

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC  
UNIDADE ACADÊMICA HUMANIDADES, CIÊNCIAS E  
EDUCAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS  
AMBIENTAIS  
MESTRADO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS**

**JOÃO OTO SCHMITZ JÚNIOR**

**AVALIAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS  
AROMÁTICOS EM MATERIAL PARTICULADO  
ATMOSFÉRICO EM ÁREAS IMPACTADAS PELA INDÚSTRIA  
CARBONÍFERA EM URUSSANGA, SC**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Ciências Ambientais da  
Universidade do Extremo Sul  
Catarinense - UNESC, como  
requisito parcial para a obtenção do  
título de Mestre em Ciências  
Ambientais

Orientador: Prof. Dr. Carlyle  
Torres Bezerra de Menezes

**CRICIÚMA  
2014**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S355a Schmitz Júnior, João Oto.

Avaliação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em material particulado atmosférico em áreas impactadas pela indústria carbonífera em Urussanga, SC / João Oto Schmitz Júnior ; orientador : Carlyle Torres Bezerra de Menezes. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2014.

77 p. : il. ; 21 cm.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Criciúma, 2014.

1. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos – Aspectos ambientais . 2. Ar – Poluição. 3. Mineração de carvão – Aspectos ambientais. 4. Toxicologia ambiental. I. Título.

CDD 22. ed. 363.7392



Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC  
Pró-Reitoria de Pós-Graduação, Pesquisa e Extensão  
Unidade Acadêmica de Humanidades, Ciências e Educação  
Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais

---

#### PARECER

Os membros da Banca Examinadora homologada pelo Colegiado de Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais (Mestrado) reuniram-se para realizar a arguição da Dissertação de MESTRADO apresentada pelo candidato **JOÃO OTO SCHMITZ JÚNIOR** sob o título: “**Avaliação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em material particulado atmosférico (MPI10) em áreas impactadas pela indústria carbonífera em Urussanga, SC**”, para obtenção do grau de **MESTRE EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS** no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC. Após haver analisado o referido trabalho e arguido o candidato, os membros são de parecer pela “**APROVAÇÃO**” da Dissertação.

Criciúma, SC, 31 de julho de 2014.

**Prof.ª Dra. Leonie Asfora Sarubbo**  
Primeiro Examinador

**Prof. Dr. Rubson dos Santos**  
Segundo Examinador

**Prof. Dr. Carlyle Torres Bezerra de Menezes**  
Presidente da Banca e Orientador



Dedico esta dissertação aos meus pais, pelas palavras incentivadoras e de carinho e aos colegas do laboratório do IPARQUE/IPAT.



## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pelo dom da vida, pela saúde, coragem e perseverança com que empreendemos nossa caminhada.

Agradeço aos meus pais, por ter dado o dom mais precioso do universo: a vida. Obrigado pelo amor, carinho, dedicação, desprendimento, incentivo, esperança e por tudo que fizeram por mim.

Aos mestres, o agradecimento pela a dedicação de todos vocês, que viveram e dividiram todas as nossas angústias, frustrações e alegrias.

Ao Prof. Dr. Carlyle Torres Bezerra de Menezes, por confiar na minha capacidade de realizar este trabalho e por compartilhar seu conhecimento.

À UNESC pelas oportunidades profissionais.

Aos colegas do IPARQUE, em especial aos colegas dos laboratórios do IPAT por todas as dificuldades que enfrentamos e por todas as experiências que vivemos.

E a todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a execução desse trabalho.



“Dizem que a vida é para quem sabe viver, mas ninguém nasce pronto. A vida é para quem é corajoso o suficiente para se arriscar e humilde o bastante para aprender”.

Clarice Lispector



## RESUMO

No Sul do Estado de Santa Catarina a atividade de mineração de carvão destaca-se como uma das maiores responsáveis pelos danos ambientais causados na região. O estudo de aerossóis tem recebido considerável atenção nas últimas décadas. Entre os poluentes orgânicos adsorvidos nas partículas inaláveis e respiráveis, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são conhecidos de serem carcinogênicos para humanos. Neste contexto a pesquisa foi realizada em 14 amostras de partículas inaláveis (MP<sub>10</sub>) coletadas no município de Urussanga (SC) e em duas amostras distintas, uma amostra de fonte estacionária (Chaminé) e outra de um ponto branco de MP<sub>10</sub>. As coletas finais para a consolidação da pesquisa foram realizadas nos meses de março, abril e maio de 2014, utilizando um amostrador de grandes volumes. Foram avaliadas as concentrações de 16 HPAs, por períodos consecutivos de 24 horas durante os meses mencionados. Os filtros com amostras foram extraídos por digestor de microondas no qual a extração ocorreu em 15 min e consumiu 25 mL de n-hexano/acetona (1:1 v/v) antes da análise por cromatografia gasosa com detector de massas (GC/MS). Os resultados obtidos indicam a presença do HPAs de maior massa molecular, que é um indicativo de compostos orgânicos de origem pirolítica como um exemplo o Benzo(a)Pireno. Tais compostos comprovam que não região estudada existe empreendimentos que possuem processos pirolíticos que contribuem para impactar o meio ambiente. Os resultados refletem também os pontos relevantes com relação às metodologias adotadas. Um desses aspectos relevantes refere-se à identificação da presença de HPAs na área estudada em concentrações elevadas comparando como, por exemplo, com o máximo recomendado pelo Reino Unido de 0,25 ng.m<sup>-3</sup> para o Benzo(a)Pireno (BaP). Tal composto que deverá trazer discussões a respeito de saúde pública e no auxílio da necessidade da criação de limites de tolerância ambiental e da implementação de legislações quanto à emissão desses tipos de poluentes.

**Palavras-chave:** HPAs. MP<sub>10</sub>. Cromatografia gasosa.



## ABSTRACT

In the southern state of Santa Catarina activity coal mining stands out as one of the most responsible for environmental damage in the region. The study of aerosols has received considerable attention in recent decades. Between the adsorbed organic pollutants in inhalable and respirable particles, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are known to be human carcinogens. In this context the research was conducted on 14 samples of inhalable particles (PM<sub>10</sub>) collected in the municipality of Urussanga (SC) and in two different samples, a sample of stationary source (chimney) and the other a white point of MP<sub>10</sub>. The final collections for the consolidation of research were conducted in the months of March, April and May 2014, using a high volume sampler. Concentrations of 16 PAHs were evaluated by consecutive periods of 24 hours during their months mentioned. The filters with samples were extracted by microwave digester in which extraction was consumed in 15 min and 25 mL of hexane / acetone (1: 1 v/v) prior to analysis by gas chromatography with mass detection (GC/MS). The results indicate the presence of higher molecular weight PAHs, which is indicative of pyrolytic origin from organic compounds such as benzo(a)pyrene. Such compounds show that no region studied there projects that have pyrolytic processes contributing to impact the environment. The results also reflect the relevant points regarding the methodologies adopted. One of these important aspects refers to identifying the presence of PAHs in high concentrations in the study area as compared, for example, recommended by the United Kingdom 0.25 ng.m<sup>-3</sup> Benzo up to(a)pyrene (BaP). This compound is expected to bring discussions of public health and the help of the need to establish limits of environmental tolerance and implementing legislation regarding the issuance of these types of pollutants.

**Keywords:** PHA. PM<sub>10</sub>. Gas chromatography.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Deposição do material particulado no aparelho respiratório humano.....	33
Figura 2 - Estrutura e nomenclatura usual de alguns HPAs.....	34
Figura 3 - Exemplo da nomenclatura (IUPAC) para HPAs. ....	35
Figura 4 - Mecanismo de formação de HPAs sob condições pirolítica.	40
Figura 5 - Mecanismos de transporte e distribuição dos HPAs no ambiente. ....	41
Figura 6 - Estrutura dos 16 HPAs prioritários pela <i>U.S. Environmental Protection Agency</i> (USEPA).....	43
Figura 7 - Localização geográfica do município de Urussanga, SC. ....	48
Figura 8 - Localização da área de estudo na localidade de Rio Carvão, município de Urussanga, SC. ....	49
Figura 9 - Equipamento para amostragem de PMP <sub>10</sub> . ....	51
Figura 10 - Amostrador AGV MP <sub>10</sub> e a cabeça de separação. ....	52
Figura 11 - Digestor por Microondas - MARS 6. ....	53
Figura 12 - Cromatógrafo Gasoso (CG/MS).....	55
Figura 13 - Perfil da concentração de Partículas Inaláveis (MP <sub>10</sub> ) para os dias avaliados na localidade de Rio Carvão, Urussanga, SC.....	57



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões nacionais de qualidade do ar.....	30
Tabela 2 - Critérios para episódios agudos de poluição do ar. ....	31
Tabela 3 - Nomenclatura (IUPAC), abreviaturas, número de anéis, estrutura e fórmula molecular dos principais HPAs.....	35
Tabela 4 - Constantes físico-químicas de alguns hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	38
Tabela 5 - Principais HPAs e suas propriedades carcinogênicas e/ou mutagênicas.....	44
Tabela 6 - Legislação ou diretrizes destinadas a limitar as concentrações de HPAs no ar ambiente em alguns países europeus. ....	45
Tabela 7 - Limites de exposição ocupacional.....	46
Tabela 8 - Descrição e georeferenciamento dos pontos de coleta de amostras de MP <sub>10</sub> . ....	51
Tabela 9 - Programação para extração de HPAs no digestor microondas. ....	54
Tabela 10 - Temperatura de trabalho. ....	54
Tabela 11 - Parâmetros analisados no material particulado (MP <sub>10</sub> ). ....	55
Tabela 13 - Concentrações média, mínima e máxima do HPAs (ng,m <sup>-3</sup> ) .....	59
Tabela 14 - Dados obtidos da amostra de fonte estacionária e amostra de MP <sub>10</sub> Branco.....	61
Figura 14 - Perfil do cromatograma dos padrões de 16 HPAs.....	62
Tabela 16 - Resultados de amostras com <i>surrogate</i> + 16 HPAs (ng,m <sup>-3</sup> ) e % recuperada .....	63



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>ACE</b>	Acenaftaleno
<b>ACEN</b>	Acenaftileno
<b>AGV</b>	Amostrador de Grande Volume
<b>ANT</b>	Antraceno
<b>BaA</b>	Benz(a)Antraceno
<b>DaA</b>	Dibenzo(a,h)Antraceno
<b>BaP</b>	Benzo(a)Pireno
<b>BbF</b>	Benzo(b)Fluoranteno
<b>BghiP</b>	Benzo(g,h,i)Perileno
<b>BkF</b>	Benzo(k)Fluoranteno
<b>CETESB</b>	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>CRI</b>	Criseno
<b>FEN</b>	Fenantreno
<b>FLT</b>	Fluoranteno
<b>FLU</b>	Fluoreno
<b>GC/MS</b>	Cromatografia Gasosa / Detector de Massa
<b>HPAs</b>	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
<b>IARC</b>	<i>International Agency on Researcher Cancer</i>
<b>IND</b>	Indeno(1,2,3cd)Pireno
<b>INMET</b>	Instituto Nacional de meteorologia
<b>IPARQUE</b>	Parque Científico e Tecnológico
<b>IPAT</b>	Instituto de Pesquisas Ambientais e Tecnológicas
<b>IUPAC</b>	International units for pure and applied chemistry
<b>MM</b>	Massa molecular
<b>MP<sub>10</sub></b>	Partículas inaláveis
<b>NAF</b>	Naftaleno
<b>NBR</b>	Norma Brasileira
<b>PY</b>	Pireno
<b>UNESC</b>	Universidade do Extremo Sul Catarinense





## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>25</b>
1.1 OBJETIVOS .....	27
1.1.1 Objetivo geral .....	27
1.1.2 Objetivos específicos .....	27
<b>2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>28</b>
2.1 o meio atmosférico.....	28
2.1.1 Padrões de qualidade do ar .....	29
2.1.2 Os principais poluentes atmosféricos .....	31
2.1.3 Material particulado ou aerossóis.....	32
2.2 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs) .....	34
2.2.1 Conceitos básicos.....	34
2.2.2 Propriedades físico-químicas dos HPAs.....	36
2.2.3 Reatividade dos HPAs .....	39
2.2.4 Formação de HPAs no ambiente .....	39
2.2.5 Fontes de emissões de HPAs no ambiente.....	40
2.2.6 Distribuição de HPAs no ambiente.....	41
2.2.7 Riscos à saúde.....	42
2.2.8 Parâmetros Legais de HPAs.....	44
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>47</b>
3.1 DESCRIÇÕES DA ÁREA DE ESTUDO.....	48
3.1.1 Localização .....	48
3.1.2 Geomorfologia .....	49
3.1.3 Hidrografia .....	49
3.1.4 Características climáticas.....	50
3.1.5 Metodologia de coleta de MP <sub>10</sub> , <i>in loco</i> .....	50
3.1.6 Metodologia de extração dos HPAs associados ao MP <sub>10</sub> .....	52
3.1.7 Metodologias de análise de HPAs nas amostras de MP <sub>10</sub> .....	54
3.2 CONTROLE DE QUALIDADE.....	55
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>57</b>
<b>5 CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES</b> .....	<b>65</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>67</b>





## 1 INTRODUÇÃO

A poluição constitui um dos principais problemas ambientais em nossa sociedade, onde as principais fontes estão associadas a atividades antropogênicas. O desenvolvimento de tecnologias de controle de poluentes é de vital importância para a resolução dos problemas ambientais da atualidade com vistas a melhorar a qualidade de vida de um ambiente mais saudável (MAGALHAES, 2005).

No Sul do Estado de Santa Catarina a atividade de mineração de carvão historicamente foi de extrema relevância para a economia da região, constituindo-se como base econômica de diversos municípios. Por outro lado, essa atividade destaca-se como uma das maiores responsáveis pelos danos ambientais causados na região, com severos impactos em todas as etapas dessa indústria, comprometendo a qualidade dos ambientes aquáticos, terrestres e atmosféricos (PAVEI, 2007).

Estes compartimentos ambientais têm sido afetados pelos seres humanos, possivelmente desde a origem de nossa espécie. No entanto, com o advento da Revolução Industrial, houve um aumento significativo da poluição do ar. O uso intensivo de tecnologia acarretou na perda gradativa da qualidade do ar, com reflexos nítidos na saúde de seus habitantes. Em nível mundial um dos principais responsáveis pela poluição atmosférica e degradação ambiental é a queima de combustíveis fósseis como, por exemplo, o carvão mineral e o petróleo. O carvão mineral é uma substância sólida, formada pela decomposição parcial de restos vegetais, com enriquecimento em carbono em condições especiais de temperatura e pressão (LEINZ; AMARAL, 1983).

O beneficiamento e a preparação deste produto têm lançado uma grande quantidade de poluentes na atmosfera. A saúde do ser humano, por exemplo, é a mais afetada com este tipo de poluição.

O estudo de aerossóis tem recebido considerável atenção nas últimas décadas, entretanto, o conhecimento da composição química do aerossol atmosférico em escala global ainda é limitado. O material particulado (MP) em suspensão é a forma mais notória de poluição do ar. Este poluente consiste em uma mistura de partículas sólidas e líquidas que permanecem longos períodos em suspensão na atmosfera.

A parcela inalável do MP, conhecida como MP<sub>10</sub> (diâmetro menor que 10µm), pode ultrapassar as barreiras oferecidas pelo trato respiratório e alcançar os alvéolos pulmonares, aumentando a

probabilidade de doenças respiratórias, cardiovasculares e câncer (USEPA, 2006; WHO, 2005).

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), três milhões de pessoas morrem anualmente devido aos efeitos da poluição atmosférica. Os danos causados pela poluição atmosférica, principalmente o risco potencial de câncer e de outras doenças em seres humanos, expõem claramente os benefícios que a avaliação, o entendimento e o controle destas emissões podem trazer para a população como um todo. O transporte de poluentes pela atmosfera sempre fornece uma exposição não controlada das populações às substâncias tóxicas.

Entre as centenas de compostos orgânicos que podem estar associados com o material particulado, alguns são conhecidos como Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs). Eles são formados durante a combustão incompleta ou pirólise de materiais contendo carbono e hidrogênio (ATSDR, 1996; VAESSEN; JEKEL; WILBERS, 1988).

Segundo Pavei (2007), na região de Criciúma ao Sul do Estado de Santa Catarina onde ocorre intensa mineração do carvão, pode-se observar através de testes cinéticos a presença de todos os 16 HPAs em elevadas concentrações nos extratos de carvão.

Os HPAs têm recebido muita atenção nos últimos anos devido ao fato de que muitos compostos desse grupo são de importância ambiental e interesse toxicológico, pois muitos apresentam propriedades pré-carcinogênicas e/ou mutagênicas para homens e animais (BOFFETTA; JOURENKOVA; GUSTAVSSON, 1997; WHO, 1988).

De acordo com Pavei (2007), a presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em concentrações significativas em sedimentos oriundos da Bacia hidrográfica do Rio Araranguá, provavelmente se dá devido ao aporte atmosférico de compostos orgânicos oriundos de coquearias e processos de combustão espontânea dos rejeitos piritosos e carbonosos.

Neste contexto, sabendo-se que na região existem inúmeras pesquisas relacionadas aos compartimentos ambientais, a questão da contaminação de HPAs ainda é bastante incipiente, pelo menos em termos de publicações.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Avaliar os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) associados nas Partículas Inaláveis ( $MP_{10}$ ) na localidade Rio Carvão, Urussanga - SC.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- i. Avaliar a qualidade do ar no parâmetro de Partículas Inaláveis ( $MP_{10}$ ) nos dias de coleta na área de estudo;
- ii. Identificar os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) provenientes de emissões atmosféricas originadas da produção de coque de origem no carvão mineral;
- iii. Aplicar procedimentos para a determinação quantitativa e qualitativa dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos oriundos da indústria carbonífera;
- iv. Contribuir para o aperfeiçoamento de metodologias com vista a identificação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos associados ao material particulado.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

O uso generalizado de combustíveis fósseis em algumas cidades na Idade Média foi denunciado como principal fonte de poluição urbana. Esse tema despertou desde essa época o interesse de estudiosos, destacando-se o trabalho do naturalista inglês John Evelyn, que escreveu o livro intitulado *Fumifugium*, publicado em 1661, no qual critica severamente o uso do carvão como combustível para a indústria, em Londres, e descreve as conseqüências prejudiciais da fumaça para a saúde humana, as espécies vegetais e animais (GARCIA, 1999)

Segundo Garcia (1999), esse trabalho pode ser considerado como o primeiro trabalho sobre a poluição atmosférica. Além dos componentes naturais da troposfera existem diversas substâncias poluentes que sob condições meteorológicas adversas contribuem para o agravamento da poluição do ar.

Os principais gases tóxicos emitidos diretamente pelas fontes antrópicas para a atmosfera em centros urbanos e industriais são: os  $\text{NO}_x$  (óxidos de nitrogênio),  $\text{SO}_x$  (óxidos de enxofre), CO (monóxido de carbono),  $\text{CO}_2$  (gás carbônico),  $\text{NH}_3$  (amônia),  $\text{CH}_4$  (metano), COV (Compostos Orgânicos Voláteis) e Material Particulado (MP). Já os gases mais importantes de origem secundária são o ozônio ( $\text{O}_3$ ) e os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) (ALMEIDA, 1999; MAGALHÃES, 2005).

Além dos gases, o Material Particulado (MP) em suspensão no ar encontrado nas fases sólida e líquida, tem grande influência na qualidade do ar em ambientes internos, bem como externos. Este poluente é conhecido como uma das mais notórias formas de poluição do ar (QUADROS, 2008).

Com relação a este contexto será abordado os tópicos referente ao meio atmosférico e os seus principais poluentes, como por exemplo, o material particulado (MP), os compostos orgânicos associados ao MP, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus riscos a saúde.

### 2.1 O MEIO ATMOSFÉRICO

A atmosfera é a denominação dada à camada invisível de gases que envolvem a Terra, sendo constituída principalmente de nitrogênio (78,10%) e oxigênio (20,94%).

Segundo Gomes (1998), o ar é recurso mais indispensável que usamos. Uma pessoa de estatura média necessita, aproximadamente, de

15 kg de ar por dia, para cobrir uma superfície de contato alveolar de mais ou menos 70 m<sup>2</sup>.

O recurso atmosférico possui as mais diversas utilizações: como o uso metabólico pelos seres vivos, comunicação, transporte, combustão, processos industriais, benefícios advindos dos fenômenos naturais e meteorológicos e a utilização do ar como receptor e transportador de resíduos da atividade humana (GOMES, 1998),

### **2.1.1 Padrões de qualidade do ar**

Em 1970, a Agência Nacional de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) estabeleceu um grupo de poluentes prioritários, ou seja, aqueles que foram considerados como capazes de causar danos à saúde humana e ao seu bem estar.

Dentre os principais poluentes atmosféricos identificados estava o material particulado inalável (MP<sub>10</sub>), que pode atingir as vias respiratórias inferiores. Em junho de 1997, foi estabelecido um novo padrão para partículas inaláveis, o MP<sub>2,5</sub>, considerando as partículas que podem penetrar mais profundamente no trato respiratório. Até 1987, a medida de referência padrão para material particulado era o *Total Suspended Particulate* (TSP) ou partículas totais em suspensão (PTS) que continha partículas com até 100 µm (ARBEX, 2001).

Um padrão de qualidade do ar define legalmente o limite máximo para a concentração de um componente atmosférico que garanta a proteção da saúde e do bem estar da população. Esses padrões são baseados em estudos dos efeitos produzidos por poluentes específicos e são fixados em níveis que possam proporcionar uma margem de segurança adequada (CETESB, 2012).

No Brasil, são adotados os padrões de qualidade do ar em âmbito nacional pela resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Resolução CONAMA n°03/90). Nessa resolução, são estabelecidos dois tipos de padrões de qualidade do ar: os primários e os secundários (Tabela 1).

São padrões primários de qualidade do ar as concentrações de poluentes que, quando ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população exposta. Podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos.

São padrões secundários de qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim com o mínimo dano à flora e à fauna, aos materiais e ao meio ambiente como um todo.

Tabela 1 - Padrões nacionais de qualidade do ar.

Poluente	Tempo de amostragem	Padrão primário $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Padrão secundário $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Método de medição de referência
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	24 horas <sup>(1)</sup> MGA <sup>(2)</sup>	240 80	150 60	Amostrador de grandes volumes
Dióxido de Enxofre (SO <sub>2</sub> )	24 horas MAA <sup>(3)</sup>	365 80	100 40	Pararosanilina
Monóxido de Carbono (CO)	1 hora <sup>(1)</sup> 8 horas	40.000 (35 ppm) 10.000 (9 ppm)	40.000 (35 ppm) 10.000 (9 ppm)	Infravermelho não dispersivo
Ozônio (O <sub>3</sub> )	1 hora <sup>(1)</sup>	160	160	Quimiluminescência
Fumaça	24 horas <sup>(1)</sup> MAA <sup>(3)</sup>	150 60	100 40	Refletância
Partículas Inaláveis (MP <sub>10</sub> )	24 horas <sup>(1)</sup> MAA <sup>(3)</sup>	150 50	150 50	Separação Inercial / Filtração
Dióxido de Nitrogênio (NO <sub>2</sub> )	1 hora <sup>(1)</sup> MAA <sup>(3)</sup>	320 100	190 100	Quimiluminescência

<sup>(1)</sup> Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano. <sup>(2)</sup> Média geométrica anual.

<sup>(3)</sup> Média Aritmética anual.

Fonte: CONAMA (1990).

A Resolução CONAMA n° 03/90 estabelece ainda os critérios para episódios agudos de poluição do ar conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2 - Critérios para episódios agudos de poluição do ar.

Parâmetros	Níveis		
	Atenção	Alerta	Emergência
Dióxido de Enxofre (SO <sub>2</sub> ) µg.m <sup>-3</sup> - 24 h	800	1.600	2.100
Partículas Totais em Suspensão (PTS) µg.m <sup>-3</sup> - 24 h	375	625	875
SO <sub>2</sub> X PTS µg.m <sup>-3</sup> - 24 h	65.000	261.000	393.000
Monóxido de Carbono (CO) µg.m <sup>-3</sup> - 8 h	15	30	40
Partículas Inaláveis (MP <sub>10</sub> ) µg.m <sup>-3</sup> - 24 h	250	420	500
Fumaça µg.m <sup>-3</sup> - 24 h	250	420	500
Dióxido de Nitrogênio (NO <sub>2</sub> ) µg.m <sup>-3</sup> - 1 h	1.130	2.260	3.000

Fonte: CONAMA (1990).

### 2.1.2 Os principais poluentes atmosféricos

A poluição atmosférica pode ser definida como a presença na atmosfera de substâncias causadoras de danos materiais ou prejudiciais à saúde, ou ainda que interfiram no gozo normal da vida e da propriedade. Estas concentrações de poluentes resultam da interação dinâmica de emissões contaminadoras e transformações atmosféricas.

Entende-se como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar: impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, à fauna e

flora; prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e as atividades normais da comunidade (CONAMA, 1990).

Conforme Honkis (1977), os poluentes naturais são lançados em teores e em velocidades relativamente baixas, ou, pelo menos, suficientemente baixos para permitir sua gradual e praticamente inofensiva absorção pela atmosfera.

O mesmo não se pode dizer da poluição artificial, provocada pelo homem e que reconhece como causas, agentes orgânicos (produtos químicos voláteis expelidos pelas fumaças e vapores das indústrias), minerais (vapores e fumos nitrosos, sulfurosos, difundidos pelas indústrias, e o monóxido de carbono saído dos canos de exaustão dos veículos a motor de combustão interna) e os agentes radioativos (subprodutos das usinas atômicas) (HONKIS, 1977).

### **2.1.3 Material particulado ou aerossóis**

O termo aerossol designa sistemas relativamente estáveis constituídos de finas partículas sólidas, líquidas ou heterogêneas suspensas em uma matriz gasosa. Tais suspensões possuem elevada área superficial específica e tamanhos inferiores a 100  $\mu\text{m}$  e são frequentemente designadas como aerocolóides, material particulado ou simplesmente partículas (ALVES, 2005).

Os aerossóis são classificados como primários ou secundários, de acordo com sua origem. São considerados aerossóis primários aqueles diretamente relacionados às suas fontes como, por exemplo: fumaças, ressuspensões de solos, emanações de atividades industriais e viárias, *spray* marinho, materiais biológicos vegetais (ceras cuticulares e fragmentos foliares) e partículas microbianas (bactérias, fungos, vírus, algas e esporos). Aerossóis secundários são produzidos por mecanismos de nucleação e condensação de produtos gasosos e podem ser divididos em três categorias principais: aerossóis de sulfato, aerossóis de nitrato e aerossóis orgânicos secundários (ALAVES, 2005).

Os aerossóis têm grande influência na qualidade do ar, sobretudo por causa das partículas mais finas que podem contribuir para o agravamento de doenças pulmonares obstrutivas e que também representam superfícies de condensação de substâncias de potencial mutagênico ou carcinogênico como certos HPAs e outras substâncias químicas.

De acordo com a USEPA e a ONU, o material particulado, popularmente conhecido como poeira ou fumaça, é um poluente atmosférico formado por uma complexa mistura de pequenas partículas

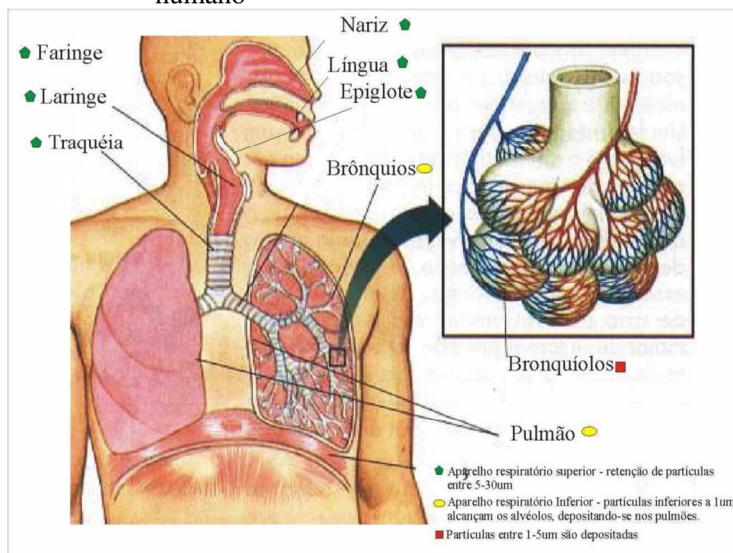
líquidas e sólidas em suspensão no ar, sendo a mais evidente forma de poluição do ar em um centro urbano (USEPA, 2006; WHO, 2005).

A dimensão destas partículas está intimamente ligada ao seu potencial de toxicidade a saúde e por este motivo são classificadas de acordo com seu diâmetro (USEPA, 2006) em:

- Partículas Inaláveis: possuem diâmetro entre 2,5  $\mu\text{m}$  e 10  $\mu\text{m}$  e podem atingir a parte superior das vias respiratórias e pulmonares.

- Partículas finas: possuem diâmetro menor que 2,5  $\mu\text{m}$ . Estas são mais perigosas, pois penetram ainda mais profundamente no pulmão e podem atingir a região alveolar. Na Figura 1 está representada a deposição do material particulado no aparelho respiratório humano.

Figura 1 - Deposição do material particulado no aparelho respiratório humano



Fonte: Baumgarth (2001).

A Companhia de Tecnologia e de Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB) divide o material particulado em três categorias:

- Partículas Totais em Suspensão (PTS): São as partículas cujo diâmetro aerodinâmico é menor que 50  $\mu\text{m}$ . Uma parte destas partículas é inalável e pode causar problemas à saúde, outra parte pode afetar desfavoravelmente a qualidade de vida da população, interferindo nas condições estéticas do ambiente.

- Partículas Inaláveis ( $MP_{10}$ ): Partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 10  $\mu\text{m}$ . Podem ainda ser classificadas como partículas inaláveis finas ( $MP_{2,5}$ ) (menores que 2,5  $\mu\text{m}$ ) e partículas inaláveis grossas (de 2,5 a 10  $\mu\text{m}$ ) (CETESB, 2012).

Tanto a EPA quanto a CETESB consideram como ultrafinas o material particulado com diâmetro menor que 0,1 $\mu\text{m}$ .

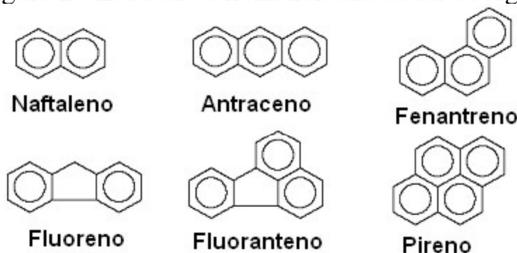
- Fumaça: Esta associada ao material particulado suspenso na atmosfera. Ela é proveniente dos processos de combustão e esta diretamente relacionada ao teor de fuligem na atmosfera.

## 2.2 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS)

### 2.2.1 Conceitos básicos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são, por definição, substâncias formadas por pelo menos dois anéis aromáticos de 5 ou 6 átomos de carbono condensados, que podem estar arranjados de três maneiras: linear - naftaleno, angular - fenantreno ou agrupado – pireno (Figura 2) (LIMA, 2006).

Figura 2 - Estrutura e nomenclatura usual de alguns HPAs

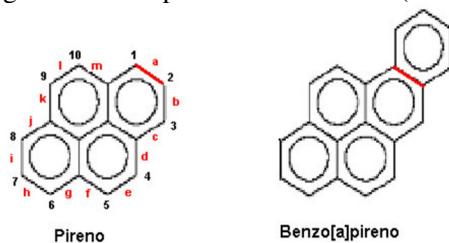


Fonte: Lima (2006).

Segundo Lima (2006), diversos sistemas de nomenclatura para HPAs foram usados no passado, mas o sistema *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) é o mais utilizado atualmente. Nele, a maioria dos HPAs menores conserva seus nomes triviais.

Para espécies maiores, os nomes são provenientes de uma combinação dos nomes triviais somado a um sistema de nomenclatura que pode ser numérico, distinguindo os hidrogênios dos anéis, ou alfabético, distinguindo as faces dos anéis, como mostra a Figura 3 e Tabela 3.

Figura 3 - Exemplo da nomenclatura (IUPAC) para HPAs.



Fonte: Lima (2006).

Tabela 3 - Nomenclatura (IUPAC), abreviaturas, número de anéis, estrutura e fórmula molecular dos principais HPAs.

Nomenclatura	Abreviaturas	Nº de anéis	Estrutura	Fórmula
Naftaleno	NAF	2		$C_{10}H_8$
Acenaftileno	ACEN	2		$C_{12}H_8$
Acenafteno	ACE	2		$C_{12}H_{10}$
Antraceno	ANT	3		$C_{14}H_{10}$
Fenantreno	FEN	3		$C_{14}H_{10}$
Fluoreno	FLU	2		$C_{15}H_{12}$
Pireno	PY	4		$C_{16}H_{10}$
Fluoranteno	FLT	3		$C_{16}H_{10}$
Benz(a)Na-traceno	BaA	4		$C_{18}H_{12}$
Criseno	CRY	4		$C_{18}H_{12}$
Benzo(k)Flu-oranteno	BkF	4		$C_{20}H_{12}$
Benzo(b)Flu-oranteno	BbF	4		$C_{20}H_{12}$

Nomenclatura	Abreviaturas	Nº de anéis	Estrutura	Fórmula
Benzo(a)Pireno	BaP	5		C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>
Indeno(1,2,3cd)Pireno	IND	5		C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>
Benzo(g,h,i)Perileno	BghiP	6		C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>
Dibenzo(a,h)Antraceno	DaA	5		C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>

Fonte: Neves (2002).

### 2.2.2 Propriedades físico-químicas dos HPAs

As propriedades químicas e físico-químicas do HPAs são, em grande parte, determinadas por seus sistemas de elétrons conjugados, que variam com o número e arranjo de anéis e, portanto, com suas massas moleculares (CONCAWE, 1998; ZANDER, 1980). Os valores de algumas constantes físico-químicas relevantes para a compreensão do comportamento destas substâncias no ambiente são apresentados na Tabela 4, juntamente com as abreviaturas utilizadas para os HPAs.

Da Tabela 4 pode-se observar que HPAs são sólidos à temperatura ambiente, possuem altos pontos de ebulição e fusão e baixa solubilidade em água, exceto o Naftaleno, que é relativamente solúvel (32 mg,L<sup>-1</sup>). A pressão de vapor é a principal propriedade físico-química responsável pela distribuição dos HPAs no ambiente devido a sua ampla faixa de variação, pois indica que certos HPAs são sólidos de baixa volatilidade como, por exemplo, Benzo(g,h,i)Perileno, Dibenzo(a,h)Antraceno, enquanto outros têm alta volatilidade, exemplos Antraceno e Naftaleno.

Os altos valores dos coeficientes de partição octanol-água (Kow) expressam a grande afinidade por fases orgânicas e lipofílicas. Isto indica que HPAs são facilmente adsorvidos pelo MP. Implica ainda que possam ser absorvidos pelos tecidos biológicos, como por exemplo, a pele.

Pode-se observar também que tanto a pressão de vapor quanto a constante de Henry, diminuem com o aumento do peso molecular. Como consequência destas propriedades, na atmosfera, HPAs podem ser encontrados tanto em fase gasosa quanto adsorvida no MP. A

concentração de cada HPAs em ambas as fases é função de sua volatilidade e de sua afinidade pelas superfícies das partículas atmosféricas.

Como decorrência, observa-se que HPAs com 5 ou mais anéis tendem a concentrar-se no MP enquanto HPAs com 2 e 3 anéis predominam na fase gasosa. HPAs de 3 e 4 anéis que tem pressões de vapor intermediárias estão distribuídos em ambas as fases.

Tabela 4 - Constantes físico-químicas de alguns hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.

HPAs	MM u.m.a	PF °C	PE °C	PV Pa	S <sub>w</sub> mg.L <sup>-1</sup>	K <sub>H</sub> m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>	K <sub>ow</sub>
Naftaleno	128	81	218	10,4	3,17.10 <sup>4</sup>	-	3,4
Acenaftileno	152	93	280	8,10 <sup>-1</sup>	-	1,45 x 10 <sup>-3</sup>	4,1
Acenafteno	154	95	279	2,9.10 <sup>-1</sup>	3,93.10 <sup>3</sup>	7,91 x 10 <sup>-5</sup>	4,0
Fluoreno	166	116	295	8,0.10 <sup>-2</sup>	1,98.10 <sup>3</sup>	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	4,2
Antraceno	178	216	342	8,0.10 <sup>-4</sup>	73	1,77 x 10 <sup>-5</sup>	4,5
Fenantreno	178	100	340	1,6.10 <sup>-2</sup>	1,29.10 <sup>3</sup>	2,56 x 10 <sup>-5</sup>	4,5
Pireno	202	150	393	6,0.10 <sup>-4</sup>	135	1,14 x 10 <sup>-5</sup>	4,9
Fluoranteno	202	108	375	1,2.10 <sup>-3</sup>	260	6,5 x 10 <sup>-6</sup>	4,9
Benz(a)Antraceno	228	167	435	2,8.10 <sup>-5</sup>	14	1,0 x 10 <sup>-6</sup>	5,6
Criseno	228	253	448	8,4.10 <sup>-5</sup>	2	7,05 x 10 <sup>-6</sup>	5,2
Benzo(k)Fluoranteno	252	215	480	1,3.10 <sup>-7</sup>	0,76	7,91 x 10 <sup>-5</sup>	6,1
Benzo(b)Fluoranteno	252	168	481	5,0.10 <sup>-7</sup>	442	1,22 x 10 <sup>-5</sup>	6,0
Benzo(a)Pireno	252	178	496	7,3.10 <sup>-7</sup>	3,8	1,86 x 10 <sup>-5</sup>	6,5
Indeno(1,2,3cd)Pireno	276	163	536	1,3.10 <sup>-9</sup>	62	6,95 x 10 <sup>-8</sup>	6,6
Benzo(g,h,i) Perileno	276	278	545	1,4.10 <sup>-9</sup>	0,26	1,44 x 10 <sup>-7</sup>	6,5
Dibenzo(a,h)Antraceno	278	266	524	1,3.10 <sup>-9</sup>	0,5	7,3 x 10 <sup>-8</sup>	6,8

MM = Massa Molecular; PF = Ponto de fusão; PE = Ponto de ebulição; PV = Pressão de vapor; K<sub>ow</sub> = Coeficiente de partição octanol-água; K<sub>H</sub>= Constante de Henry e S<sub>w</sub> = Solubilidade em água.

Fonte: IPCS (1998).

### 2.2.3 Reatividade dos HPAs

A estabilidade química dos HPAs está relacionada ao arranjo estrutural de suas moléculas. Os HPAs com maior número de anéis por átomos de carbono (ex.: pireno: 4 anéis / 16 átomos de carbono) são denominados pericondensados e são menos reativos quimicamente que HPAs de tamanho similar com menor número de anéis por átomos de carbono (ex.: criseno: 4 anéis / 18 átomos de carbono), denominados catacondensados. O aumento do peso molecular aumenta a estabilidade dos HPAs pericondensados e reduz a dos HPAs cata-condensados. De maneira geral, as estruturas lineares são ainda menos estáveis que as agrupadas (pericondensadas) que por sua vez são menos estáveis que as angulares (catacondensadas); estas últimas predominam se houver tempo suficiente para que o equilíbrio (termodinâmico) do sistema seja alcançado (CONCAWE, 1998).

Os HPAs atmosféricos estão principalmente adsorvidos na fração fina do material particulado (MP), o que aumenta a superfície de contato e facilita reações com substâncias em fase gasosa como O<sub>3</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e radicais OH presentes na atmosfera; também podem sofrer oxidação (química) e alterações fotoquímicas (FASNACHT; BLOUGH, 2003).

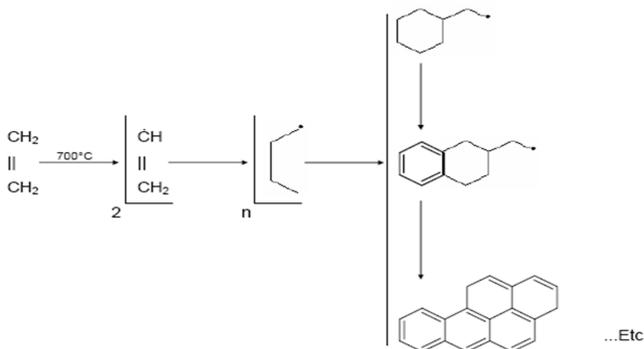
### 2.2.4 Formação de HPAs no ambiente

Os HPAs são compostos semivoláteis que se formam pela fusão de dois ou mais anéis benzênicos, nos quais são insolúveis em água e se adsorvem com as partículas atmosféricas. Pesquisadores do mundo todo têm concentrado a atenção nestes compostos, pois alguns destes são cancerígenos, principalmente os compostos com cinco anéis benzênicos. Além disso, ressalta-se que os HPAs são produzidos por um processo pirolítico durante a combustão incompleta de combustíveis fósseis (SANDERSON; FARANT, 2000).

O mecanismo de formação de HPAs durante a combustão incompleta de material orgânico é conhecido há muito tempo. Acredita-se que estejam envolvidos dois processos distintos: a pirólise e a pirossíntese. Em altas temperaturas, compostos orgânicos são convertidos em moléculas pequenas não estáveis (pirólise). Estas e outros radicais se recombinam para produzir moléculas maiores e mais estáveis de HPAs (pirossíntese). Uma vez formados os HPAs podem sofrer reações pirossintéticas, originando estruturas mais complexas com anéis altamente condensados (SANDERSON; FARANT, 2000).

Em geral, todos os compostos orgânicos contendo carbono e hidrogênio, podem servir como precursores de HPAs. Figura 4 esboça de maneira clara as principais etapas da formação pirolítica de HPAs a partir do eteno ou de qualquer um dos outros intermediários presentes (LOPES; ANDRADE 1996).

Figura 4 - Mecanismo de formação de HPAs sob condições pirolítica.



Fonte: Lopes; Andrade (1996).

### 2.2.5 Fontes de emissões de HPAs no ambiente

A emissão de HPAs por fontes naturais é relativamente limitada, restringindo-se, praticamente à queima espontânea de florestas, emissões vulcânicas e à degradação de matéria orgânica. Em áreas urbanas, entretanto, a origem de HPAs está principalmente associada a fontes antropogênicas (LOURENÇO, 2003).

As fontes antropogênicas são inúmeras e podem ser divididas em fontes móveis, fontes estacionárias, domésticas e fontes superficiais. Dentre as fontes móveis destacam-se os motores de combustão interna, presentes em diversos tipos de veículos. As fontes estacionárias são subdivididas entre as utilizadas na geração de energia elétrica e calor e, aquelas ligadas à atividade industrial e de incineração (LOPES; ANDRADE, 1996).

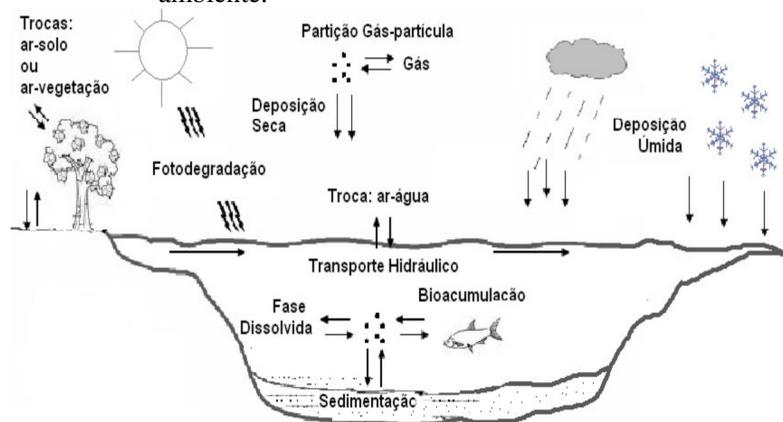
Eles são emitidos principalmente na forma gasosa, mas uma porção significativa, os HPAs mais pesados, está associada às partículas finas carbonadas. A quantidade e a composição dos HPAs produzidos dependem das condições de reação, temperatura e quantidade de ar (VAESSEN; JEKEL; WILBERS, 1988)

## 2.2.6 Distribuição de HPAs no ambiente

De maneira geral, após emissão por fontes naturais ou antropogênicas, os HPAs se distribuem entre a fase gasosa e o MP na atmosfera. A maior parte dos HPAs presentes no MP se concentra nas partículas de menor diâmetro aerodinâmico, o que possibilita um longo tempo de residência na atmosfera e eficiência no processo de deposição na região alveolar dos pulmões (MIGUEL; FRIEDLANDER, 1978).

Uma vez introduzidos no ambiente, os HPAs podem contaminar todos os compartimentos ambientais podendo ser encontrados em plantas terrestres e aquáticas, solos, sedimentos, corpos d'água e, particularmente, na atmosfera (Figura 5). Na água são transportados por sedimentos e pela matéria orgânica em suspensão enquanto que na atmosfera, são transportados por grandes distâncias em fase gasosa e/ou associados ao MP (PEREIRA NETTO, 1999).

Figura 5 - Mecanismos de transporte e distribuição dos HPAs no ambiente.



Fonte: Pereira Netto (1999).

A principal fonte de HPAs antropogênicos no ambiente aquático são a lavagem da atmosfera pela chuva (deposição úmida), a deposição seca e a contribuição de águas de drenagem superficial de plantas industriais e estradas.

Devido às taxas de degradação relativamente baixas, especialmente sob condições anaeróbicas e na ausência de luz,

sedimentos são considerados como um sumidouro para HPAs, podendo fornecer um registro histórico de poluição das fontes mencionadas

A poluição do ar é também principal fonte de contaminação dos solos. Em solo, são encontrados gradientes de concentração que normalmente refletem a distância à fonte de poluição. As amostras de solo também podem fornecer um registro histórico de poluição (CONCAWE, 1998; IPCS, 1998).

### **2.2.7 Riscos à saúde**

Entre os poluentes orgânicos adsorvidos nas partículas inaláveis e respiráveis, os HPAs são conhecidos ou suspeitos de serem mutagênicos e/ou carcinogênicos para humanos. As primeiras evidências dos riscos dos HPAs para a Saúde Pública datam de 1922, quando foi verificado que extratos de fuligens eram carcinogênicos para animais. Em 1942, foi verificado que extratos orgânicos de partículas atmosféricas também produziam cânceres em animais.

Com o isolamento do Benzo(a)Pireno (BaP), a partir do carvão (1931) e dos resíduos de chaminés (1933) procurou-se associar sua presença nesses resíduos com a incidência de casos de câncer de próstata nos limpadores de chaminés na Inglaterra; do que já se tinha notícia desde 1775 (LOPES; ANDRADE, 1996).

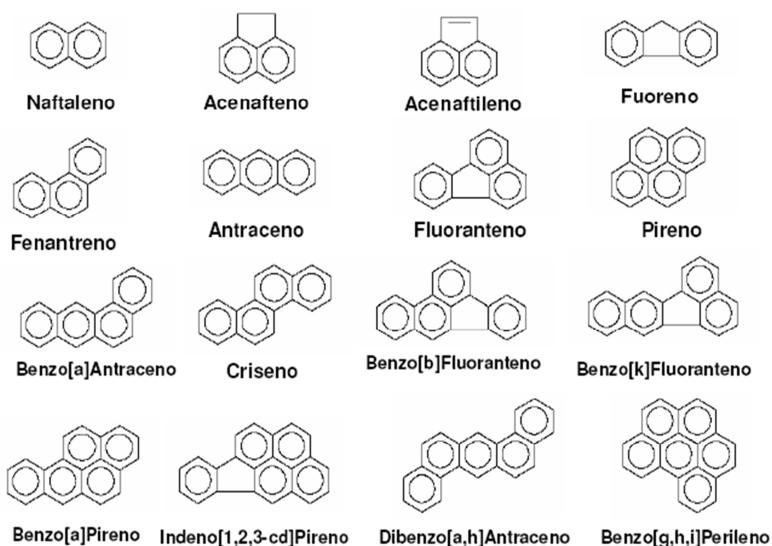
Em 1949, ou seja, 18 anos após seu isolamento, o BaP foi identificado em fuligem doméstica e posteriormente em MP. Esta substância e outros HPAs foram caracterizados a partir de 1970 como agentes cancerígenos de distribuição mundial, presentes em ambientes respiráveis e como constituintes de aerossóis urbanos. Neste mesmo ano foi reconhecido que a atividade carcinogênica observada no MP era oriunda não somente do BaP, mas também de outras substâncias orgânicas até então desconhecidas. Hoje, já se sabe que a atividade carcinogênica total relativa ao MP se deve à contribuição dos HPAs e seus derivados, principalmente dos derivados (LOPES; ANDRADE, 1996).

Como dito anteriormente, alguns HPAs e seus derivados representam grande risco à saúde dos seres humanos. Este risco está relacionado à capacidade que alguns HPAs têm de reagir com o DNA que pode levar a câncer de vários órgãos como pulmão, bexiga e possivelmente mama. Vale ressaltar que os HPAs não são agentes carcinogênicos diretos e que a formação das substâncias carcinogênicas depende de ativação metabólica no organismo. O esclarecimento a respeito das vias metabólicas assim como das atividades mutagênicas e

carcinogênicas de HPAs continuam a ser alvo de investigações devido à crescente presença destas substâncias no ambiente (PERERA, 1997; PEREIRA NETTO, 1999).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (US-EPA) classificou 16 HPAs não substituídos como poluentes prioritários baseados em dados científicos que evidenciaram sua toxicidade ambiental ou humana (Figura 6).

Figura 6 - Estrutura dos 16 HPAs prioritários pela *U.S. Environmental Protection Agency* (USEPA).



Fonte: USEPA (1998).

Segundo a *International Agency for Researchon Câncer* (IARC), pelo menos 6 HPAs são considerados provavelmente carcinogênicos ou possivelmente carcinogênicos.

A USEPA sugere o monitoramento de 16 HPAs que são encontrados na maioria das amostras ambientais, onde seis destes compostos com 4-6 anéis benzênicos (BaA, BbF, BkF, BaP, DaA e IND) como sendo os HPAs com maior grau carcinogênicos. Na Tabela 5 são mostradas as propriedades carcinogênicas e/ou mutagênicas de alguns HPAs classificados segundo a IARC (1983) e a USEPA (1979).

Tabela 5 - Principais HPAs e suas propriedades carcinogênicas e/ou mutagênicas.

HPAs	Carcinogenicidade <sup>a</sup>	Genotoxicidade <sup>b</sup>	Mutagenicidade <sup>c</sup>
Fenantreno	I	L	+
Antraceno	N	N	-
Fluoranteno	N	L	+
Pireno	N	L	+
Benzo(a)Antraceno	S	S	+
Criseno	L	L	+
Benzo(b)Fluoranteno	S	I	+
Benzo(j)Fluoranteno	S	I	+
Benzo(k)Fluoranteno	S	I	+
Benzo(e)Pireno	I	L	+
Benzo(a)Pireno	S	S	+
Perileno	I	I	+
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	S	I	+
Dibenz(a,c)Antraceno	L	S	+
Dibenz(a,h)Antraceno	S	S	+
Benzo(g,h,i)Perileno	I	I	+

<sup>(a)</sup> Evidências carcinogênicas por experimentação em animais: suficientes (S) ou limitadas (L), ausência ou insuficiência de dados (I), não carcinogênico (N).

<sup>(b)</sup> Testes de genotoxicidade em curto prazo (deterioração de DNA, mutagenicidade, anomalias cromossômicas: classificação idêntica à de carcinogenicidade).

<sup>(c)</sup> Mutagenicidade no teste de Ames: resultados positivos (+) ou negativos (-).

Fonte: Neves (2002).

### 2.2.8 Parâmetros Legais de HPAs

Os HPAs são considerados como os principais poluentes pela Agência de Proteção ambiental dos Estados Unidos (USA-EPA) e pela Comunidade Européia que estabelece o limite na ordem de 1,0 ng.m<sup>-3</sup>.

Porém no Brasil, não há critérios para concentração de HPA no ar ambiente (Lima, 2006).

No entanto, para exposição ocupacional, OSHA (US - *Occupational Safety and Health Administration*, 2004) fixou o limite de exposição permitido para trabalhadores em resinas voláteis de alcatrão em  $0,2 \text{ mg.m}^{-3}$  para uma jornada média de 8 horas de trabalho diário. A Organização Mundial de Saúde (WHO) fixou o risco do Benzo(a)Pireno (BaP, indicador de HPAs) em  $8,7 \cdot 10^{-2} \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$  ( $87 \text{ ng.m}^{-3}$ ), valor recomendado, porém não tem força legal.

A Tabela 6 apresenta as diretrizes estabelecidas por alguns países europeus para limitar as concentrações de HPAs (BaP) no ar ambiente. A Tabela 7 apresenta os limites de exposição ocupacional disponíveis para alguns HPAs.

Tabela 5 - Legislação ou diretrizes destinadas a limitar as concentrações de HPAs no ar ambiente em alguns países europeus.

Países	Padrões do ar ambiente	
	Significado dos padrões e referências	Padrão BaP
Bélgica	Valores propostos	$1 \text{ ng.m}^{-3}$
Croácia	Diretrizes	$2 \text{ ng.m}^{-3}$
França	Valores recomendados	$0,7 \text{ ng.m}^{-3}$
Alemanha	Valor meta	$1,3 \text{ ng.m}^{-3}$
Itália	Objetivo de qualidade legal	$1 \text{ ng.m}^{-3}$
Holanda	Objetivo de qualidade não legal	$1 \text{ ng.m}^{-3}$
Reino Unido	Diretrizes recomendadas	$0,25 \text{ ng.m}^{-3}$
WHO	Unidade de risco	$8,7 \times 10^{-2} \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$

Fonte: Lima (2006).

Tabela 6 - Limites de exposição ocupacional.

Composto	OSHA	NIOSH	ACGIH
Antraceno	0,2 mg.m <sup>-3</sup>	-	-
Benzo(a)Antraceno	-	-	Suspeito carcinogênico
Benzo(b)Fluoranteno	-	-	Suspeito carcinogênico
Benzo(a)Pireno	0,2 mg.m <sup>-3</sup>	-	Suspeito carcinogênico
Criseno	0,2 mg.m <sup>-3</sup>	Menor possível (carcinogênico)	Suspeito carcinogênico
Naftaleno	10 ppm	10 ppm	10 ppm
Fenantreno	0,2 mg.m <sup>-3</sup>	-	-
Pireno	0,2 mg.m <sup>-3</sup>	-	-

OSHA (Occupational Safety and Health Administration), NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) e ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists).

Fonte: NIOSH (1998).

Existe em todo o mundo uma crescente preocupação quanto aos níveis aos quais as populações estão expostas aos poluentes atmosféricos. Os efeitos desses compostos sobre a saúde humana impulsionam as pesquisas científicas em todo o mundo na busca de entendimento sobre as concentrações presentes no ar e suas fontes emissoras.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

De acordo com *Webster's Internacional Dictionary* a pesquisa é uma indagação minuciosa ou exame crítico e exaustivo na procura de fatos e princípios; uma diligente busca para averiguar algo. Pesquisar não é apenas procurar a verdade; é encontrar respostas para questões proposta, utilizando métodos científicos. Toda pesquisa deve basear-se em uma teoria, deve ser com ponto de partida para a investigação bem sucedida de um problema. A teoria, sendo instrumento de ciência, é utilizada para conceituar os tipos de dados a serem analisados. Para ser válida, deve apoiar-se em fatos observados e provados, resultantes da pesquisa, (MARCONI; LAKATOS, 2002).

Segundo Oliveira (2002) ao entrar no universo da metodologia da pesquisa, temos que ter em vista de que forma será efetuada a abordagem do problema, e dependendo da situação é que deverá ser indicado o método a ser utilizado, o quantitativo ou o qualitativo.

O método quantitativo significa quantificar opiniões, dados, nas formas de coleta de informações, assim como também com o emprego de recursos e técnicas estatísticas e o método qualitativo é empregado no desenvolvimento das pesquisas de âmbito social, econômico, de comunicação, mercadológico, de opinião, administração, representando, em linhas gerais, uma forma de garantir a precisão dos resultados, e evitando com isso distorções de análise e interpretações (OLIVEIRA, 2002).

Neste contexto o trabalho foi desenvolvido através de metodologia de pesquisa com características de organização quantitativa e com tipo de pesquisa aplicada e experimental, com estudo de caso.

Após a coleta de dados eles foram elaborados e classificados de formas sistemáticas, por seleção a fim de detectar falhas ou erros, por codificação, onde os dados foram transformados em símbolos e por fim em tabulação, onde os mesmos foram dispostos em tabela, possibilitando maior facilidade na interpretação.

Para a realização do trabalho, a metodologia aplicada compreendeu nas seguintes etapas: descrição da área de estudo, local do ponto de coleta, coleta das amostras *in loco*, extração do HPAs associados ao MP<sub>10</sub>, análises de HPAs nas amostras de MP<sub>10</sub> e controle de qualidade.

### 3.1 DESCRIÇÕES DA ÁREA DE ESTUDO

#### 3.1.1 Localização

A área pesquisada situa-se na localidade de Rio Carvão, uma região com grande influência de indústrias de produção de coque uma das principais fontes de poluição causadas por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

A comunidade do Rio Carvão está inserida no município de Urussanga / SC, possui uma área geográfica de 476 km<sup>2</sup>, densidade populacional de 0,08 hab./km<sup>2</sup>, altitude de 49 metros acima do nível do mar, está situado na região sul catarinense e integra a associação dos municípios da Região Carbonífera (AMREC), que é composta por 11 municípios. Sua população de acordo com IBGE (2010) perfaz um total de 20.2940 habitantes (Figura 7 e 8).

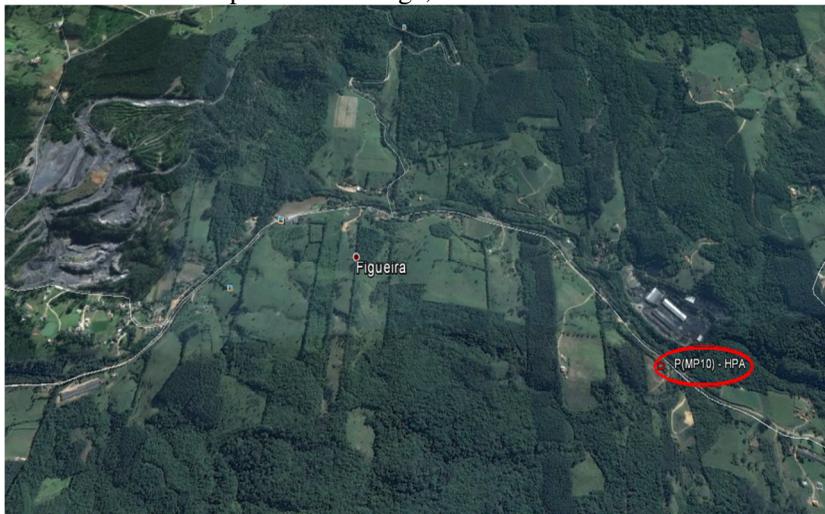
O município limita-se ao sul com Cocal do Sul, ao norte com Orleans e Lauro Muller, a leste com Pedras Grandes e a oeste com Siderópolis, Lauro Muller e Treviso.

Figura 7 - Localização geográfica do município de Urussanga, SC.



Fonte: Dados do autor.

Figura 8 - Localização da área de estudo na localidade de Rio Carvão, município de Urussanga, SC.



Fonte: Dados do autor.

### 3.1.2 Geomorfologia

A Unidade Geomorfológica Depressão da Zona Carbonífera Catarinense abrange o norte e a área central/oeste da bacia do rio Urussanga e caracteriza-se por um relevo de colinas e morros, com média a alta densidade de drenagem, situados no sopé da escarpa da Serra Geral. A geração desta depressão está diretamente relacionada à erosão regressiva da escarpa da Serra Geral e à exumação de rochas Permianas da Bacia do Paraná, das quais algumas contêm jazidas de carvão mineral (TREIN, 2008).

### 3.1.3 Hidrografia

O município de Urussanga é banhado pelo Rio Urussanga, tendo como principais afluentes: Rio Maior, Rio Carvão, Rio Deserto, Rio Caeté, Rio Barro Vermelho e Rio América. A disponibilidade de água em Urussanga é relativamente boa entre os meses de março e setembro e levemente deficitária entre os meses de outubro e fevereiro. Quanto à qualidade das águas, o Rio Urussanga e vários de seus afluentes apresentam uma das piores situações do Estado (TREIN, 2008)..

### 3.1.4 Características climáticas

A caracterização do clima de uma determinada região deve tomar em consideração vários fatores, tais como: radiação solar, latitude, continentalidade, massas de ar, correntes oceânicas. Estes fatores condicionam os elementos climáticos como temperatura, precipitação, umidade do ar, pressão atmosférica, direção e velocidade do vento, entre outros (BACK, 1999).

Em termos gerais, o clima de uma região é determinado pela circulação geral da atmosfera, pela ação das perturbações sinóticas e sub-sinóticas e também pela influência da orografia e da cobertura do solo.

A classificação climática, de acordo com Santana (2006), é definida pela atuação da Massa Tropical Atlântica (mTa) e Massa Polar Atlântica (mPa). A umidade relativa margeia em 80% e a insolação média anual varia entre 2.000 e 2.200 horas anual.

De acordo com o Santa Catarina (1996), o município de Urussanga (SC) é caracterizada pela classificação climática de Koeppen do tipo Cfa, ou seja, subtropical, temperado chuvoso e quente, úmido sem estação seca definida. A temperatura média anual é de 19,4°C, sendo a umidade mais elevada no verão, coincidindo com as altas temperaturas e altos índices pluviométricos com médias mensais entorno de 200 mm nesta estação, sendo a média anual de 1.623 mm.

Na maior parte do tempo, a região é dominada pelo anticiclone subtropical do Atlântico Sul, e sendo, pois, submetida a grandes movimentos descendentes. Os ventos predominantes na baixa atmosfera são os do quadrante S-SE. Durante o ano a região é invadida por sistemas extratropicais, associados a massas de ar frio vindas do sul, levando a baixas temperaturas no inverno e a chuvas nos meses de primavera e verão (SANTA CATARINA, 1996).

### 3.1.5 Metodologia de coleta de MP<sub>10</sub>, *in loco*

O trabalho foi desenvolvido nos laboratórios de análises de emissões atmosféricas do Instituto de Pesquisa Ambientais (IPAT), localizado no Parque Científico e Tecnológico (IPARQUE) da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC).

As amostragens de Partículas Inaláveis (MP<sub>10</sub>), foram realizadas em um ponto na localidade do Rio Carvão, município de Urussanga (SC) (Tabela 8). Foram coletadas no total de 14 amostras de material particulado atmosférico com diâmetro de partícula menor ou igual a 10

$\mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{10}$ ) durante 24 horas contínuas. Das 14 amostras 3 foram coletadas no mês de março, 6 no mês de abril e 5 no mês de maio do ano de 2014.

O equipamento de amostragem utilizado foi o Amostrador de Grande Volume acoplado a um separador inercial de partículas, modelo AGV  $\text{MP}_{10}$ , marca ENERGETICA, Brasil (Figura 9).

O aparelho opera com um fluxo médio de  $1,13 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . As amostras de  $\text{PM}_{10}$  foram coletadas sobre filtros de fibra de vidro com área superficial de  $20 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$  e retenção de partículas com diâmetro acima de  $0,3 \mu\text{m}$ .

Após o resfriamento os filtros foram pesados e embalados e estocados até a hora da coleta. A operação e calibração do equipamento seguiram os procedimentos recomendados pelo fabricante e pela norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) NBR 13412 (1995).

Tabela 7 - Descrição e georeferenciamento dos pontos de coleta de amostras de  $\text{MP}_{10}$ .

Ponto de coleta	Área	Fonte	Longitude (UTM - 22J)	Latitude (UTM - 22J)
P( $\text{MP}_{10}$ )	Urussanga /SC	Rio Carvão	661.652,38 mE	6.847.666,56 mS

Fonte: Dados do autor.

Figura 9 - Equipamento para amostragem de  $\text{PMP}_{10}$ .



Fonte: Dados do autor.

As amostragens de  $MP_{10}$  foram realizadas em 3 dias consecutivos no mês de março de 2014, 5 dias consecutivos nos meses de abril e maio de 2014, na localidade Rio Carvão no município de Urussanga – SC. O equipamento AGV  $MP_{10}$  (Figura 10) usado na coleta dos dados experimentais foi instalado nas proximidades de uma empresa de produção de coque (Coqueria). As amostragens de  $MP_{10}$  foram conduzidas por um período contínuo de 24 horas em todas as amostras coletadas para as análises da qualidade do ar, conforme norma. Após as coletas das amostras de  $MP_{10}$  foi realizada a análise gravimétrica no laboratório.

Figura 10 - Amostrador AGV  $MP_{10}$  e a cabeça de separação.



Fonte: Energética (2001).

### 3.1.6 Metodologia de extração dos HPAs associados ao $MP_{10}$

O método de extração utilizado foi com o digestor por microondas, que tem como finalidade específica minimizar tempo e consumo de solventes nos processos de extração das amostras, levando conseqüentemente a uma redução do custo das análises e menor geração de resíduos. Segue abaixo o protocolo de extração das amostras.

Após as análises gravimétricas foram realizadas as extrações do material amostrado nos filtros em duas etapas, conforme descrito abaixo:

Na primeira etapa, foram retirados cerca de  $\frac{1}{4}$  das amostras de  $MP_{10}$ , e colocados em tubos de teflon específicos do digestor de microondas. A cada tubo, foi acrescentado 25 mL da mistura de n-hexano/acetona 1:1 (v/v) de grau analítico HPLC e 4  $\mu$ L de 2 Fluorbifenil de 25 ppm (Surrogate).

Na segunda etapa foi repetido o mesmo procedimento com cerca de ¼ de algumas amostras e colocados nos tubos de teflon. A cada tubo acrescentou-se 25 mL da mistura de n-hexano/acetona 1:1 (v/v) e 4 µL da mistura de 25 ppm de 16 HPAs com 25 ppm de 2-Fluorbifenil (Surrogate).

Para cada etapa de extração foi realizado um branco com cerca de ¼ do papel filtro em branco, ou seja, sem amostra, seguindo os mesmos procedimentos. Em seguida os tubos foram fechados e levados ao digestor de microondas.

As amostras tratadas foram extraídas em digestor por microondas, modelo MARS 6 e marca CEM, USA (Figura 11), segundo metodologia da USEPA: Method 3546: Microwave Extracion,

Após as extrações no digestor a solução foi sucessivamente filtrada em funil contendo lã de vidro e sulfato de sódio anidro previamente seco. As amostras eluídas em n-hexano/acetona 1:1 (v/v) foram recolhidas em balões e concentradas em rotavapor. Os concentrados foram colocados em balão de 1 mL e após foi acrescido 3 µL da mistura de padrão interno (Naftaleno - D<sub>8</sub>, Acenafteno - D<sub>10</sub>, Fenantreno - D<sub>10</sub>, Criseno - D<sub>12</sub> e Perileno - D<sub>12</sub>) e em seguida avolumado, sendo posteriormente transferidas a pequenos frascos de âmbar e mantidos a 4 °C até o momento das análises em CG/MS.

Figura 11 - Digestor por Microondas - MARS 6.



Fonte: Dados do autor.

A programação do método para o digestor por microonda é descrita na Tabela 9 a seguir.

**Tabela 8 - Programação para extração de HPAs no digestor microondas.**

Estágio	Potência Máxima	Potência %	Rampa (min)	P (psi)	T (°C)	t (min)
01	1600	100	10	200	150	15

P: Pressão; T: Temperatura; t: Tempo

Fonte: Dados do autor

### 3.1.7 Metodologias de análise de HPAs nas amostras de MP10

A determinação quantitativa e qualitativa dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos obedeceu à metodologia utilizada pelo Laboratório de cromatografia do IPARQUE / IPAT da Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC), segundo metodologia da USEPA: Method 827D/2007.

Para as análises de HPAs foi empregado um Cromatógrafo Gasoso modelo 7890A GC System, 240 Inon Trap CG/MS e CG Sampler, modelo 80, ambos da *Agilent Technologies* (Figura 12).

O modo de aquisição aplicado é o Massa/Massa (MS/MS) que aumenta a probabilidade de identificação dos compostos. As temperaturas de trabalho para os componentes do equipamento são apresentados na Tabela 10

**Tabela 9 - Temperatura de trabalho.**

Componente	Temperatura (°C)
Detector de massa	210
Manifold	45
Transferline	290

Fonte: Dados do autor

O controle de ionização é realizado com tipo de ionização interna. Na ionização MS/MS, a corrida de análise é dividida em segmento que proporciona que compostos de massa molecular e tempos de retenção semelhantes, permaneçam no mesmo grupo de ionização.

O cromatógrafo é equipado com uma coluna capilar modelo VF-5ms 60m x 0,25mm, da *Agilent Technologies*. Os compostos analisados estão especificados na Tabela 11.

Tabela 10 - Parâmetros analisados no material particulado (MP<sub>10</sub>).

---

Parâmetros

---

**16HPAs (ng.m<sup>-3</sup>):** Benzo(b)Fluoranteno, Benzo(a)Pireno, Fluoreno, Indeno(1,2,3-cd)Pireno, Benzo(g,h,i)Perileno, Criseno, Fluoranteno, Fenantreno, Pireno, Acenafteno, Acenaftileno, Benzo(k)Fluoranteno, Benzo(a)Antraceno, Antraceno, Naftaleno e Dibenzo(a,h)Antraceno.

---

Fonte: Dados do autor

Figura 12 - Cromatógrafo Gasoso (CG/MS).



Fonte: Dados do autor.

### 3.2 CONTROLE DE QUALIDADE

O controle de qualidade teve como objetivo assegurar a boa performance do método durante sua execução. O controle de qualidade foi executado da seguinte forma:

- Teste Branco: foi realizado um branco que consistia em um filtro como os demais, porém não exposto ao material particulado

atmosférico tratado igualmente com o mesmo procedimento das amostras.

- Teste Padrão Interno (PI): Foram colocados em todas as amostras e padrões 3  $\mu\text{L}$  de PI de 25  $\text{mg.L}^{-1}$ , a fim de assegurar a calibração dos compostos de interesse.

- Análise com *Surrogate* (*Surr*): Fortificaram-se todas as amostras e padrões com 4  $\mu\text{L}$  de *Surrogate* (2-Fluorobifenil) de 25  $\text{mg.L}^{-1}$ , a fim de assegurar a recuperação dos analitos durante o processo de extração.

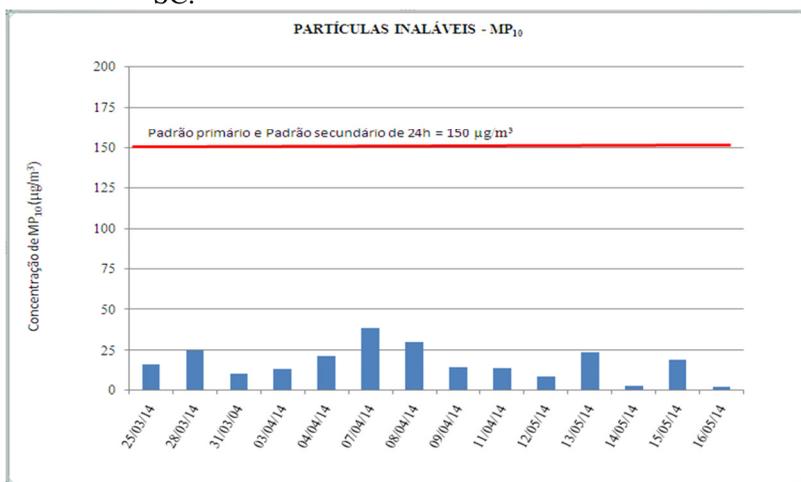
- Análise de Padrão: Para cada bateria de amostras analisadas, foram realizadas as análises tal como as amostras com 4 $\mu\text{L}$  de um padrão de HPAs+PI+Surr de concentração de 25  $\text{mg.L}^{-1}$ , se possível com concentração próxima a das amostras analisadas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após as coletas das amostras a qualidade do ar foi avaliada com o padrão de  $MP_{10}$  estabelecido pela Resolução CONAMA N° 03/90, que é de  $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

A Figura 13 mostra o perfil dos resultados diários obtidos das Partículas Inaláveis ( $MP_{10}$ ) na localidade do Rio Carvão – Urussanga / SC. Observa-se que os resultados, estão em conformidade com o padrão primário e secundário diário, estabelecido pela Resolução CONAMA N° 03/90.

Figura 13 - Perfil da concentração de Partículas Inaláveis ( $MP_{10}$ ) para os dias avaliados na localidade de Rio Carvão, Urussanga, SC.



Fonte: Dados do autor

A Tabela 13 apresenta as concentrações médias, mínimas, máximas dos 16 HPAs no sítio de coleta (Rio Carvão, Urussanga/SC) em três períodos distintos e o somatório dos 16 HPAs e o somatório dos 6 HPAs (BaA, BbF, BkF, BaP, DaA e IND) considerados carcinogênicos. As concentrações diárias para cada local amostrado encontram-se nos apêndices A, B e C.

Dos 16 HPAs prioritários, 12 foram identificados nas amostras de  $PM_{10}$ , com as concentrações mais altas verificadas para os compostos contendo 4-6 anéis benzênicos (BaA, BbF, BkF, BaP, DaA e IND) que se originam em processos de combustão incompleta de matéria orgânica

a altas temperaturas (HPAs Pirolítico). Os contendo 2 a 3 anéis benzênicos em algumas amostras apresentaram concentrações muito baixa e em especial os mais voláteis que, por estarem preferencialmente presentes na fase gasosa, estão subestimados a não ter nada, uma vez que consideramos apenas a fase particulada neste trabalho.

Em termos individuais, o HPA mais abundante foi o Indeno(1,2,3-cd)Pireno. Em seguida, aparece com concentrações médias em  $\text{ng.m}^{-3}$  o Benzo(g,h,i)Perileno, o Criseno e o Benzo(a)Pireno (considerado carcinogênico), respectivamente.

Em paralelo foram realizadas as análises de HPAs, no papel filtro de uma amostragem de fonte estacionária (Chaminé) do empreendimento de produção de coque e na amostra de  $\text{MP}_{10}$  de uma região sem influência de indústria carbonífera (Tabela 14).

Na amostra de chaminé dos 16 HPAs analisados, 14 foram detectados em concentração alta em relação às amostras de ar ambiente, devido ao processo de combustão da matéria prima, carvão. Para a amostra de chaminé o somatório dos 16 HPAs prioritários tem concentração de  $2,16 \mu\text{g.m}^{-3}$  e o somatório dos 6 considerados cancerígenos estão na ordem de  $0,65 \mu\text{g.m}^{-3}$ .

Com relação à amostra de  $\text{MP}_{10}$  Branco, a qual é teoricamente isenta (limpa) de HPAs, observa-se na Tabela 14, baixas concentrações de alguns HPAs que devem ser provenientes da queima de óleo diesel oriundos de caminhões que circulam nas proximidades do ponto de coleta. Nesta amostra apareceram somente três HPAs com concentração que variam de 0,04 a  $0,09 \text{ng.m}^{-3}$ .

Na avaliação do risco ambiental associada com a inalação de HPAs o BaP (Benzo(a)Pireno) é considerado um poderoso carcinogênico, frequentemente usado como indicador de HPAs e considerado pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 1987) como um bom indicador para avaliar a carcinogenicidade dos HPAs em geral. No entanto, BaP é apenas um dos muitos compostos carcinogênicos presentes na atmosfera, e as pessoas estão expostas à mistura e não a um único composto. Portanto, a utilização do BaP em detrimento dos outros HPAs resulta numa avaliação inadequada do risco da mistura de HPAs. A média para BaP nos meses ficaram em 2,24, 1,20 e  $0,88 \text{ng.m}^{-3}$ , respectivamente e a média total dos três meses em  $1,44 \text{ng.m}^{-3}$ . Nota-se que a concentração média de BaP encontrada nos três meses excede em quase a metade do limite estabelecido pela União Européia, que é da ordem de  $1,0 \text{ng.m}^{-3}$  (Lima,2006) e excede a 6 vezes ao limite estabelecido pelo Reino unido de  $0,25 \text{ng.m}^{-3}$  (Tabela 6). As tabelas 13 e 14 ilustram em seu conjunto os resultados obtidos.

Tabela 11 - Concentrações média, mínima e máxima do HPAs (ng,m<sup>-3</sup>).

Localidade de Rio Carvão, Urussanga, SC									
HPAs (Nº de anéis benzênicos)	Março (n = 3)			Abril (n = 6)			Maio (n = 5)		
	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max
Naftaleno (2)	0,06	< 0,02	0,15	0,07	< 0,02	0,17	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Acenaftileno (2)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Acenafteno (2)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Fluoreno (2)	< 0,02	< 0,02	0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Fenantreno (3)	0,20	< 0,02	0,47	0,18	< 0,02	0,43	0,22	< 0,02	0,53
Antraceno (3)	0,04	< 0,02	0,10	0,04	< 0,02	0,09	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Fluoranteno (4)	0,94	< 0,02	2,57	0,69	< 0,02	2,29	0,85	< 0,02	1,85
Pireno (4)	0,85	< 0,02	2,30	0,55	< 0,02	1,67	0,75	< 0,02	1,53
Benzo(a)An-traceno (4)*	0,13	< 0,02	0,31	0,51	< 0,02	1,70	0,40	< 0,02	0,86
Criseno (4)	2,43	0,07	5,47	1,04	0,08	2,59	0,92	0,07	2,08
Benzo(b)Fluoranteno (4)*	2,18	0,19	5,37	1,22	0,20	3,50	1,02	0,12	2,03
Benzo(k)Fluoreno (4)*	0,86	< 0,02	2,24	0,65	0,08	1,53	0,74	0,02	1,78
Benzo(a)Pireno (5)*	2,24	0,07	5,05	1,20	0,18	3,56	0,88	0,07	1,91

## Localidade de Rio Carvão, Urussanga, SC

HPAs (Nº de anéis benzênicos)	Março (n = 3)			Abril (n = 6)			Maio (n = 5)		
	Med	Min	Max	Med	Min	Max	Med	Min	Max
Indeno(1,2,3c,d)- Pireno (5)*	5,52	0,32	13,82	3,11	0,79	6,82	2,12	0,26	3,90
Dibenzo(a,h)Na- traceno (5)*	1,51	0,12	2,71	0,92	0,22	2,05	0,52	0,02	0,87
Benzo(g,h,i)Peril- eno (6)	2,49	0,26	5,90	2,31	0,54	5,48	1,51	0,24	2,58
<b>Σ16HPAs</b>	<b>19,49</b>	<b>1,18</b>	<b>46,27</b>	<b>12,53</b>	<b>2,24</b>	<b>30,31</b>	<b>10,01</b>	<b>0,92</b>	<b>19,12</b>
<b>Σ6HPAs</b>	<b>12,43</b>	<b>0,74</b>	<b>29,26</b>	<b>7,61</b>	<b>1,48</b>	<b>19,16</b>	<b>5,68</b>	<b>0,49</b>	<b>10,46</b>

\*Σ 6HPA = Soma dos 6 HPAs carcinogênicos (BaA, BbF, BkF, BaP, DaA e IND).

n = número de amostras

Fonte: Dados do autor

Tabela 12 - Dados obtidos da amostra de fonte estacionária e amostra de MP<sub>10</sub> Branco.

HPAs	Branco ng.m <sup>-3</sup>	Chaminé µg.m <sup>-3</sup>	MP <sub>10</sub> Branco ng.m <sup>-3</sup>
Naftaleno (2)	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Acenaftileno (2)	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Acenafteno (2)	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Fluoreno (2)	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Fenantreno (3)	< 0,02	0,44	< 0,02
Antraceno (3)	< 0,02	0,02	< 0,02
Fluoranteno (4)	< 0,02	0,41	< 0,02
Pireno (4)	< 0,02	0,27	< 0,02
Benzo(a)antraceno (4)*	< 0,02	0,11	< 0,02
Criseno (4)	< 0,02	0,22	< 0,02
Benzo(b)Fluoranteno (4)*	< 0,02	0,14	< 0,02
Benzo(k)Fluoreno (4)*	< 0,02	0,05	< 0,02
Benzo(a)Pireno(5)*	< 0,02	0,11	< 0,02
Indeno(1,2,3cd)Pireno (5)*	< 0,02	0,14	0,09
Dibenzo(a,h)Antraceno (5)*	< 0,02	0,06	0,04
Benzo(g,h,i)Perileno (6)	< 0,02	0,11	0,07
<b>Σ16HPAs</b>	<b>&lt; 0,02</b>	<b>2,17</b>	<b>0,20</b>
<b>Σ16HPAs</b>	<b>&lt; 0,02</b>	<b>0,65</b>	<b>0,13</b>

\*Σ 6HPA,= Soma dos 6 HPAs carcinogênicos (BaA, BbF, BkF, BaP, DaA e IND).

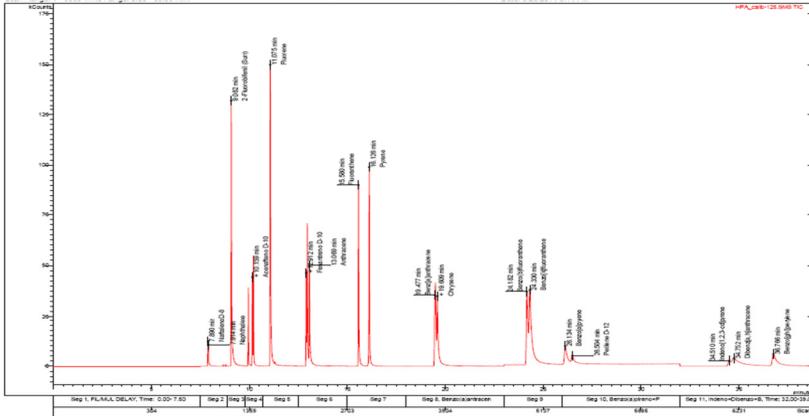
Fonte: Dados do autor

As concentrações dos 16 HPAs no branco ficaram abaixo do limite de detecção do método, com valores < 0,02 ng.m<sup>-3</sup>. Isto indica que não havia contaminação nos papéis filtros de fibra de vidro que foram usados para as amostragens de MP<sub>10</sub> (Apêndices A, B e C).

Para as amostras, padrões e o branco foram usados 100 µg.mL<sup>-1</sup> de Surrogate para verificar a porcentagem de recuperação dos analitos durante a extração. A recuperação média dos *surrogate* variou de 31 a 91%. A recuperação do padrão *surrogate* é um indicador da eficiência de processos analíticos complexos que exigem um número elevado de manipulações (extrações, fracionamento, etc.).

As curvas de calibração para cada HPA foram traçadas a partir da injeção de soluções contendo os padrões internos deuterados e a mistura dos 16 HPAs em 5 níveis de concentração na faixa de 25 a 125  $\mu\text{g.L}^{-1}$  (Figura 14).

Figura 14 - Perfil do cromatograma dos padrões de 16 HPAs.



Fonte: Dados do autor

Foi analisado em paralelo um branco e 3 amostras com fortificação com padrões de 100 ppb de HPAs mais 100 ppb de *surrogate* (*Surr*) e mais 75  $\mu\text{g.mL}^{-1}$  de padrão interno (PI), A Tabela 16 ilustra a % recuperação de cada analito das amostras e o branco.

O cálculo do percentual de recuperação dos 16 HPAS foi determinado através dos resultados das análises (Apêndices A, B e C) com os dados da amostra fortificada. Observou que os valores de recuperação para alguns analitos tiveram na faixa de 50 a 220% e outros na faixa de 0 a 50%. A baixa recuperação pode ter ocorrido na etapa em que o extrato foi submetido a redução para o volume de 1 mL em rotavapor, pois o mesmo evapora o solvente por aquecimento, podendo acarretar em perda do analito. Uma sugestão é de reduzir o mesmo com fluxo de gás nitrogênio de grau analítico.

Tabela 13 - Resultados de amostras com *surrogate* + 16 HPAs (ng,m<sup>-3</sup>) e % recuperada

HPAs	Localidade de Rio Carvão, Urussanga, SC							
	Branco Fort.	Rec. %	Nº 06 Fort.	Rec. %	Nº 07 Fort.	Rec. %	Nº 12 Fort.	Rec. %
2- Fluorobifenil + 16 HPAs (%)		21		47		40		51
Naftaleno	< 0,02	0	0,11	0,0	0,14	0,0	0,09	0,1
Acenaftileno	< 0,02	0	0,12	10,8	0,14	12,1	0,10	8,1
Acenafteno	< 0,02	0	0,10	8,8	0,12	10,1	0,09	7,9
Fluoreno	30	30	0,16	14,9	0,18	16,1	0,12	10,3
Fenantreno	43	43	0,50	34,1	0,76	32,6	0,25	11,1
Antraceno	43	43	0,19	17,6	0,23	13,7	0,12	10,3
Fluoranteno	57	57	0,60	42,3	2,96	67,3	1,33	55,4
Pireno	54	54	0,39	25,1	2,11	44,1	1,43	53,7
Benzo(a)Antraceno	68	68	0,35	13,4	1,96	117,6	0,64	24,6
Criseno	69	69	0,79	47,3	3,58	117,3	1,15	46,5
Benzo(b)Fluoranteno	81	81	0,95	29,9	3,70	220,9	1,40	62,2
Benzo(k)Fluoreno	75	75	0,63	32,1	1,89	52,8	0,73	30,4
Benzo(a)Pireno	87	87	0,92	48,8	3,64	174,8	1,52	65,5
Indeno(1,2,3-cd)Pireno	131	131	2,04	63,7	6,70	89,4	3,24	76,9
Dibenzo(a,h)Antraceno	120	120	0,98	49,7	2,58	108,1	0,88	44,1
Benzo(g,h,i)Perileno	92	92	1,66	72,6	4,18	74,2	2,36	58,6
<b>Σ16HPAs</b>			<b>10,52</b>		<b>34,86</b>		<b>15,44</b>	
<b>Σ6HPAs</b>			<b>6,56</b>		<b>22,08</b>		<b>9,89</b>	

Fonte: Dados do autor

Os resultados obtidos indicam a presença do HPAs de maior massa molecular, que é um indicativo de compostos orgânicos de origem pirolítica como um exemplo o Benzo(a)Pireno (Tabela 16). Tais compostos comprovam que não região estudada existem empreendimentos que possuem processos pirolíticos que contribuem para impactar o meio ambiente. Os resultados refletem também os pontos relevantes com relação às metodologias adotadas.

Um desses aspectos relevantes refere-se a identificação da presença de HPAs na área estudada em concentrações elevadas comparando como por exemplo com o Reino unido que recomenda o máximo de  $0,25 \text{ ng.m}^{-3}$  para o Benzo(a)Pireno (BaP), Tal composto que deverá trazer discussões a respeito de saúde pública e no auxílio da sensibilização sobre a necessidade da criação de limites de tolerância ambiental e da implementação de legislações mais restritivas quanto à emissão desse tipos de poluentes.

Um segundo aspecto, porém, quanto aos procedimentos metodológicos em laboratório, é que não foi obtidos em todos os ensaios o máximo de sucesso para os resultados de controle de qualidade dos ensaios, onde para alguns HPAs ocorreram baixa recuperação, considerando que o esperado na metodologia era entre 70 a 100%. No entanto, mesmo com uma baixa recuperação pode-se observar a presença dos poluentes em níveis elevados de concentração. Credita-se que a baixa recuperação dos HPAs estivesse dentro da faixa esperada de 50% a 80%, os seus valores nas amostras mostrariam diferentes, com níveis de concentração maiores de HPAs.

## 5 CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

Por meio da pesquisa realizada podem-se destacar as seguintes conclusões:

i. As concentrações de Partículas Inaláveis ( $MP_{10}$ ) nos dias avaliados na localidade de Rio Carvão, no município de Urussanga/SC, encontram-se em conformidade com o padrão primário e secundário de 24h de  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$  estabelecido pela Resolução CONAMA nº03/90, ou seja, para os dias avaliados a qualidade do ar está dentro do padrão regulamentado;

ii. A amostra de material particulado da chaminé corroborou com resultados descritos na literatura, com relação aos HPAs de alta massa molecular, que são formados a partir da combustão incompleta de material orgânico através de altas temperaturas (HPAs pirolítico);

iii. A distribuição dos HPAs no  $MP_{10}$  das amostras coletadas apresentou um domínio dos HPAs de alta massa molecular com 4 a 6 anéis benzênicos, devido à influência de indústrias com atividades de produção de coque, considerada uma importante fonte de geração de HPAs;

iv. As metodologias utilizadas para a realização do tema foram importantes, porque são metodologias validadas sugeridas nas literaturas. As metodologias de amostragem de  $MP_{10}$  seguiram a norma brasileira e a extração, quantificação e o controle de qualidade dos HPAs seguiram as metodologias desenvolvidas pelo Laboratório de cromatografia do IPAT;

v. O conjunto de resultados obtidos nesta pesquisa constitui-se em informações inéditas de maneira que possam contribuir nos debates no campo da saúde pública, pois geraram dados sobre os HPAs presentes e seus níveis na atmosfera e ainda não estudados adequadamente na região. Os dados da pesquisa configuram-se ainda como um importante auxílio na sensibilização do poder público e sociedade sobre a necessidade da implementação de legislações quanto à emissão desses tipos de poluentes. A redução dos níveis dos poluentes orgânicos reflete, em um primeiro momento, menores custos com tratamentos de doenças respiratórias, e considerando ainda que muitas dessas substâncias sejam sabidamente carcinogênicas.

Dessa forma, na perspectiva e da continuidade do tema abordado na presente pesquisa, recomenda-se:

i. Considerando-se as concentrações encontradas dos HPAs na localidade de Rio Carvão em Urussanga / SC, sugere-se que seja desenvolvido um programa de monitoramento de longo prazo nas localidades impactadas pelas indústrias carboníferas a fim de identificar os níveis de HPAs e identificar com segurança as fontes poluidoras a fim de estabelecer medidas de abatimento;

ii. Reaplicação da análise desses compostos entre a fase gasosa e a partícula, nos compostos com 2-3 anéis aromáticos. Tais compostos, apesar de não serem considerados carcinogênicos, podem gerar por reações secundárias em compostos nitrados com grave risco à saúde;

iii. A realização de estudos na área da saúde, com relação a níveis de HPAs no sangue, urina, entre outros;

iv. Desenvolvimento de trabalhos voltados ao controle e mitigação dos impactos causados pelos HPAs a partir das principais fontes geradoras, como por exemplo, nas indústrias de produção de coque, usinas termoelétricas, entre outras atividades, que utilizam em seus processos o carvão mineral e combustíveis fósseis em geral;

v. Realização de trabalhos para o aperfeiçoamento dos métodos para a identificação mais precisa da origem das fontes de emissão de HPAs para a atmosfera, considerando a sua importância como subsídio na implementação de políticas públicas e estratégias de controle desses poluentes.

Considerando o conhecimento produzido, as informações e resultados consolidados nesta pesquisa, bem como as conclusões e recomendações finais, a sua importância local e regional apontam para a necessidade do desenvolvimento deste tema, em outros níveis de estudo, tais como doutorado e pós-doutorado.

## REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Ivo Torres de. **A poluição atmosférica por material particulado na mineração a céu aberto**. 1999. 186 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia, Departamento de Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, A Poluição Atmosférica Por Material Particulado na Mineração A Céu Aberto, 1999. Cap. 10. Disponível em: <file:///C:/Users/Rodrigo/Downloads/ita.pdf>. Acesso em: 10 Out. 2014

ALVES, Célia. Aerossóis Atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Quim. Nova*, São Paulo, v. 28, n. 5, p.859-870, out. 2005. Bimestral. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v28n5/25916.pdf>>. Acesso em: 05 Out.. 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 13412**: material particulado em suspensão na atmosfera – Determinação de partículas inaláveis pelo método do amostrador de grande volume acoplado a um separador inercial de partículas. Rio de Janeiro, 1995.

ARBEX, Marcos Abdo. **Avaliação dos efeitos do material particulado proveniente da queima da plantação de cana-de-açúcar sobre a morbidade respiratória na população de Araraquara – SP**. 2000. 204 f. Tese (Doutorado) - Curso de Medicina, Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo, Araraquara, 2001. Cap. 6. Disponível em: <<http://www.ambiente.sp.gov.br/wp-content/uploads/cea/MarcosArbex.pdf>>. Acesso em: 05 jul. 2013

BACK, Álvaro. J. Análise dos dados de vento. **Revista de Tecnologia e Ambiente**. Criciúma, v.5, p.7-17, 1999.

BOFFETTA, P.; JOURENKOVA, N.; GUSTAVSSON, Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. **Cancer Causes Control**, Oxford, v. 8, n. 3, p.444-472, mai. 1997. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9498904>>. Acesso em: 05 out. 2014

BAUMGARTH, A. D. **Estudo da Qualidade do Ar de Interiores de Prédios Aclimatados em Brasília, DF**. Dissertação de Mestrado, Rio

de Janeiro: Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz, 2001

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Padrões e índices**. Disponível em: [http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar\\_indice\\_padroes.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_indice_padroes.asp). Acesso em: 13 nov de 2012.

CONCAWE. **Polycyclic aromatic hydrocarbons in automotive exhaust emissions and fuels**. v. 98, n. 55, p. 138 p. Brussels, 1998.

ENERGÉTICA QUALIDADE DO AR. AGV MP10 (**Amostrador de grande volume para partículas Inaláveis**): Manual de operação. Energética ind. E com. Ltda. Rio de Janeiro, 2001.

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

FASNACHT, M. P.; BLOUGH, N. V., Mechanisms of the aqueous photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. **Environment Science Technology**, v. 37, p. 5767-5772, 2003.

GARCIA, M. C. M.. **Climatologia urbana**. Barcelona: Universitat de Barcelona, 1999. 71p.

HONKIS, M., A poluição do ar e a ozonosfera. In.: SUPREN. **Recursos Naturais: Meio Ambiente e Poluição**. Rio de Janeiro: Ed. IBGE, v.12, p.203-208, 1977.

IARC – INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH OF CANCER. **Polynuclear aromatic compounds**. IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemical to humans. Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data, v. 32, Dec., Lyon, France, IARC, 1983, <http://www.iarc.fr>. Acesso: 15 set de 2012.

IARC - INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER **Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures**. France: Lyon, 2010

BRASIL. IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). **Censo 2010**, 2010 Disponível em: < [www.ibge.net/cidadesat](http://www.ibge.net/cidadesat)>. Acesso em: 13 Nov. 2012.

IPCS - International Programme on Chemical Safety. Environmental Health criteria 202: **Selected Non-Heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons**. World Health Organization (W. H. O.), Genebra, 1998. Não encontrei

LEINZ, V.; AMARAL, S. E. **Geologia geral**. 13.ed. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 1983. 399 p.

LIMA, Fernanda de Melo. **Hidrocarbonetos Policíclicos aromáticos em Material particulado atmosférico na região central de Niterói, RJ**. 2006. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal Fluminense, Rio de Janeiro, 2006. Disponível em: <<http://www.uff.br/posquim/frmprincipal/producoes/dissertacoes/fernandalima/fernandalima.pdf>>. Acesso em: 06 out. 2014.

LOPES, W. A. ; ANDRADE, J. B. (1996). **Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera**. Química Nova, 19, 497–516.

LOURENÇO, R. A.. **Metodologia para determinação de biomarcadores geoquímicos orgânicos em sedimentos – Hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, esteróis e alquenonas**. 2003. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21133/tde-10102003-115814/>. Acesso em agosto 2012.

MAGALHAES, L. C., **Estudo do material particulado atmosférico e metais associados às partículas totais em suspensão na cidade de Ouro Preto, MG**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos. [manuscrito]. – 2005. 81p.

MARCONI, M. A.; LAKATOS, E. M.. **Técnicas de Pesquisa: Planejamento e execução de pesquisa, Amostragem e técnicas de pesquisa, Elaboração, análise e interpretação de dados**. 5. ed. São Paulo: Atlas, 2002. 282 p.

\_\_\_\_\_ Method 8310. **Polynuclear Aromatic Hidrocarbonos.** (HPLC). Revision 0. Setembro 1986.

MIGUEL, A. H.; FRIEDLANDER, S. K.; **Distribution of benzo[a]pyrene and coronene with respect to particle size in Pasadena aerosols in the submicron range.** *Atmospheric Environment*, v. 12, p. 2407-2413, 1978.

Ministério do meio ambiente. **Padrões de Qualidade do Ar.** 1990. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/cidades-sustentaveis/qualidade-do-ar/padroes-de-qualidade-do-ar>>. Acesso em: 05 Out. 2014

National Institute For Occupational Safety And Health. Method 5506: polinuclear aromatic hydrocarbons by HPLC. **NIOSH**, n.3, p. 1-9, Jan 1998. Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/5506.pdf>> . Acesso em: 10 out. 2004.

NEVES, F. L., **Caracterização de compostos orgânicos voláteis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como indicadores da qualidade do ar no Rio de Janeiro.** Rio de Janeiro, FIOCRUZ, , p.67, 2002.

OLIVEIRA, S. L., **Tratado de metodologia científica:** projetos de pesquisas, TGI, TCC, monografia, dissertação e teses. 2 ed. São Paulo: Pioneira, 1999.

PAVEI, P. T. 2007. **Caracterização e estudo do comportamento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em ecossistemas aquáticos contaminados pelas atividades mineração de carvão.** Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais, Criciúma. p.110.

PEREIRA NETTO, A. D.. **Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostras ambientais.** 1999. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Estado do rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

PEREIRA, F. P., Environment and Cancer: Who Are Susceptible? **Science**, v. 278, p.1068-1073, 1997.

QUADROS, M. E., **Qualidade do ar em ambientes internos hospitalares: parâmetros físico-químicos e microbiológicos**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – Florianópolis, 2008. 134p.

SANTA CATARINA (SC). Portaria FATMA nº17, de 18 de abril de 2002. **Estabelece os Limites Máximo de Toxicidade Aguda para efluentes de diferentes origens e da outras providencias**. Florianópolis: FATMA, 2002.

SANDERSON E. AND FARANT J. **Use of benzo(a)pyrene relative abundance ratios in assess exposure polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient atmosphere in the vicinity of Soderberg aluminum smelter**. Journal of Air and Waste Management association. 2000.

TREIN, Heinz Alfredo. **A implicação antrópica na qualidade dos recursos hídricos subterrâneos da bacia hidrográfica do rio Urussanga – SC**. 2008. 149 f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista.

USEPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) (1979). **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Evaluation of Sources and Effects**. <http://www.nap.edu/oeplib/POD088/gifmid/405.gif>. Environmental Science & Technology, 35, p. 2288–2294, 1979.

USEPA. **List of designated reference and equivalent methods: Particulate Matter TSP**, 2006. Disponível em: <http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/criteria/ref1206.pdf>. Acesso em 10 de outubro 2012.

VAESSEN, H.A.M.G.; JEKEL, A.A.; WILBERS, A.A.M.M. **Dietary intake of polycyclic aromatic hydrocarbons**. Toxicological and Environmental Chemistry, v. 16, p. 281-294, 1988.

World Health Organization (WHO). **Particulate matter air pollution: how it harms health. Berlin, Copenhagen**, Rome, 14 April 2005, 4p. Disponível em: <<http://www.euro.who.int/document/mediacentre>>. Acesso em: 3 nov 2012.

World Health Organization (WHO). Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs). **Air quality guidelines for Europe Copenhagen**. World Health Organization regional office for Europe, p. 105–17, 1988.

ZANDER, M.. **Polycyclic Aromatic and heteroaromatic hydrocarbons**. *The Handbook of Environmental Chemistry*, v.3, p.109-131, 1980.

## **APÊNDICE(S)**



APÊNDICE A - Concentrações diárias  $MP_{10}$  ( $ng.m^{-3}$ ) e % de recuperação do *Surr*

HPAs	Março / 2014			
	Branco	Nº 01	Nº 02	Nº 03
2- Fluorobifenil – <i>Surr</i> (%)	38	83	88	84
Naftaleno (2)	< 0,02	< 0,02	0,15	< 0,02
Acenaftileno (2)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Acenafteno (2)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Fluoreno (2)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Fenantreno (3)	< 0,02	0,10	0,47	< 0,02
Antraceno (3)	< 0,02	< 0,02	0,10	< 0,02
Fluoranteno (4)	< 0,02	0,24	2,57	< 0,02
Pireno (4)	< 0,02	0,25	2,30	< 0,02
Benzo(a)antraceno (4)*	< 0,02	0,31	0,06	< 0,02
Criseno (4)	< 0,02	1,74	5,47	0,07
Benzo(b)Fluoranteno (4)*	< 0,02	0,97	5,37	0,19
Benzo(k)Fluoreno (4)*	< 0,02	0,32	2,24	< 0,02
Benzo(a)Pireno(5)*	< 0,02	1,59	5,05	0,07
Indeno(1,2,3cd)Pireno (5)*	< 0,02	2,42	13,82	0,32
Dibenzo(a,h)Antraceno (5)*	< 0,02	1,69	2,71	0,12
Benzo(g,h,i)Perileno (6)	< 0,02	1,33	5,90	0,26
<b>Σ16HPAs</b>	<b>&lt; 0,02</b>	<b>11,03</b>	<b>46,27</b>	<b>1,19</b>
<b>Σ6HPAs</b>	<b>&lt; 0,02</b>	<b>7,30</b>	<b>29,26</b>	<b>0,74</b>

\*Σ 6HPA = Soma dos 6 HPAs carcinogênicos (BaA, BbF, BkF, BaP, DaA e IND).

Fonte: Dados do autor

APÊNDICE B - Concentrações diárias  $MP_{10}$  ( $ng.m^{-3}$ ) e % de recuperação do *Surr*

HPAs	Abril / 2014				
	Nº 04	Nº 05	Nº 06	Nº 07	Nº 08
2- Fluorobifenil ( <i>Surr</i> ) %	65	57	87	91	83
Naftaleno (2)	< 0,02	0,09	0,09	0,17	< 0,02
Acenaftileno (2)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Acenafteno (2)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Fluoreno (2)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Fenantreno (3)	< 0,02	0,34	0,16	0,43	< 0,02
Antraceno (3)	< 0,02	0,06	0,02	0,09	< 0,02
Fluoranteno (4)	< 0,02	1,39	0,18	2,29	< 0,02
Pireno (4)	< 0,02	1,16	0,14	1,67	< 0,02
Benzo(a)antraceno (4)*	0,02	1,70	0,22	0,78	< 0,02
Criseno (4)	0,08	2,59	0,32	2,40	0,09
Benzo(b)Fluoranteno (4)*	0,31	3,50	0,65	1,49	0,20
Benzo(k)Fluoreno (4)*	0,09	1,53	0,31	1,36	0,08
Benzo(a)Pireno(5)*	0,19	3,56	0,43	1,90	0,18
Indeno(1,2,3cd)Pireno (5)*	2,22	6,82	1,41	5,81	0,79
Dibenzo(a,h)Antraceno (5)*	0,23	2,05	0,48	1,50	0,22
Benzo(g,h,i)Perileno (6)	1,75	5,48	0,93	3,44	0,54
<b><math>\Sigma 16HPAs</math></b>	<b>5,00</b>	<b>30,31</b>	<b>5,38</b>	<b>23,38</b>	<b>2,24</b>
<b><math>\Sigma 6HPAs</math></b>	<b>3,05</b>	<b>19,16</b>	<b>3,50</b>	<b>12,84</b>	<b>1,48</b>

\* $\Sigma 6HPAs$  = Soma dos 6 HPAs carcinogênicos (BaA, BbF, BkF, BaP, DaA e IND).

Fonte: Dados do autor

APÊNDICE C - Concentrações diárias  $MP_{10}$  ( $ng.m^{-3}$ ) e % de recuperação do *Surr*

HPAs	Maio / 2014					
	Nº 09	Nº 10	Nº 11	Nº 12	Nº 13	Nº 14
2- Fluorobifenil ( <i>Surr</i> ) %	38	49	48	32	39	31
Naftaleno (2)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Acenaftileno (2)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Acenafteno (2)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Fluoreno (2)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Fenantreno (3)	0,10	0,29	0,53	0,13	0,12	< 0,02
Antraceno (3)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Fluoranteno (4)	0,27	1,21	1,85	0,78	0,40	< 0,02
Pireno (4)	0,29	0,87	1,53	0,89	0,45	< 0,02
Benzo(a)antraceno (4)*	0,34	0,40	0,86	0,39	0,34	< 0,02
Criseno (4)	0,75	1,13	2,08	0,69	0,65	0,07
Benzo(b)Fluoranteno (4)*	1,15	1,48	2,03	0,78	0,68	0,12
Benzo(k)Fluoreno (4)*	0,50	0,60	0,90	0,42	1,78	< 0,02
Benzo(a)Pireno(5)*	0,98	0,95	1,91	0,87	0,63	0,07
Indeno(1,2,3cd)Pireno (5)*	1,62	2,17	3,90	2,47	1,78	0,26
Dibenzo(a,h)Antraceno (5)*	1,04	0,87	0,86	0,44	0,42	0,02
Benzo(g,h,i)Perileno (6)	1,73	1,28	2,58	1,77	1,66	0,24
<b>Σ16HPAs</b>	<b>8,85</b>	<b>11,33</b>	<b>19,12</b>	<b>9,71</b>	<b>8,97</b>	<b>0,92</b>
<b>Σ6HPAs</b>	<b>5,62</b>	<b>6,48</b>	<b>10,46</b>	<b>5,37</b>	<b>5,61</b>	<b>0,49</b>

\*Σ 6HPA = Soma dos 6 HPAs carcinogênicos (BaA, BbF, BkF, BaP, DaA e IND).

Fonte: Dados do autor