,4	64,88
Mínimo					2.603,6	0,0000	0,0203	3.731,2	7.621,54
Mínimo					1.305,0	1,1511	0,1766	1.507,4	106,06
Máximo					1.440,0	1,1695	0,5895	1.684,1	354,04

Amostras de 1 a 7 = Sítio Aratu # 1: próximo ao escritório da usina termoeletrica Nordeste Generation (NG).

Amostras de 8 a 15 = Sítio Aratu # 2: próximo à central elétrica da NG.

Anexo 3-B. Concentrações gravimétricas de MPA (MP₁₀) coletado em Porto de Aratu, Candeias, BA.

Análise:	Material Particulado Atmosférico	Técnica:	Pesagem
Tamanho da partícula:	< 10 µm	Balança:	Sartorius
Experimento:	Análise gravimétrica	Precisão:	0,1 mg
Local:	Porto de Aratu, Nordeste Generation, Candeias, BA	Código:	Aratu - MP10
Amostrador:	AGV PM ₁₀	Calibração:	5/10/2004
Condições padrão:	T _p (°C): 25	T _p (K): 298	P _p (mmHg): 760

Amostra N°	Data inicial	Data final	Hora inicial	Hora final	Tempo (min.)	Vazão (m ³ min ⁻¹)	Massa (g) (g)	Volume (m ³)	Conc. Grav. (µg m ⁻³)
1	5-out	6/10/2004	14:00	14:00	1.440,0	1,1309	0,2004	1.628,5	123,06
2	6-out	7/10/2004	15:00	15:00	1.440,0	1,1383	0,1145	1.639,2	69,85
3	7-out	8/10/2004	10:30	10:30	1.440,0	1,1372	0,1492	1.637,6	91,11
4	18-out	19/10/2004	10:30	10:30	1.440,0	1,1339	0,0722	1.632,9	44,22
5	19-out	20/10/2004	11:00	11:00	1.429,8	1,1311	0,0734	1.617,2	45,39
6	20-out	21/10/2004	12:00	12:00	1.440,0	1,1365	0,0898	1.636,6	54,87
7	21-out	22/10/2004	13:30	11:15	1.307,4	1,1386	0,0725	1.488,6	48,70
8	25-out	26/10/2004	13:15	13:15	1.440,0	1,1352	0,1026	1.634,7	62,76
9	26-out	27/10/2004	15:00	15:00	1.440,0	1,1365	0,2026	1.636,6	123,79
10	27-out	28/10/2004	16:00	16:00	1.440,0	1,1404	0,1379	1.642,1	83,98
11	28-out	29/10/2004	16:45	16:45	1.443,0	1,1478	0,1177	1.656,3	71,06
12	8-nov	9/11/2004	11:05	11:05	1.440,0	1,1347	0,0990	1.633,9	60,59
13	9-nov	10/11/2004	11:05	11:40	1.440,0	1,1446	0,1216	1.648,3	73,77
14	10-nov	11/11/2004	11:40	12:39	1.440,0	1,1404	0,1448	1.642,2	88,17
Média					1.430,0	1,1376	0,1213	1.626,8	74,38
Desvio padrão					35,4	0,0047	0,0425	40,8	25,60
Mínimo					1.307,4	1,1309	0,0722	1.488,6	44,22
Máximo					1.443,0	1,1478	0,2026	1.656,3	123,79

Amostras de 1 a 7 = Sítio Aratu # 1: próximo ao escritório da usina termelétrica Nordeste Generation (NG).

Amostras de 8 a 15 = Sítio Aratu # 2: próximo à central elétrica da NG.

Anexo 4. Concentrações gravimétricas de MPA (PTS) coletado em Bananeira, Ilha de Maré, Salvador, BA.

Análise: Material Particulado Atmosférico Técnica: Pesagem
 Tamanho da partícula: até 100 µm Balança: Sartorius
 Experimento:: Análise gravimétrica Precisão: 0,1 mg
 Local: Bananeira, Ilha de Maré, Salvador, BA. Código: BAN
 Amostrador: PTS Calibração: 15/7/2005
 Condições padrão: T_p (°C): 25 T_p (K): 298 P_p (mmHg): 760

Amostra N°	Data inicial	Data final	Hora final	Hora final	Tempo (min.)	Vazão (m ³ min ⁻¹)	Massa (g) (g)	Volume (m ³)	Conc. grav. (µg m ⁻³)
1	5-set	6/9/2005	11:20	10:20	1.376,4	1,17	0,0516	1.612,4	32,00
2	6-set	8/9/2005	10:40	10:40	1.440,0	1,17	0,0704	1.686,4	41,74
3	7-set	8/9/2005	11:23	11:23	1.437,6	1,17	0,0417	1.684,7	24,75
4	8-set	10/9/2005	11:45	11:45	2.880,0	1,17	0,1479	3.371,7	43,87
5	10-set	12/9/2005	12:00	12:00	2.880,6	1,17	0,0562	3.365,7	16,70
6	12-set	14/9/2005	12:10	12:10	2.880,6	1,17	0,1116	3.375,5	33,06
7	14-set	16/9/2005	16:10	16:10	2.881,2	1,17	0,1817	3.379,6	53,76
8	17-set	19/9/2005	10:30	10:30	2.880,0	1,17	0,1543	3.363,4	45,88
9	19-set	21/9/2005	14:50	14:50	2.880,0	1,16	0,1315	3.349,6	39,26
10	21-set	23/9/2005	15:00	15:00	2.881,2	1,17	0,0938	3.378,1	27,77
11	24-set	26/9/2005	10:30	10:30	2.880,0	1,17	0,1250	3.372,9	37,06
12	26-set	28/9/2005	11:30	11:30	2.879,4	1,16	0,1435	3.339,7	42,97
13	28-set	30/9/2005	15:11	15:11	2.878,8	1,17	0,1144	3.371,4	33,93
14	1-out	3/10/2005	14:50	14:50	2.882,4	1,17	0,1013	3.365,7	30,10
Média					2.567,0	1,17	0,1089	3.001,2	35,9
Desvio padrão					641,4	0,00	0,0423	726,5	9,6
Mínimo					1.376,4	1,16	0,0417	1.612,4	16,7
Máximo					2.882,4	1,17	0,1817	3.379,6	53,8

Anexo 5. Concentrações gravimétricas de MPA (MP₁₀) coletado em São Paulo – SP (IAG-USP).

Análise:	Material Particulado Atmosférico (MPA)	Técnica:	Pesagem
Tamanho da partícula:	< 10 µm	Balança:	Sartorius
Experimento:	Análise gravimétrica	Precisão:	0,1 mg
Local:	São Paulo, SP, Cidade Universitária (IAG-USP)	Código:	IAG-USP
Amostrador:	AVG MP ₁₀ (Energética)	Calibração:	15/7/2005
Condições padrão:	T _p (°C): 25	T _p (K): 298	P _p (mmHg): 760

Amostra N°	Data inicial	Data final	Hora inicial	Hora final	Tempo (min.)	Vazão (m ³ min ⁻¹)	Massa (g)	Volume (m ³)	Conc. grav. (µg m ⁻³)
1	10-ago	11/08/05	10:00	10:00	1.434,0	1,14	0,0412	1.641	25,11
2	11-ago	12/08/05	10:24	07:59	1.295,4	1,14	0,0925	1.481	62,45
3	12-ago	13/08/05	08:18	08:05	1.428,0	1,12	0,0865	1.594	54,26
4	13-ago	14/08/05	08:15	08:15	1.435,2	1,13	0,0840	1.622	51,80
5	14-ago	15/08/05	08:25	07:57	1.412,4	1,11	0,1202	1.567	76,71
6	15-ago	16/08/05	08:05	07:58	1.432,2	1,10	0,0847	1.578	53,68
7	16-ago	17/08/05	08:10	08:01	1.431,0	1,12	0,1267	1.602	79,09
8	17-ago	18/08/05	08:15	07:45	1.410,0	1,12	0,1087	1.582	68,69
9	18-ago	19/08/05	08:00	08:15	1.305,6	1,13	0,0517	1.479	34,95
10	19-ago	20/08/05	08:30	08:16	1.426,8	1,14	0,0561	1.627	34,48
11	20-ago	21/08/05	08:30	08:15	1.425,0	1,13	0,0642	1.617	39,71
12	21-ago	22/08/05	08:30	08:05	1.414,2	1,14	0,0671	1.613	41,61
13	22-ago	23/08/05	08:15	08:05	1.429,8	1,14	0,0893	1.631	54,75
14	23-ago	24/08/05	08:15	08:05	1.429,2	1,13	0,0967	1.622	59,62
15	24-ago	25/08/05	08:15	08:05	1.429,8	1,13	0,0728	1.611	45,18
16	25-ago	26/08/05	08:15	08:15	1.438,8	1,16	0,0455	1.672	27,21
17	26-ago	27/08/05	08:25	08:00	1.414,2	1,15	0,0872	1.623	53,74
18	27-ago	28/08/05	08:05	08:00	1.435,2	1,15	0,0849	1.645	51,61
19	28-ago	29/08/05	08:15	08:05	1.429,2	1,13	0,0749	1.619	46,22
20	29-ago	30/08/05	08:15	08:35	1.460,4	1,12	0,0972	1.635	59,44
Média					1.414,9	1,13	0,0837	1.601	51,02
Desvio padrão					41,9	0,01	0,0216	48,97	14,72
Mínimo					1.295,4	1,10	0,0412	1.479	25,11
Máximo					1.460,4	1,16	0,1267	1.672	79,09

Anexo 6. Planejamento fatorial N° 1 (Plan N° 1).

Análise: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Método: CG-EM modo SCAN

Equipamento: Shimadzu GCMS QP-2010

Volume injetado: 1 µL.

Tempo de análise (tA): t_R (último pico) + 2 min.Conc. da solução padrão: 5 µg mL⁻¹.

Experimento	Tempo de análise (tA)	Picos 5 e 6		Picos 9 e 10		Picos 11 e 12		Picos 14 e 15		Resolução média	Resposta média
		Resolução (R)	Resposta (R/t _R)	Resolução (R)	Resposta (R/t _R)	Resolução (R)	Resposta (R/t _R)	Resolução (R)	Resposta (R/t _R)		
Experimento 1	50,29	2,109	0,107	1,287	0,037	1,097	0,027	1,714	0,036	1,552	0,0516
Experimento 2	54,28	2,182	0,096	1,188	0,030	0,898	0,020	1,454	0,028	1,431	0,0437
Experimento 3	41,82	1,934	0,067	1,000	0,028	0,752	0,020	0,784	0,020	1,117	0,0340
Experimento 4	29,21	1,759	0,121	0,973	0,047	0,733	0,032	1,104	0,042	1,143	0,0606
Experimento 5	42,92	1,781	0,133	1,376	0,050	1,021	0,031	1,793	0,045	1,493	0,0645
Experimento 6	52,20	2,074	0,110	1,231	0,034	0,919	0,022	1,455	0,029	1,420	0,0486
Experimento 7	48,42	1,876	0,070	0,942	0,024	0,742	0,018	1,022	0,022	1,146	0,0335
Experimento 8	26,45	1,717	0,160	0,926	0,047	0,767	0,035	0,647	0,027	1,014	0,0674
Experimento 9	35,91	2,407	0,142	1,080	0,040	0,846	0,028	0,990	0,030	1,331	0,0599
Experimento 10	35,91	2,299	0,135	1,185	0,044	0,857	0,029	0,942	0,028	1,321	0,0590
Experimento 11	35,91	2,231	0,131	1,163	0,043	0,857	0,029	0,980	0,029	1,308	0,0581
Média	41,21	2,034	0,116	1,123	0,039	0,863	0,026	1,171	0,031	1,298	0,0528
Mínimo	26,45	1,717	0,067	0,926	0,024	0,733	0,018	0,647	0,020	1,014	0,0335
Máximo	54,28	2,407	0,160	1,376	0,050	1,097	0,035	1,793	0,045	1,552	0,0674

Picos: 5 e 6 – fenantreno / antraceno; 9 e 10 - Benzo[a]antraceno / criseno; 11 e 12 - benzo[b]fluoranteno / benzo(k)fluoranteno; e 14 e 15 - Indeno[1,2,3-c,d]pireno / Dibenz[a,h]antraceno.

Anexo 7. Planejamento fatorial N° 2 (Plan N° 2).

Análise: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Método: CG-EM modo SCAN

Equipamento: Shimadzu GCMS QP-2010

Volume injetado: 1 µL.

Tempo de análise (tA): t_R (último pico) + 2 min.Conc. da solução padrão: 5 µg mL⁻¹.

Experimento	Tempo de análise (tA)	Picos 5 e 6		Picos 9 e 10		Picos 11 e 12		Picos 14 e 15		Média da Resolução	Resposta média
		Resolução (R)	Resposta (R/t _R)	Resolução (R)	Resposta (R/t _R)	Resolução (R)	Resposta (R/t _R)	Resolução (R)	Resposta (R/t _R)		
Experimento 1	49,26	2,211	0,122	1,198	0,035	0,955	0,024	1,503	0,032	1,466	0,0535
Experimento 2	34,90	2,053	0,128	1,163	0,045	0,771	0,027	0,880	0,027	1,217	0,0567
Experimento 3	30,24	2,010	0,162	1,165	0,055	0,760	0,031	0,933	0,034	1,217	0,0704
Experimento 4	41,93	2,296	0,192	1,287	0,048	1,124	0,035	1,773	0,045	1,620	0,0799
Experimento 5	35,78	1,731	0,112	1,150	0,044	0,840	0,028	1,004	0,030	1,182	0,0537
Experimento 6	41,16	1,746	0,130	1,447	0,057	1,166	0,037	1,949	0,051	1,577	0,0686
Experimento 7	33,90	1,660	0,198	1,416	0,075	1,132	0,046	1,845	0,059	1,513	0,0947
Experimento 8	25,82	1,328	0,172	1,210	0,074	0,863	0,044	0,949	0,041	1,088	0,0826
Experimento 9	33,41	1,928	0,180	1,219	0,055	0,889	0,034	1,316	0,043	1,338	0,0779
Experimento 10	33,41	1,817	0,170	1,219	0,055	0,962	0,037	1,256	0,041	1,313	0,0755
Experimento 11	33,41	1,928	0,180	1,368	0,062	0,898	0,034	1,163	0,038	1,339	0,0784
Média	35,75	1,883	0,159	1,258	0,055	0,942	0,034	1,325	0,040	1,352	0,0720
Mínimo	25,82	1,328	0,112	1,150	0,035	0,760	0,024	0,880	0,027	1,088	0,0535
Máximo	49,26	2,296	0,198	1,447	0,075	1,166	0,046	1,949	0,059	1,620	0,0947

Picos: 5 e 6 – fenantreno / antraceno; 9 e 10 - Benzo[a]antraceno / criseno; 11 e 12 - benzo[b]fluoranteno / benzo(k)fluoranteno; e 14 e 15 - Indeno[1,2,3-c,d]pireno / Dibenz[a,h]antraceno.

Anexo 8. Planejamento experimental Box-Behnken com 6 pontos centrais.

Análise: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Método: CG-EM modo SCAN

Equipamento: Shimadzu GCMS QP-2010

Volume injetado: 1 µL.

Tempo de análise (tA): t_R (último pico) + 2 min.Conc. da solução padrão: 5 µg mL⁻¹.

Experimento	Tempo de análise (tA)	Picos 5 e 6		Picos 9 e 10		Picos 11 e 12		Picos 14 e 15		Resolução média	Resposta média
		Resolução (R)	Resposta (R/t _R)	Resolução (R)	Resposta (R/t _R)	Resolução (R)	Resposta (R/t _R)	Resolução (R)	Resposta (R/t _R)		
Experimento 1	39,70	1,670	0,124	1,162	0,043	0,959	0,030	1,212	0,033	1,251	0,0577
Experimento 2	33,60	1,949	0,220	1,280	0,062	0,950	0,037	1,440	0,046	1,405	0,0913
Experimento 3	34,82	1,565	0,122	1,310	0,062	0,959	0,036	1,551	0,048	1,346	0,0670
Experimento 4	26,61	1,190	0,170	1,124	0,081	1,022	0,055	1,438	0,060	1,194	0,0917
Experimento 5	44,06	1,485	0,115	1,309	0,052	1,046	0,032	1,316	0,032	1,289	0,0579
Experimento 6	36,90	1,414	0,189	1,261	0,068	1,000	0,039	1,613	0,047	1,322	0,0859
Experimento 7	33,81	1,672	0,130	1,296	0,056	0,995	0,037	0,981	0,031	1,236	0,0634
Experimento 8	26,62	1,500	0,200	1,240	0,076	0,927	0,046	1,077	0,045	1,186	0,0916
Experimento 9	44,49	1,727	0,172	1,324	0,052	1,105	0,034	1,788	0,043	1,486	0,0753
Experimento 10	33,02	1,140	0,134	1,389	0,088	1,042	0,048	1,642	0,055	1,303	0,0809
Experimento 11	30,51	2,000	0,200	1,102	0,054	0,817	0,034	1,098	0,039	1,254	0,0817
Experimento 12	26,27	1,239	0,145	1,283	0,083	0,885	0,045	1,095	0,046	1,126	0,0798
Experimento 13	31,91	1,360	0,154	1,451	0,077	1,084	0,046	1,913	0,065	1,452	0,0853
Experimento 14	31,91	1,470	0,166	1,380	0,073	1,013	0,043	1,612	0,055	1,369	0,0842
Experimento 15	31,91	1,453	0,164	1,530	0,081	0,971	0,041	1,645	0,056	1,400	0,0855
Experimento 16	31,91	1,578	0,178	1,355	0,072	0,996	0,042	1,592	0,054	1,380	0,0865
Experimento 17	31,91	1,560	0,176	1,467	0,077	0,979	0,041	1,489	0,051	1,374	0,0864
Experimento 18	31,91	1,487	0,168	1,476	0,078	0,992	0,042	1,489	0,054	1,383	0,0854
Média	34,02	1,532	0,160	1,272	0,066	0,984	0,040	1,397	0,045	1,296	0,0777
Mínimo	26,27	1,140	0,115	1,102	0,043	0,817	0,030	0,981	0,031	1,126	0,0577
Máximo	44,49	2,000	0,220	1,530	0,088	1,105	0,055	1,913	0,065	1,486	0,0917

Picos: 5 e 6 – fenantreno / antraceno; 9 e 10 - Benzo[a]antraceno / criseno; 11 e 12 - benzo[b]fluoranteno / benzo(k)fluoranteno; e 14 e 15 - Indeno[1,2,3-c,d]pireno / Dibenz[a,h]antraceno.

Anexo 9. Planejamento para a matriz Box-Behnken, segundo o método de Derringer e Suich.

Análise: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Método: CG-EM modo SCAN

Equipamento: Shimadzu GCMS QP-2010

Volume injetado: 1 µL.

Tempo de análise

(t_A): t_R (último pico) + 2 min.Conc. da solução padrão: 5 µg mL⁻¹.

Exp. N°	Tempo de análise (t _A)	Picos 5 e 6		Picos 9 e 10		Picos 11 e 12		Picos 14 e 15		Média da Resolução	Média da resposta	Resolução codificada	Tempo de análise codificado	Resposta codificada
		Resolução (R)	Resposta (R/t _A)	Resolução (R)	Resposta (R/t _A)	Resolução (R)	Resposta (R/t _A)	Resolução (R)	Resposta (R/t _A)					
1	39,70	1,670	0,042	1,162	0,043	0,959	0,030	1,212	0,033	1,251	0,037	0,418	0,343	0,3788
2	33,60	1,949	0,058	1,280	0,062	0,950	0,037	1,440	0,046	1,405	0,051	0,675	0,547	0,6074
3	34,82	1,565	0,045	1,310	0,062	0,959	0,036	1,551	0,048	1,346	0,048	0,577	0,506	0,5402
4	26,61	1,190	0,045	1,124	0,081	1,022	0,055	1,438	0,060	1,194	0,060	0,323	0,780	0,5017
5	44,06	1,485	0,034	1,309	0,052	1,046	0,032	1,316	0,032	1,289	0,038	0,481	0,198	0,3088
6	36,90	1,414	0,038	1,261	0,068	1,000	0,039	1,613	0,047	1,322	0,048	0,537	0,437	0,4840
7	33,81	1,672	0,049	1,296	0,056	0,995	0,037	0,981	0,031	1,236	0,043	0,394	0,540	0,4609
8	26,62	1,500	0,056	1,240	0,076	0,927	0,046	1,077	0,045	1,186	0,056	0,310	0,779	0,4916
9	44,49	1,727	0,039	1,324	0,052	1,105	0,034	1,788	0,043	1,486	0,042	0,810	0,184	0,3859
10	33,02	1,140	0,035	1,389	0,088	1,042	0,048	1,642	0,055	1,303	0,056	0,505	0,566	0,5349
11	30,51	2,000	0,066	1,102	0,054	0,817	0,034	1,098	0,039	1,254	0,048	0,424	0,650	0,5249
12	26,27	1,239	0,047	1,283	0,083	0,885	0,045	1,095	0,046	1,126	0,055	0,209	0,791	0,4069
13	31,91	1,360	0,043	1,451	0,077	1,084	0,046	1,913	0,065	1,452	0,058	0,754	0,603	0,6740
14	31,91	1,470	0,046	1,380	0,073	1,013	0,043	1,612	0,055	1,369	0,054	0,614	0,603	0,6087
15	31,91	1,453	0,046	1,530	0,081	0,971	0,041	1,645	0,056	1,400	0,056	0,666	0,603	0,6337
16	31,91	1,578	0,049	1,355	0,072	0,996	0,042	1,592	0,054	1,380	0,054	0,634	0,603	0,6182
17	31,91	1,560	0,049	1,467	0,077	0,979	0,041	1,489	0,051	1,374	0,055	0,623	0,603	0,6127
18	31,91	1,487	0,047	1,476	0,078	0,992	0,042	1,489	0,054	1,383	0,055	0,638	0,603	0,6202
Média	33,44	1,526	0,046	1,319	0,069	0,986	0,040	1,444	0,048	1,320	0,051	0,533	0,552	0,522
Mínimo	26,27	1,140	0,034	1,102	0,043	0,817	0,030	0,981	0,031	1,126	0,037	0,209	0,184	0,309
Máximo	44,49	2,000	0,066	1,530	0,088	1,105	0,055	1,913	0,065	1,486	0,060	0,810	0,791	0,674

Picos: 5 e 6 – fenantreno / antraceno; 9 e 10 - Benzo[a]antraceno / criseno; 11 e 12 - benzo[b]fluoranteno / benzo(k)fluoranteno; e 14 e 15 - Indeno[1,2,3-c,d]pireno / Dibenz[a,h]antraceno.

Anexo 10-A. Estudo do efeito da temperatura do injetor (área de pico).

Análise: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

Modo: SCAN

Técnica: CG-EM

Conc. da sol. Padrão: 5 µg mL⁻¹

Equipamento: Shimadzu GCMS QP-2010

Medida: Área de pico

Pico N°	HPA	260 °C	270 °C	280 °C	290 °C	300 °C	310 °C	320 °C	330 °C	340 °C	Variação %	
		Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8	Exp. 9	260-310 °C	280-310 °C
1	NAF	1,032,264	1,096,486	1,078,761	1,183,032	1,225,680	1,127,879	1,155,561	1,253,172	1,245,116	9.26	4.55
2	ACI	1,412,526	1,466,323	1,461,289	1,581,543	1,693,791	1,570,068	1,505,955	1,618,399	1,706,543	11.15	7.44
3	ACE	1,549,616	1,704,896	1,656,946	1,766,921	1,912,320	1,795,681	1,723,190	1,926,576	1,976,415	15.88	8.37
4	FLU	1,743,737	1,871,070	1,935,632	2,043,543	2,155,701	2,002,307	1,986,240	2,138,521	2,224,368	14.83	3.44
5	FEN	1,334,578	1,424,255	1,520,675	1,618,447	1,706,437	1,643,569	1,694,236	1,818,647	1,873,862	23.15	8.08
6	ANT	1,223,450	1,328,147	1,392,113	1,508,062	1,587,047	1,540,594	1,609,539	1,703,814	1,741,201	25.92	10.67
7	FLT	1,227,973	1,313,818	1,422,192	1,598,547	1,660,029	1,633,452	1,708,820	1,717,966	1,788,110	33.02	14.85
8	PIR	1,238,578	1,282,487	1,511,399	1,584,918	1,697,778	1,665,599	1,795,690	1,823,287	1,826,380	34.48	10.20
9	BaA	943,449	1,004,822	1,282,195	1,415,612	1,551,284	1,598,118	1,712,831	1,693,444	1,689,086	69.39	24.64
10	CRI	979,611	1,094,743	1,320,927	1,504,477	1,595,436	1,744,286	1,792,917	1,742,752	1,784,828	78.06	32.05
11	BbF	679,028	753,128	1,091,134	1,296,022	1,459,426	1,646,065	1,573,816	1,502,978	1,628,045	142.41	50.86
12	BkF	663,917	770,461	1,066,054	1,205,505	1,399,200	1,551,991	1,520,465	1,460,894	1,542,773	133.76	45.58
13	BaP	523,086	598,292	886,425	1,027,672	1,228,171	1,472,167	1,418,748	1,391,727	1,303,888	181.44	66.08
14	IND	347,156	456,719	666,228	863,120	1,044,689	1,411,372	1,356,237	1,257,934	1,298,286	306.55	111.85
15	DBA	373,304	482,289	699,386	951,455	1,177,608	1,429,265	1,430,373	1,339,741	1,380,157	282.87	104.36
16	BgP	408,337	460,139	690,913	978,860	1,090,156	1,461,130	1,451,668	1,347,502	1,336,604	257.82	111.48
Total		15,680,610	17,108,075	19,682,269	22,127,736	24,184,753	25,293,543	25,436,286	25,737,354	26,345,662	61.30	28.51
Mínimo		347,156	456,719	666,228	863,120	1,044,689	1,127,879	1,155,561	1,253,172	1,245,116	9.26	3.44
Máximo		1,743,737	1,871,070	1,935,632	2,043,543	2,155,701	2,002,307	1,986,240	2,138,521	2,224,368	306.55	111.85

Anexo 10-B. Estudo do efeito da temperatura do injetor (altura de pico).

Análise: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

Modo:

SCAN

Técnica: CG-EM

Conc. da sol. Padrão:

5 µg mL⁻¹

Equipamento: Shimadzu GCMS QP-2010

Medida:

Altura de pico

Pico N°	HPA	260 °C	270 °C	280 °C	290 °C	300 °C	310 °C	320 °C	330 °C	340 °C	Variação %	
		Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8	Exp. 9	260-310 °C	280-310 °C
1	NAF	1,393,396	1,550,510	1,417,661	1,429,009	1,539,068	1,525,265	1,575,824	1,620,943	1,603,819	9.46	7.59
2	ACI	1,758,980	1,932,202	1,943,831	2,232,197	2,180,365	2,325,741	2,276,157	2,247,356	2,497,249	32.22	19.65
3	ACE	2,359,492	2,481,508	2,529,054	2,622,895	2,855,563	2,649,703	2,576,918	2,815,042	2,882,518	12.30	4.77
4	FLU	1,619,507	1,678,615	1,701,459	1,851,116	1,899,918	2,011,357	2,003,463	2,069,395	2,212,353	24.20	18.21
5	FEN	1,118,323	1,188,241	1,250,285	1,334,195	1,413,291	1,329,576	1,339,785	1,471,481	1,411,784	18.89	6.34
6	ANT	968,745	1,080,942	1,147,231	1,202,532	1,283,967	1,195,666	1,218,544	1,267,527	1,228,322	23.42	4.22
7	FLT	468,560	501,105	556,350	603,063	655,285	639,634	639,700	651,413	699,792	36.51	14.97
8	PIR	460,192	479,654	537,653	574,675	632,666	622,073	644,552	661,236	669,180	35.18	15.70
9	BaA	330,255	345,961	435,102	494,090	559,231	568,753	585,771	553,880	587,298	72.22	30.72
10	CRI	343,539	375,561	446,057	507,874	576,770	595,389	575,466	571,261	600,646	73.31	33.48
11	BbF	234,515	273,985	356,787	427,208	500,325	597,856	538,483	502,463	558,091	154.93	67.57
12	BkF	227,517	259,200	356,443	415,588	479,352	532,112	535,833	517,074	531,556	133.88	49.28
13	BaP	187,607	213,194	297,725	375,721	434,387	480,881	477,764	497,798	476,650	156.32	61.52
14	IND	119,768	150,053	223,931	284,646	361,428	481,184	440,571	397,741	435,669	301.76	114.88
15	DBA	125,309	161,720	235,557	302,477	381,472	452,278	441,963	432,904	445,496	260.93	92.00
16	BgP	129,748	160,031	240,517	302,296	369,416	472,268	472,691	428,008	467,175	263.99	96.36
Total		11,845,453	12,832,482	13,675,643	14,959,582	16,122,504	16,479,736	16,343,485	16,705,522	17,307,598	39.12	20.50
Mínimo		119,768	150,053	223,931	284,646	361,428	452,278	440,571	397,741	435,669	9.46	4.22
Máximo		2,359,492	2,481,508	2,529,054	2,622,895	2,855,563	2,649,703	2,576,918	2,815,042	2,882,518	301.76	114.88

Anexo 11-A. Repetitividade da resposta do detector para medida de área de sinal.

Análise: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

Medida: Área de pico

Técnica: CG-EM/SIM

Injeção: "splitless"

Equipamento: Shimadzu QP-2010

Volume: 1,0 µL

Pico N°	HPA	10 ng mL ⁻¹			20 ng mL ⁻¹			40 ng mL ⁻¹			100 ng mL ⁻¹		
		Área	DP	CV (%)	Área	DP	CV (%)	Área	DP	CV (%)	Área	DP	CV (%)
1	NAF	16.906	773	4,57	30.524	904	2,96	54.450	1.696	3,11	152.623	5.013	3,28
2	ACI	13.509	327	2,42	25.514	281	1,10	50.677	717	1,41	135.171	1.385	1,02
3	ACE	8.898	255	2,87	16.631	220	1,33	32.209	601	1,86	88.902	1.583	1,78
4	FLU	9.159	246	2,69	16.805	312	1,86	32.889	362	1,10	91.188	1.924	2,11
5	FEN	14.474	266	1,84	25.131	536	2,13	47.311	379	0,80	130.330	2.405	1,85
6	ANT	11.506	282	2,46	21.651	357	1,65	43.042	415	0,96	118.208	2.733	2,31
7	FLT	12.423	213	1,71	23.377	291	1,25	46.072	129	0,28	128.973	2.131	1,65
8	PIR	12.910	275	2,13	24.176	382	1,58	47.963	261	0,54	134.606	2.021	1,50
9	BaA	11.720	173	1,47	22.547	239	1,06	45.006	507	1,13	121.644	1.755	1,44
10	CRI	12.207	155	1,27	22.743	217	0,95	44.421	406	0,91	124.130	1.642	1,32
11	BbF	12.616	187	1,48	24.059	284	1,18	46.885	412	0,88	125.060	1.987	1,59
12	BkF	12.130	202	1,67	22.981	410	1,79	45.417	523	1,15	123.948	1.787	1,44
13	BaP	9.979	80	0,80	19.416	262	1,35	39.055	311	0,80	102.942	2.498	2,43
14	IND	9.642	174	1,80	20.058	1.366	6,81	37.587	716	1,90	102.548	2.402	2,34
15	DBA	8.753	204	2,33	18.390	1.647	8,96	33.239	483	1,45	94.980	2.421	2,55
16	BgP	11.244	162	1,44	21.778	1.644	7,55	40.629	870	2,14	112.028	3.135	2,80
Média		11.755	248	2,06	22.236	585	2,72	42.928	549	1,28	117.955	2.301	1,96
Mínimo		8.753	80	0,80	16.631	217	0,95	32.209	129	0,28	88.902	1.385	1,02
Máximo		16.906	773	4,57	30.524	1.644	7,55	54.450	1.696	3,11	152.623	5.013	3,28

CV (%) = Coeficiente de variação; DP = Desvio padrão

Anexo 11-B. Repetitividade da resposta do detector para medida de altura de sinal.

Análise: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

Técnica: CG-EM

Equipamento: Shimadzu QP-2010

Medida:

Injeção:

Volume:

Área de pico

"splitless"

1,0 µL

Pico N°	HPA	10 ng mL ⁻¹			20 ng mL ⁻¹			40 ng mL ⁻¹			100 ng mL ⁻¹		
		Altura	DP	CV (%)	Altura	DP	CV (%)	Altura	DP	CV (%)	Altura	DP	CV (%)
1	NAF	13.023	1.173	9,01	25.086	2.846	11,34	40.099	2.992	7,46	121.144	10.367	8,56
2	ACI	13.389	436	3,26	25.395	418	1,65	49.401	397	0,80	132.883	2.683	2,02
3	ACE	8.670	249	2,87	16.172	504	3,11	30.707	374	1,22	84.814	1.547	1,82
4	FLU	7.720	234	3,02	14.349	271	1,89	27.810	467	1,68	76.541	2.182	2,85
5	FEN	7.958	120	1,51	13.831	245	1,77	26.133	140	0,53	71.911	1.540	2,14
6	ANT	6.222	180	2,89	11.570	215	1,86	22.975	399	1,73	63.032	1.529	2,43
7	FLT	4.473	72	1,60	8.508	128	1,51	16.635	302	1,82	46.531	1.019	2,19
8	PIR	4.580	167	3,64	8.521	103	1,21	16.668	127	0,76	47.448	1.185	2,50
9	BaA	4.026	77	1,90	7.729	130	1,68	15.276	228	1,49	40.680	573	1,41
10	CRI	4.171	66	1,58	7.773	109	1,40	14.993	144	0,96	41.645	725	1,74
11	BbF	4.247	71	1,67	8.029	140	1,75	15.483	82	0,53	41.133	700	1,70
12	BkF	3.990	70	1,76	7.636	140	1,84	14.675	154	1,05	39.602	770	1,94
13	BaP	3.309	40	1,21	6.393	164	2,57	12.591	229	1,82	32.662	919	2,81
14	IND	3.112	61	1,96	6.161	448	7,27	11.237	257	2,29	30.689	867	2,83
15	DBA	2.815	54	1,92	5.709	522	9,15	10.297	273	2,65	28.944	768	2,65
16	BgP	3.639	91	2,51	6.923	485	7,01	12.643	383	3,03	34.778	1.123	3,23
Média		5.959	198	2,64	11.237	429	3,56	21.101	434	1,86	58.402	1.781	2,68
Mínimo		2.815	40	1,21	5.709	103	1,21	10.297	82	0,53	28.944	573	1,41
Máximo		13.389	1.173	9,01	25.395	2.846	11,34	49.401	2.992	7,46	132.883	10.367	8,56

CV (%) = Coeficiente de variação; DP = Desvio padrão

Anexo 12. Estudo da repetitividade do tempo de retenção.

Análise: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

Técnica: CG-EM/SIM

Equipamento: Shimadzu GCMS QP-2010

Injeção:

"splitless"

Volume:

1,0 µL

PICO N°	HPA	40 ng mL ⁻¹					100 ng mL ⁻¹					MÉDIA	DP	CV
		Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8	Exp. 9	Exp. 10			
1	NAF	5,486	5,482	5,485	5,487	5,485	5,487	5,486	5,485	5,485	5,489	5,485	0,0017	0,0319
2	ACI	6,919	6,917	6,918	6,918	6,917	6,919	6,917	6,920	6,918	6,921	6,918	0,0013	0,0187
3	ACE	7,096	7,094	7,095	7,096	7,095	7,096	7,095	7,097	7,095	7,098	7,095	0,0011	0,0156
4	FLU	7,704	7,702	7,703	7,703	7,702	7,704	7,702	7,705	7,703	7,706	7,703	0,0013	0,0168
5	FEN	9,412	9,410	9,410	9,411	9,409	9,412	9,408	9,414	9,411	9,415	9,410	0,0021	0,0218
6	ANT	9,535	9,534	9,534	9,533	9,532	9,536	9,532	9,538	9,534	9,539	9,534	0,0023	0,0237
7	FLT	13,630	13,627	13,626	13,627	13,625	13,630	13,626	13,635	13,627	13,634	13,627	0,0033	0,0244
8	PIR	14,586	14,583	14,582	14,582	14,581	14,585	14,581	14,589	14,583	14,588	14,583	0,0027	0,0188
9	BaA	20,302	20,299	20,300	20,298	20,298	20,303	20,300	20,305	20,300	20,304	20,299	0,0024	0,0118
10	CRI	20,454	20,451	20,454	20,453	20,451	20,456	20,451	20,460	20,455	20,458	20,453	0,0029	0,0144
11	BbF	25,101	25,101	25,103	25,099	25,101	25,104	25,101	25,108	25,101	25,108	25,101	0,0030	0,0119
12	BkF	25,221	25,220	25,221	25,220	25,220	25,224	25,220	25,227	25,220	25,224	25,220	0,0024	0,0094
13	BaP	26,371	26,370	26,371	26,368	26,369	26,374	26,370	26,379	26,370	26,375	26,370	0,0032	0,0122
14	IND	30,509	30,509	30,509	30,507	30,504	30,512	30,507	30,512	30,506	30,512	30,508	0,0026	0,0086
15	DBA	30,682	30,681	30,680	30,680	30,679	30,683	30,677	30,684	30,682	30,685	30,680	0,0023	0,0075
16	BgP	31,339	31,337	31,339	31,339	31,335	31,342	31,337	31,343	31,336	31,343	31,338	0,0027	0,0088

DP = Desvio padrão relativo

CV = Coeficiente de variação

Anexo 13-A. Planilha de cálculo de limite de detecção e de limite de quantificação (área de sinal).

Análise: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

Técnica: CG-EM

Equipamento: Shimadzu modelo GC-MS QP-2010

Volume: 1,0 µL

Experimento: Curva de Calibração / LD / LQ

Medida: Área de pico (média de 3 determinações)

Conc. ng mL ⁻¹	1 NAF	2 ACI	3 ACE	4 FLU	5 FEN	6 ANT	7 FLT	8 PIR	9 BaA	10 CRI	11 BbF	12 BkF	13 BaP	14 IND	15 DBA	16 BgP
1	3.157	2.159	1.244	1.386	1.928	1.631	1.686	1.922	1.763	1.633	1.956	1.870	1.670	1.446	1.334	1.616
2	6.197	4.338	2.809	2.934	3.867	3.367	3.717	3.925	3.726	3.550	3.960	3.809	3.399	3.051	2.984	3.261
3	8.841	6.603	4.074	4.339	5.680	5.129	5.432	5.781	5.532	5.309	5.957	5.714	5.150	4.709	4.746	5.221
4	11.221	9.272	5.682	5.914	7.889	7.180	7.655	7.961	7.566	7.177	8.110	7.845	7.118	6.464	6.056	6.719
5	13.679	11.486	7.046	7.381	9.667	8.840	9.474	9.915	9.637	9.177	10.282	9.857	8.703	7.656	7.353	8.349
6	16.471	14.579	8.961	9.085	11.864	10.924	11.698	12.294	11.788	11.325	12.663	12.060	10.347	9.993	8.690	10.187
8	21.298	19.386	12.137	12.146	15.645	14.438	15.753	16.405	15.933	15.222	17.276	16.603	14.394	13.568	12.270	13.922
10	26.902	24.314	15.475	15.340	19.785	18.232	19.755	20.749	19.782	19.235	21.526	20.726	17.851	16.572	14.964	17.734
<i>a</i>	2.593	2.492	1.583	1.551	1.984	1.851	2.015	2.098	2.021	1.962	2.198	2.114	1.805	1.706	1.507	1.782
<i>b</i>	829	-634	-538	-244	-131	-304	-426	-361	-386	-486	-501	-495	-218	-384	-49	-311
<i>r</i>	0,9997	0,9996	0,9992	0,9999	0,9999	0,9999	0,9998	0,9998	0,9998	0,9998	0,9997	0,9996	0,9997	0,9990	0,9991	0,9995
<i>r</i> ²	0,9994	0,9991	0,9985	0,9997	0,9997	0,9997	0,9996	0,9995	0,9996	0,9995	0,9993	0,9993	0,9994	0,9980	0,9981	0,9989
Erro	214	239	203	84	109	101	125	151	125	137	185	185	149	252	216	190
<i>s</i>	149,91	167,64	142,12	58,74	76,66	70,51	87,69	106,12	87,44	96,33	129,69	129,80	104,41	176,58	151,07	133,18
LD	0,19	0,22	0,30	0,13	0,13	0,13	0,14	0,17	0,14	0,16	0,19	0,20	0,19	0,34	0,33	0,25
Min =	0,13		Max=	0,34												
LQ	0,58	0,67	0,90	0,38	0,39	0,38	0,44	0,51	0,43	0,49	0,59	0,61	0,58	1,04	1,00	0,75
Min =	0,38		Max=	1,04												

s = Estimativa de desvio padrão do branco*a* = Coeficiente angular (inclinação)*b* = Coeficiente linear (interseção)*r* = Coeficiente de correlação

Anexo 13-B. Planilha de cálculo de limite de detecção e de limite de quantificação (altura de sinal).

Análise: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

Técnica: CG-EM/SIM

Equipamento: Shimadzu modelo GC-MS QP-2010

Volume: 1,0 µL

Experimento: Curva de Calibração / LD / LQ

Medida: Altura de pico (média de 3 determinações)

Conc. ng mL ⁻¹	1 NAF	2 ACI	3 ACE	4 FLU	5 FEN	6 ANT	7 FLT	8 PIR	9 BaA	10 CRI	11 BbF	12 BkF	13 BaP	14 IND	15 DBA	16 BgP
1	3.572	1.375	791	776	712	579	435	449	413	383	438	417	371	314	310	348
2	6.285	4.390	2.651	2.475	2.109	1.797	1.301	1.372	1.274	1.209	1.353	1.251	1.109	1.001	964	1.063
3	8.431	6.515	3.929	3.567	3.098	2.716	1.936	1.994	1.894	1.820	1.988	1.897	1.678	1.572	1.537	1.673
4	9.658	9.077	5.450	5.009	4.258	3.691	2.684	2.820	2.563	2.481	2.773	2.600	2.297	2.060	1.916	2.115
5	11.121	11.250	6.783	6.270	5.176	4.643	3.307	3.429	3.248	3.092	3.388	3.264	2.800	2.410	2.392	2.669
6	15.098	14.357	8.618	7.565	6.348	5.662	4.155	4.236	3.936	3.833	4.213	3.939	3.315	3.054	2.811	3.201
8	19.045	19.161	11.636	10.201	8.415	7.572	5.479	5.546	5.377	5.167	5.554	5.335	4.662	4.148	3.762	4.428
10	22.089	24.333	15.098	12.903	10.472	9.424	6.817	6.996	6.551	6.330	6.939	6.552	5.758	4.999	4.565	5.371
<i>a</i>	2.080	2.529	1.564	1.327	1.070	974	705	717	681	659	714	679	592	516	464	553
<i>b</i>	1.773	-1.019	-755	-375	-141	-237	-173	-138	-161	-172	-152	-153	-136	-71	22	-90
<i>r</i>	0,9947	0,9996	0,9993	0,9997	0,9994	0,9996	0,9995	0,9994	0,9994	0,9994	0,9995	0,9996	0,9993	0,9983	0,9978	0,9990
<i>r</i> ²	0,9893	0,9992	0,9986	0,9993	0,9988	0,9993	0,9991	0,9988	0,9988	0,9989	0,9989	0,9991	0,9986	0,9966	0,9957	0,9980
Erro	710	236	191	115	121	85	71	82	76	72	77	67	73	99	100	82
<i>s</i>	497,45	165,16	134,05	80,32	84,62	59,91	49,79	57,56	53,23	50,47	54,02	46,79	51,01	69,59	70,38	57,43
LD	0,72	0,20	0,26	0,18	0,24	0,18	0,21	0,24	0,23	0,23	0,23	0,21	0,26	0,40	0,46	0,31
Min =	0,18		Max=	0,72												
LQ	2,39	0,65	0,86	0,61	0,79	0,62	0,71	0,80	0,78	0,77	0,76	0,69	0,86	1,35	1,52	1,04
Min =	0,61		Max=	2,39												

s = Estimativa de desvio padrão do branco*a* = coeficiente angular (inclinação)*b* = coeficiente linear (interseção)*r* = Coeficiente de correlação

Anexo 14-A. Planilha referente à curva de calibração de 5 a 400 ng mL⁻¹.

Análise: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

Técnica: CG-EM/SIM

Equipamento: Shimadzu GCMS-QP-2010

Volume: 1,0 µL

Experimento: Gráfico de calibração

Medida: Área de pico (média de 3 determinações)

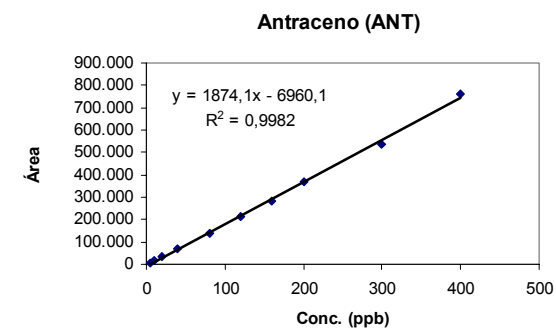
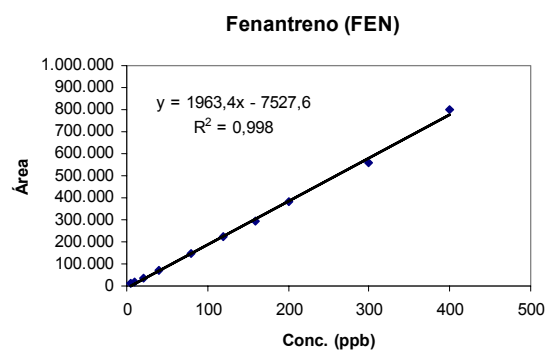
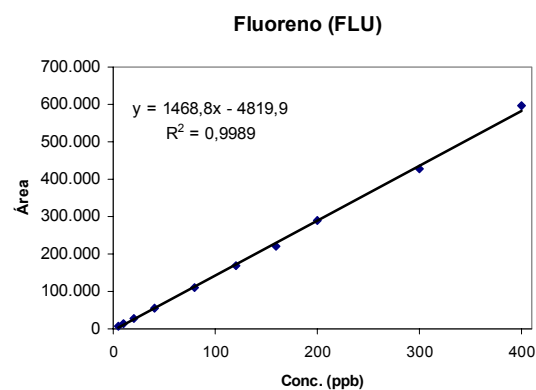
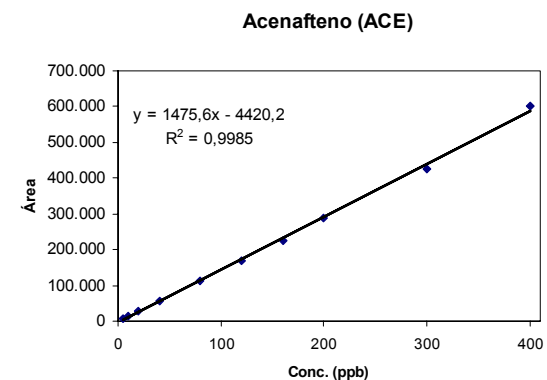
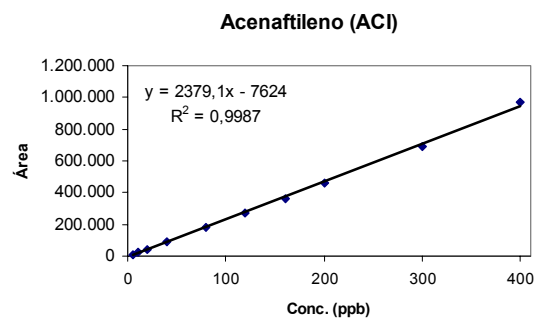
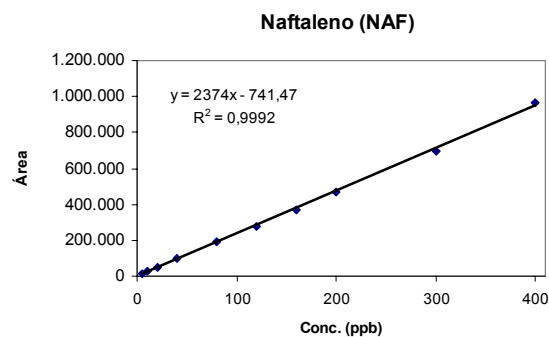
Conc. ng mL ⁻¹	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
	NAF	ACI	ACE	FLU	FEN	ANT	FLT	PIR	BaA	CRI	BbF	BkF	BaP	IND	DBA	BgP
5	13.420	11.232	7.026	7.136	9.268	8.288	8.978	9.571	9.198	8.873	9.912	9.538	8.138	7.143	6.823	7.644
10	27.900	24.398	14.887	14.575	19.934	18.460	20.124	21.210	20.183	19.104	21.754	20.789	18.016	17.697	17.504	17.951
20	49.884	43.452	27.532	27.423	36.336	34.545	38.000	40.088	40.215	37.857	42.482	41.271	36.561	33.709	31.780	34.040
40	98.606	90.246	56.082	54.881	72.519	69.347	73.880	77.071	75.913	71.901	80.452	77.576	69.208	63.002	57.805	64.758
80	192.101	179.653	112.636	109.788	144.468	140.167	148.096	154.337	152.143	145.202	163.972	160.294	140.054	130.418	121.122	135.517
120	277.032	269.437	168.819	167.457	222.802	210.738	224.815	236.490	232.040	223.643	247.198	242.319	213.105	196.953	185.176	206.323
160	371.502	365.091	226.227	222.322	295.282	284.685	308.771	323.722	321.110	303.829	340.350	336.180	297.547	279.259	267.384	287.741
200	467.591	462.931	286.715	287.951	383.841	367.187	389.903	407.942	402.765	385.013	431.257	428.376	375.727	348.852	334.476	364.536
300	697.195	686.413	424.704	426.158	561.293	535.947	568.410	594.863	580.342	558.960	625.825	619.705	543.455	503.113	476.652	523.787
400	966.602	966.980	601.031	594.928	800.083	762.895	808.426	848.609	832.448	806.182	894.872	888.250	782.828	724.389	686.293	770.392
<i>a</i>	2.374	2.379	1.476	1.469	1.963	1.874	1.986	2.083	2.041	1.973	2.196	2.182	1.920	1.778	1.688	1.879
<i>b</i>	-741	-7.624	-4.420	-4.820	-7.528	-6.960	-6.206	-6.641	-5.822	-7.327	-7.311	-8.815	-7.804	-6.862	-6.819	-9.599
<i>r</i>	0,9996	0,9993	0,9993	0,9994	0,9990	0,9991	0,9992	0,9991	0,9990	0,9988	0,9991	0,9990	0,9988	0,9988	0,9987	0,9982
<i>r</i> ²	0,9992	0,9987	0,9985	0,9989	0,9980	0,9982	0,9984	0,9982	0,9980	0,9977	0,9981	0,9979	0,9977	0,9977	0,9975	0,9964
Erro	9.587	12.359	8.076	6.915	12.351	11.217	11.354	12.417	12.852	13.473	13.522	14.094	13.089	12.083	12.008	15.940
<i>s</i>	4.406	5.680	3.711	3.178	5.676	5.155	5.218	5.706	5.906	6.191	6.214	6.477	6.015	5.553	5.518	7.325
FL	2.454	2.291	1.425	1.413	1.878	1.778	1.907	2.003	1.964	1.876	2.101	2.054	1.802	1.671	1.585	1.735
DP	163,53	81,75	39,78	40,03	70,93	70,66	72,18	74,77	73,56	70,17	78,18	92,41	90,00	111,05	122,23	111,01
CV%	6,66	3,57	2,79	2,83	3,78	3,97	3,78	3,73	3,75	3,74	3,72	4,50	4,99	6,65	7,71	6,40

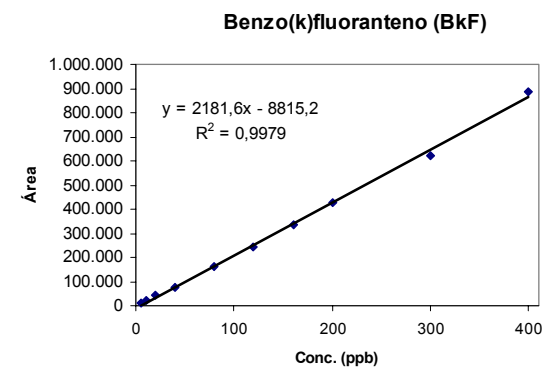
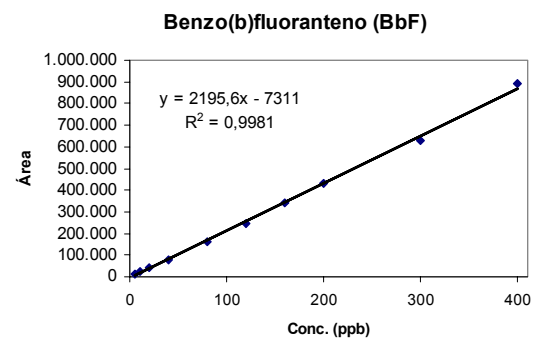
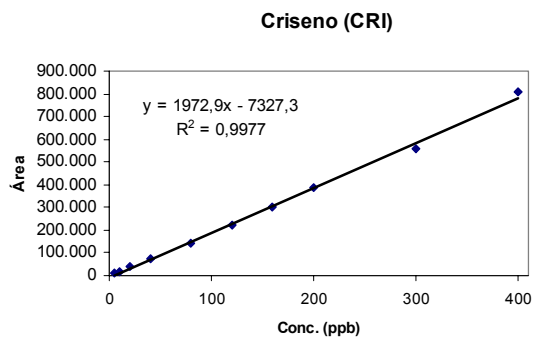
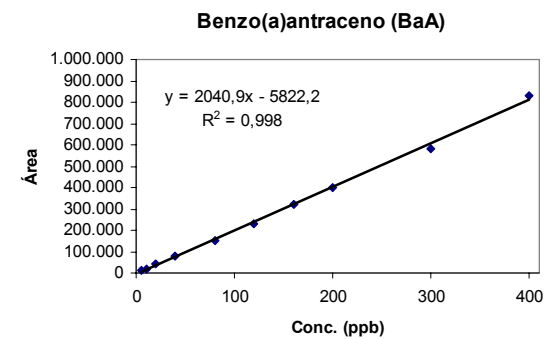
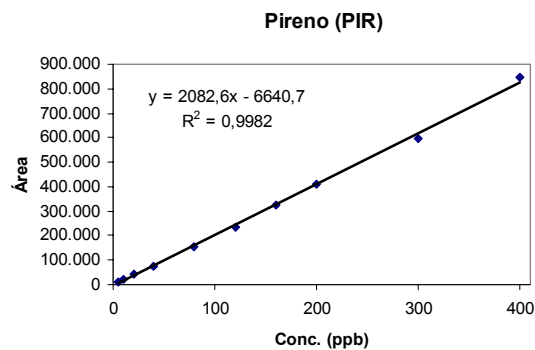
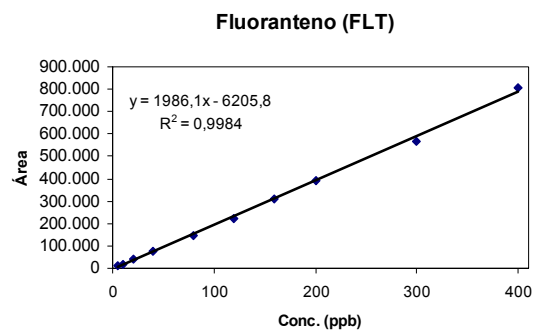
a = coeficiente angular;*b* = coeficiente linear;*r* = coeficiente de correlação;*s* = desvio padrão da reta;

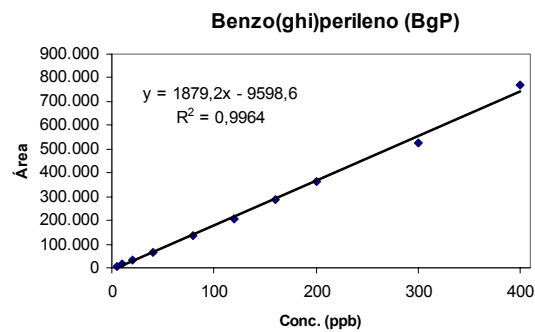
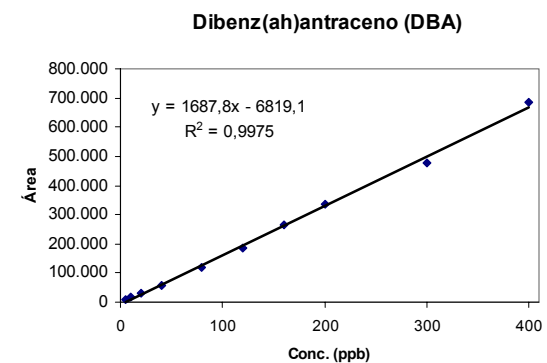
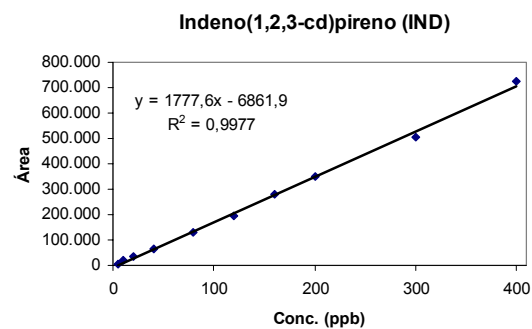
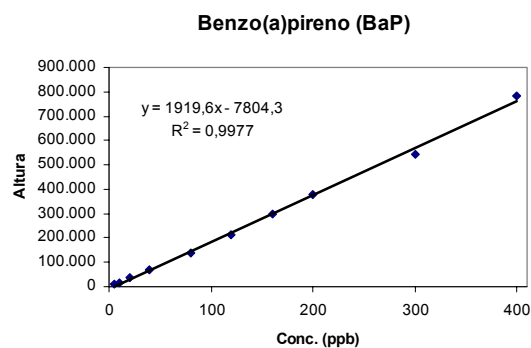
FR = Fator de linearidade (média);

CV = Coeficiente de variância %;

DP = Desvio padrão do fator de resposta.

Anexo 14-B. Gráficos de curvas de calibração de 5 a 400 ng mL⁻¹.

Anexo 14-C. Gráficos de curvas de calibração de 5 a 400 ng mL⁻¹ (continuação).

Anexo 14-D. Gráficos de curvas de calibração de 5 a 400 ng mL⁻¹ (continuação).

Anexo 15-A. Planilha referente à curva de calibração de 50 a 2.000 ng mL⁻¹.

Análise: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

Técnica: CG-EM

Equipamento: Shimadzu GCMS-QP-2010

Modo: SIM

Experimento: Gráfico de calibração

Medida: Área de pico (média de 3 determinações)

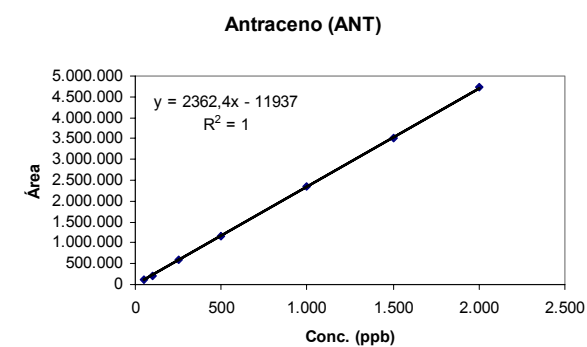
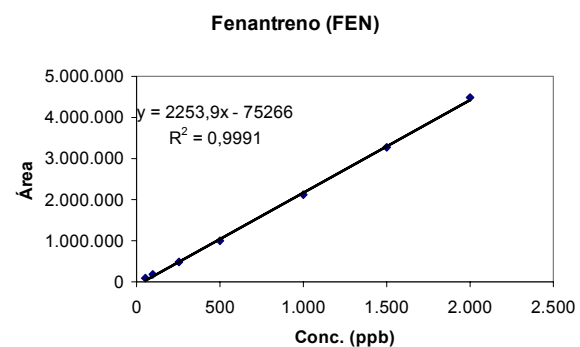
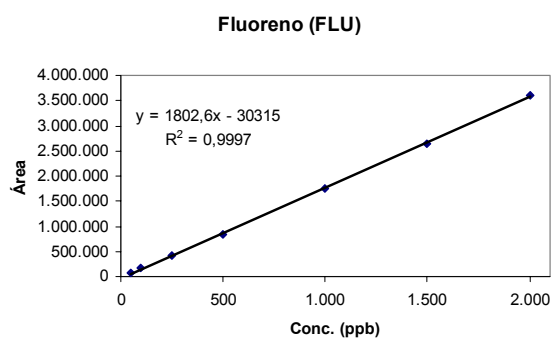
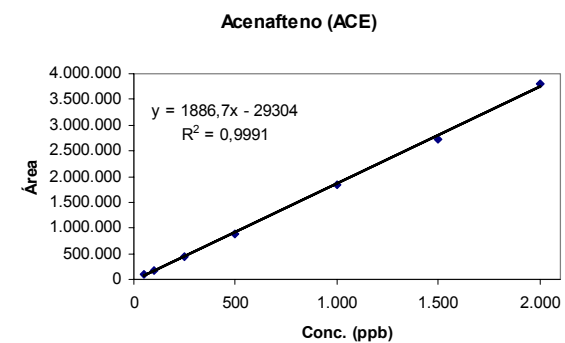
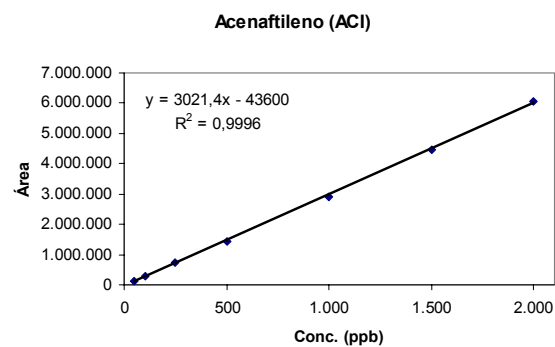
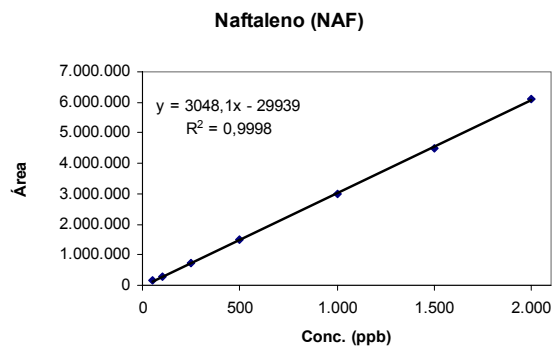
Conc. ng mL ⁻¹	1 NAF	2 ACI	3 ACE	4 FLU	5 FEN	6 ANT	7 FLT	8 PIR	9 BaA	10 CRI	11 BbF	12 BkF	13 BaP	14 IND	15 DBA	16 BgP
50	146.847	140.689	86.800	82.853	93.989	107.475	105.204	110.602	92.779	96.095	86.461	88.091	65.672	47.374	38.133	56.635
100	285.281	281.415	174.461	161.972	180.504	216.174	204.574	218.357	169.747	184.448	160.677	170.275	126.764	93.868	77.154	113.675
250	738.581	719.071	449.994	422.080	480.932	588.153	537.531	570.973	445.119	484.225	430.327	463.941	352.762	254.533	210.553	307.595
500	1.483.741	1.444.749	893.809	843.722	994.131	1.170.346	1.088.520	1.147.637	918.298	989.463	904.835	962.330	742.652	527.904	444.392	646.499
1.000	2.977.406	2.896.556	1.837.447	1.756.009	2.124.471	2.354.220	2.244.668	2.356.027	1.971.445	2.073.981	1.984.362	2.061.276	1.643.344	1.207.938	1.061.187	1.439.015
1.500	4.497.329	4.475.639	2.732.381	2.646.568	3.276.246	3.513.453	3.402.201	3.574.157	3.080.925	3.198.625	3.141.824	3.231.467	2.609.315	1.969.867	1.750.709	2.295.141
2.000	6.120.879	6.051.987	3.808.136	3.608.883	4.494.123	4.723.512	4.564.517	4.794.491	4.157.954	4.291.626	4.268.759	4.379.218	3.568.594	2.733.767	2.441.598	3.149.197
<i>a</i>	3.048	3.021	1.887	1.803	2.254	2.362	2.291	2.404	2.095	2.160	2.155	2.207	1.802	1.378	1.234	1.589
<i>b</i>	-29.939	-43.600	-29.304	-30.315	-75.266	-11.937	-32.022	-30.219	-67.861	-49.083	-94.213	-80.262	-88.684	-86.272	-91.630	-81.767
<i>r</i>	0,9999	0,9998	0,9996	0,9998	0,9996	1,0000	1,0000	1,0000	0,9996	0,9998	0,9993	0,9996	0,9992	0,9982	0,9977	0,9990
<i>r</i> ²	0,9998	0,9996	0,9991	0,9997	0,9991	1,0000	0,9999	0,9999	0,9992	0,9997	0,9986	0,9991	0,9984	0,9965	0,9954	0,9981
Erro	38.758	48.440	45.480	26.730	54.909	11.119	18.027	18.280	49.428	32.571	66.160	53.622	60.109	67.580	69.584	57.900
<i>s</i>	21.836,15	27.290,84	25.623,21	15.059,43	30.935,15	6.264,17	10.156,26	10.299,05	27.847,41	18.350,21	37.273,85	30.210,00	33.865,12	38.074,27	39.202,90	32.620,40
FR	2.964	2.900	1.804	1.711	2.022	2.295	2.182	2.302	1.896	2.005	1.869	1.950	1.521	1.121	959	1.334
DP	63,05	79,98	57,56	65,72	166,10	95,34	88,58	82,67	142,62	114,61	203,41	190,44	205,22	174,72	189,11	182,22
CV%	2,13	2,76	3,19	3,84	8,22	4,15	4,06	3,59	7,52	5,72	10,89	9,77	13,50	15,58	19,72	13,66

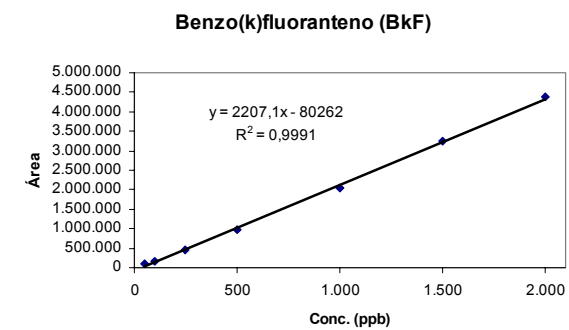
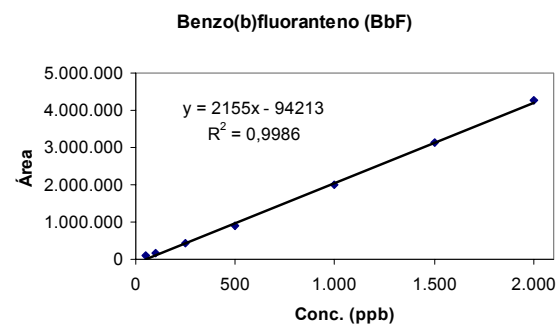
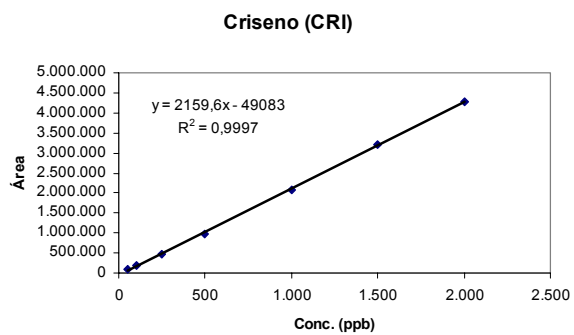
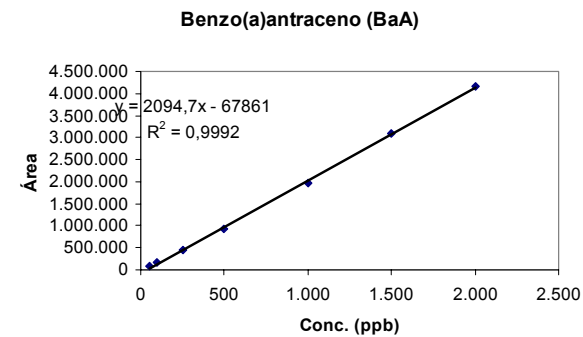
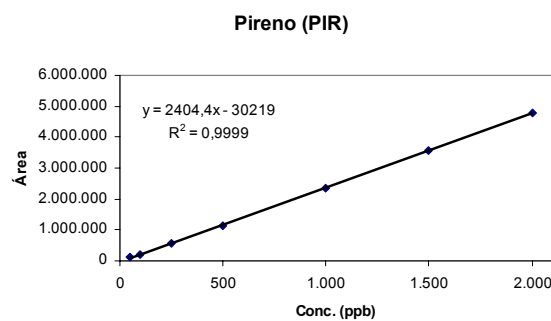
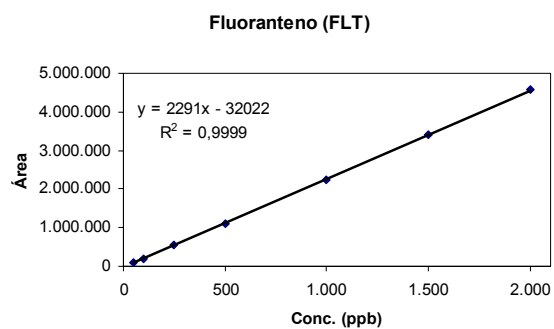
a = coeficiente angular;*b* = coeficiente linear;*r* = coeficiente de correlação*s* = desvio padrão da reta;

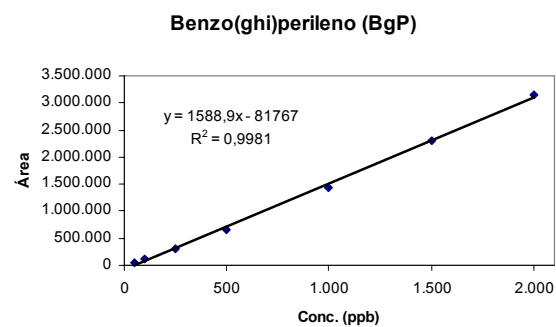
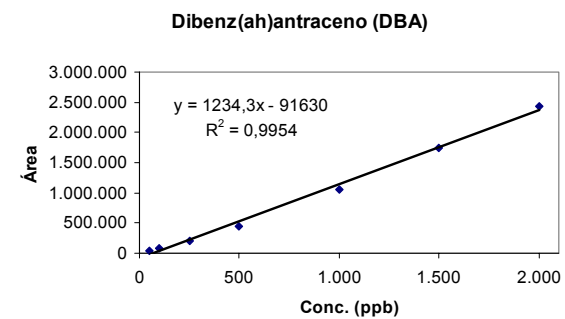
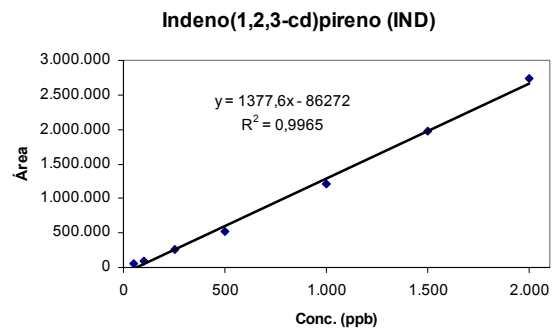
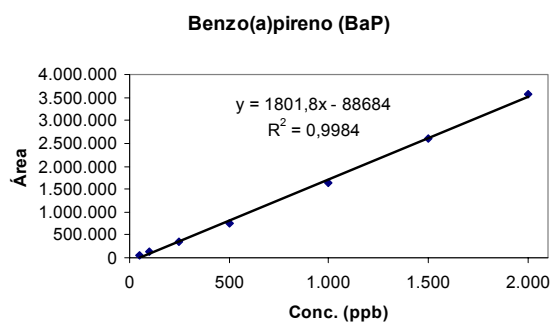
FR = Fator de linearidade (média);

CV = Coeficiente de variância %;

DP = Desvio padrão do fator de resposta.

Anexo 15-B. Gráficos de curvas de calibração de 50 a 2.000 ng mL⁻¹.

Anexo 15-C. Gráficos de curvas de calibração de 50 a 2.000 ng mL⁻¹ (continuação).

Anexo 15-C. Gráficos de curvas de calibração de 50 a 2.000 ng mL⁻¹ (continuação).

Anexo 16-A. Concentrações atmosféricas de HPA de amostras da Estação da Lapa.

Análise: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) Experimento: Determinação de concentração de HPA
 Local: Estação da Lapa, Salvador - BA Equipamento: Shimadzu GCMS-QP-2010
 Período de amostragem: 16/07 a 28/07/2005 Técnica: CG-EM modo SIM
 Amostra: MPA / MP₁₀ Unidade: ng m⁻³

N°	Data	Dia	Hora	NAF	ACI	ACE	FLU	FEN	ANT	FLT	PIR	BaA	CRI	BbF	BkF	BaP	IND	DBA	BgP	HPA total
1	16-jul	SAB	07:10	0,762	0,150	0,077	0,211	1,321	0,255	0,800	1,550	0,964	2,051	0,650	0,367	0,601	0,336	0,000	0,599	10,695
2	16-jul	SAB	13:20	0,314	0,055	0,055	0,071	0,973	0,145	1,082	2,154	1,546	2,556	2,006	0,639	1,822	1,247	0,505	2,366	17,538
3	16-jul	SAB	20:20	0,403	0,036	0,036	0,152	0,798	0,145	1,097	2,123	1,829	4,031	3,447	0,983	3,482	2,408	0,000	4,183	25,152
4	17-jul	DOM	07:20	0,246	0,060	0,041	0,000	0,428	0,522	0,373	0,852	0,419	1,181	0,511	0,226	0,383	0,000	0,000	0,361	5,605
5	17-jul	DOM	13:40	0,126	0,117	0,091	0,109	0,461	0,091	0,508	1,008	0,637	1,821	0,583	0,290	0,648	0,468	0,316	0,565	7,837
6	17-jul	DOM	21:10	0,067	0,178	0,128	0,000	0,584	0,737	0,543	1,054	1,078	1,942	1,781	0,983	2,980	2,879	0,705	4,446	20,085
7	18-jul	SEG	07:10	0,322	0,076	0,202	0,000	0,969	0,082	1,188	2,083	1,879	8,639	6,846	1,418	1,736	1,303	0,483	1,597	28,824
8	18-jul	SEG	14:40	0,339	0,063	0,106	0,134	1,082	0,146	1,366	2,452	2,039	6,240	2,622	2,444	1,891	1,234	0,427	1,832	24,416
9	18-jul	SEG	22:00	0,538	0,055	0,295	0,745	0,796	0,226	0,943	1,730	1,401	3,686	1,449	0,711	1,814	1,278	0,000	1,658	17,323
10	19-jul	TER	07:10	0,388	0,130	0,140	0,169	0,717	0,183	0,805	1,590	0,944	2,053	0,595	0,329	0,567	0,332	0,000	0,387	9,328
11	19-jul	TER	14:10	0,319	0,166	0,119	0,229	1,450	0,275	0,858	1,601	1,199	2,184	0,784	0,434	0,839	0,424	0,297	0,759	11,938
12	20-jul	QUA	07:00	0,318	0,043	0,137	0,132	1,108	0,191	1,144	2,064	1,498	4,846	1,271	0,376	0,790	0,449	0,000	0,486	14,852
13	20-jul	QUA	13:50	0,294	0,079	0,189	0,127	1,617	0,165	1,551	2,737	2,265	6,923	2,675	0,702	2,253	1,105	0,365	1,795	24,840
14	20-jul	QUA	22:00	0,495	0,002	0,460	0,159	0,644	0,829	0,580	0,954	0,867	1,430	1,438	0,628	1,573	1,435	0,000	2,177	13,670
15	21-jul	QUI	07:00	0,281	0,061	0,146	0,115	1,184	0,158	1,408	2,521	1,692	5,754	1,589	0,454	1,162	0,613	0,000	0,807	17,945
16	21-jul	QUI	13:30	0,234	0,057	0,057	0,108	1,135	0,167	1,026	1,898	1,613	5,248	1,747	0,473	1,210	0,713	0,000	0,961	16,647
17	21-jul	QUI	22:00	0,254	0,103	0,129	0,051	0,431	0,105	0,298	0,601	0,416	1,158	0,588	0,228	0,449	0,366	0,000	0,486	5,663
18	22-jul	SEX	07:05	0,062	0,085	0,166	0,147	1,015	0,170	1,334	2,273	1,589	2,503	1,366	0,420	1,003	0,515	0,000	0,658	13,308
19	22-jul	SEX	13:35	0,201	0,047	0,013	0,091	0,758	0,087	0,709	1,323	1,101	3,604	1,310	0,350	1,052	0,565	0,000	0,907	12,117
20	22-jul	SEX	20:45	0,200	0,054	0,111	0,075	0,435	0,071	0,460	0,930	0,705	0,821	1,859	0,548	1,676	1,386	0,295	2,249	11,876

Continua...

Anexo 15-B. Concentrações atmosféricas de HPA de amostras da Estação da Lapa (continuação).

Análise: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) Experimento: Determinação de concentração de HPA
 Local: Estação da Lapa, Salvador - BA Equipamento: Shimadzu GCMS-QP-2010
 Período de amostragem: 16/07 a 28/07/2005 Técnica: CG-EM modo SIM
 Amostra: MPA / MP₁₀ Unidade: ng m⁻³

N°	Data	Dia	Hora	NAF	ACI	ACE	FLU	FEN	ANT	FLT	PIR	BaA	CRI	BbF	BkF	BaP	IND	DBA	BgP	HPA total
21	23-jul	SAB	07:00	0,341	0,020	0,005	0,094	0,853	0,110	0,415	0,835	0,559	1,674	0,360	0,220	0,394	0,249	0,000	0,286	6,415
22	23-jul	SAB	13:30	0,293	0,013	0,010	0,076	0,518	0,109	0,370	0,648	0,590	0,966	0,702	0,265	0,619	0,397	0,000	0,473	6,048
23	23-jul	SAB	20:45	0,179	0,002	0,000	0,049	0,307	0,255	0,141	0,259	0,258	0,348	0,436	0,180	0,344	0,287	0,000	0,332	3,378
24	24-jul	DOM	07:00	0,391	0,008	0,046	0,094	0,627	0,113	0,452	0,753	0,528	1,587	0,535	0,250	0,413	0,276	0,000	0,277	6,350
25	24-jul	DOM	13:30	0,296	0,017	0,032	0,104	0,625	0,107	0,522	0,886	0,645	0,958	0,734	0,245	0,604	0,320	0,000	0,493	6,588
26	24-jul	DOM	20:45	0,238	0,008	0,024	0,061	0,409	0,071	0,254	0,448	0,333	0,672	0,446	0,179	0,344	0,295	0,000	0,361	4,143
27	25-jul	SEG	07:00	0,379	0,040	0,103	0,130	1,039	0,121	0,897	1,446	0,813	2,695	0,632	0,264	0,432	0,282	0,000	0,270	9,544
28	25-jul	SEG	13:30	0,174	0,066	0,110	0,063	0,449	0,077	0,416	0,708	0,449	1,400	0,439	0,108	0,352	0,221	0,000	0,243	5,276
29	25-jul	SEG	20:45	0,273	0,050	0,085	0,068	0,463	0,081	0,348	0,630	0,459	0,605	0,827	0,269	0,671	0,362	0,139	0,489	5,820
30	26-jul	TER	07:00	0,309	0,074	0,180	0,132	1,213	0,188	1,128	1,770	1,127	3,484	1,092	0,350	0,823	0,461	0,000	0,615	12,946
31	26-jul	TER	13:30	0,265	0,063	0,114	0,113	1,039	0,161	0,966	1,516	0,966	2,985	0,935	0,300	0,705	0,395	0,000	0,527	11,051
32	26-jul	TER	20:45	0,229	0,022	0,042	0,071	0,394	0,090	0,307	0,553	0,328	0,878	0,434	0,306	0,327	0,249	0,000	0,286	4,517
33	27-jul	QUA	07:30	0,384	0,131	0,101	0,168	1,002	0,214	0,713	1,296	0,994	2,038	0,587	0,353	0,555	0,344	0,327	0,392	9,598
34	27-jul	QUA	13:30	0,345	0,124	0,072	0,150	0,922	0,204	0,653	1,209	1,074	3,134	0,753	0,401	0,807	0,433	0,203	0,606	11,089
35	27-jul	QUA	20:45	0,067	0,009	0,000	0,055	0,504	0,083	0,405	0,669	0,634	1,219	1,224	0,354	0,917	0,577	0,232	0,785	7,736
36	28-jul	QUI	20:45	0,063	0,004	0,021	0,048	0,335	0,072	0,291	0,502	0,661	1,188	1,686	0,495	1,453	1,266	0,331	2,289	10,707
Média*				0,289	0,063	0,101	0,119	0,795	0,189	0,732	1,323	1,003	2,625	1,304	0,487	1,047	0,707	0,128	1,056	11,968
Desvio padrão				0,139	0,048	0,090	0,120	0,342	0,169	0,381	0,674	0,537	1,964	1,197	0,427	0,757	0,623	0,194	1,037	6,577
Mínimo				0,062	0,002	0,000	0,000	0,307	0,071	0,141	0,259	0,258	0,348	0,360	0,108	0,327	0,000	0,000	0,243	3,378
Máximo				0,762	0,178	0,460	0,745	1,617	0,829	1,551	2,737	2,265	8,639	6,846	2,444	3,482	2,879	0,705	4,446	28,824

* Média calculada para o total de 36 amostras.

Anexo 17-A. Concentrações atmosféricas de HPA de amostras de Porto de Aratu, AGV PTS (d.p. ≤ 100 µm)

Análise: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) Experimento: HPA
 Local: Porto de Aratu, Nordeste Generation, Candeias, BA Equipamento: Shimadzu GCMS-QP-2010
 Período de amostragem: 05/10 a 11/11/2004 Técnica: CG-EM modo SIM
 Amostra: MPA / PTS Unidade: ng m⁻³

N°	DATA	DIA	HORA	NAF	ACI	ACE	FLU	FEN	ANT	FLT	PIR	BaA	CRI	BbF	BkF	BaP	IND	DBA	BgP	TOTAL
1	5-out	TER	14:00	0,032	0,049	0,000	0,037	0,094	0,041	0,192	0,238	0,301	1,066	5,049	1,515	1,224	3,016	0,651	3,047	16,553
2	6-out	QUA	15:00	0,138	0,037	0,061	0,049	0,107	0,039	0,147	0,188	0,158	0,516	2,131	0,629	0,509	1,073	0,273	0,995	7,050
3	7-out	QUI	10:00	0,135	0,032	0,105	0,044	0,196	0,052	0,204	0,261	0,213	0,352	1,051	0,397	0,516	0,582	0,236	0,473	4,850
4	18-out	SEG	10:30	0,129	0,035	0,064	0,050	0,252	0,064	0,676	0,710	1,407	1,940	6,374	2,347	2,783	2,525	1,404	2,552	23,313
5	19-out	TER	10:30	0,109	0,030	0,032	0,046	0,170	0,049	0,171	0,190	0,194	0,473	1,029	0,351	0,261	0,448	0,148	0,404	4,106
6	20-out	QUA	13:02	0,095	0,026	0,037	0,000	0,079	0,038	0,157	0,165	0,158	0,392	1,183	0,383	0,274	0,298	0,117	0,342	3,746
7	21-out	QUI	13:30	0,146	0,043	0,025	0,046	0,151	0,051	0,516	0,600	0,487	1,355	5,825	2,095	1,756	1,641	0,815	2,307	17,859
8	25-out	SEG	12:40	0,098	0,035	0,000	0,045	0,201	0,052	0,339	0,328	0,653	1,791	5,277	2,166	1,631	2,283	0,879	2,715	18,492
9	26-out	TER	15:00	0,113	0,030	0,026	0,038	0,143	0,049	0,096	0,108	0,150	0,268	1,030	0,324	0,305	0,413	0,167	0,390	3,651
10	27-out	QUA	16:04	0,142	0,033	0,050	0,043	0,173	0,052	0,151	0,193	0,183	0,323	1,236	0,531	0,608	0,906	0,287	0,925	5,838
11	28-out	QUI	16:45	0,090	0,029	0,000	0,038	0,113	0,043	0,099	0,126	0,142	0,359	1,320	0,502	0,433	0,568	0,165	0,641	4,668
12	8-nov	SEG	11:05	0,118	0,032	0,016	0,044	0,162	0,050	0,152	0,160	0,208	0,384	1,884	0,644	0,711	1,378	0,272	1,476	7,692
13	9-nov	TER	11:40	0,071	0,029	0,000	0,037	0,125	0,043	0,239	0,223	0,272	0,632	1,543	0,548	0,313	0,280	0,206	0,450	5,011
14	10-nov	QUA	12:35	0,034	0,023	0,015	0,033	0,075	0,103	0,073	0,077	0,092	0,168	0,479	0,195	0,189	0,327	0,108	0,348	2,338
Média				0,104	0,033	0,031	0,039	0,146	0,052	0,229	0,255	0,330	0,716	2,529	0,902	0,822	1,124	0,409	1,219	8,940
Desvio padrão				0,037	0,007	0,031	0,012	0,051	0,016	0,172	0,182	0,345	0,583	2,093	0,770	0,758	0,914	0,384	1,004	6,919
Mínimo				0,032	0,023	0,000	0,000	0,075	0,038	0,073	0,077	0,092	0,168	0,479	0,195	0,189	0,280	0,108	0,342	2,338
Máximo				0,146	0,049	0,105	0,050	0,252	0,103	0,676	0,710	1,407	1,940	6,374	2,347	2,783	3,016	1,404	3,047	23,313

Amostras: 1 a 7: Porto de Aratu, Nordeste Generation, próximo ao escritório.

Amostras: 8 a 14: Porto de Aratu, Nordeste Generation, próximo à central elétrica.

Anexo 17-B. Concentrações atmosféricas de HPA de amostras de Porto de Aratu, AGV MP₁₀ (d.p. < 10 µm).

Análise: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) Experimento: Determinação de concentração de HPA
 Local: Porto de Aratu, Nordeste Generation, Candeias, BA Equipamento: Shimadzu GCMS-QP-2010
 Período de amostragem: 05/10 a 12/11/2004 Técnica: CG-EM modo SIM
 Amostra: MPA / MP₁₀ Unidade: ng m⁻³

N°	DATA	DIA	HORA	NAF	ACI	ACE	FLU	FEN	ANT	FLT	PIR	BaA	CRI	BbF	BKF	BaP	IND	DBA	BgP	TOTAL
1	5-out	TER	14:00	0,018	0,031	0,000	0,035	0,086	0,038	0,146	0,167	0,208	0,748	2,959	0,884	0,726	1,562	0,361	1,630	9,597
2	6-out	QUA	15:00	0,106	0,022	0,000	0,036	0,083	0,036	0,102	0,115	0,121	0,356	1,337	0,397	0,350	0,607	0,158	0,571	4,397
3	7-out	QUI	10:30	0,077	0,025	0,000	0,038	0,095	0,040	0,089	0,084	0,109	0,159	0,399	0,181	0,178	0,182	0,103	0,184	1,943
4	18-out	SEG	10:30	0,075	0,033	0,015	0,046	0,209	0,061	0,679	0,545	1,214	1,753	4,854	2,160	1,884	1,891	0,685	1,957	18,060
5	19-out	TER	11:00	0,100	0,027	0,019	0,037	0,118	0,044	0,134	0,131	0,158	0,395	0,539	0,271	0,227	0,248	0,112	0,238	2,799
6	20-out	QUA	12:00	0,086	0,025	0,017	0,000	0,085	0,041	0,146	0,156	0,157	0,271	1,051	0,364	0,266	0,244	0,109	0,313	3,330
7	21-out	QUI	13:30	0,118	0,042	0,000	0,041	0,131	0,049	0,394	0,489	0,356	0,863	4,499	1,895	1,304	1,352	0,644	1,833	14,009
8	25-out	SEG	13:15	0,077	0,028	0,017	0,000	0,086	0,039	0,162	0,187	0,380	0,848	3,841	1,499	1,204	1,596	0,687	1,893	12,544
9	26-out	TER	15:00	0,050	0,025	0,015	0,031	0,062	0,037	0,068	0,074	0,110	0,198	0,637	0,257	0,219	0,291	0,118	0,296	2,489
10	27-out	QUA	16:00	0,095	0,035	0,049	0,035	0,090	0,042	0,067	0,111	0,105	0,154	0,621	0,274	0,351	0,626	0,189	0,651	3,493
11	28-out	QUI	16:45	0,095	0,028	0,024	0,035	0,088	0,040	0,100	0,121	0,149	0,293	0,865	0,287	0,314	0,361	0,171	0,606	3,576
12	8-nov	SEG	11:05	0,046	0,025	0,013	0,000	0,066	0,036	0,104	0,115	0,169	0,345	1,715	0,584	0,565	0,880	0,230	0,828	5,720
13	9-nov	TER	11:40	0,030	0,023	0,000	0,000	0,052	0,032	0,160	0,121	0,130	0,352	0,847	0,260	0,140	0,200	0,135	0,266	2,748
14	10-nov	QUA	12:39	0,000	0,022	0,015	0,029	0,047	0,093	0,040	0,074	0,075	0,128	0,253	0,184	0,094	0,170	0,074	0,178	1,476
Média				0,069	0,028	0,013	0,026	0,093	0,045	0,171	0,178	0,246	0,490	1,744	0,678	0,559	0,729	0,270	0,817	6,156
Desvio padrão				0,035	0,006	0,013	0,017	0,040	0,016	0,169	0,148	0,293	0,440	1,601	0,674	0,537	0,615	0,229	0,694	5,241
Mínimo				0,000	0,022	0,000	0,000	0,047	0,032	0,040	0,074	0,075	0,128	0,253	0,181	0,094	0,170	0,074	0,178	1,476
Máximo				0,118	0,042	0,049	0,046	0,209	0,093	0,679	0,545	1,214	1,753	4,854	2,160	1,884	1,891	0,687	1,957	18,060

Amostras: 1 a 7: Porto de Aratu, Nordeste Generation, próximo ao escritório.
 8 a 14: Porto de Aratu, Nordeste Generation, próximo à central elétrica.

Anexo 18. Concentrações atmosféricas de HPA de amostras de Bananeira (Ilha de Maré), AGV PTS (d.p. $\leq 100 \mu\text{m}$).

Análise: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) Experimento: Determinação de concentração de HPA
 Local: Bananeira, Ilha de Maré, Salvador, Bahia Equipamento: Shimadzu GCMS-QP-2010
 Período de amostragem: 05/09 a 03/10/2005 Técnica: CG-EM modo SIM
 Amostra: MPA / PTS Unidade: ng m^{-3}

N°	DATA	DIA	HORA	NAF	ACI	ACE	FLU	FEN	ANT	FLT	PIR	BaA	CRI	BbF	BkF	BaP	IND	DBA	BgP	TOTAL
1	5-set	QUA	10:00	0,088	0,039	0,000	0,000	0,148	0,055	0,431	0,359	0,462	0,966	2,627	1,423	0,999	0,760	0,457	1,226	10,039
2	6-set	QUI	10:24	0,063	0,039	0,000	0,033	0,147	0,050	0,415	0,394	0,619	1,135	2,923	1,536	0,962	0,789	0,587	1,309	11,001
3	7-set	SEX	08:18	0,113	0,024	0,012	0,032	0,069	0,036	0,051	0,084	0,059	0,075	0,140	0,080	0,083	0,114	0,000	0,093	1,062
4	8-set	SÁB	08:15	0,055	0,021	0,000	0,024	0,108	0,031	0,185	0,184	0,161	0,291	0,848	0,284	0,342	0,396	0,129	0,331	3,389
5	10-set	DOM	08:25	0,076	0,015	0,000	0,020	0,053	0,022	0,054	0,064	0,051	0,075	0,160	0,074	0,081	0,121	0,055	0,097	1,020
6	12-set	SEG	08:05	0,062	0,031	0,000	0,027	0,119	0,043	0,238	0,224	0,224	0,301	0,811	0,329	0,338	0,611	0,138	0,428	3,923
7	14-set	TER	08:10	0,062	0,031	0,007	0,028	0,117	0,040	0,233	0,281	0,352	0,537	2,400	1,036	1,157	0,911	0,388	1,350	8,932
8	17-set	QUA	08:15	0,097	0,059	0,058	0,072	0,120	0,172	0,449	0,439	0,614	1,330	2,443	1,026	1,045	0,698	0,278	0,996	9,895
9	19-set	QUI	08:00	0,034	0,017	0,008	0,022	0,121	0,044	0,230	0,270	0,449	0,708	2,061	0,996	0,815	0,812	0,375	1,104	8,068
10	21-set	SEX	08:30	0,067	0,052	0,000	0,020	0,061	0,024	0,131	0,131	0,129	0,358	1,007	0,279	0,290	0,419	0,121	0,343	3,432
11	24-set	SÁB	08:30	0,075	0,026	0,012	0,029	0,116	0,032	0,203	0,208	0,129	0,180	0,346	0,365	0,234	0,264	0,077	0,207	2,502
12	26-set	DOM	08:30	0,000	0,015	0,011	0,016	0,070	0,026	0,241	0,310	0,506	0,844	2,758	1,217	1,143	0,881	0,565	1,117	9,721
13	28-set	SEG	08:15	0,054	0,026	0,000	0,024	0,087	0,032	0,152	0,214	0,366	0,674	1,870	0,944	0,778	0,773	0,427	0,932	7,352
14	1-out	TER	08:15	0,023	0,019	0,000	0,018	0,054	0,033	0,122	0,187	0,243	0,798	2,275	0,577	0,639	0,753	0,202	0,604	6,548
Média				0,062	0,030	0,008	0,026	0,099	0,046	0,224	0,239	0,312	0,591	1,619	0,726	0,636	0,593	0,271	0,724	6,206
Desvio padrão				0,029	0,014	0,015	0,016	0,033	0,038	0,129	0,111	0,197	0,396	1,021	0,499	0,398	0,277	0,195	0,469	3,551
Mínimo				0,000	0,015	0,000	0,000	0,053	0,022	0,051	0,064	0,051	0,075	0,140	0,074	0,081	0,114	0,000	0,093	1,020
Máximo				0,113	0,059	0,058	0,072	0,148	0,172	0,449	0,439	0,619	1,330	2,923	1,536	1,157	0,911	0,587	1,350	11,001

Anexo 19. Concentrações atmosféricas de HPA de amostras de São Paulo (IAG-USP), AGV MP₁₀ (d.p. < 10 µm).

Análise: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) Experimento: Determinação de concentração de HPA
 Local: São Paulo, SP, Cidade Universitária (IAG-USP) Equipamento: Shimadzu GCMS-QP-2010
 Período: 10/08 a 30/08/2005 Técnica: CG-EM modo SIM
 Amostra: MPA / MP₁₀ Unidade: ng m⁻³

N°	DATA	DIA	HORA	NAF	ACI	ACE	FLU	FEN	ANT	FLT	PIR	BaA	CRI	BbF	BkF	BaP	IND	DBA	BgP	TOTAL
1	10-ago	QUA	10:00	0,022	0,005	0,000	0,007	0,051	0,007	0,087	0,096	0,069	0,203	0,377	0,115	0,131	0,155	0,053	0,222	1,599
2	11-ago	QUI	10:24	0,035	0,027	0,023	0,028	0,333	0,043	0,725	0,591	0,709	1,487	2,172	0,612	0,990	0,897	0,200	1,040	9,910
3	12-ago	SEX	08:18	0,016	0,008	0,011	0,006	0,057	0,061	0,096	0,106	0,043	0,124	0,218	0,061	0,069	0,098	0,016	0,124	1,115
4	13-ago	SÁB	08:15	0,064	0,017	0,011	0,000	0,111	0,015	0,158	0,150	0,047	0,175	0,333	0,095	0,075	0,161	0,031	0,174	1,615
5	14-set	DOM	08:25	0,072	0,023	0,000	0,023	0,223	0,036	0,504	0,455	0,462	0,955	1,644	0,525	0,606	0,720	0,192	0,740	7,181
6	15-ago	SEG	08:05	0,076	0,023	0,033	0,182	0,177	0,023	0,305	0,314	0,295	0,616	1,065	0,327	0,418	0,447	0,098	0,515	4,913
7	16-ago	TER	08:10	0,073	0,032	0,000	0,000	0,234	0,040	0,355	0,396	0,547	0,960	1,775	0,545	0,837	0,804	0,172	0,882	7,654
8	17-ago	QUA	08:15	0,072	0,039	0,058	0,031	0,282	0,070	0,457	0,492	0,598	1,106	1,879	0,564	1,076	0,991	0,165	1,049	8,932
9	18-ago	QUI	08:00	0,043	0,017	0,018	0,045	0,108	0,015	0,125	0,156	0,051	0,184	0,456	0,115	0,093	0,162	0,025	0,183	1,798
10	19-ago	SEX	08:30	0,035	0,012	0,005	0,012	0,084	0,016	0,092	0,106	0,048	0,140	0,280	0,076	0,075	0,098	0,022	0,115	1,216
11	20-ago	SÁB	08:30	0,224	0,043	0,024	0,021	0,121	0,128	0,172	0,158	0,070	0,166	0,303	0,089	0,084	0,117	0,022	0,121	1,863
12	21-ago	DOM	08:30	0,366	0,066	0,037	0,058	0,196	0,059	0,279	0,305	0,310	0,441	0,796	0,388	0,617	0,766	0,180	0,648	5,512
13	22-ago	SEG	08:15	0,236	0,067	0,025	0,050	0,255	0,050	0,365	0,426	0,495	0,890	1,625	0,467	0,912	0,760	0,129	0,870	7,621
14	23-ago	TER	08:15	0,267	0,056	0,010	0,037	0,189	0,035	0,198	0,255	0,207	0,443	0,931	0,284	0,440	0,454	0,072	0,501	4,378
15	24-ago	QUA	08:15	0,003	0,028	0,000	0,020	0,115	0,017	0,155	0,187	0,128	0,471	0,976	0,245	0,240	0,291	0,065	0,329	3,269
16	25-ago	QUI	08:15	0,158	0,018	0,011	0,018	0,080	0,013	0,086	0,102	0,059	0,136	0,240	0,071	0,079	0,092	0,018	0,114	1,295
17	26-ago	SEX	08:25	0,059	0,038	0,041	0,000	0,176	0,026	0,206	0,221	0,195	0,426	0,771	0,232	0,342	0,325	0,051	0,376	3,486
18	27-ago	SÁB	08:05	0,025	0,033	0,034	0,009	0,151	0,023	0,135	0,183	0,186	0,358	0,904	0,267	0,522	0,482	0,064	0,599	3,977
19	28-ago	DOM	08:15	0,108	0,062	0,033	0,026	0,154	0,028	0,143	0,195	0,151	0,312	0,932	0,273	0,453	0,531	0,082	0,590	4,072
20	29-ago	SEG	08:15	0,378	0,085	0,005	0,066	0,204	0,039	0,242	0,321	0,190	0,437	0,994	0,305	0,488	0,515	0,076	0,551	4,897
Média				0,117	0,035	0,019	0,032	0,165	0,037	0,244	0,261	0,243	0,501	0,934	0,283	0,427	0,443	0,087	0,487	4,315
Desvio padrão				0,115	0,022	0,016	0,040	0,076	0,028	0,167	0,146	0,209	0,384	0,603	0,183	0,331	0,297	0,064	0,315	2,743
Mínimo				0,003	0,005	0,000	0,000	0,051	0,007	0,086	0,096	0,043	0,124	0,218	0,061	0,069	0,092	0,016	0,114	1,115
Máximo				0,378	0,085	0,058	0,182	0,333	0,128	0,725	0,591	0,709	1,487	2,172	0,612	1,076	0,991	0,200	1,049	9,910

LOPES, Wilson Araújo. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos associados ao material particulado atmosférico. 2007. 184 f.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. Salvador, Bahia, Brasil.

Autorizo a reprodução (parcial ou total) deste trabalho para fins de comutação bibliográfica.

Salvador, 09 de fevereiro de 2007.



Wilson Araújo Lopes