



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

FABIO CAL SABINO

**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA
E NITRO-HPA) EM FASE GASOSA E PARTICULADA
PROVENIENTES DE PROCESSOS DE COMBUSTÃO
VEICULARES**

Londrina
2015

FABIO CAL SABINO

**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA
E NITRO-HPA) EM FASE GASOSA E PARTICULADA
PROVENIENTES DE PROCESSOS DE COMBUSTÃO
VEICULARES**

Tese apresentada ao Programa de
Doutorado em Química em Associação
(UEL-UEPG-UNICENTRO), como requisito à
obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Solci

Londrina
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Sabino, Fabio Cal .

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA e nitro-HPA) em fase gasosa e particulada provenientes de processos de combustão veiculares / Fabio Cal Sabino. - Londrina, 2015.
93 f. : il.

Orientador: Maria Cristina Solci.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.
Inclui bibliografia.

1. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - Tese. 2. Cromatografia - Tese. 3. HPLC/LC-MS - Tese. 4. Desenvolvimento analítico - Tese. I. Solci, Maria Cristina . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

FABIO CAL SABINO

**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA E NITRO-
HPA) EM FASE GASOSA E PARTICULADA PROVENIENTES DE
PROCESSOS DE COMBUSTÃO VEICULARES**

Tese apresentada ao Programa de Doutorado em Química em Associação (UEL-UEPG-UNICENTRO), como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Solci
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Adalgiza Fornaro
Universidade de São Paulo - USP

Prof. Dr. Sergio Machado Correa
Universidade do Estado do Rio de Janeiro -
UERJ

Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos
Universidade Estadual de Ponta Grossa -
UEPG

Prof. Dr. Cesar Ricardo Teixeira Tarley
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 28 de Setembro de 2015.

Agradeço e dedico este trabalho a minha orientadora, Cristina Solci, não só pelas orientações, conselhos e paciência, mas pela formação da minha consciência científica e formação como pesquisador. Sempre serei imensamente grato por tudo que me proporcionou e me permitiu crescer profissionalmente, além da amizade pessoal e momentos de imensa satisfação que levarei para toda vida.

Ao meu amigo Jurandir Pinto, que mais que ensinamentos da vida, me permitiu aguçar a minha curiosidade na área de cromatografia. Além de sua amizade pessoal, momentos de conforto e palavras amigas.

A Professora Leila Martins, por toda ajuda neste trabalho e contribuições valiosas, sempre disposta e prestativa.

Ao meu grande amigo Ismael Amador, por toda sua ajuda prestada ao trabalho. Mais que conselhos importantes, apoio nos momentos difíceis e ombro amigo nos momentos de desabafo, além dos momentos de descontração e alegria.

Não podendo esquecer do Professor Thorsten Hoffmann, que juntamente com a Prof. Cristina, me proporcionaram a oportunidade de poder conhecer e trabalhar em seu laboratório na Universidade de Johannes Gutenberg, Mainz, Alemanha. Aonde pude vivenciar a realidade científica alemã, sendo essencial para a minha formação.

Ao meu amigo Vitor Piracelli, por toda ajuda cedida neste trabalho e momentos agradáveis de amizade.

E finalizando, aos meus pais por todo incentivo e apoio durante toda minha vida, por sempre me fazerem ser uma pessoa melhor.

**A sabedoria da vida não está em fazer
aquilo que se gosta, mas em gostar daquilo
que se faz.**

Leonardo da Vinci

SABINO, Fabio Cal. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (hpa e nitro-hpa) em fase gasosa e particulada provenientes de processos de combustão veiculares**. 2015. 93f. Defesa de tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

RESUMO

Compostos orgânicos voláteis compreende-se um vasto grupo de poluentes presentes na atmosfera incluindo centenas de compostos nocivos à saúde humana, destacando os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), devido a sua alta toxicidade e mutagenicidade. Quando presentes na atmosfera tais substâncias podem reagir e formar compostos secundários muitas vezes mais tóxicos que os originais, caso dos aromáticos nitratos (NHPA) compostos 10 vezes mais tóxicos que os originais. Sendo assim de extrema importância sua caracterização quanto à qualidade do ar e controle destes compostos na atmosfera. Uma das principais fontes de emissões antrópica nas cidades são a queima de combustível fóssil, atualmente o perfil de poluição proveniente desta fonte de emissão vem mudando devido as novas misturas de combustíveis e motores veiculares no mercado (biodiesel e motores flex), sendo necessário conhecer este novo perfil de poluição. Atualmente são adicionados 5% de biodiesel no óleo diesel comercializado em todo o país, cientificamente, ainda não é de total compreensão este novo perfil de poluição gerada pela mudança de combustível. Metodologias clássicas já estabelecidas por agências internacionais de proteção ao meio ambiente recomendam o uso da resina XAD para amostragem de aromáticos em fase gasosa, apesar de tais técnicas apresentarem elevado tempo de amostragem e uso demasiado de solventes orgânicos, continua sendo amplamente utilizada sem nenhum tipo de modificação e preocupação de ser adequada a realidade atual da pesquisa ambiental. A fim de verificar a presença de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e NPAH em fase gasosa e associado com a fração fina das partículas (PM1.0 e PM2.5) da combustão de diesel mistura/biodiesel (B5), foram realizadas campanhas (2011-2013) na estação de ônibus urbano de Londrina e em um estacionamento de carros, locais que permitem a amostragem concentrações de poluentes em tempo real, de fontes reconhecíveis e por consequência o perfil de poluição. Com os testes comparativos entre amostradores (denuder e cartucho), foi possível verificar semelhanças em níveis de concentração para os principais HPA, além de um estudo sobre variação de tempo de amostragem e suas consequências. Cromatografia líquida de alta eficiência equipada com detector de fluorescência (LC/FLD) e cromatografia líquida de alta eficiência com espectrometria de massa (LC/APCI/MS) foram utilizado para a determinação da HPA e os NHPAs. O uso de biocombustíveis no Brasil é incentivada e o acompanhamento da evolução das emissões decorrentes de processos de combustão é importante e necessário para seguir a mudança da qualidade do ar e do impacto sobre o meio ambiente .

Palavras-chave: HPA. NHPA. XAD. *Denuder*. Cartucho. HPLC. LC/MS/MS.

SABINO, Fabio Cal. **Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH and Nitro-PAH) in gas and particulate phase from vehicular combustion processes.** 2015. 93p. (Doctorate degree in Chemistry) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

ABSTRACT

Volatile organic compounds comprises up a large group of pollutants in the atmosphere including hundreds of compounds harmful to human health, standing out the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) due to its high toxicity and mutagenicity. In the atmosphere this substances can react to form secondary compounds often more toxic than the original, for example the nitrate aromatics (NHPA) can be 10 times more toxic than the original. Therefore of utmost importance its characterization as air quality and control of these compounds in the atmosphere. One of the main sources of anthropogenic emissions in cities are the burning of fossil fuels, currently the pollution profile from this source of emissions has changed due to new mixtures of fuels and vehicle engines on the market (biodiesel and flex-fuel engines), being necessary to know this new pollution profile. Currently are added 5% biodiesel in diesel fuel sold, scientifically, is still not possible understanding this new pollution profile generated by fuel switching. Classical methodologies established by international protection agencies for the environment recommended the use of XAD for aromatic sampling gas phase, although such techniques present high sampling time and too much use of organic solvents, is still widely used without any modification and concern well as evaluating the current situation of environmental research. In order to examine the presence of PAH and NPAH in gas phase and associated with the fine fraction of particles (PM1.0 and PM2.5) from the combustion of diesel / biodiesel blend (B5) , campaigns were conducted over the years (2011-2013) in urban bus station of Londrina and a parking lot to light vehicles , this places that allow sampling pollutant concentrations in real time, to recognizable sources and consequently the pollution fingerprint. For comparative tests between samplers (denuder and cartridge) was performed to verify similarity at concentration levels for the PAH , and a study on sampling time variation and consequences high performance liquid chromatography equipped with a fluorescence detector (LC / FLD) and high performance liquid chromatography with mass spectrometry (LC / APCI / MS) were used to determine the PAH and NPAHs . The use of biofuels in Brazil is encouraged and monitoring of the evolution of emissions from combustion processes is important and necessary to follow the change of air quality and the impact on the environment.

Keywords: PAH. NPAH. XAD. Denuder. Cartridge. HPLC. LC/MS/MS.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Processos de combustão: A: Processo de combustão ideal num motor de combustão interna B: Processo de combustão real num motor de combustão interna.....	16
Figura 2 - Composição típica das partículas do biodiesel a partir de um motor de carga pesada	17
Figura 3 - Representação esquemática da composição do MP proveniente do diesel.....	19
Figura 4 - Representação do material particulado em contato com as das vias aéreas.....	21
Figura 5 - Mecanismo de formação de HPA.....	24
Figura 6 - Exemplo de mecanismo de formação do 1-nitropireno	29
Figura 7 - Estrutura da resina XAD-4 <i>Amberlite</i>	35
Figura 8 - Cartucho Xad-4 (CX4).....	36
Figura 9 - Tubo de difusão <i>denuder</i> (DPX4).....	37
Figura 10 - Padrões de fluxo de um fluido em torno de um cilindro como uma função do número de Reynolds.....	38
Figura 11 - Fluxo laminar do amostrador <i>denuder</i>	39
Figura 12 - Representação do estado fundamental e dos estados excitados singleto e tripleto	47
Figura 13 - Diagrama de Jablonski.....	48
Figura 14 - Detector fluorescência.....	49
Figura 15 - Espectrômetro de massa: módulos básicos	51
Figura 16 - Agulha corona	52
Figura 17 - Funcionamento: Agulha corona.....	53
Figura 18 - <i>HPLC/MS/MS</i> com fonte de ionização APCI.....	54
Figura 19 - Diferença de potencial em um <i>octopolo</i> e trajetória típica do íon.....	54
Figura 20 - Ion Trap.....	55
Figura 21 – <i>Denuder</i> revestido com DPX4	60
Figura 22. Cromatograma - Parafina (preto) e mix de HPA(rosa)	61
Figura 23 – <i>Denuder</i> revestido: (A) após revestimento PX4. (B) sem revestimento PX4	61
Figura 24 – Terminal de ônibus de Londrina	64

Figura 25 – Estacionamento fechado de estabelecimento comercial.....	65
Figura 26 - Coleta no terminal central de Londrina.....	66
Figura 27 - Sistema de amostragem comparativa: <i>Denuder</i> PDX4 e cartuchos XAD-4	66
Figura 28. - Sistema de amostragem comparativo: Material particulado (MP)	67
Figura 29 - Local de amostragem no estabelecimento comercial.....	68
Figura 30 - Cromatogramas de extratos de DPX4 e de CX4 obtidos por HPLC. Campanha terminal 28/04/2013 – comparação entre coletores – 1ª amostragem (8h:00min – 9h:30min).....	69
Figura 31 - Curva analítica para a determinação do fenantreno	70
Figura 32 - Perfil de concentração total dos HPA gasosos (Σ HPA(g)) determinados em três campanhas de medidas no interior do terminal de ônibus (2011, 2012 e 2013).....	71
Figura 33 - Variação diária da concentração dos HPA nos DPX4 e CX4. Campanha realizada no terminal urbano no período de 18 a 20 de abril 2012.....	72
Figura 34 - Concentração dos HPA individuais coletados com denuder (D- HPA) e cartuchos (C-HPA) nas campanhas realizadas no interior do terminal de ônibus em Londrina, abril de 2012 e 2013.....	75
Figura 35 - Médias dos HPA em comparação com o denuder e o cartucho.....	77
Figura 36 - Espectro de massas do padrão 1NP	79
Figura 37 - Perfil de fragmentação do 1NP	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - HPA classificados como principais poluentes pela “U. S. <i>Environmental Protection Agency</i> ” (EPA).....	25
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas dos HPA	26
Tabela 3 - Propriedades HPA(EPA-US)	27
Tabela 4 - Características mutagênicas e carcinogênicas dos HPA	28
Tabela 5. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Nitrados - NHPA classificados como principais poluentes pela <i>WHO world health organization</i> 2003.....	29
Tabela 6 - Propriedades físico-químicas de alguns NHPA comparando-as com os valores de HPA.....	32
Tabela 7 - Propriedades genotóxicas dos NHPA	33
Tabela 8 - Condições cromatográficas para determinação do 1-nitropireno. Cromatógrafo a líquido Agilent 1100	58
Tabela 9 - Campanhas realizadas entre 2011 a 2013.....	65
Tabela 10 - Coeficiente de correlação (r), limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) médios para os HPA e nitro-HPA através das técnicas cromatográficas (CLAE-DF-DAF e CLAE-EM).....	70
Tabela 11 - Concentrações diárias dos HPA nos amostradores (DPX4 e CX4). Campanha realizada em 2012 no terminal de ônibus, Londrina.	73
Tabela 12 - Concentração (ng m ⁻³) de HPA nos amostradores DPX4 e CX4. Campanha de 2013 no interior do terminal de ônibus.....	74
Tabela 13 - Campanha 2013: Comparação entre as amostragens.....	74
Tabela 14 - Concentração de HPA e 1-nitropireno (ng m ⁻³) nas frações MP1,0 e MP2,5 no interior do terminal de ônibus urbano de Londrina (2013).....	81

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	13
POLUENTES ATMOSFÉRICOS NAS FASES GASOSA E PARTICULADA	19
ESTRUTURA E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS HPA	24
AMOSTRAGEM DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS	34
TESTE DE MANN-WHITNEY	39
TESTE T STUDENT	40
FORMAÇÃO DE ARTEFATOS NOS AMOSTRADORES PARA GASES	43
AMOSTRAGEM DE HPA E NHPA NA FASE PARTICULADA	44
DETERMINAÇÃO DOS HPA	45
DETERMINAÇÃO ANALÍTICA	45
PRINCÍPIO DA FLUORESCÊNCIA	47
DETERMINAÇÃO POR <i>LC/MS/MS</i>	50
OBJETIVOS	57
MATERIAIS E MÉTODOS	58
DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA DOS HPA E NITRO-HPA.....	58
PREPARO DOS TUBOS DE DIFUSÃO <i>DENUDE</i> R.....	59
EFICIÊNCIA DE RECUPERAÇÃO DE HPA DO REVESTIMENTO PX4.....	62
PREPARO DOS CARTUCHOS XAD-4	62
EXTRAÇÃO DE HPA DOS <i>DENUDE</i> RS DPX4 E DOS CARTUCHOS XAD-4	62
EXTRAÇÃO DOS NHPA DAS MEMBRANAS DE PTFE	63
AVLIAÇÃO DOS PADRÕES DE FRAGMENTAÇÃO DE 1-NITROPIRENO (1-NP)	63
DESCRIÇÃO DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM.....	64
RESULTADOS E DISCUSSÃO	69

CONCENTRAÇÃO DOS HPA NA FASE GASOSA NO AR INTERIOR DO TERMINAL (2011-2013)	71
VARIAÇÃO DA TEMPERATURA E UMIDADE RELATIVA DO AR (2011 -2013).....	72
COMPARAÇÃO ENTRE DUAS TÉCNICAS DE AMOSTRAGEM: TUBO DE DIFUSÃO <i>DENUDE</i> E CARTUCHOS RECHEADOS	72
HPA E NITROHPA NO MATERIAL PARTICULADO FINO – CARACTERIZAÇÃO DE EMISSIONES DE B5	78
CONCENTRAÇÃO DOS HPA NA FASE GASOSA NO AR INTERIOR DO ESTACIONAMENTO DE ESTABELECIMENTO COMERCIAL (2012).....	83
CONCLUSÃO	84
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	86
ANEXO	93
Anexo 1 - Resultados dos teste de Mann-Whitney e T Student, referente aos HPA encontrados nas amostragens com Denuder e Cartucho.....	93

INTRODUÇÃO

A Organização Mundial de Saúde (*WHO-World Health Organization*) relata que em 2012 cerca de 7 milhões de pessoas morreram ou adoeceram em consequência da exposição à poluição do ar, representando 1/8 do total de mortes globais (WHO, 2014). A qualidade do ar nas cidades passou a ser considerado um fator de impacto na atualidade. Uma das principais fontes antrópicas de emissão de poluentes é a exaustão de motores de veículos durante a queima de combustíveis contendo centenas de compostos nas fases gasosa e particulada. Vários desses compostos, entre eles hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são considerados carcinogênicos e mutagênicos (WHO, 2014).

As emissões de veículos representam cerca de 46-90 % da massa de HPA individuais no material particulado atmosférico em regiões urbanas (*WHO –Guidelines for indoor air quality*). Atualmente as emissões dos combustíveis automotivos vem apresentando um novo perfil de poluição em função das misturas de combustíveis nos motores veiculares: como o biodiesel em diferentes proporções no diesel e dos bicompostíveis que utilizam gasolina, etanol e suas misturas.

Nos últimos anos descreveu-se que a poluição do ar ambiente pode estar associada ao aumento da morbidade e mortalidade humana causadas por doenças cardiovasculares, respiratórias e de certos tipos de câncer (Brook *et al.*, 2010; Katsouyanni, 2009). Os efeitos mais marcantes foram associados à presença de material particulado (MP) na atmosfera, uma heterogênea mistura de partículas sólidas e/ou líquidas suspensas no ar. Outras espécies poluentes também são consideradas impactantes para a saúde e nelas incluem o ozônio troposférico (O₃), monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x) e vários compostos orgânicos voláteis (COV).

Lebowitz (1996) publicou uma revisão sobre os efeitos provocados pela poluição atmosférica e seus comprometimentos respiratórios, evidenciando que essa constitui uma das principais causas de doenças respiratórias crônicas. A poluição do ar causa asma e doenças obstrutivas crônicas; influencia no aparecimento de morbidades que incluem o aumento da insuficiência respiratória aguda, inflamação/irritação dos brônquios e diminuição da função pulmonar. Segundo a WHO

(*World Health Organization*, 2014), cerca de metade da população urbana mundial está exposta à poluição. Contudo, a atenção das autoridades e dos pesquisadores não deve focar apenas aos padrões de qualidade do ar porque existem compostos que apesar de não serem regulamentados merecem atenção devido aos danos que causam ao ambiente e, principalmente, à saúde. Por este fato, muita atenção tem sido dada às emissões veiculares de compostos orgânicos voláteis (COV) e ao material particulado (Guarheiro *et al.*, 2011).

O perfil de poluição atual provenientes de queima de combustíveis em veículos veem sofrendo alterações com a adição de biodiesel no diesel e com os novos motores bicomustíveis. Por exemplo, medidas de concentrações de HPA no material particulado mostraram que houve uma diminuição significativa destes compostos quando há a adição do biodiesel ao diesel. Por outro lado, quanto ao tamanho das partículas, observou-se que as partículas finas e ultrafinas são dominantes durante as emissões da mistura B3 (97% diesel e 3% biodiesel) em comparação com o diesel puro (Pinto e Solci, 2007).

Baseado em resultados disponíveis relacionados ao estudo comparativo entre as emissões de diesel fóssil puro e em misturas com biodiesel, pode-se concluir que eles ainda são conflitantes em diversos aspectos. Enquanto alguns reportam, para o biodiesel, reduções globais em praticamente todas as substâncias regulamentadas, outros apontam para valores comparáveis ou mesmo maiores nas emissões. Também, enquanto as emissões regulamentadas estão no momento bem documentadas em uma série de trabalhos, as não regulamentadas, pelo contrário, necessitam de uma pesquisa mais substancial.

O biodiesel é definido pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*) como “combustível constituído por mono alquiléster de ácidos graxos de cadeia longa, derivados de óleos vegetais ou gordura animal, designado B100”. Os derivados de origem vegetal e animal utilizados na produção de biodiesel são conhecidos como triacilglicerídeos (TAG) ou mais simplesmente triglicérides. O biodiesel é comumente produzido por um processo conhecido como transesterificação, pelo qual moléculas de TAG reagem com álcoois, na presença de um catalisador, para produzir ésteres de alquilo de ácidos graxos. Um subproduto de transesterificação é a glicerina, também conhecida como glicerol. Uma vez que o álcool mais comumente utilizado

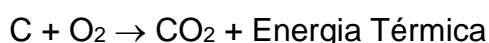
para a produção de biodiesel é o metanol, o biodiesel também é conhecido como um éster metílico de ácidos graxos.

No Brasil, a Lei 11097/05 instituiu a obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel ao diesel (mistura B2) a partir de janeiro de 2008 e em 2010 tornou-se obrigatória a mistura de 5%, com pretensão de aumentar para 20% com o passar dos anos. Esta medida, além de fortalecer a indústria nacional e reduzir a participação do diesel mineral na matriz energética nacional, visou também escoar a produção nacional de biodiesel. As especificações do B100 a ser misturado com o diesel mineral, são estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo e Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Resolução nº 07 de 2008 (RANP 07/08) que substituiu a Resolução nº 42 de 2004, tornando os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel brasileiro mais restritivos. Os padrões de qualidade presentes nesta resolução foram constituídos com base nas normas ASTM D6751 e EN 14214. A mistura óleo diesel/biodiesel tem sua especificação estabelecida pela resolução ANP 15/2006.

Porém tais resoluções não especificam a matéria prima para a produção de biodiesel o que afeta diretamente na qualidade do biodiesel, podendo sofrer variações conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou devido à presença de contaminantes oriundos da matéria prima, do processo de produção ou formados durante a estocagem do biodiesel.

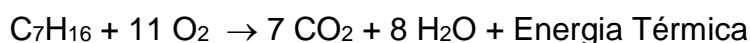
Um motor transforma a energia química contida no combustível em trabalho útil através da reação de combustão, ou seja, através da oxidação dos combustíveis, transformando a entalpia de combustão em energia mecânica. A combustão de combustíveis fósseis é uma reação química exotérmica a qual consome oxigênio (O₂) e libera dióxido de carbono (CO₂), conforme as equações 1, 2 e 3 (Vieira, 2009; Costa, 2005):

Combustão do carbono:



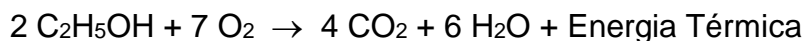
Equação 1

Combustão de hidrocarbonetos:



Equação 2

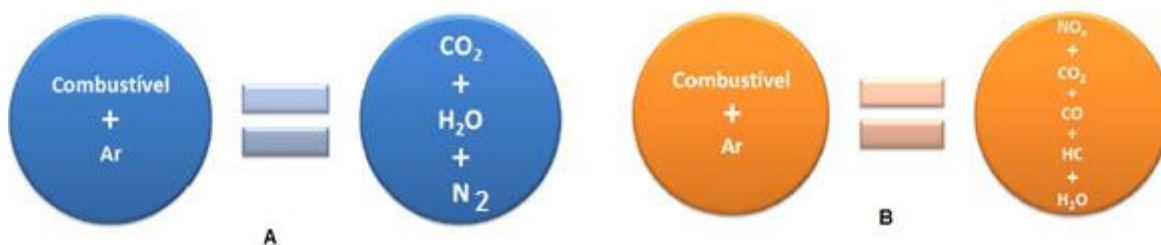
Combustão do etanol:



Equação 3

A poluição produzida pelos automóveis é uma consequência do processo de combustão inerente ao uso de motores de combustão interna, sendo os combustíveis fósseis uma mistura de hidrocarbonetos. Em um processo de combustão perfeito, o oxigênio presente no ar deve converter todo o hidrogênio presente no combustível em água, e todo o carbono em dióxido de carbono. O nitrogênio presente no ar não seria afetado. Mas, na realidade a estequiometria na reação de combustão não é perfeita e desta forma, há a produção de espécies intermediárias levando os automóveis a emitirem vários tipos de poluentes (Figura 1). (Bernard, 1999; Martins, 2006).

Figura 1 – Processos de combustão: A: Processo de combustão ideal num motor de combustão interna B: Processo de combustão real num motor de combustão interna



Fonte: Adaptado de Bernard Challen.1999.

Dentre os compostos emitidos pela queima do diesel, destacam-se os óxidos de nitrogênio (NO_x) e os compostos carbonilados de baixa massa molar. Estudos mostram que os NO_x são os compostos emitidos em maiores concentrações nas emissões de motores de combustão. A mesma pesquisa aponta que motores que utilizam o diesel produzem cinco vezes mais NO_x que os veículos a gasolina (Gaffney e Marley. 2009). Dentre os NO_x o dióxido de nitrogênio (NO₂) é uma das espécies mais ativas fotoquimicamente encontradas em atmosfera poluída e é um participante essencial no processo de formação do *smog* fotoquímico. Quando moléculas estáveis absorvem luz (radiação eletromagnética na região ultravioleta ou visível), podem

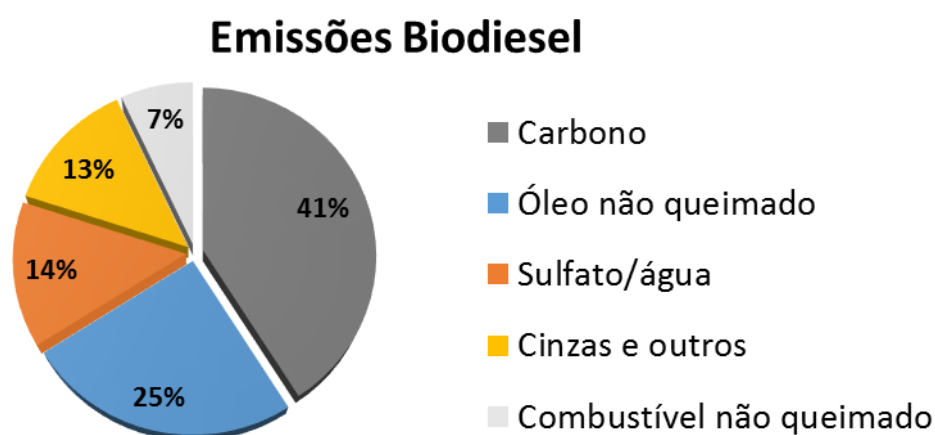
produzir espécies eletronicamente excitadas e instáveis (Zacarias *et al.*, 2006). As moléculas de NO são a espécie mais emitidas, porém a forma de NO₂ está mais presente na atmosfera (equação 4):



Equação 4

Em relação ao material carbonáceo proveniente do motor, a grande quantidade produzida pelos motores do ciclo diesel está diretamente relacionada ao modo pelo qual o combustível é injetado na câmara de combustão e queimado. Este é injetado no ciclo de compressão mais tarde do que nos motores a gasolina e entram em ignição espontaneamente sob pressão e altas temperaturas. Com isso o ar e o combustível não se misturam totalmente antes da ignição. Por outro lado, a quantidade de compostos químicos presentes no material particulado emitido (Figura 3) depende de parâmetros operacionais tais como a velocidade, a carga, tipo e idade do motor, bem como da composição do combustível, temperatura ambiente e umidade relativa (Lloyd e Cackette, 2001).

Figura 2. Composição típica das partículas do biodiesel a partir de um motor de carga pesada



Fonte: Menezes (2009)

O uso de biocombustíveis pode interferir na distribuição por tamanho do MP emitido durante o processo de queima como também a composição química das

partículas. A utilização de misturas combustíveis no Brasil tem potencial implicação quanto ao impacto das emissões de MP na saúde. A adição de etanol à gasolina altera a distribuição por tamanho do MP especialmente no modo de acumulação (30 nm <math><D_p<< 2,5 \mu\text{m}</math>) e diminui a quantidade de *black carbon* e a concentração total em termos de massa do material particulado (Freitas e Solci, 2009).

No Brasil, desde 2003 os veículos bicomcombustíveis operam utilizando combustíveis como o gasool (18–25% etanol na gasolina), o etanol anidro e/ou qualquer mistura destes combustíveis (Walter et al., 2014). A qualidade do ar nas cidades brasileiras é afetada pela frota veicular que utiliza o diesel/biodiesel, etanol e gasool (Vasconcellos et al., 2005; Pinto e Solci, 2007; Martins et al., 2012), mudando assim o perfil de poluição da mesma.

Entre 2001 e 2009 a frota veicular brasileira alcançou mais de 24 milhões de carros, caminhões, motocicletas e outros veículos - uma alta de 76% na frota total nacional, em algumas das maiores cidades brasileiras a expansão foi bem mais elevada superando os 240%, segundo dados do Departamento Nacional de Trânsito (Denatran, 2009), vinculado ao Ministério das Cidades.

Em relação ao ano de 2014, carros que utilizam bicomcombustíveis, obtiveram vendas aproximadamente de 900 mil carros (88%) das vendas totais de veículos leves *Flex* e 65 mil unidades (6.2%) unidades de carros pesados movidos a diesel, os carros que esta nova tecnologia correspondem a 35% da frota total de veículos leves. A tendência é que esta participação aumente significativamente nos próximos anos (Anfavea 2014).

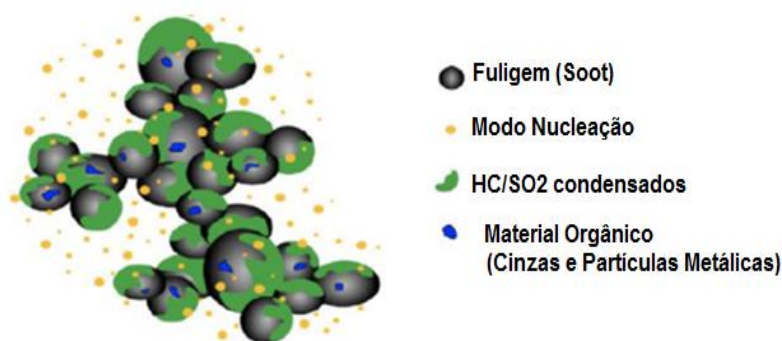
Necessitando de uma adequação à realidade brasileira e mundial, mesmo as regulamentações mais novas como CONAMA nº 403, 414, 415 e 418 de 2009 e PROCONVE L4, L5 e L6 para 2013 define pobremente os parâmetros para tais poluentes, não apresentando parâmetros para poluentes como HPA e aldeído, citando apenas como hidrocarbonetos totais (THC) e aldeídos totais (CHO), além de apresentarem limites maiores quando comparados com legislações de parâmetros internacionais.

POLUENTES ATMOSFÉRICOS NAS FASES GASOSA E PARTICULADA

A atmosfera não é simplesmente uma mistura de gases, contém diversas partículas em suspensão de fundamental importância para a ocorrência de diversas reações na atmosfera. O material particulado (MP) é uma mistura de constituintes orgânicos e inorgânicos, formado por uma variedade de mecanismos associados a fontes naturais e antrópicas. Consistem de partículas finas de sólidos ou líquidos que se encontram suspensas no ar como fumaça, fuligem, minerais, poeiras e derivados biogênicos como pólenes e esporos (Kalaitzoglou *et al.*, 2004).

Já o MP proveniente da queima do diesel é constituído basicamente de aglomerados de núcleos de carbono, hidrocarbonetos adsorvidos, compostos de enxofre e água. Pode ser subdividido em duas frações, a fração insolúvel (também chamada de fuligem), a qual consiste em um material sólido e é interpretada como sendo formada basicamente por carbono e espécies inorgânicas e metais provenientes do desgaste do motor ou do aditivo do óleo lubrificante e a fração solúvel, a qual é formada por hidrocarbonetos derivados do combustível e do óleo lubrificante e que é novamente subdividida em duas categorias: a parte solúvel e a volátil (Carvalho e Lacava, 2003; Menezes, 2009). A Figura 4 ilustra a estrutura do material particulado proveniente do diesel.

Figura 3. Representação esquemática da composição do MP proveniente do diesel.



Fonte: Adaptado Menezes (2009)

Uma das principais fontes de partículas atmosféricas à base de carbono, tanto finas como grossas é a exaustão proveniente de veículos, especialmente os movidos a diesel (Rogge *et al.*, 1993; Burtscher, 2005).

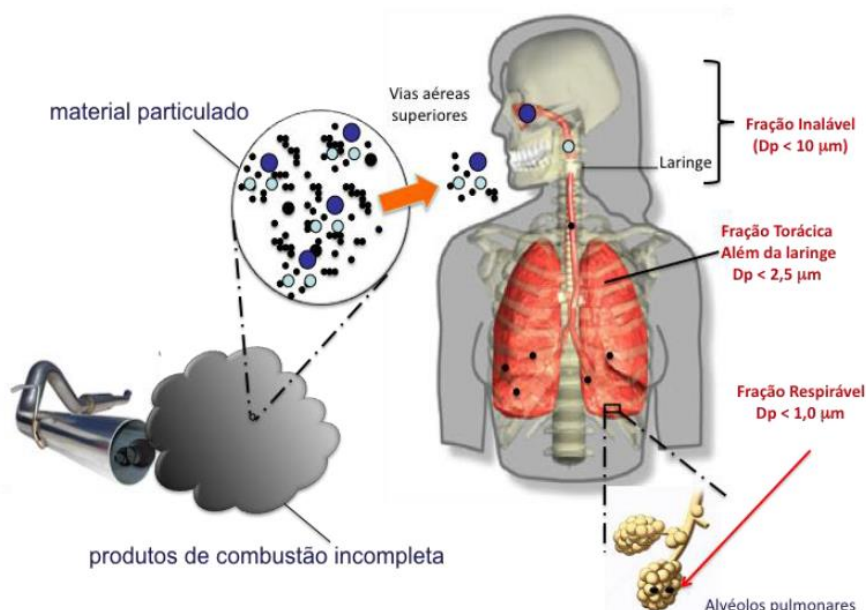
A composição química dos poluentes atmosféricos depende principalmente do tipo de fontes de emissão, do tipo de combustível (fontes de combustão interna) e dos processos envolvidos durante o transporte atmosférico. Partículas primárias geradas em processos de combustão consistem basicamente de fuligem, são formadas a partir de hidrocarbonetos queimados em condição de excesso de combustível. Quanto às secundárias, em regiões urbanas elas vão conter comumente ácido sulfúrico, sulfato e nitrato de amônio, compostos orgânicos tais como os HPA.

O MP quando em suspensão no ar são abundantes e apresentam diversos efeitos sobre o clima, o ambiente e a saúde pública, o que explica o grande interesse em sua caracterização. A Organização Mundial da Saúde considera a exposição ao MP atmosférico um problema de saúde ambiental que afeta as pessoas em todo o mundo (*WHO*, 2009 e 2010).

O MP pode ser classificado de duas formas: primário e secundário. O primeiro é composto por materiais emitidos diretamente na atmosfera como poeiras carregadas pelo vento, sais marinhos, poeiras de rodovias, partículas geradas mecanicamente e por combustão. A concentração de MP primário depende de sua taxa de emissão, transporte e dispersão, bem como da taxa de remoção da atmosfera. O MP secundário é formado por vapores condensados pela reação química, envolvendo precursores da fase gasosa ou de outros processos (*US-EPA*, 1996).

O MP com diâmetro aerodinâmico até 10 μm (MP_{10}) consiste da fração denominada grossa na escala de distribuição do MP atmosférico. O MP com diâmetro aerodinâmico até 2.5 μm ($\text{MP}_{2.5}$) é classificado como a fração fina. A fração fina do MP tem a capacidade de penetrar nas regiões mais profundas do trato respiratório do que a o MP_{10} . (Figura 4). Cerca de 1% do MP_{10} é respirável (pode penetrar até nas áreas pulmonares em que ocorrem as trocas gasosas), enquanto que 80% do $\text{MP}_{2.5}$ é respirável (*US-EPA*.1996).

Figura 4. Representação do material particulado em contato com as das vias aéreas



Fonte: Adaptado de Guarieiro *et al.*, 2011.

A cinética de absorção dependerá do local de deposição no trato respiratório. Uma fração do material particulado será rapidamente absorvida na circulação através das células epiteliais da região alveolar e rapidamente metabolizada. A fração depositada na região traqueobrônquica será absorvida mais lentamente para a circulação e metabolizada localmente ou podendo permanecer durante meses (WHO - Guidelines For Indoor Air Quality. 2010).

O MP ultrafino pode depositar-se na região nasal, traqueobronquial e alveolar. Estudos conduzidos demonstraram que o MP ultrafino pode ser levados para sítios intersticiais no trato respiratório, assim como para órgãos extrapulmonares, como o fígado. Após a exposição oral de HPA, tumores foram observados tipicamente no fígado, pulmões e glândulas mamárias (WHO - Guidelines For Indoor Air Quality. 2010). Adicionalmente, houve indicações de que o bulbo olfatório no cérebro é também atingido pela translocação do MP (Oberdörster *et al.*, 2004).

Estudos epidemiológicos têm associado a exposição diária ao MP fino à mortalidade e à morbidez e sugerido que o sulfato nesta fração de tamanho está fortemente correlacionado com a mortalidade total (Kleindienst *et al.*, 1999), enquanto a mutagenicidade associada à fração orgânica das emissões do diesel é largamente

dependente da quantidade de hidrocarbonetos aromáticos no combustível (Turrio-Baldassarri *et al.*, 2004).

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são formados pela combustão incompleta ou por processos de pirólise em que é envolvida etapa de aquecimento de matéria orgânica. A queima de combustível fóssil é uma das principais fontes de HPA antrópico para a atmosfera. Os HPA são substâncias semi-voláteis em condições atmosféricas e frequentemente ocorrem na fase vapor e/ou associados às partículas, dependendo da sua pressão de vapor. Enquanto os HPA leves (dois anéis) são predominantemente encontrados na fase vapor, aqueles que possuem três ou mais anéis aromáticos encontram-se preferencialmente sorvidos no material particulado atmosférico (Martins *et al.*, 2012).

O interesse no estudo das concentrações dos 16 HPA considerados poluentes prioritários pela EPA (*US Environmental Protection Agency*) baseia-se na sua presença ou geração a partir de combustíveis como gasolina, álcool e diesel, mas também nos efeitos que podem potencialmente ocasionar à saúde humana. Estudos mostraram que regiões próximas ao tráfego veicular são primariamente afetadas pelos HPA, porém o poluente pode ser também encontrado a dezenas de quilômetros distantes da fonte de emissão (Miguel *et al.*, 2005; Eiguren-Fernandez *et al.*, 2004).

Os HPA são poluentes provenientes de fontes naturais e antrópicas sendo principalmente formados durante a combustão incompleta de combustíveis fósseis e da queima de biomassa. Alguns destes compostos são classificados pela *US-EPA (United States Environmental Protection Agency)* e pela *IARC (International Agency for Research on Cancer)* como (possivelmente e provavelmente) carcinogênicos, representando um elevado risco para a saúde pública (Vasconcellos, 2010).

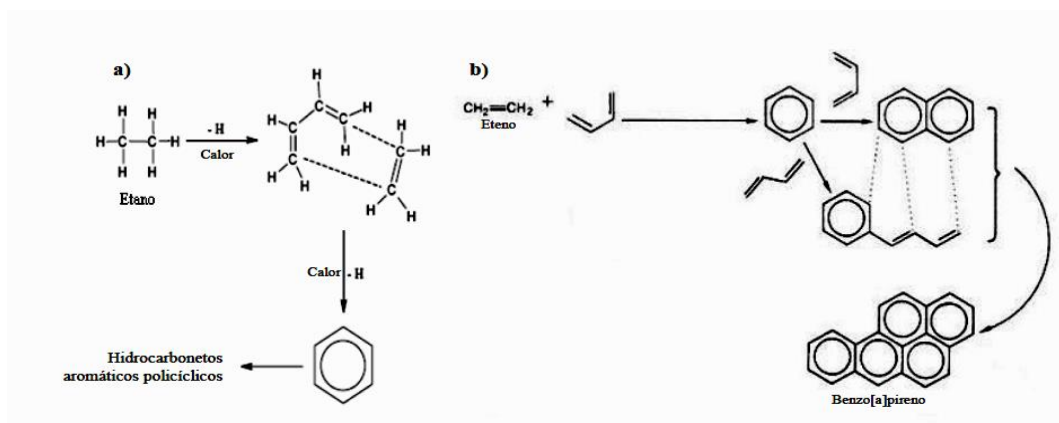
Tais compostos podem estar presentes na atmosfera tanto na fase gasosa, como adsorvidos na fase particulada, sendo a sua massa molar poluente que irá determinar a sua mobilidade. Os HPA de massa molar mais leves, de 2 a 3 anéis aromáticos, são encontrados principalmente na fase gasosa, enquanto os aromáticos mais pesados, com 4 ou mais anéis aromáticos, são observados principalmente na fase particulada (Baek *et al.* 1992). Uma vez na atmosfera, os HPA podem reagir com oxidantes tais como ozônio, NO_x, radical hidroxila (OH•) para formar derivados nitratos ou oxigenados, ocorrendo tal transformação de maneira espontânea (Albinet *et al.*, 2007; Pitts Jr. *et al.*, 1978; Zhang *et al.*, 2011).

As características físico-química de cada HPA definirão a afinidade de adsorção no material particulado (Venkataraman *et al.*, 1994; Allen *et al.*, 1996). Tal fato ocorre nas partículas suspensas atmosféricas provenientes de fontes diretas como exaustão a diesel e gasolina (Kleinman *et al.* 2007).

ESTRUTURA E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS HPA

Os HPA podem ser sintetizados a partir de hidrocarbonetos saturados, sob condições de carência de oxigênio. A pirólise e a pirossíntese são os dois principais mecanismos que explicam a formação destes compostos. Quando a temperatura excede os 500 °C, as ligações carbono-hidrogênio e carbono-carbono são quebradas formando-se moléculas pequenas e radicais livres. Por sua vez, estes compostos combinam-se originando moléculas maiores e mais estáveis, que são resistentes à degradação térmica (Ravindra *et al.* 2008). A figura 5 (a e b) apresenta a geração dos HPA em geral e do benzo[a]pireno, por reação com o etano e com eteno, respectivamente.

Figura 5. Mecanismo de formação de HPA

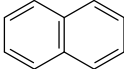
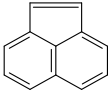
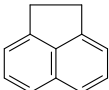
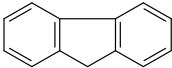
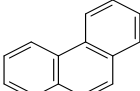
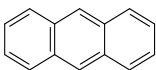
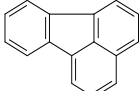
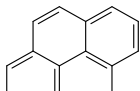
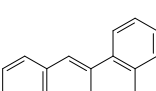
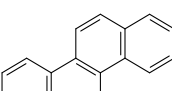
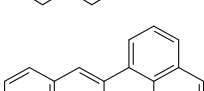
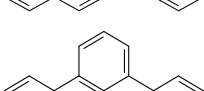
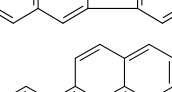


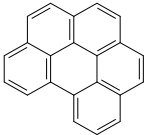
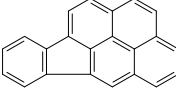
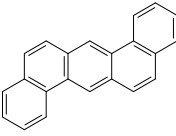
Fonte: a) adaptado Ravindra *et al.* (2008); b) adaptado Lopes e Andrade. (1996)

As propriedades físico-químicas dos HPA são, em grande parte, determinadas pela estrutura química, que varia consoante com o número de anéis e portanto, com as massas molares. A complexidade e a composição das misturas de HPA dependem das suas fontes emissoras (Ravindra *et al.*, 2008; Borrás *et al.*, 2009). Foram identificados mais de 500 HPA, mas a avaliação da exposição a estes compostos é feita com base na seleção dos HPA que habitualmente estão presentes no ambiente em concentrações mais significativas. Apenas 16 HPA (Tabela 1) são classificados pela *US-EPA* (*United States Environmental Protection Agency*) como poluentes

prioritários na lista dos 188 poluentes atmosféricos perigosos, devido às suas propriedades carcinogênicas e genotóxicas (US-EPA. 1990).

Tabela 1. HPA classificados como principais poluentes pela “U. S. Environmental Protection Agency” (EPA)

HPA	Nomenclatura	Massa molar
	Naftaleno	128
	Acenaftaleno	152
	Acenafteno	154
	Fluoreno	166
	Fenantreno	178
	Antraceno	178
	Fluoranteno	202
	Pireno	202
	Benzo[a]antraceno	228
	Criseno	228
	Benzo[k]fluoranteno	252
	Benzo[b]fluoranteno	252
	Benzo[a]pireno	252

HPA	Nomenclatura	Massa molar
	Benzo[ghi]perileno	276
	Indeno[123-cd]pireno	276
	Dibenzo[ah]antraceno	278

Fonte: Adaptado (Bedding *et al.* 1995)

Os HPA com alto ponto de ebulição e baixa pressão de vapor são sólidos à temperatura ambiente. A Tabela 2 apresenta as principais propriedades físico-químicas dos HPA estudados.

Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos HPA

HPA	PF/°C	PE/°C
Naftaleno	80,2	218
Acenaftaleno	92,5	280
Acenafteno	93,4	279
Fluoreno	115	295
Fenantreno	99,2	340
Antraceno	215	340
Fluoranteno	108	384
Pireno	151	404
Benzo(a)antraceno	167	435
Criseno	258	448
Benzo(k)fluoranteno	217	480
Benzo(a)pireno	177	495
Dibenzo(a,h)antraceno	270	524
Benzo(g,h,i)perileno	278	525
Indeno(1,2,3-cd)pirileno	164	-

Fonte: Adaptado de Silva (2009)

Em relação à hidrofobicidade, os HPA geralmente são compostos lipofílicos que mostram alta afinidade com material orgânico. Entretanto há diferenças substanciais entre elas em relação a suas propriedades físico-químicas (Tabela 3). Moléculas de baixa massa molar são mais solúveis em água e mais voláteis que as de massa molar elevada (Mackay *et al.* 1992). A diferença na hidrofobicidade é também refletida pelo coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) mostrados na

Tabela 3. Estas propriedades em grande parte determinam o comportamento ambiental dos HPA (Wild, 1995).

A baixa volatilidade dos HPA de baixa massa molar significa que os HPA existem na atmosfera, em parte como vapores, portanto, são altamente susceptíveis a processos de degradação atmosférica. Porém estão presentes em ambientes aquosos também, sendo parcialmente solúveis, tornando-os altamente disponível para vários processos de degradação química e física.

Já as moléculas pesadas, estão principalmente associadas ao MP na atmosfera e na água e são, portanto, menos disponíveis para degradação. Além disso os HPA adsorvidos no MP podem ser transportados para longas distâncias na atmosfera e, portanto, são onipresentes no ambiente (Wilson *et al.* 1993; Howsam. 1998).

Tabela 3. Propriedades HPA(EPA-US)

HPA	Nº de Aneis	Solubilidade Aquosa (mg/L)	Pressão Vapor (PA)	Log K _{ow}
Naftaleno	2	31	1,0 x 10 ²	3,37
Acenaftaleno	3	16	9,0 x 10 ⁻¹	4,00
Acenafteno	3	3,8	3,0 x 10 ⁻¹	3,92
Fluoreno	3	1,9	9,0 x 10 ⁻²	4,18
Fenantreno	3	1,1	2,0 x 10 ⁻²	4,57
Antraceno	3	0,045	1,0 x 10 ⁻³	4,54
Fluoranteno	3	0,13	1,0 x 10 ⁻³	5,18
Pireno	4	0,26	6,0 x 10 ⁻⁴	5,22
Benzo(a)antraceno	4	0,011	2,8 x 10 ⁻⁵	5,91
Criseno	4	0,006	5,7 x 10 ⁻⁷	5,8
Benzo(k)fluoranteno	5	0,0008	-	6,0
Benzo(a)pireno	5	0,0038	7,0 x 10 ⁻⁷	5,91
Dibenzo(a,h)antraceno	6	0,0006	3,7 x 10 ⁻¹⁰	6,75
Benzo(g,h,i)perileno	6	0,00019	1,4 x 10 ⁻⁸	6,5
Indeno(1,2,3-cd)pirileno	6	0,000026	-	6,5

Fonte: Adaptado Mackay et al. 1992

Os HPA são compostos que apresentam um grande risco para saúde humana, sendo que compostos desta classe têm sido reconhecidos com agentes carcinogênicos e mutagênicos (IARC. 2006; WHO. 1998). Os HPA são classificados em cinco grupos de acordo com seu potencial carcinogênico (*IARC-International Agency for Research on Câncer*) como apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Características mutagênicas e carcinogênicas dos HPA

HPA	Mutagênico	Carcinogênico	IARC
Naftaleno	-	?	2B
Acenaftileno	?	Não estudado	n.c.
Acenafteno	?	?	3
Fluoreno	-	-	3
Fenantreno	?	?	3
Antraceno	-	-	3
Fluoranteno	+	+	3
Pireno	?	?	3
Benzo[a]antraceno	+	+	2B
Criseno	+	+	2B
Benzo[e]pireno	+	?	3
Benzo[e]acefenantrileno	+	+	2B
Benzo[k]fluoranteno	+	+	2B
Benzo[a]pireno	+	+	1
Dibenzo[a,h]antraceno	+	+	2A
Benzo[g,h,i]perileno	+	-	3
Indeno[1,2,3-cd]pireno	+	+	2B

(WHO, 1998).

+ positivo, - negativo, ? questionável, n.c. não consta na lista IARC.

Fonte: Adaptado WHO. 1998

Grupo 1: Carcinogênicos para humanos;

Grupo 2A: Provável carcinogênico para humanos;

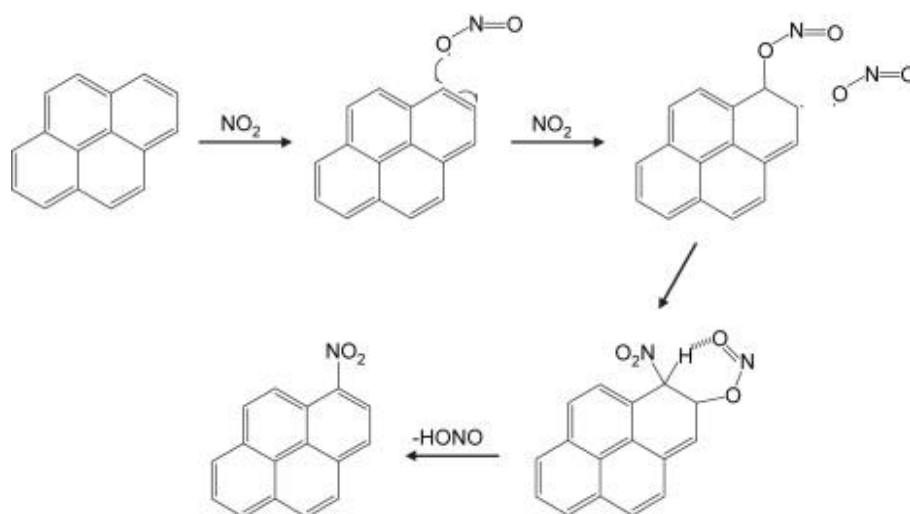
Grupo 2B: Possível carcinogênico para humanos;

Grupo 3: Não classificado como carcinogênico para humanos;

Grupo 4: Provavelmente não carcinogênico para humanos.

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrados (NHPA) são produtos derivados dos HPA, formados como resultado da combustão incompleta e reação com O₃, NO_x (Figura 6) e radical OH para formar derivados nitratos ou oxigenados. (Albinet *et al.* 2007).

Figura 6. Exemplo de mecanismo de formação do 1-nitropireno



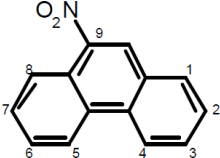
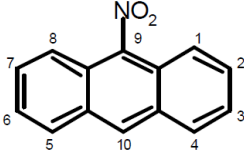
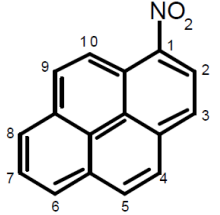
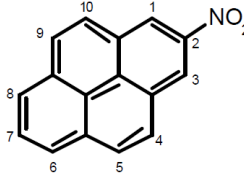
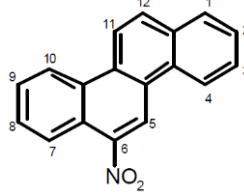
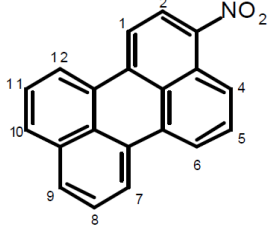
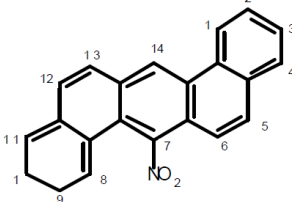
Fonte: Miet *et al.* 2009.

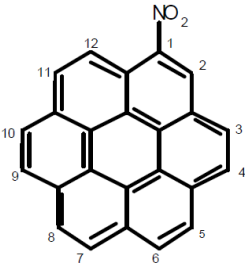
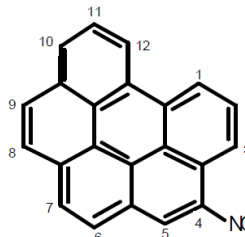
Os NHPA são usualmente encontrados na atmosfera em concentrações bem inferiores se comparados com os HPA. A tabela 5 mostra alguns dos principais HPA nitrados encontrados na emissão durante a combustão em motores.

Estudos mostram que os HPA nitrados podem ser muitas vezes mais mutagênicos e cancerígenos que a maioria dos HPA. A atenção em relação aos NHPA, particularmente na comunidade científica, ocorre devido a sua persistência no meio e por ser altamente mutagênico (2×10^5 vezes) e carcinogênico (10 vezes) quando comparados com alguns HPA (Lewtas e Nishioka, 1990; Durant *et al.*, 1996).

Tabela 5. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos Nitrados - NHPA classificados como principais poluentes pela *WHO World Health Organization* 2003.

NHPA	Nomenclatura	Massa molar
	1-Nitronaftaleno	173,17
	2-Nitronaftaleno	173,17

NHPA	Nomenclatura	Massa molar
	9-nitrofenantreno	223,23
	9-nitroantraceno	223,23
	1-nitropireno	247,25
	2-nitropireno	247,25
	6-nitrocriseno	273,29
	3-nitroperileno	297,31
	7-nitrodibenz[a.h]antraceno	323,4

NHPA	Nomenclatura	Massa molar
	nitrocoronene	345,36
	4-nitrobenzo[ghi]perileno	321,34

Fonte: Modificada Environmental Health Criteria 229: Nitrogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons” 2003.

Os NHPA na atmosfera encontram-se na fase de vapor ou são absorvidos e/ou adsorvido no MP dependendo de sua pressão de vapor e das condições do ambiente (Tabela 6) (Schuetzle, 1983; Fan *et al.*, 1996). Por suas propriedades os NHPA são insolúveis ou fracamente solúveis em água, mas são na maior parte solúveis em solventes orgânicos, tais como acetona, benzeno, dimetilsulfóxido e cloreto de metileno.

Tabela 6. Propriedades físico-químicas de alguns NHPA comparando-as com os valores de HPA

Parent PAHs; nitro derivatives	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C) at 101.3 kPa	Pressão de Vapor (Pa at 25 °C)	Solubilidade (H ₂ O) at 25 °C (mg/litre)	Henry's law constant at 25 °C (kPa·m ³ /mol)	Log K _{ow} ^b	Log K _{oc} ^b
HPA (2 anéis aromáticos)							
Naphthalene	81	218	10.4	31.7	4.9 × 10⁻²	3.4	
1-Nitro-	58–61.5 (56.5 ^c)	330; 314 sublimes ^d 312 ^e	0.0154 (20 °C) ^d 3.2 × 10 ^{-2e}	34 ^f 9.18 ^e	6.1 × 10 ^{-1e}	2.50 ^c 3.19 ^{g,h}	3.02 2.98 ^e
2-Nitro-	74–79 (76 ^c)	304 ^e	3.2 × 10 ^{-2e}	26 ^f	6.1 × 10 ^{-1e}	2.78 ^c	3.09
HPA (3 anéis aromáticos)							
Acenaphthene	95	279	2.9 × 10⁻¹	3.93	1.5 × 10⁻²	3.92	
3-Nitro-	151						
5-Nitro-	102 (101–102 ^c)					3.36 ^c 3.85 ^{g,h}	
Anthracene	216	342	8 × 10⁻⁴	0.073	7.3 × 10⁻²	4.5	
2-Nitro-	172					4.23 ^g	
9-Nitro-	141–146 (146 ^c)					4.16 ^c 4.50 ^g	4.69 ^j
HPA (4 anéis aromáticos)							
Pyrene	150.4	393	6.0 × 10⁻⁴	0.135	1.1 × 10⁻³	5.18	
1-Nitro-	151–152 (153 ^c)	472 ^e	4.4 × 10 ^{-6e}	0.017 ^e	6.4 × 10 ^{-2e}	5.29 ^c 4.69	4.48 ^e
2-Nitro-	197–199	472 ^e	4.4 × 10 ^{-6e}	0.021 ^e	6.4 × 10 ^{-2e}		3.53 ^e
HPA (5 anéis aromáticos)							
Benzo[a]pyrene	178.1	496	7.3 × 10⁻⁷	0.004	3.4 × 10⁻⁵ (20 °C)	6.50	
1-Nitro-							
3-Nitro-							
6-Nitro-	260 ^c	567 ^e			0.012 ^e	6.13 ^c	5.66 ^e
HPA (6 anéis aromáticos)							
Coronene	439	525	2 × 10⁻¹⁰	0.000 14		5.4	
1-Nitro-							
Benzo[ghi]perylene	278.3	545	1.4 × 10⁻⁸	0.000 26	2.7 × 10⁻⁵ (20 °C)	7.10	
4-Nitro-							
7-Nitro-							

Fonte: Modificada Organização Mundial da saúde *WHO world health organization* (2003); *Environmental Health Criteria 229: Nitrogenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* (2003)

Os NHPA recebem especial atenção devido a sua persistência no ambiente. Possuem propriedades mutagênicas elevadas e mais carcinogênicas de que certos compostos comparados com os HPA, a tabela 7 apresenta o nível de toxicidade de cada NHPA de acordo com a UNESCO.

Tabela 7. Propriedades genotóxicas dos NHPA

Substancia	Mutagenicidade	Carcinogenicidade
1-nitropireno	++	-/+
2-nitropireno	++	-/+
4-nitropireno	++	+
1,3-dinitropireno	+++	+
1,6-dinitropireno	+++	+
1,8-dinitropireno	+++	+
1,nitronaftaleno	-/+	-
2,nitronaftaleno	-/+	+
9-nitroantraceno	-/+	?
2-nitrofluoreno	+	+
3-nitrofluoranteno	+++	+
6-nitrobenzo[a]pireno	++	-/+
7-nitrobenzo[a]antraceno	-/+	-/+
6-nitrocriseno	+	+++

Fonte: UNESCO *Laboratory of Environmental Electrochemistry*

AMOSTRAGEM DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS

Existem vários meios sorventes para coleta de HPA em fase gasosa sendo que a escolha de um sorvente específico é determinada por vários fatores como a eficiência de coleta, a estabilidade química das espécies durante a amostragem, da facilidade na estocagem e extração, baixa afinidade por vapor de água e a alta recuperação dos vapores sorvidos sobre o meio de coleta. Os métodos de amostragem podem ser classificados como passivos e ativos e como de alto ou baixo volume.

Amostradores passivos são dispositivos capazes de fixar compostos gasosos ou vapores da atmosfera a uma taxa controlada por processos físicos, tais como difusão e permeação, não envolvendo o movimento ativo do ar através do amostrador, ou seja, não necessitando de bomba de sucção para forçar o ar a ser amostrado. Aplica-se principalmente para amostragens em ambientes de trabalho (ocupacional) para determinação dos HPA em fase gasosa.

Os métodos ativos ou dinâmicos são aqueles nos quais os compostos de interesse são aspirados com auxílio de uma bomba de diafragma e ficam retidos em um meio (filtros, sorvente, solução absorvedora).

Para coleta dos HPA em fase gasosa os meios adsorventes mais comuns são a espuma de poliuretano (PUF) e a resina XAD, ambos recomendados pela *EPA – Environmental Protection Agency*; Baroncelli, 1999). A determinação dos HPA é uma tarefa difícil devido às baixas concentrações em que ocorrem, à instabilidade química e aos diferentes graus de volatilidade de alguns compostos. Geralmente um grande volume de ar é necessário para detectar HPA pelas técnicas analíticas disponíveis. Por outro lado, amostragens utilizando longo tempo de coleta pode ocorrer a formação de artefatos devido às reações químicas durante o processo (Vasconcellos, 1996).

Técnicas mais usuais de amostragem para HPA quando envolvem o uso de resina XAD demandam longos períodos de amostragem e elevado volume de solvente para extração dos analitos.

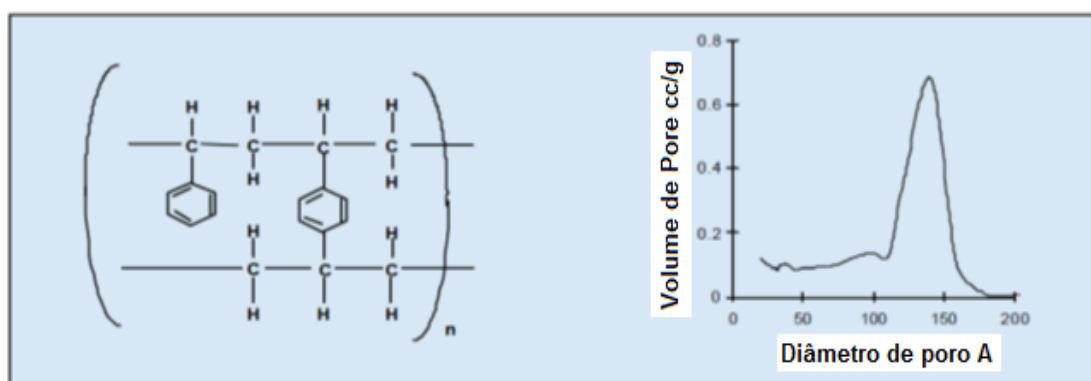
Tubos de difusão *denuder* são coletores específicos para amostras gasosas, com o principal objetivo de separar os gases do material particulado na mesma amostragem. Apresentam ótimos resultados quanto à seletividade em dependência

da escolha do revestimento e podem ser empregados para amostragens de baixo tempo de coleta (1 hora). Os HPA em fase gasosa são coletados por adsorção em resina XAD-4, através de cartuchos recheados e amostradores *denuder* com superfície revestida com a resina pulverizada.

Metodologias certificadas pela EPA para amostragem de HPA em tubos de difusão revestidos com o sorvente XAD-4 apresentam resultados finais comprometidos se considerados em alguns aspectos como a baixa taxa de recuperação da resina no processo de extração do analito. Isso se deve ao fato da interação da resina com a parede do tubo *denuder* ser tão intensa que impossibilita a extração eficiente do analito coletado sendo necessário um grande volume de solvente. Além da dificuldade em reutilizar o coletor sem uma limpeza intensa com solução de potássio alcoólico (RTI INTERNATIONAL - Research Triangle Institute. 2008)

A resina XAD-4 mesoporosa é um polímero de estireno-divinilbenzeno com área superficial de $750 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, alta porosidade e diâmetro de 0,3 a 1,2 mm. A resina é bastante utilizada como sorvente para compostos orgânicos voláteis (Gundel *et al.*, 1995; Loiseau *et al.*, 1991). Apresenta natureza aromática (Figura 7); com estrutura com excelente estabilidade física, química e térmica. Pode ser utilizada repetidas vezes para adsorver moléculas hidrofóbicas de solventes polares ou compostos orgânicos voláteis de fluxo de vapores.

Figura 7. Estrutura da resina XAD-4 *Amberlite*

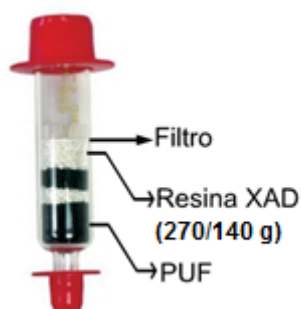


Fonte: Rohm and Haas Company (2003)

Os HPA podem ser coletados utilizando cartucho de vidro recheado com resina XAD-4 (Figura 8). São comercializados por diversas empresas, apresentando

basicamente os mesmos componentes. O cartucho apresenta um filtro de vidro para reter o material particulado, duas porções de resina XAD separadas por espuma de poliuretano (PUF). As condições de operação se restringem às vazões de ar empregada sugerida pelo fornecedor que variam entre 1 e 2 L min⁻¹.

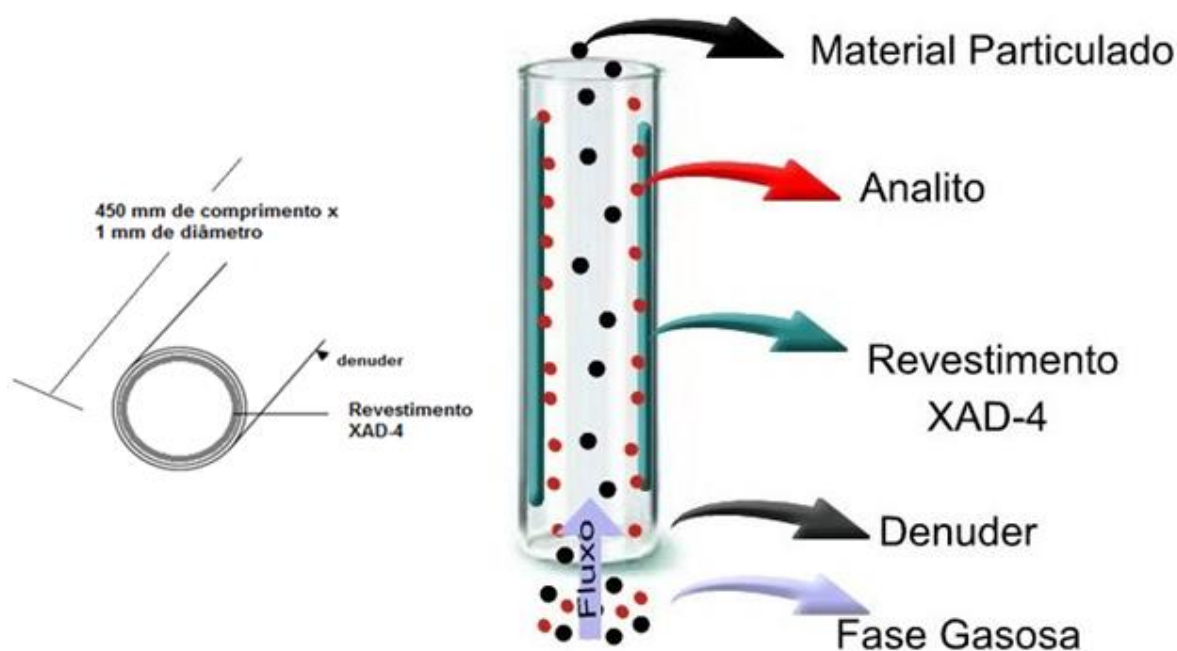
Figura 8. Cartucho Xad-4 (CX4)



Fonte: SKC – inc.

A amostragem de HPA em fase gasosa utilizando cartuchos com resina XAD dispendem muito tempo de coleta e volume de solvente para obtenção de resultados muitas vezes insatisfatórios. Os tubos de difusão *denuder* amenizam tal problema durante a amostragem e determinação do analito de interesse.

O princípio de separação gás/partícula na técnica de difusão controlada baseia-se nos diferentes graus de difusão dos gases e das partículas no ar. Durante a amostragem o ar contendo a mistura de gases e partículas (MP) em diferentes tamanhos é forçado a passar em fluxo laminar através de um tubo. Devido ao movimento molecular browniano ocorrem colisões elásticas entre as moléculas gasosas e o MP. Estas colisões causam transposição das espécies de seu lugar original no percurso linear. O resultado é que, os gases por difusão alcançam as paredes internas do canal e sendo estas recobertas com um sorvedouro ideal ocorre a deposição irreversível do analito de interesse (Figura 9). Já o MP passa através do tubo e pode ser recolhido em um filtro devidamente posicionado ao final do tubo (Solci, 1992).

Figura 9. Tubo de difusão *denuder* (DPX4)

Fonte: Autoria própria

A amostragem por meio de tubos *denuder* apresenta potencialmente a melhor técnica para captura simultânea de HPA na atmosfera. A geometria o *denuder* pode variar de acordo com as necessidades da amostragem, variando suas dimensões. (Eatough *et al.*, 1999; Kavouras *et al.*, 1999; Mader *et al.*, 2001; Gundel e Lane, 1995; Lane e Gundel, 1996; Peters *et al.*, 2000). Os seguintes critérios devem ser seguidos para o bom funcionamento de um *denuder* (Solci, 1992):

- O fluxo de gás deve ser estável e laminar e a viscosidade e distribuição de temperatura no fluxo de gás devem ser homogêneas;
- Qualquer difusão axial do gás amostrado deve ser insignificante em comparação com a do fluxo amostrado e as superfícies de coleta;
- As espécies sorvidas não podem ser criadas nem destruídas na fase gasosa dentro do tubo *denuder*;

O fluxo laminar deve ser constante. O fluxo laminar é atingido depois de certa distância do tubo, e dentro de uma certa faixa de vazão. O estabelecimento do fluxo laminar é importante para garantir que apenas processos baseados na difusão tomem partida

na amostragem. Normalmente são usadas ponteiras ou conexões de teflon para a obtenção do fluxo laminar antes da superfície coletora.

Para estabelecer o fluxo laminar a mecânica de fluidos utiliza o cálculo do regime de escoamento de determinado fluido dentro de um tubo ou sobre uma superfície, sendo este expresso matematicamente pela equação 5, o número de Reynolds (Re) (Figura 10) (Vogel S., 1994).

$$Re = \frac{\rho U L}{\mu}$$

equação 5

Re = Número de Reynolds (adimensional)

ν = velocidade média do gás

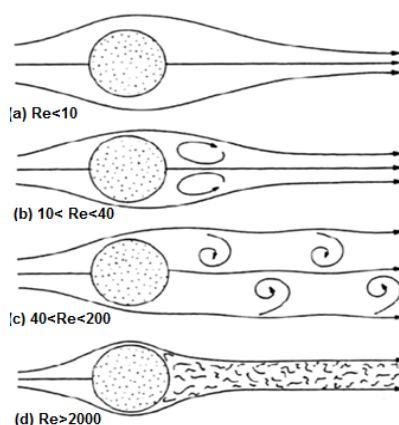
U = diâmetro do tubo (cm)

L = comprimento do tubo (cm)

ρ = densidade do gás (1,16 g L⁻¹ para 23°C e 740 mm Hg)

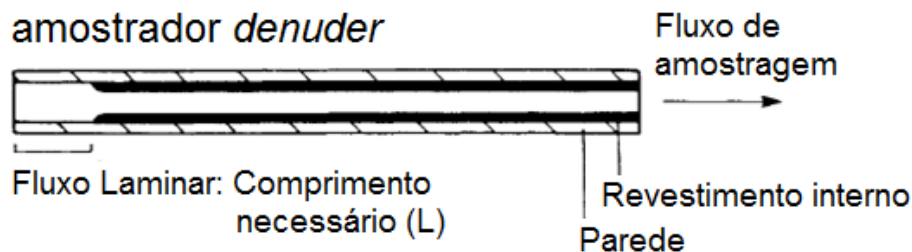
μ = viscosidade do gás (17,0 x 10³ g m⁻¹ s⁻¹ para 23°C 740mm Hg)

Figura 10. Padrões de fluxo de um fluido em torno de um cilindro como uma função do número de Reynolds



Fonte: Adaptado de Vogel. S. (1994).

Com valores de $Re > 2000$ o fluxo no interior do tubo torna-se turbulento e a eficiência de amostragem decai. Para manter as condições de fluxo laminar no *denuder* é necessário manter o comprimento mínimo inicial no interior do tubo demonstrado pela figura 11 e pela distância mínima de $L > 0.05 d Re$ (Ferm, 1979).

Figura 11. Fluxo laminar do amostrador *denuder*

Fonte: Fonte própria

L = a distância do tubo necessária para criar o fluxo laminar. L seria assim a parte do tubo a qual não é revestida com o sorvente.

TESTE DE MANN-WHITNEY

Para a avaliação da existência ou não de semelhança entre os amostradores CX4 e DPX4 foram utilizados dois testes estatísticos. Para os dados que apresentaram distribuição não normal foi utilizado o teste não paramétrico Mann-Whitney (Huang et al., 2013). Para os dados que apresentaram distribuição normal foi utilizado o teste paramétrico t de Student. O teste de Mann-Whitney, conhecido também como Teste U é um teste que compara duas amostras independentes do mesmo tamanho ou desiguais, para verificar se pertencem ou não à mesma população e não exige nenhuma hipótese sobre distribuições populacionais e suas variâncias (Ayres et al., 2007; Fonseca e Martins, 2010).

De acordo com Martins, (2009) para calcular o valor de U considere n_x o número de casos do grupo com menor quantidade de observações e n_y o número de casos do grupo com maior quantidade de observações. Colocar os dados de ambos os grupos em ordem crescente, atribuir ao escore que algebricamente for menor o primeiro posto, até chegar a $n = n_x + n_y$ e as observações empatadas atribuir a média dos postos correspondentes. Para calcular o valor de R_x e R_y foi somar os postos do

grupo n_x e n_y respectivamente. Escolher a menor soma entre R_x e R_y e calcular o valor de U conforme equação 6.

$$U_x = n_x \times n_y + \frac{n_x(n_x + 1)}{2} - R_x \text{ ou } U_y = n_x \times n_y + \frac{n_y(n_y + 1)}{2} - R_y$$

Equação 6

Com o valor de α (nível de significância) fixado em 0,05 (Triola, 2013) e o auxílio do Anexo, determinou-se o valor de RA (região de aceitação) e RC (região crítica). Para o cálculo do valor da variável utilizou-se a equação 7.

$$Z_{cal} = \frac{\mu - \mu(U)}{\sigma(U)},$$

Equação 7

onde: $\mu(U) = \frac{n_1 \times n_2}{2}$ e $\sigma(U) = \sqrt{\frac{n_1 \times n_2 (n_1 + n_2 + 1)}{12}}$

Concluí-se então que se $-Z_{\frac{\alpha}{2}} \leq Z_{cal} \leq Z_{\frac{\alpha}{2}}$, não se pode rejeitar H_0 e os grupos de dados são semelhantes. Se $Z_{cal} > Z_{\frac{\alpha}{2}}$ ou $Z_{cal} < -Z_{\frac{\alpha}{2}}$, rejeita-se H_0 , concluindo-se com risco de 5% que há diferença entre os grupos, portanto não são semelhantes.

Também foi utilizado como critério o valor de p . Portanto se o p -valor for maior que α (0,05) se aceita a hipótese de nulidade (H_0) e significa que não há diferença entre os grupos.

TESTE T STUDENT

O teste t de Student exige populações com distribuição normais e de mesma variância (Fonseca e Martins, 2010). É um teste paramétrico muito utilizado

quando se tem amostras com 30 unidades ou menos e as amostras podem ser de tamanhos diferentes (Ayres et al., 2007). O teste t foi calculado conforme equação 8.

$$t = \frac{(\bar{x}_1 - \bar{x}_2) - (\mu_1 - \mu_2)}{\sigma_{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}},$$

Equação 8

sendo $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$ a diferença entre as médias das amostras, $\mu_1 - \mu_2$ a diferença entre duas médias populacionais e $\sigma_{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}$ é o erro padrão.

Se as variâncias forem iguais, então a informação das duas amostras é combinada para calcular uma estimativa coligada do desvio padrão $\hat{\sigma}$ e calcula-se usando a equação 9. O erro padrão para a distribuição de amostragem de $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$ é calculado através da equação 10 (Larson e Farber, 2010).

$$\hat{\sigma} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Equação 9

$$\sigma_{\bar{x}_1 - \bar{x}_2} = \hat{\sigma} \times \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}} \quad \text{e} \quad g.l = n_1 + n_2 - 2$$

Equação 10

Se as variâncias não são iguais, então o erro padrão é determinado conforme equação 11 (Larson e Farber, 2010).

$$\sigma_{\bar{x}_1 - \bar{x}_2} = \sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}} \quad \text{e} \quad g.l = \text{menor que } n_1 - 1 \quad \text{ou} \quad n_2 - 1$$

Equação 11

Sendo o critério em um nível de decisão de alfa: 0,05, onde H_0 os conjuntos de dados são semelhantes e H_1 os conjuntos de dados não são semelhantes.

Portanto se o valor de t (calculado) for maior que o t (tabelado) (Anexo) e o valor do p -valor menor que α (0,05), rejeita-se a hipótese de nulidade e se aceita a alternativa que não há semelhança entre os períodos.

FORMAÇÃO DE ARTEFATOS NOS AMOSTRADORES PARA GASES

Nos cartuchos comerciais a distribuição das fases é estimada através das partes contida no filtro e na resina do amostrador, assumindo a fase particulada e gasosa respectivamente. Infelizmente, a separação das partículas feitas pelo material do filtro pode alterar significativamente a distribuição entre as fases de HPA no MP e da fase gasosa, não reproduzindo o verdadeiro paracionamento encontrado na atmosfera.

Este fenômeno é caracterizado como artefatos negativo e positivo durante a amostragem que resulta na perda de HPA do MP por volatilização a partir do filtro (*blow-off*) (Coutant *et al.*, 1988; Hart e Pankow, 1994; Kamens e Coe, 1997) e a adsorção da fração gasosa sobre partículas já recolhidos ou pelo próprio material do filtro (*blow-on*) (Hart e Pankow, 1994).

Blow-off é o artefato mais frequentemente discutido e sua extensão é também influenciada pelas variações de temperatura ambiente e umidade, que são responsáveis pela alteração de equilíbrio durante a amostragem (Mc Dow e Huntzicker, 1990).

Ao contrário dos amostradores convencionais, o tubo de difusão *denuder* evita a formação de artefatos pois o dispositivo de amostragem não inclui um filtro inicial. Assim o ar passa pelo amostrador sem barreiras e a quantificação do poluente fica mais real comparada com a atmosfera, o que representa uma melhoria em relação ao método de amostragem utilizando cartuchos amostradores que utilizam resina como meio sorvente (Coutant *et al.*, 1989; Gundel *et al.*, 1995; Fellberg *et al.*, 1999).

Um artefato de amostragem possível que pode ocorrer em *denuder* é a sorção incompleta de HPA gasoso nas paredes de vidro devido à ineficiência no processo de coleta ou devido à capacidade limitada do meio sorvente. (Possanzini *et al.*, 2004).

AMOSTRAGEM DE HPA E NHPA NA FASE PARTICULADA

A Agência Norte-Americana de Proteção Ambiental estabeleceu o método de determinação de HPA no ar em que a coleta do MP é feita sobre membrana filtrante de fibra de vidro ou quartzo instalada em amostrador de grandes volumes (*Hi-Vol*) (U.S.EPA TO-13A, 1999). Após a coleta, o filtro carregado é submetido a extração com solvente orgânico ou fluido supercrítico e o extrato obtido é fracionado por cromatografia líquida preparativa, em fase normal. Solventes de polaridades diferentes são empregados como fase móvel, combinados em proporções que resultam em misturas desde não polares até polares. Frações de polaridades diferentes são coletadas do efluente da coluna cromatográfica, concentradas e em seguida, analisadas (Pisani, 2013).

Os amostradores para a coleta de MP e de gases utilizam bomba de membrana para a sucção de ar com a vazão controlada por orifício crítico. A vazão total ao longo da amostragem pode ser obtida com gasômetros ou pelo cálculo da vazão empregada e o tempo de coleta. A vazão empregada nos coletores é medida através de rotômetros manuais ou digitais.

DETERMINAÇÃO DOS HPA

Armazenagem de HPA e NHPA

Os HPA e NHPA sofrem degradação por ação da luz visível, ultravioleta e do calor. Por este fato, durante as amostragens os dispositivos de coleta devem ser protegidos da luz. Após as coletas as amostras devem ser mantidas no mínimo a 4 °C. (Niosh, 1994). Após o final das campanhas de amostragem, as amostras são submetidas ao procedimento de extração e logo em seguida a determinação dos analitos. Para a escolha do método de extração alguns critérios devem ser adotados. Deve-se priorizar a rapidez do método, utilizar a menor quantidade de solventes e reagentes, ter o menor número de etapas, e possuir um alto índice de recuperação dos compostos de interesse. As técnicas mais utilizadas que atendem tais características são os métodos de extração por *Soxhlet*, através da sonicação por fluido supercrítico, *headspace*, entre outros (Barreto *et al.*, 2007).

Os HPA e NHPA são tradicionalmente extraídos por *Soxhlet* ou sonicação, através de uma variedade de solventes orgânicos de acordo com metodologias já estabelecidas por laboratórios internacionais e órgãos governamentais.

Amostras ambientais geralmente contém interferentes e quantidades traço dos HPA de interesse, conseqüentemente podem ser necessários procedimentos de pré-concentração e clean-up antes da análise cromatográfica (Peltonen e Kuljukka, 1995).

DETERMINAÇÃO ANALÍTICA

A determinação de HPA na atmosfera, tal como nas restantes matrizes ambientais, implica superar diversas dificuldades, dada a complexidade das mesmas. Em geral, as matrizes ambientais contêm várias classes de compostos em diferentes quantidades e muitas vezes com comportamentos semelhantes, exigindo métodos analíticos seletivos, com elevada exatidão e precisão. Devido à complexidade das misturas de HPA e de NHPA encontradas em amostras ambientais, suas determinações requerem métodos que permitam alta resolução e alta seletividade simultaneamente.

Devido à versatilidade, eficiência e sensibilidade, os métodos cromatográficos são os mais utilizados para a determinação dos HPA em amostras ambientais. Dentre várias técnicas cromatográficas, destacam-se a cromatografia líquida com detecção por fluorescência, devido à alta emissão de fluorescência dos HPA por sua aromaticidade.

Como NHPA são pouco fluorescentes ou mesmo não-fluorescentes devido ao efeito desativador do grupo nitro, para a determinação fluorimétrica destas substâncias é necessário convertê-las previamente em espécies fluorescentes o que torna o processo mais caro e laborioso, consumindo maior tempo de pré-tratamento das amostras. Sendo assim a determinação de NHPA devido a sua complexidade e baixa concentração são realizadas por CLAE/EM, que utiliza a alta resolução da cromatografia a líquido acoplada com a espectroscopia de massa. Esta técnica possibilita a identificação e quantificação destes compostos devido sua seletividade e sensibilidade, possibilitando o monitoramento de íons seletivos ou de *MRM (Multiple Reaction Monitoring)* em análises quantitativas (Barreto et al., 2007).

A cromatografia a líquido de alta eficiência (CLAE) tem sido extensivamente utilizada na análise de HPA sendo que a partir dos anos 70 a utilização da técnica foi significativamente intensificada. A CLAE apresenta algumas vantagens, que a torna uma técnica ainda muito utilizada na separação e na quantificação de HPA em função de existir no mercado uma grande variedade de fases estacionárias, cuja seletividade permite a resolução de até mesmo isômeros. Devido a polaridades dos aromáticos serem baixa (hidrofóbicos), geralmente utiliza-se colunas com fase reversa do tipo OSD (Octadecilsilano) ou C₁₈. As fases estacionárias são constituídas basicamente de resina de sílica-gel funcionalizada com grupos C₁₈, por isso apresentam sua polaridade reduzida e são chamadas de fase reversa. A cromatografia em fase reversa baseia-se no princípio das interações hidrofóbicas que resultam das forças de repulsão entre um solvente relativamente polar e uma fase estacionária apolar (Wise et al., 1993; Escrivá et al., 1994; Peltonen et al., 1995).

Os detectores mais utilizados para a determinação de HPA são os fotométricos na região do ultravioleta (UV) e de fluorescência. O detector de fluorescência possui a vantagem de ser mais sensível e mais seletivo (Wise et al., 1993). A sensibilidade e a seletividade da técnica de detecção por fluorescência podem ser aumentadas utilizando-se uma programação de detecção na análise

cromatográfica que permita variar os comprimentos de onda de excitação e de emissão dos compostos de interesse, de forma adequá-los aos valores máximos para cada HPA ou grupos de HPA.

PRINCÍPIO DA FLUORESCÊNCIA

A fluorescência é a base da fluorimetria e engloba o conjunto de técnicas analíticas baseadas na detecção dos fótons emitidos por moléculas excitadas de caráter singleto quando estas retornam para o estado fundamental.

A luminescência molecular é formalmente dividida em fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado envolvido no processo. Na fluorescência o estado excitado envolvido é o singleto, onde o spin do elétron mantém sua orientação original no orbital excitado (Figura 12). Em consequência da retenção da orientação original, o retorno de uma população que se encontra no estado excitado singleto para o estado fundamental (que tem caráter singleto), é permitido e ocorre muito rapidamente (tempo de vida na ordem de nano segundos) tornando a técnica muito eficiente para a determinação de compostos orgânicos.

Figura 12. Representação do estado fundamental e dos estados excitados singleto e tripleto

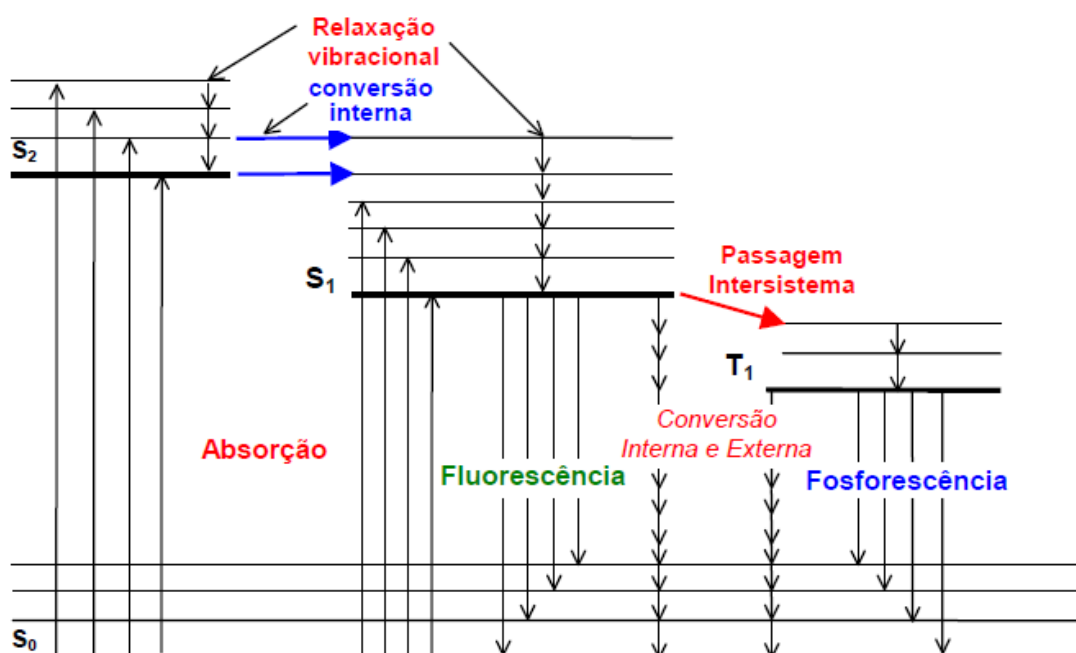


O detector de fluorescência baseia-se neste método de luminescência molecular, aonde a emissão de radiação eletromagnética (na região do ultravioleta próximo-visível) proveniente de moléculas que foram excitadas, retornando ao seu estado fundamental.

Após a absorção de radiação de comprimento de onda característico, a população de moléculas é promovida para um estado excitado singleto, S_n , (Figura

13), Segundo a regra de *Kasha*, a molécula se desativa por relaxamento através dos níveis vibracionais de estados eletrônicos de mesma multiplicidade até atingir o primeiro nível vibracional do estado excitado singlete de menor energia (S1). Este processo de relaxamento recebe o nome de cruzamento interno (CI) e é um fenômeno que ocorre com muita rapidez (10^{-13} a 10^{-11} s) e sem emissão de radiação.

Figura 13. Diagrama de Jablonski



(A) absorção de um fóton, (S₀) estado fundamental, (S_n) estado excitado singlete, (S₁) primeiro estado excitado singlete, (RV) relaxamento vibracional, (CI) cruzamento interno, (CSI) cruzamento intersistemas, (T_n) estado excitado tripleto, (F) Fluorescência,
Fonte: Adaptado de Cardoso, (2003)

A partir de S₁, se a multiplicidade da população molecular não mudar, ela pode seguir dois caminhos para retornar ao estado fundamental. Primeiro, se a diferença de energia entre S₁ e S₀ (estado fundamental) não for muito grande e existir possibilidade de sobreposição de níveis vibracionais, a molécula pode ser levada ao mais baixo nível vibracional de S₁ por relaxamento vibracional sem emissão de radiação eletromagnética, ou seja, ocorre um CI. Se, no entanto, a diferença energética entre S₁ e S₀ for relativamente grande, a desativação para o estado fundamental se dá com emissão de radiação na forma de fluorescência, assim

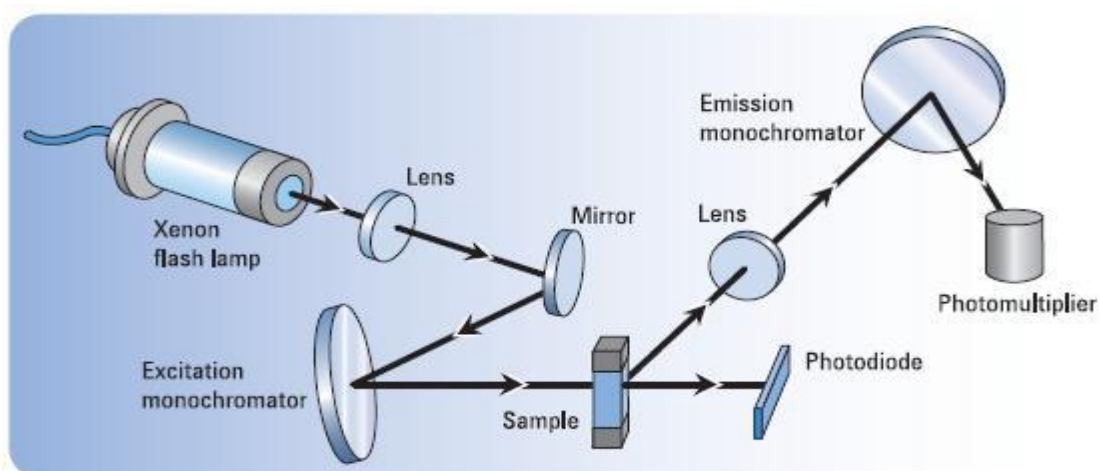
podendo ser medida como intensidade de fluorescência de um composto (Alves, 2009).

Compostos fluorescentes podem ser caracterizados por diferentes parâmetros: tempo de retenção, sensibilidade de fluorescência, excitação e emissão de bandas. Assim detectores que são projetados para fazer a varredura do espectro de excitação ou emissão de solutos eluidos de uma coluna de CLAE podem obter uma quantidade considerável de informação qualitativa e/ou quantitativa. Devido ao fato do processo de fluorescência acontecer na ordem de nano segundos, a análise em fluxo constante por cromatografia líquida não compromete a resolução dos espectros.

Os detectores de fluorescência medem a emissão óptica de luz por moléculas excitadas a um nível energético maior de comprimento de onda. Esquemáticamente assemelham-se detectores de UV (figura 14), exceto por uma modificação angular de um filtro ou monocromador em um ângulo reto com a luz incidente para simplificar a ótica, assim reduzindo o ruído de fundo.

A relaxação vibracional ocorre devido às colisões entre moléculas excitadas e o solvente, sendo um processo de desativação bastante eficiente pois o tempo devida médio de uma molécula excitada vibracionalmente é de 10^{-12} segundos. Uma consequência da eficiência da relaxação vibracional é o fato de a banda de fluorescência para uma dada transição eletrônica estar deslocada para comprimentos de onda maiores em relação à banda de absorção (deslocamento *Stokes*) (Skoog, 2002).

Figura 14. Detector fluorescência



Fonte: Optical system of the 1260 Infinity FLD, Agilent technologies.

Após ter recolhido os dados resultante da exposição da amostra ao feixe de radiação, esses dados são enviados para o sistema de processamento (em geral um computador) que processa os dados de intensidade para cada comprimento de onda, no sentido da obtenção do espectro respectivo.

DETERMINAÇÃO POR LC/MS/MS

Com aumento na resolução dos detectores, as amostras ambientais mostram-se mais complexas do que se pensava há uma década. A resolução alcançada por técnicas como Cromatografia em fase gasosa e espectroscopia de massas (GC-MS) convencional não é suficiente para a separação do grande número de compostos orgânicos presentes nos aerossóis atmosféricos sendo a obtenção de um espectro de massas isento de interferências da matriz atmosférica continua sendo um desafio. (Fushimi *et al.*, 2012; Schnelle-Kreis *et al.*, 2005; Zimmermann. 2012).

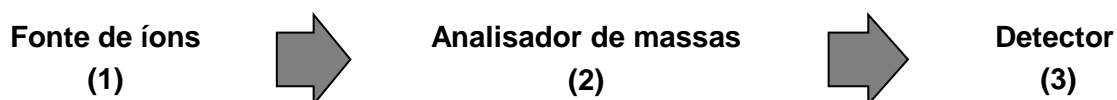
A combinação de técnicas cromatográficas utilizando a capacidade de separação da cromatografia líquida e o poder de detecção e informação estrutural da cromatografia gasosa, disponibiliza uma ferramenta analítica bastante versátil para a análise de misturas complexas contendo compostos desconhecidos e/ou analitos em baixa concentração (Barreto, 2006).

Analizador de massas – Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI)

A espectrometria de massas pode ser entendida como uma técnica analítica que permite a identificação da composição química de um determinado composto, através da determinação de suas massas molares na forma iônica (com carga elétrica líquida, positiva baseada na sua movimentação através de um campo elétrico ou magnético. Esta movimentação é determinada pela razão entre a massa de um determinado composto (analito) e sua carga líquida, designada por m/z (razão massa/carga). Assim, conhecendo o valor de m/z de uma molécula é possível inferir sua composição química elementar e com isso determinar sua estrutura (Scott E., 1998).

Um espectrômetro de massas é composto por 3 módulos principais: fonte de íons, analisadores de massas e os detectores que serão descritos a seguir, contudo as bases físicas que envolvem a análise de íons, estão fora do escopo deste trabalho.

Figura 15. Espectrômetro de massa: módulos básicos



Fonte: Autoria própria

1. Fontes de íons: parte do espectrômetro responsável pelo processo de ionização das moléculas, ou seja, transformação de moléculas neutras em íons;
2. Analisadores de massas: parte do espectrômetro responsável pela separação dos íons de acordo com seu m/z realizado através de aplicações de campos elétricos e magnéticos;
3. Detectores: parte final de um espectrômetro de massas, responsável pela detecção e amplificação dos íons.

A ionização é o processo físico/químico de conversão de um átomo ou molécula em um íon, adicionando ou removendo partículas carregadas como elétrons ou outros íons. Este processo funciona de maneira diferente dependendo se um íon positivo ou negativo está sendo produzido. Um íon de carga positiva é produzido quando um elétron ligado a um átomo (ou molécula) absorve energia suficiente para escapar da barreira elétrica que o limitava, desfazendo assim seu vínculo com o núcleo, sendo expelido para fora da eletrosfera. Um íon negativamente carregado é produzido quando um elétron livre choca com um átomo e é então capturado, ficando no interior da barreira do potencial elétrico.

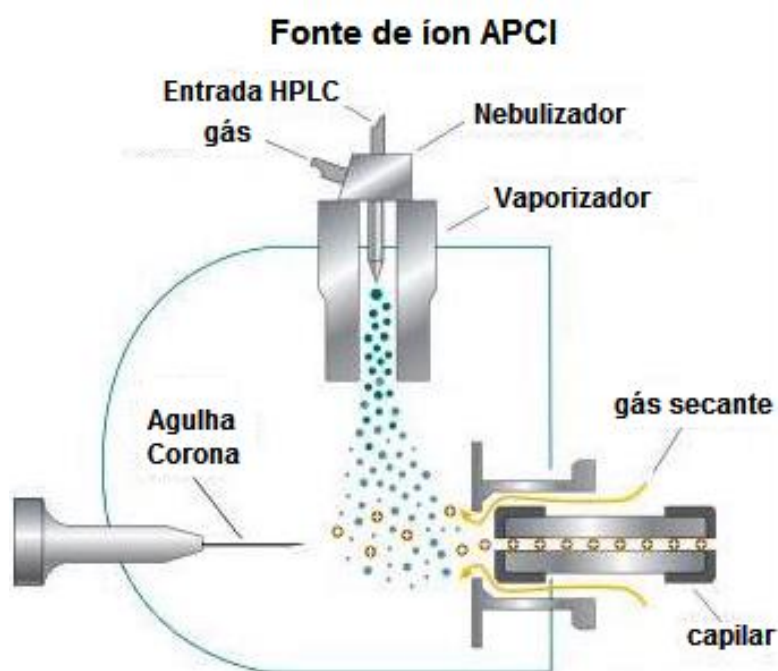
Tendo em vista que os processos de ionização são fundamentais para a espectrometria de massas, diversas fontes de ionização foram desenvolvidas, sendo as mais populares e versáteis a ionização eletrospray (*ESI- Electrospray Ionization*) e de ionização química à pressão atmosférica (*APCI- Atmospheric Pressure Chemical Ionization*). A interface *APCI* é, de modo geral, menos sensível a interferências

químicas do que a interface *ESI*, pois o processo de ionização na *APCI* é muito eficiente e é normalmente aplicada moléculas polares ou pouco polares, sendo que a massa molar não deve ser maior que 1500 Da que é o caso dos NHPA (Hoffmann e Stroobant, 2007).

Na interface *APCI* (Figura 16) o eluente da coluna do cromatógrafo a líquido é nebulizado pneumaticamente por um tubo aquecido (250°C a 400°C) e um fluxo de gás na região da fonte de íons que se encontra à pressão atmosférica. O aerossol formado pelo solvente é transferido para a interface, onde uma descarga de elétrons proveniente da agulha corona iniciando o processo de ionização (Figura 17).

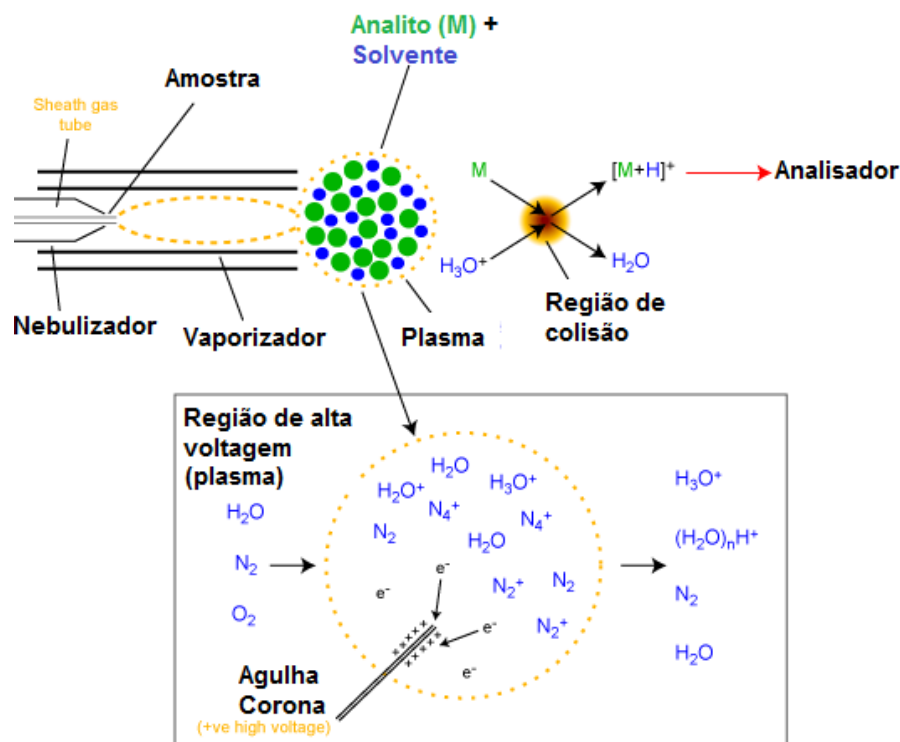
As moléculas do eluente estão em excesso em relação às moléculas do analito, sendo ionizadas preferencialmente. Em um segundo momento, as moléculas do analito são ionizadas a partir das moléculas do eluente.

Figura 16. Agulha corona



Fonte: Technical Brief 2009 V. 4. Disponível em <http://www.particlesciences.com>

Figura 17. Funcionamento: Agulha corona

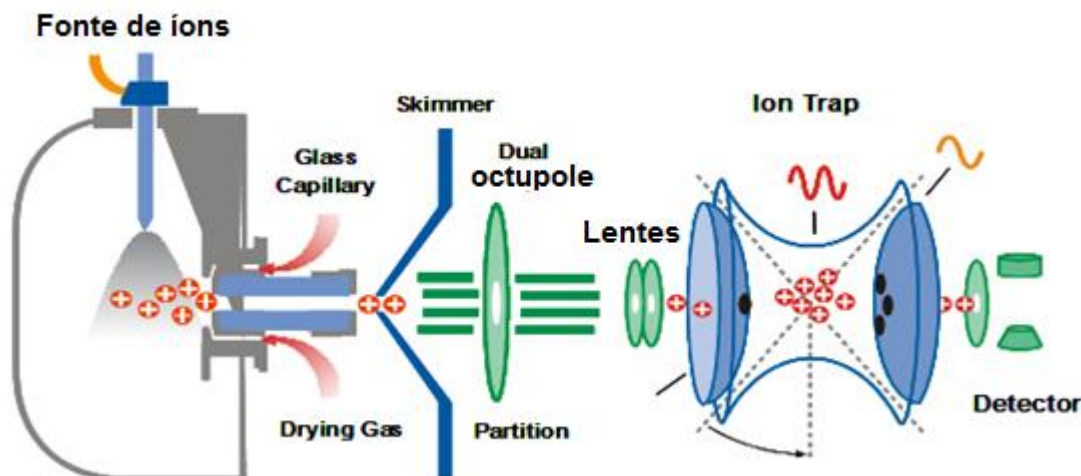


Fonte: Adaptado Paul Gatter (2004)

A câmara de ionização termina em um capilar de transferência que atrai os íons formados para a próxima etapa. Este capilar já se encontra na face de baixa pressão do espectrômetro de massas e guia os íons até o analisador de massas através de *skimmers* e pela aplicação de campos elétricos apropriados em dispositivos do tipo octopolo (Figura 18). A primeira região de vácuo é produzida por intermédio de bombas turbo-moleculares e encontra-se entre o capilar de transferência e o primeiro *skimmer*. Alguns sistemas empregam um segundo *skimmer*, que conduz a um segundo estágio de vácuo. O equipamento consta com um dispositivo de focalização octupole, sendo este empregado através da aplicação de radiofrequência (RF) para pré-concentrar os íons do analito. Sendo aplicado um potencial positivo (DC) em um par de barras e um potencial negativo correspondente em outro par de barras (figura 19), assim apenas os íons de determinada (m/z) se mantem estável na trajetória para o analisador de massas (*ion trap*). Quanto maior o número de polos induzidos (quadrupolos, hexapolos ou octapolos) e repetições deste sistema de focalização (dual quadrupolo, dual *octapole*) maior a estabilidade na

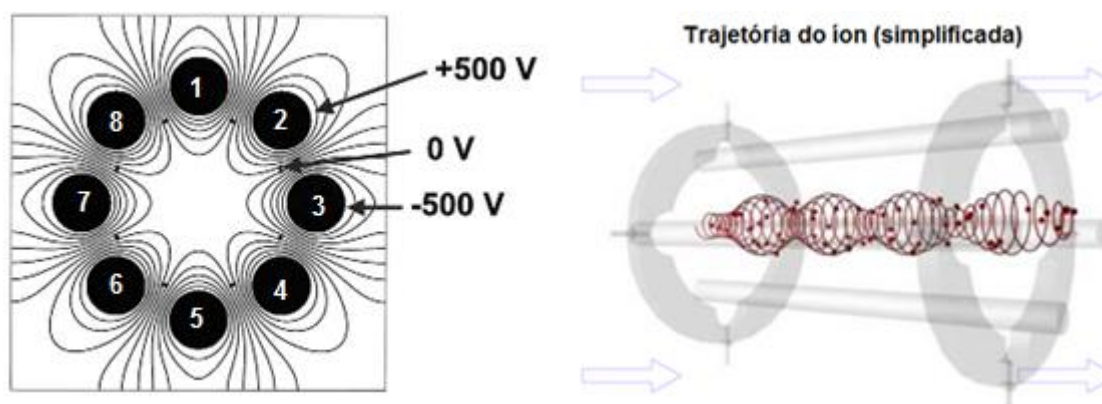
trajetória do íon (figura 19). Esta aplicação produz melhoras na relação sinal-ruído devido ao melhor efeito de focalização alcançado (Barreto, 2006).

Figura 18. HPLC/MS/MS com fonte de ionização APCI.



Fonte: Bruker Daltonics, disponível em www.bruker.com

Figura 19. Diferença de potencial em um *octopolo* e trajetória típica do íon



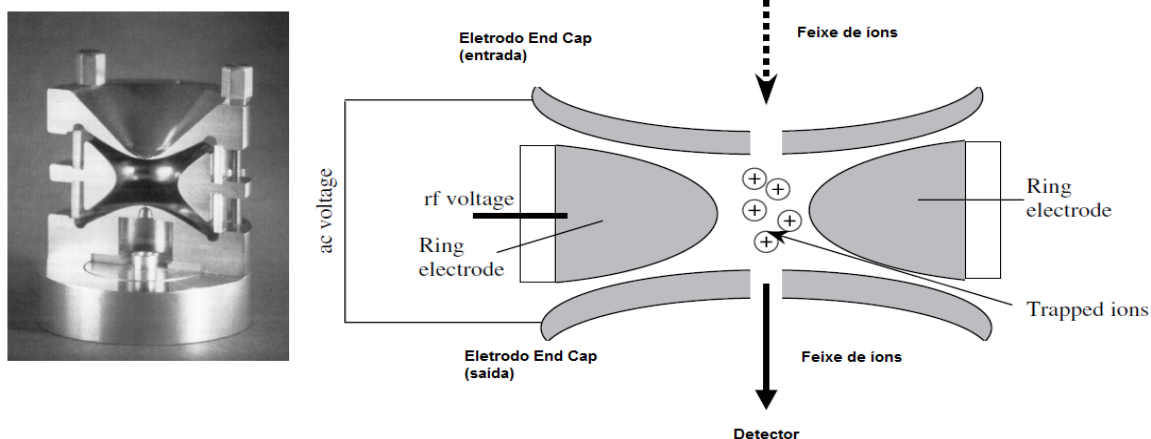
Fonte: adaptado de the chromacademy: mass spectrometry Fundamental LC-MS , disponível em : <http://www.chromacademy.com>

O detector de massas do tipo *Ion Trap* (figura 20) é composto por dois eletrodos em forma de anel (*ring electrode*), que estão relacionados com a análise das massas e dois eletrodos do tipo “*end caps*”, que estão relacionados com o isolamento das massas adquiridas com o processo de dissociação induzido por colisões e com o processo de ejeção por ressonância não linear. Há também um sistema de aporte de

gás (He), o qual está relacionado à mobilidade dos íons (m/z) dentro do detector, bem como ao processo de CID e à resolução de massas.

Inicialmente, ocorre acumulação dos íons que são formados na câmara de ionização em pressão atmosférica. Em seguida, o *Trap* opera em ressonância não linear, de forma a ejetar os íons de modo sequencial, de acordo com os interesses de cada análise. Desta forma, é possível empregar a técnica de detecção por monitoramento de reações múltiplas (MRM), que permite isolar um ou mais íons e fragmentá-los seletivamente, gerando vários “íons filhos”, dos quais pode-se novamente isolar aqueles de interesse reiniciando assim o processo de fragmentação seletiva (Barreto, 2006).

Figura 20. Ion Trap



Fonte: Adaptado de Paul et al. (1950)

Técnicas de detecção que empregam múltiplas etapas de espectrometria de massas (EM^n) oferecem grande especificidade para análises qualitativas. Do ponto de vista quantitativo, a detecção por EM^n apresenta sensibilidade e precisão adequadas para muitas das determinações de interesse em análise ambiental, pois permitem detectar as substâncias de interesse em misturas complexas, com alta seletividade e com eficiente redução nos níveis de ruído (*background*), permitindo assim várias etapas de isolamento e fragmentação, dando origem a uma determinação extremamente seletiva de um modo geral. Além disto, a seletividade e especificidade do *LC-MS/MS* tende a reduzir a complexidade dos procedimentos de preparo de amostras, com baixos limites de detecção e com exatidão e precisão adequadas.

OBJETIVOS

Estações de ônibus e estacionamentos fechados são ambientes favoráveis para amostragens de contaminantes atmosféricos, pois permitem a obtenção do perfil das emissões primárias decorrentes da frota em circulação. Obtém-se assim, concentrações de poluentes em tempo real, de fontes reconhecíveis e em ambiente semiconfinado. Considerando estes dois ambientes, foram objetivos deste trabalho:

- 1) No interior do terminal de ônibus urbano em Londrina:
 - Obter o perfil de HPA/nitro-HPA provenientes da combustão de mistura diesel/biodiesel (B5):
 - Caracterizar nitro-HPA associados à fração fina do MP (MP_{1,0} e MP_{2,5})
 - Caracterizar o perfil dos poluentes HPA e NHPA
 - Aprimorar técnicas de amostragens para HPA na fase gasosa utilizando resina XAD
 - Empregar tubo de difusão *denuder* com revestimento modificado
 - Comparar a eficiência de amostragem com amostradores comerciais

- 2) No interior do estacionamento comercial fechado em Londrina
 - Obter o perfil de concentração de HPA na fase gasosa provenientes da combustão de bicomcombustíveis (gasolina/etanol)

MATERIAIS E MÉTODOS

DETERMINAÇÃO CROMATOGRÁFICA DOS HPA E NITRO-HPA

Os HPA foram determinados por cromatografia líquida com detecção por fluorescência e de arranjo de fotodiodos (Dionex Ultimate 3000 (CLAE-DAF-DF) utilizando coluna analítica Metasil ODS (4,6 x 250 mm, 5 μ m), com fase móvel acetonitrila/água na programação gradiente (0 a 2 min; 60% ACN; 2 a 16 min 100% ACN; 16 a 45 min 35% ACN) na vazão de 1 mL.min⁻¹. As injeções foram de 20 μ L utilizando amostrador automático, temperatura da coluna 35°C, comprimento de onda no modo full scan , tempo de corrida 45 minutos.

A quantificação dos HPA foi realizada utilizando o método de calibração externa. A partir da mistura padrão contendo 16 HPA (Supelco MIX B 16 PAH em metanol/acetonitrila) foram preparadas 5 distintas concentrações para confecção das curvas analíticas (5 a 180 ng mL⁻¹). Utilizou-se como solvente a mistura metanol/acetonitrila (1:1).

A determinação do nitropireno (padrão certificado Sigma-Aldrich, EUA) foi realizada por cromatografia a líquido acoplada ao espectrômetro de massas (Agilent 1100 series) interfaciado com fonte de ionização à pressão atmosférica (APCI) e detecção por aprisionamento de íons. As condições cromatográficas estão apresentadas na tabela 8.

Tabela 8. Condições cromatográficas para determinação do 1-nitropireno. Cromatógrafo a líquido Agilent 1100

Parâmetros	Condições
Composição final do extrato	Acetonitrila/ Diclorometano (90:10)
Coluna cromatográfica	Atlantis T3 (2,1x150mm ;3 μ m)
Fase móvel	ACN/DMC
Volume de injeção	20 μ L
Vazão da fase móvel	200 μ L/min
Interface HPLC-MS	APCI
Ionização	Negativa
Gás secante	250°C/5 L min ⁻¹
Pressão do nebulizador	30 psi
Agulha Corona	+4000 nA
Modo de detecção	MRM (247)

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram obtidos através da relação sinal-ruído (3:1). A tabela 10 apresenta os valores médios obtidos para 9 HPA e 1-nitropireno de acordo com Método TO 13-A USEPA.

PREPARO DOS TUBOS DE DIFUSÃO *DENUDE*R

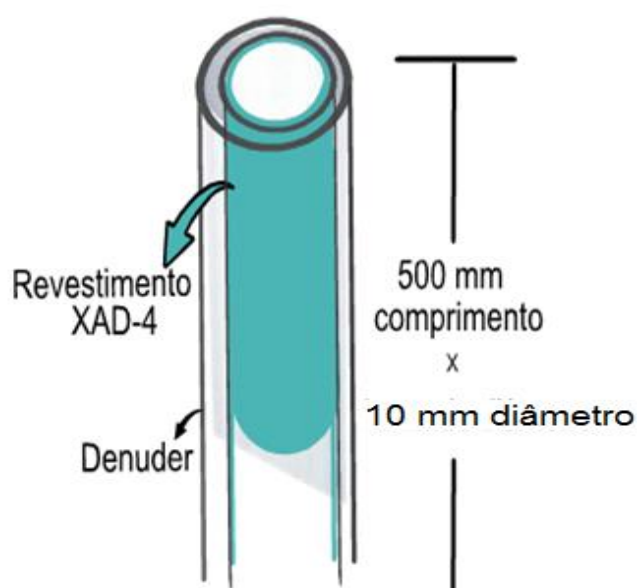
A técnica para revestimento de tubos de difusão *denuder* com a resina XAD-4 utiliza um volume de solvente relativamente alto para o preparo e extração do revestimento após o uso, além do emprego de várias soluções alcalinas para limpeza dos tubos após as amostragens (EPA, 2008). Este procedimento normalmente apresenta baixa taxa de recuperação do analito de interesse, pelo fato do meio adsorvente manter-se aderido às paredes do tubo coletor e mesmo com o emprego de alto volume de solvente, a extração acaba não sendo eficiente. Considerando estes problemas, desenvolveu-se uma nova técnica de impregnação e extração, visando a redução de volume de solvente extrator, assim melhorando o procedimento de extração e obtendo a maior eficiência no processo.

A superfície interna do tubo de vidro de borossilicato de 500 mm de comprimento e 10 mm de diâmetro interno foi lavada com 10 mL de solução de metanol:acetonitrila (1:1) por 10 vezes. O tubo foi seco com fluxo de nitrogênio e vedado com filme plástico. A resina (0,5 g) foi submetida três vezes à sonicação por 30 min. No primeiro processo de sonicação foram adicionados 10 mL de água destilada para retirada de NaCl contida na resina (sal utilizado como conservante antimofa), seguindo com 10 mL de diclorometano e finalizando com 10 mL de metanol para remoção de contaminantes. A seguir filtrou-se em membrana de teflon com porosidade de 0,5 µm para remover todas as partículas finas. Após 3 lavagens consecutivas secou-se em estufa por 3 horas a 105 °C. Em cada procedimento de lavagem, alíquotas do solvente utilizado para a limpeza foram separados para análises cromatográficas a fim de verificar a pureza da resina em nível de HPA, garantindo assim que nenhum interferente estivesse no meio adsorvente.

Para obtenção de um sorvente adequado de forma a ser utilizado com maior eficiência na superfície interna dos tubos de vidro, a resina foi pulverizada utilizando um graal de cerâmica, resultando em um pó branco finamente dividido. Como substituição do solvente (EPA, 2008) foi empregada parafina líquida para obtenção de

uma pasta com a resina XAD-4 pulverizada (denominado revestimento PX4). Para obtenção da pasta misturou-se 10 mL de parafina com 0,5 g de resina sonicando por 10 min. O tubo de vidro foi preenchido com a pasta, sendo manualmente invertido 10 vezes e o excedente foi armazenado. Após o revestimento, a altura de 10 mm de um lado dos tubos coletores foi limpo com um bastão envolvido com algodão para garantir o regime de fluxo laminar no emprego do tubo amostrador (Figura 21).

Figura 21 – Denuder revestido com DPX4



Fonte: Autoria Própria

Após este processo, os *denuders* foram deixados na posição vertical por 2 horas para escoamento do excesso de PX4, formando assim uma fina camada de revestimento na superfície interior do tubo (Figura 23). Os tubos de difusão denuder revestidos (**DPX4**) foram guardados devidamente fechados.

Para certificação da ausência de HPA nos produtos utilizados para o revestimento interno dos tubos de vidro, foram realizadas análises cromatográficas comparando a parafina pura com o padrão de HPA. Neste caso, foi utilizado o cromatógrafo a gás (Shimadzu 17-A) equipado com detector por ionização na chama. Foram utilizadas as seguintes condições cromatográficas: coluna DB1 J & W Scientifica (30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme); vazão de nitrogênio a 1 mL min⁻¹. Temperatura do injetor a 250

°C; detector a 250 °C); programação de temperatura de 40 a 280 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Volume de injeção de 2 µL (Tavares et al., 2004)

Foram injetados padrões separados de HPA e parafina em diclorometano.

Figura 22. Cromatograma - Parafina (preto) e mix de HPA(rosa)

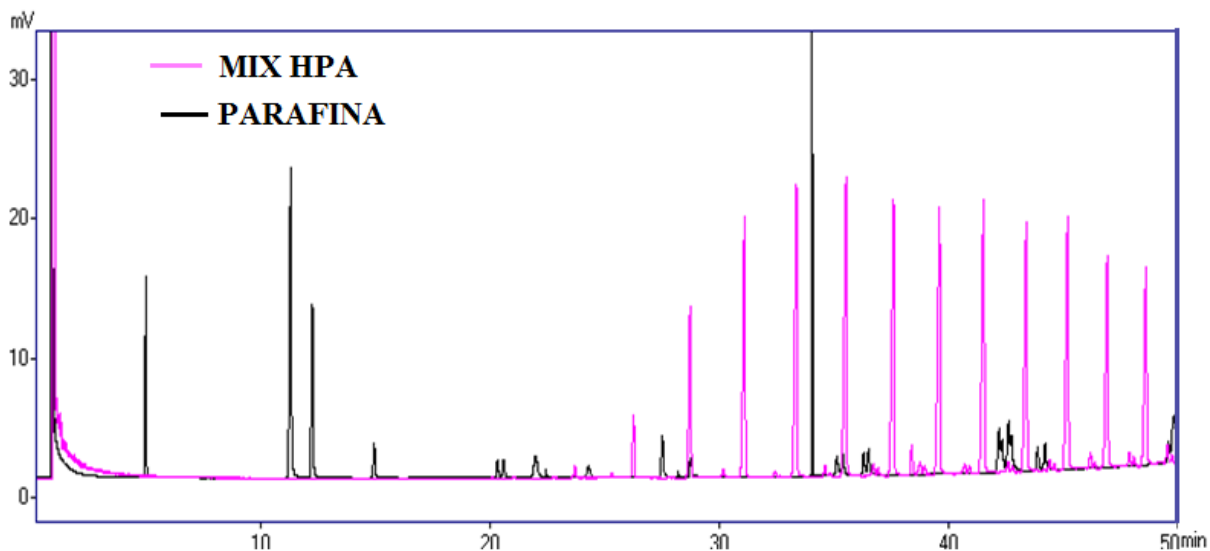
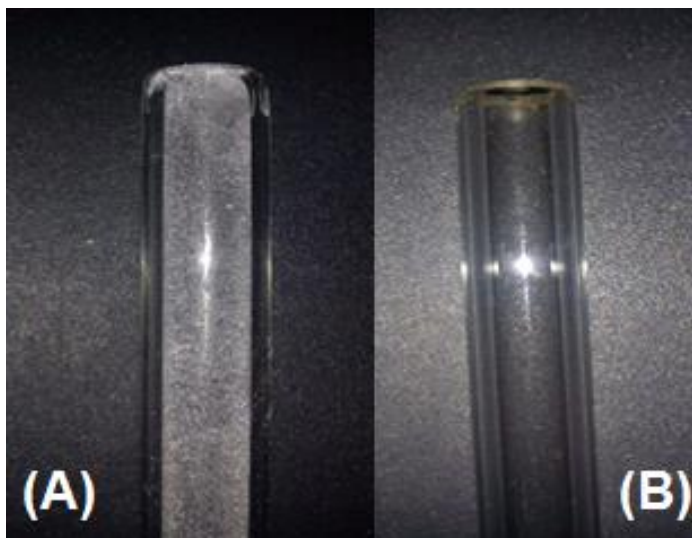


Figura 23 – Denuder revestido: (A) após revestimento PX4. (B) sem revestimento PX4



Fonte: Autoria Própria

EFICIÊNCIA DE RECUPERAÇÃO DE HPA DO REVESTIMENTO PX4

Para verificar inicialmente a eficiência de recuperação dos HPA nos extratos dos *denuders*, utilizou-se o procedimento de adição de padrão no meio sorvente antes da extração. Adicionou-se 1 mL de solução de padrão de fenantreno na concentração de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ em 3 tubos DPX4. Após 2 horas, o fenantreno foi extraído em metanol/acetonitrila (1:1). Os extratos foram analisados por cromatografia a líquido com detector de fluorescência. As áreas dos picos cromatográficos do padrão e dos extratos foram comparadas e calculada a eficiência de recuperação para o fenantreno, obtendo resultados de 85% de recuperação.

PREPARO DOS CARTUCHOS XAD-4

Conforme especificação da SKC Corporation os cartuchos foram preparados utilizando tubos de vidro e resina Amberlit XAD-4 (Sigma). Foram pesados 800 e 200 mg de resina para cada (balança semi-analítica Metler) sendo separadas por espuma de poliuretano (PUF). Na parte inferior do tubo, a resina foi suportada pela porção de espuma. Na parte superior do tubo amostrador, a resina foi retida utilizando filtro de celulose cortado no diâmetro do tubo. As extremidades foram seladas com filme.

EXTRAÇÃO DE HPA DOS *DENUDEERS* DPX4 E DOS CARTUCHOS XAD-4

Os HPA foram extraídos, conforme metodologia do *National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH, 1994)*. Após as amostragens os cartuchos XAD-4 foram desmontados, reservando a resina em um béquer e adicionando-se 40 mL de solução metanol/acetonitrila (1:1) por cartucho e submetendo à sonicação por 45 minutos. Reduziu-se por evaporação o volume total do solvente, em seguida concentrou-se a amostra para 2 mL com fluxo de nitrogênio antes da determinação cromatográfica.

Nos DPX4 foram adicionados 8 mL de solução metanol/acetonitrila (1:1), repetindo o processo 2 vezes. A solução foi sonicada por 15 min e filtrada em uma unidade filtrante descartável (*Millex*, porosidade $0,22 \mu\text{m}$). Em seguida os extratos

foram submetidos à concentração por fluxo de nitrogênio e determinação cromatográfica.

EXTRAÇÃO DOS NHPA DAS MEMBRANAS DE PTFE

As membranas empregadas nas amostragens foram congeladas após as coletas para serem transportadas para a Universidade de Gutenberg/Mainz, Alemanha, onde foram realizadas as determinações cromatográficas dos NHPA. As membranas foram descongeladas em temperatura ambiente. Cada membrana foi fracionada em pequenas porções utilizando uma tesoura de cerâmica. A extração foi realizada em etapas: cada membrana fracionada foi colocada em tubo de vidro de borossilicato com tampa revestida com superfície inerte; foram adicionados 5 mL de diclorometano. A suspensão foi submetida a sonicação por 15 min, repetindo-se este processo por 4 vezes. A suspensão foi filtrada através de membranas PTFE de 0,2 µm de porosidade e o extrato foi concentrado utilizando um pequeno fluxo de nitrogênio, reduzindo o volume e completado com diclorometano/acetonitrila (1:9) para 1 mL de solução final (Barreto, 2007).

Branco de campo (membranas não expostas à coleta) também foram submetidos ao mesmo procedimento de preparo e de extração e analisados juntamente com as amostras. Concentrações calculadas nos brancos de campo foram adequadamente subtraídas das concentrações obtidas nas amostras de campo.

Foi utilizada solução padrão de 1-nitropireno (padrão certificado Sigma-Aldrich, EUA). A porcentagem de recuperação da extração do 1-nitropireno foi obtida pela adição em triplicata de volume conhecido de padrão diretamente nas membranas.

AVLIAÇÃO DOS PADRÕES DE FRAGMENTAÇÃO DE 1-NITROPIRENO (1-NP)

Inicialmente foi verificado o padrão de fragmentação do 1-NP no LC/MS/MS no modo negativo de análise. Para este propósito foram injetadas soluções de 1-NP nas concentrações 1, 10, 100, 500 e 1000 ng mL⁻¹ em diclorometano/acetonitrila. Segundo Barreto (2007) o diclorometano aumenta a linha de base do espectrograma diminuindo a sensibilidade da técnica. Baseado nesta informação foram realizados

testes com diferentes proporções dos solventes. A melhor proporção de acetonitrila/diclorometano foi de 9:1 com obtenção de melhores respostas na intensidade de sinal.

DESCRIÇÃO DOS LOCAIS DE AMOSTRAGEM

As campanhas foram realizadas no terminal central de ônibus urbano e no interior do estacionamento fechado de um estabelecimento comercial em Londrina.

- Terminal de ônibus urbano central de Londrina

O terminal (figura 24) é formado por dois pisos, sendo o piso superior aberto com livre circulação de ar e o piso inferior ambiente semifechado, sendo parte das paredes exteriores fechadas com telas de metal. A circulação de usuários é de cerca de 52.000 pessoas nos dias úteis, 38.000 aos sábados e 27.000 aos domingos e feriados. A circulação diária dos ônibus no piso inferior é de 946 linhas com 85 veículos nos dias úteis (segunda a sexta-feira), 702 linhas com 46 veículos aos sábados e aos domingos circulam 29 ônibus responsáveis por 540 linhas (CMTU). O tráfego é exclusivo de ônibus urbanos que utilizavam a mistura diesel/biodiesel (B5) como combustível. Foram realizadas medições da temperatura e umidade local utilizando o *data logger* HOBO.

Figura 24 – Terminal de ônibus de Londrina



Fonte: Tavares et al., 2004.

- Estacionamento fechado comercial

Foram realizadas coletas no estacionamento fechado de estabelecimento comercial de uma rede de supermercados. No interior do estacionamento circulam carros leves e motocicletas. A área total é de aproximadamente 9.000 m², com ventilação natural, suprida pelas entrada e saída do estacionamento (Figura 25) e grades na parte frontal.

Figura 25 – Estacionamento fechado de estabelecimento comercial



Fonte: Foto de Roberto Tome

A tabela 9 apresenta as datas das campanhas onde foram realizadas as amostragens e os experimentos para comparação entre os amostradores.

Tabela 9. Campanhas realizadas entre 2011 a 2013

Local	Data	Finalidade
Terminal (B5)	16 a 23/02/2011	Exploratório: assinatura HPA
Terminal (B5)	18 a 20/04/2012	Comparação de amostradores
Terminal (B5)	26/03 a 4/04/2013	Comparação de amostradores e coleta de MP
Estacionamento (bicombustíveis)	12 a 19/09/2012	Assinatura de HPA

Para a montagem dos coletores no terminal utilizou-se um suporte (Figura 26 e 27) onde os amostradores foram posicionados a 1,80 m do chão (altura do trato respiratório humano) próximo do local de parada dos ônibus. As amostragens no

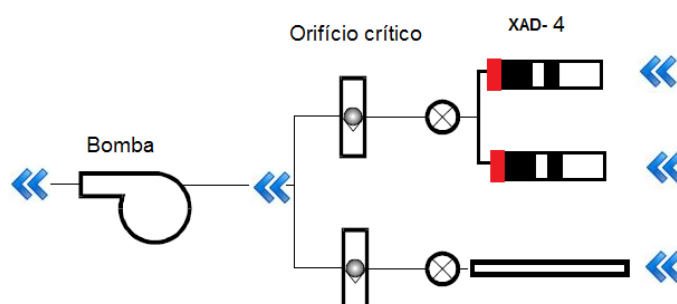
terminal foram realizadas considerando um período de maior tráfego de ônibus, entre 7 e 12 horas.

Figura 26. Coleta no terminal central de Londrina



Fonte: Autoria Própria

Figura 27. Sistema de amostragem comparativa: Denuder PDX4 e cartuchos XAD-4

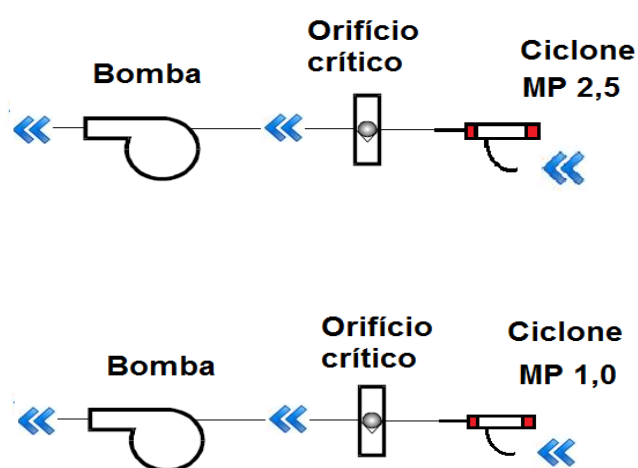


Fonte: Autoria Própria

O material particulado ($MP_{1,0}$ e $MP_{2,5}$) foi coletado em membranas de PTFE-Fluoropore (Milipore 47 mm de diâmetro e $0,5 \mu m$ de porosidade) condicionadas em ciclones (URG Corporation, USA) com diâmetros de corte para $1,0$ e $2,5 \mu m$ (figura 28). Cada ciclone foi conectado à bomba de diafragma (KNF-Neuberger, Alemanha)

e através de válvulas de agulha foi mantida a vazão em $16,7 \text{ L min}^{-1}$ para o $\text{MP}_{1,0}$ e 10 L min^{-1} para o $\text{MP}_{2,5}$ de acordo com o procedimento de operação do fabricante. As amostragens foram de 12 horas no período das 6 às 18 horas. A vazão foi verificada no início e término de cada dia de amostragem utilizando rotômetros de esfera (Fischer & Porter) calibrados. Os coletores foram posicionados a 1,80 m de altura. No estacionamento fechado (Figura 29) as amostragens foram coletadas a 2,5 metros de altura, devido as condições do local.

Figura 28. Sistema de amostragem comparativo: Material particulado (MP)



Fonte: Autoria Própria

Os amostradores foram conectados à bomba de diafragma (KNF-Neuberger) e a vazão foi controlada por orifícios críticos. Para os *denuders* foi mantida a vazão de $0,9 \text{ L min}^{-1}$; para os cartuchos XAD-4 foi mantida a vazão a $2,0 \text{ L min}^{-1}$ e para os ciclones $\text{MP}_{1,0}$ e $\text{MP}_{2,5}$ (SKC Incorporation) foram mantidas as vazões de $16,7$ e 10 L min^{-1} . Foram utilizadas membranas de PTFE-Fluoropore (Millipore 47 mm de diâmetro e $0,5 \mu\text{m}$ de porosidade). A vazão foi verificada no início e término da amostragem utilizando rotômetros calibrados. Após as amostragens os coletores (*denuder* e cartucho) foram devidamente fechados com tampas e filme plástico e armazenados a temperatura de $4 \text{ }^\circ\text{C}$ até a extração e análise. As membranas utilizadas nos ciclones foram levadas ao laboratório condicionadas em placa de Petri específica (Petrifilm 3M) no tamanho das membras e congeladas.

As amostragens no estacionamento foram de 12 horas no período das 9 às 21 horas. A vazão foi verificada no início e término da amostragem utilizando rotâmetros calibrados.

Figura 29. Local de amostragem no estabelecimento comercial



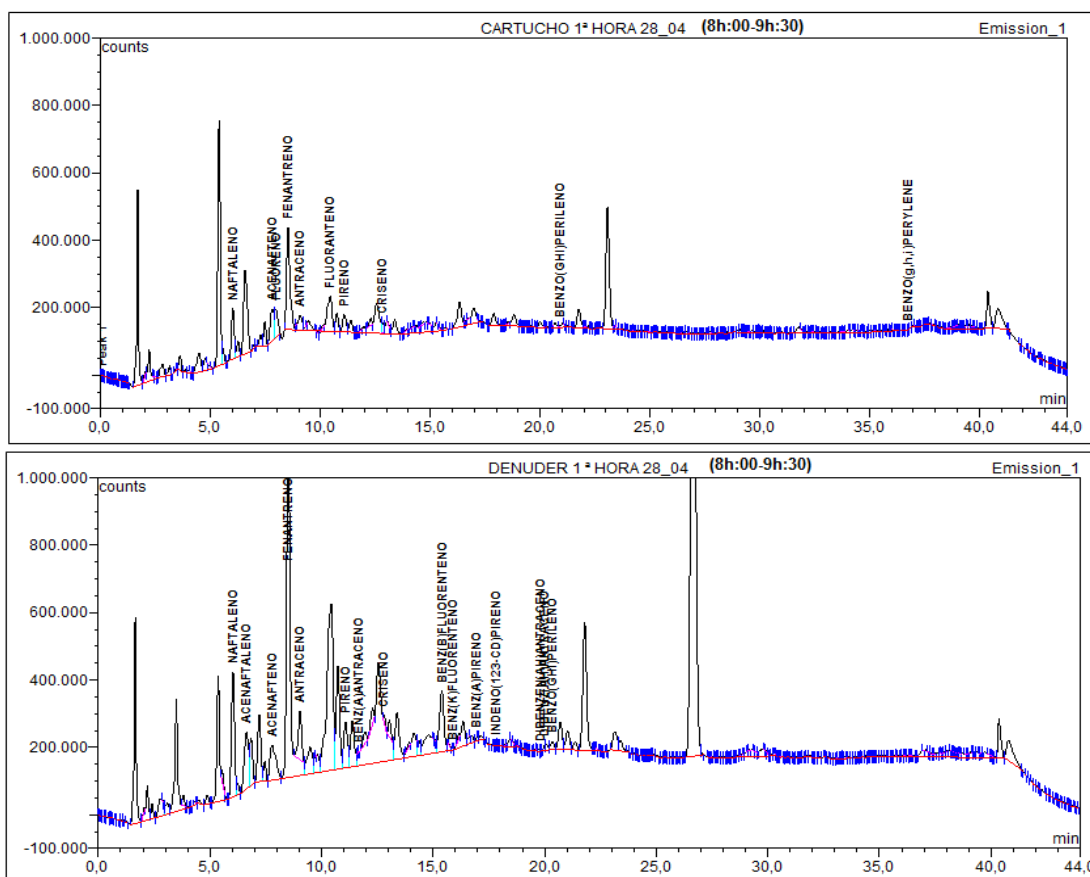
Fonte: Autoria Própria

Antes das amostragens, as membranas foram condicionadas em sala especial em condições de umidade relativa e temperatura constantes. A temperatura foi mantida em $25 \pm 0,5$ °C e umidade relativa em $42 \pm 2,5\%$ por 24 horas. Após a coleta as membranas foram armazenadas em folhas de alumínio, colocadas em placas de Petri e mantidas sob refrigeração na temperatura de 4°C até o procedimento da extração

RESULTADOS E DISCUSSÃO

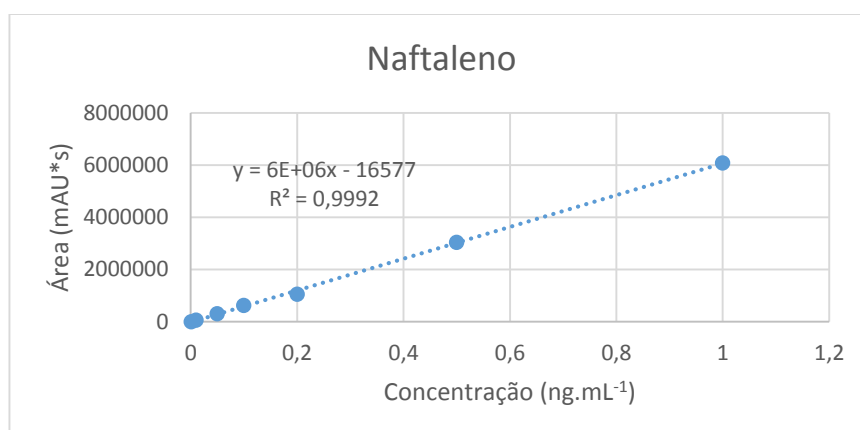
A Figura 30 apresenta o perfil cromatográfico de extratos de um DPX4 e de um CX4 obtidos pela técnica cromatografia líquida CLAE-DF-DAF. Os resultados apresentaram predominantemente HPA de 2 a 4 anéis aromáticos.

Figura 30. Cromatogramas de extratos de DPX4 e de CX4 obtidos por HPLC. Campanha terminal 28/04/2013 – comparação entre coletores – 1ª amostragem (8h:00min – 9h:30min).



A Figura 31 apresenta a curva analítica construída para o naftaleno exemplificando os demais HPA. Foram utilizados os valores das áreas dos picos cromatográficos. Os coeficientes de correlação das curvas variaram entre 0,999 e 0,995 ($n=2$). Através da análise por regressão linear foram obtidas as concentrações das espécies de interesse nas amostras.

Figura 31. Curva analítica para a determinação do fenantreno .



Na tabela 10 são apresentados o coeficiente de correlação linear (r), os limites de detecção e quantificação dos HPA e nitro-HPA determinados por cromatografia a líquido com detectores de fluorescência, de arranjo de fotodiodos e analisador de massas.

Tabela 10. Coeficiente de correlação (r), limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) médios para os HPA e nitro-HPA através das técnicas cromatográficas (CLAE-DF-DAF e CLAE-EM).

HPA e nitro-HPA	r	LD (ng mL ⁻¹)	LQ (ng mL ⁻¹)
Acenafteno	0,999	0,32	0,97
Fluoreno	0,997	0,20	0,61
Antraceno	0,993	0,07	0,20
Fluoranteno	0,996	0,21	0,63
Pireno	0,998	0,23	0,71
Criseno	0,999	0,02	0,06
Benzo[b]fluoranteno	0,999	0,03	0,10
Benzo[k]fluoranteno	0,997	0,02	0,05
Dibenzo[ah]antraceno	0,999	0,06	0,17
1-Nitropireno	0,993	0,52	1,57

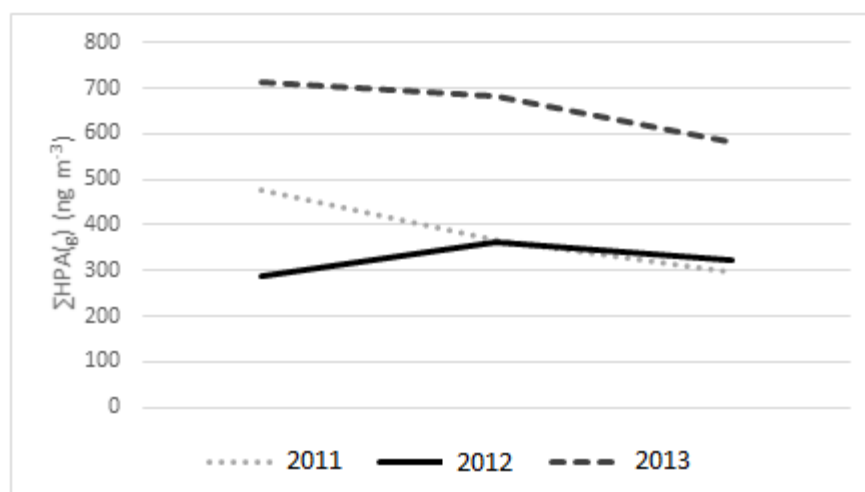
As eficiências de recuperação dos HPA, procedimento padrão do laboratório LACA, estão de acordo com os descritos na literatura (Oda *et al.*, 2001), sendo que a taxa de recuperação média dos HPA foi de 81% (52 a 97%) e 67% (65 a 70%) para o 1-nitropireno.

CONCENTRAÇÃO DOS HPA NA FASE GASOSA NO AR INTERIOR DO TERMINAL (2011-2013)

A Figura 32 mostra o perfil de concentração total dos HPA gasosos ($\Sigma\text{HPA}_{(g)}$) determinados em três campanhas de medidas no interior do terminal de ônibus (2011, 2012 e 2013). Observa-se a maior concentração de HPA em abril de 2013 com valor de 715 ng m^{-3} . A menor concentração foi de 288 ng m^{-3} determinada em abril de 2012. Resultados obtidos em campanhas realizadas em 2002, com amostragens dos HPA na fase gasosa mostraram valores de $\Sigma\text{HPA}_{(g)}$ em torno de 900 ng m^{-3} (Tavares *et al.*, 2004). Comparando estes resultados pode-se inferir, cautelosamente, que a adição de 5% de biodiesel ao diesel, promoveria uma redução na emissão dos HPA decorrentes da combustão do diesel puro (2002) comparado ao B5 (2011 a 2013). Porém é preciso considerar que a tecnologia dos motores atuais mudaram, e apresentam emissões com níveis mais controlados e menores.

Por outro lado, considerando que a presença de HPA em atmosferas urbanas expõe populações humanas a riscos na saúde e que estas concentrações foram muito superiores às recomendadas pela OMS ($1,0 \text{ ng m}^{-3}$), é recomendável o monitoramento das emissões das misturas de combustíveis com o enfoque ocupacional.

Figura 32. Perfil de concentração total dos HPA gasosos ($\Sigma\text{HPA}_{(g)}$) determinados em três campanhas de medidas no interior do terminal de ônibus (2011, 2012 e 2013).



Na campanha de 2011, as amostragens foram realizadas no período de 12 horas. Como elevados tempos de amostragem podem resultar na formação de

artefatos, nas coletas de 2012 e 2013 foram empregados períodos de duração de 4h30min. Nas duas últimas campanhas foram comparadas duas técnicas de amostragem, como descrito a seguir.

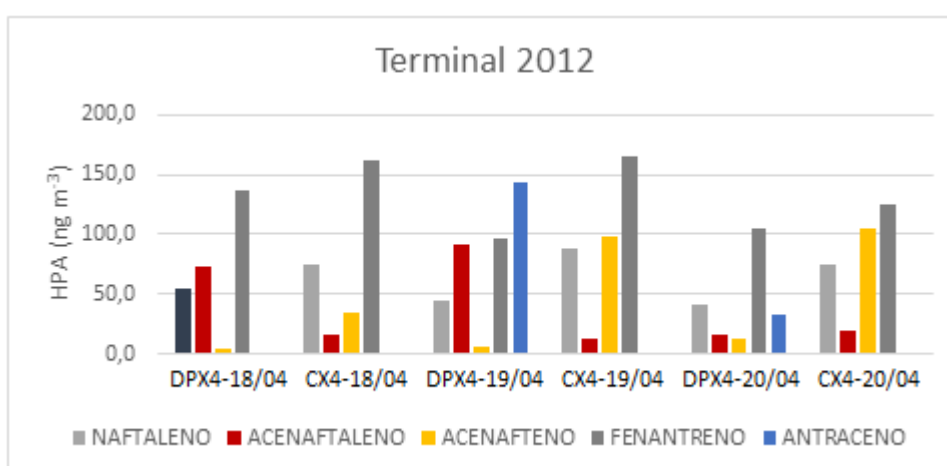
VARIAÇÃO DA TEMPERATURA E UMIDADE RELATIVA DO AR (2011 -2013)

As médias das temperaturas e umidades relativas do ar no interior do terminal urbano foram de 22 °C e 71 % no ano de 2012, respectivamente. Em 2013, foram 21,5 °C e 72 %. Devido à pouca variabilidade, estes dados não foram incluídos nas discussões.

COMPARAÇÃO ENTRE DUAS TÉCNICAS DE AMOSTRAGEM: TUBO DE DIFUSÃO *DENUDE* E CARTUCHOS RECHEADOS

Na campanha realizada em abril de 2012 foram comparados o DPX4 com os cartuchos contendo XAD-4 empregando tempos de amostragem fracionados em 90 min. A figura 33 apresenta a variação diária da concentração dos HPA nos amostradores.

Figura 33. Variação diária da concentração dos HPA nos DPX4 e CX4. Campanha realizada no terminal urbano no período de 18 a 20 de abril 2012



Em todas as amostras obtidas no ar ambiente do terminal de ônibus na campanha de 2012 foram encontradas 5 HPA: naftaleno, acenaftaleno, acenafteno, fenantreno, antraceno. As concentrações individuais são apresentadas na tabela 11.

Tabela 11. Concentrações diárias dos HPA nos amostradores (DPX4 e CX4). Campanha realizada em 2012 no terminal de ônibus, Londrina.

HPA ng m ⁻³	DPX4 18/04	CX4 18/04	DPX4 19/04	CX4 19/04	DPX4 20/04	CX4 20/04
Naftaleno	55,2	75,3	44,0	87,7	40,8	74,9
Acenaftaleno	72,6	16,0	91,5	12,3	16,0	19,8
Acenafteno	4,6	34,7	5,5	97,8	13,4	104,4
Fenantreno	137,8	162,1	96,6	165,4	104,9	124,4
Antraceno	0,3	0,2	143,7	0,6	32,8	1,5

Ao diminuir o tempo de amostragem nota-se um significativo aumento na concentração dos principais HPA (NAF, ACE, FLU, FEN, CRI) em relação a outros trabalhos que utilizaram tempo de amostragem que variam de dias até semanas (Alam *et al.*, 2013; Krylov *et al.*, 2010; Albinet *et al.*, 2007). Esse aumento na concentração pode indicar que utilizar cartuchos recheados para amostragem de HPA por períodos muito longos, pode haver o risco de formação de artefato, como por exemplo o *blow-off* do filtro de entradas no cartucho. Sendo a coleta realizada em períodos longos, o acúmulo de material particulado nesta porção inicial do dispositivo pode resultar em artefato.

Em campanha realizada em abril de 2013 foram novamente comparados os coletores DPX4 e cartuchos XAD-4 empregando 3 coletas de 90 min e uma coleta paralela totalizando 4h30min.

A tabela 12 apresenta as concentrações dos HPA obtidos na campanha de 2013. Foram quantificados 8 HPA: naftaleno, acenaftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluorentano e pireno.

Tabela 12. Concentração (ng m⁻³) de HPA nos amostradores DPX4 e CX4. Campanha de 2013 no interior do terminal de ônibus.

HPA - 27/04/2013	1ªDPX4	1ª CX4	2ªDPX4	2ª CX4	3ªDPX4	3ªCX4	4ªTotal DPX4	4ªTotal CX4
Naftaleno	61,5	101,2	72,7	40,5	46,9	31,6	44,6	194,9
Acenaftaleno	56,7	34,9	62,4	43,4	52,8	35,8	73,6	129,2
Acenafteno	45,3	67,6	26,4	11,2	6,8	6,3	14,9	112,7
Fenantreno	104,9	122,3	200,3	42,8	66,2	54,9	154,7	157,1
Antraceno	4,5	7,2	8,4	1,0	2,8	2,5	5,0	16,7
Fluoranteno	164,8	22,9	60,6	48,2	63,6	51,1	78,6	80,2
Pireno	12,7	33,4	23,2	152,3	10,4	8,4	18,7	48,6
HPA - 28/04/2013	1ªDPX4	1ª CX4	2ªDPX4	2ª CX4	3ªDPX4	3ªCX4	4ªTotal DPX4	4ªTotal CX4
Naftaleno	138,8	58,3	57,7	70,5	50,1	71,9	50,1	154,9
Acenaftaleno	35,3	66,0	37,8	56,6	30,2	18,9	56,6	129,2
Acenafteno	16,1	19,4	2,6	13,5	5,9	52,3	5,9	100,5
Fenantreno	188,4	53,4	82,5	39,9	25,0	78,5	92,4	125,0
Antraceno	4,2	1,7	1,9	1,9	0,7	7,7	2,0	10,5
Fluoranteno	72,4	26,1	16,0	17,8	37,5	54,9	58,4	73,9
Pireno	21,3	11,9	4,8	13,2	5,6	30,9	13,5	44,3

Tabela 13. Campanha 2013: Comparação entre as amostragens

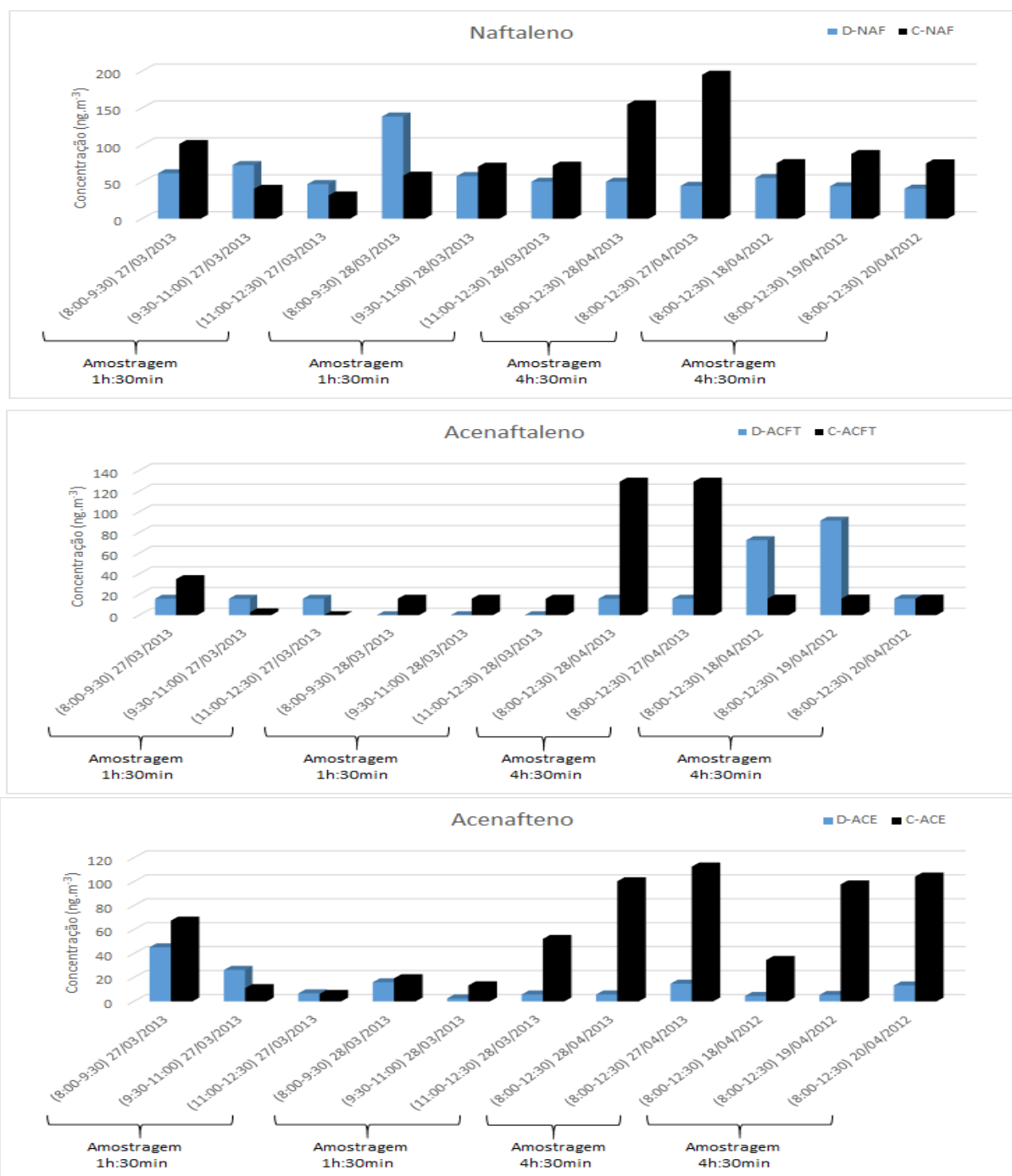
27/04/2013	DPX4 Somatória*	DPX4 Total**	CX4 Somatória*	CX4 Total**
naftaleno	181,1	44,6	173,3	194,9
acenaftaleno	171,9	73,6	114,1	129,2
acenafteno	78,5	14,9	85,1	112,7
fluoreno	371,4	154,7	220	157,1
fenantreno	15,7	5,0	10,7	16,7
antraceno	289	78,6	122,2	80,2
fluoranteno	46,3	18,7	194,1	48,6
pireno	181,1	44,6	173,3	194,9
28/04/2013	DPX4 Somatória*	DPX4 Total**	CX4 Somatória*	CX4 Total**
naftaleno	246,6	50,1	200,7	154,9
acenaftaleno	103,3	56,6	141,5	129,2
acenafteno	24,6	5,9	85,2	100,5
fluoreno	295,9	92,4	171,8	125
fenantreno	6,8	2,0	11,3	10,5
antraceno	125,9	58,4	98,8	73,9
fluoranteno	31,7	13,5	56	44,3
pireno	246,6	50,1	200,7	154,9

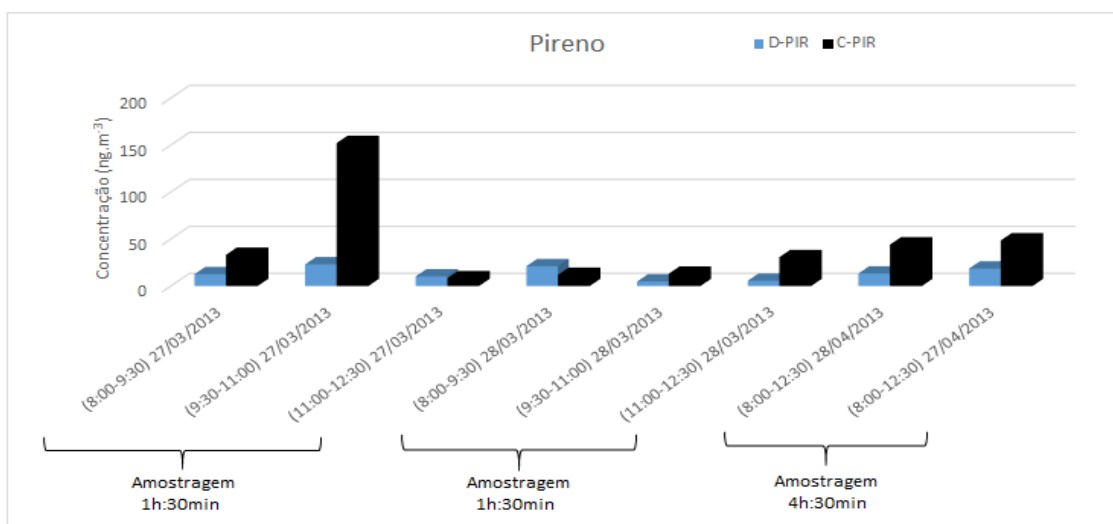
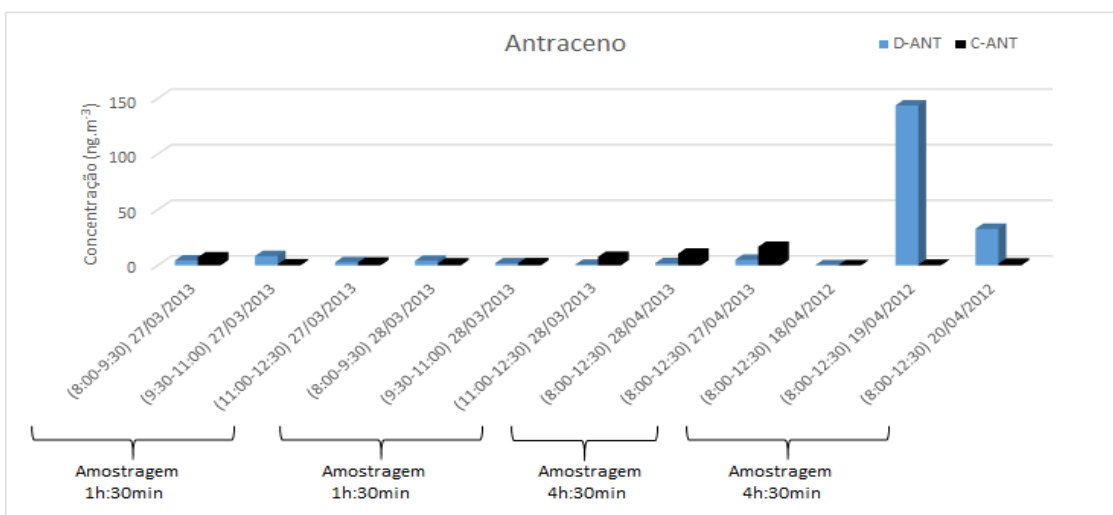
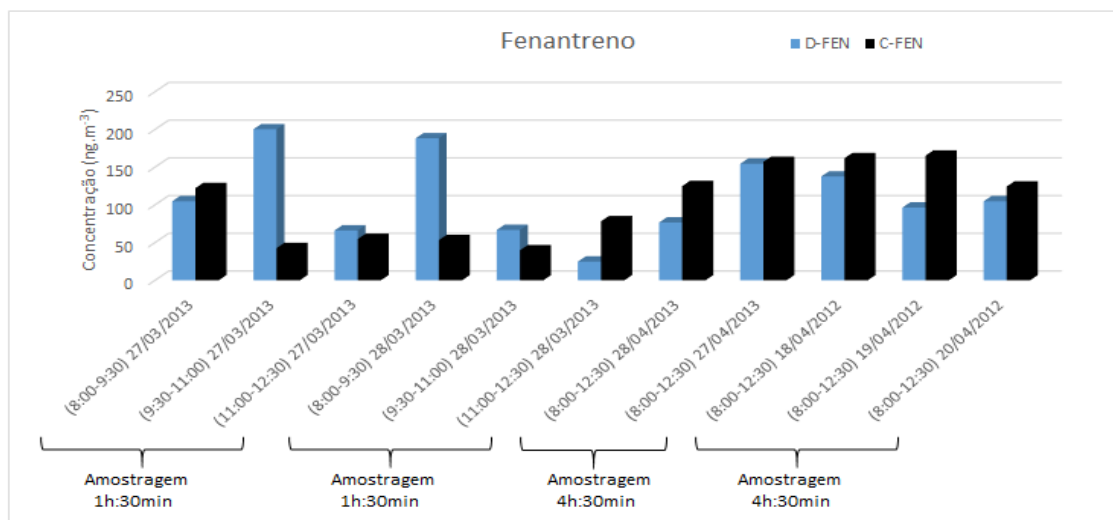
*Somatória: somatória das concentrações das 3 amostragens de 90 min

**Total: concentração da amostragem de 4h:30 min

Os dados foram organizados em função do tempo de amostragem para os HPA individuais coletados nos dois amostradores aqui denominados D-HPA e C-HPA para o denuder e cartucho, respectivamente.

Figura 34. Concentração dos HPA individuais coletados com denuder (D-HPA) e cartuchos (C-HPA) nas campanhas realizadas no interior do terminal de ônibus em Londrina, abril de 2012 e 2013.



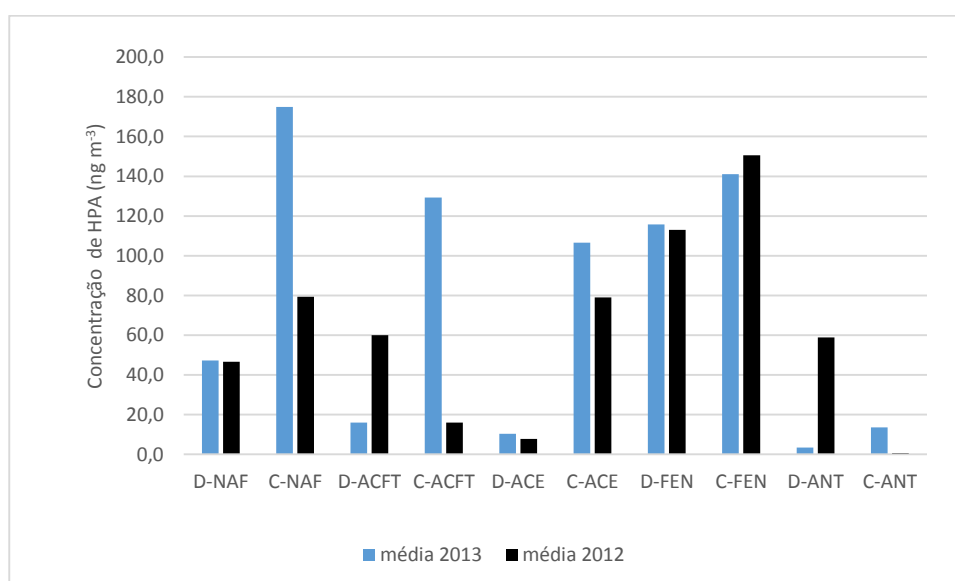


Para a avaliação da existência ou não de semelhança entre os dados foram utilizados dois testes estatísticos. Para os dados que apresentaram distribuição não normal foi utilizado o teste não paramétrico Mann-Whitney (Huang et al., 2013). Para

os dados que apresentaram distribuição normal foi utilizado o teste paramétrico t de Student. O teste de Mann-Whitney, conhecido também como Teste U compara duas amostras independentes do mesmo tamanho ou desiguais, para verificar se pertencem ou não à mesma população e não exige nenhuma hipótese sobre distribuições populacionais e suas variâncias. Foi utilizado como critério o valor de p. Se o p-valor for maior que α (0,05) se aceita a hipótese de nulidade (H_0) e significa que não há diferença entre os grupos. Como resultados somente não apresentou semelhança os valores obtidos para o acenafteno ($p < 0,05$) quando comparados os dois amostradores. Logo, para os demais HPA, os valores de p foram superiores a 0,05 mostrando não haver diferença entre os grupos (denuder e cartucho). A aplicação do teste t de Student mostrou os mesmos resultados. (Anexo).

Para melhor visualização, a figura 35 apresenta as médias dos HPA obtidas em comparação entre os dois amostradores.

Figura 35. Médias dos HPA em comparação com o denuder e o cartucho



Embora estatisticamente os valores de concentração dos HPA coletados nos dois diferentes tipos de amostradores mostrem semelhanças, observa-se pela figura NN que os HPA mais leves foram mais concentrados nos cartuchos do que nos denuders. Este resultado é esperado pois a massa de XAD-4 é maior no cartucho e ainda, o emprego de denuders anulares, onde há maior área superficial, seria o

recomendado. A utilização da parafina/XAD-4 para o revestimento de tubos mostrou-se promissora e novos experimentos deverão ser realizados para verificação da eficiência dos denuders proposta neste trabalho.

Por outro lado, a eficiência na coleta de HPA nos cartuchos recheados com XAD-4 não deve ser contestada, mas com cautela deve ser considerada a formação de artefatos devido à presença de material particulado na entrada do dispositivo.

HPA E NITROHPA NO MATERIAL PARTICULADO FINO – CARACTERIZAÇÃO DE EMISSÕES DE B5

Na campanha de 2013 no interior do terminal de ônibus foram determinados HPA e nitro-HPA no material particulado fino com fracionamento entre os tamanhos $MP_{2,5}$ e $MP_{1,0}$. Caracterizou-se a presença dos HPA no ambiente impactado pela combustão de mistura diesel/biodiesel (B5) (Sabino *et al.*, 2015)

Os HPA foram determinados por CLAE-DF-DAF enquanto o nitropireno (1-NP) foi determinado por LC-MS/MS. A modalidade MRM foi utilizada para quantificar o 1-NP. Primeiramente os sinais de intensidade foram comparados em ambos modos negativo e positivo, sendo o primeiro modo mais intenso.

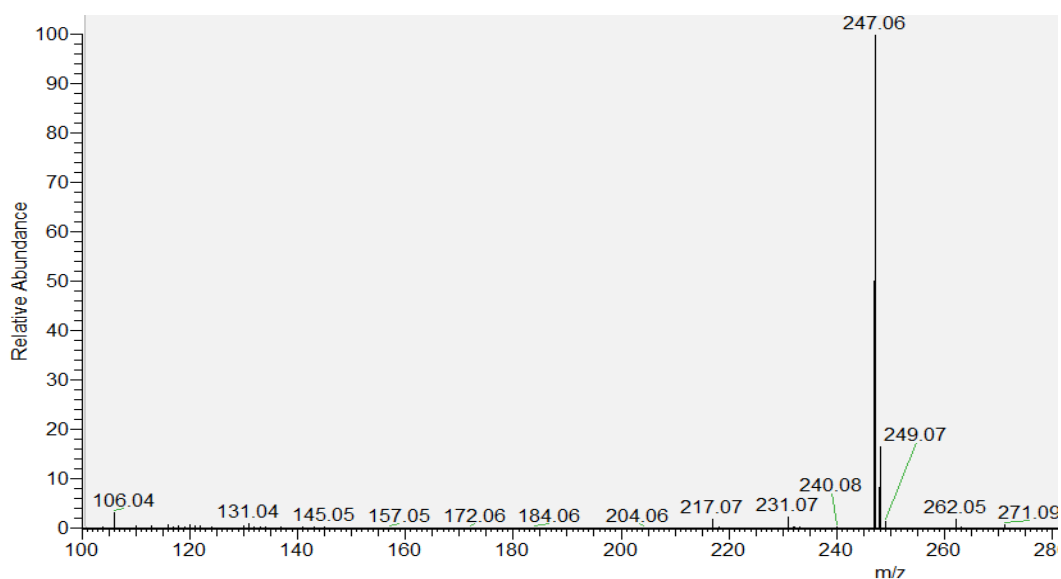
Um dos principais problemas na utilização do LC-MS/MS com fonte de ionização APCI para determinação de 1-NP é a influência direta do solvente diclorometano em solução. O sinal do solvente eleva a linha de base do espectrograma e conseqüentemente diminui a sensibilidade da técnica. Os sinais do analito de interesse que se encontra em concentrações na ordem de nanogramas (ng) é mascarado pela elevada linha de base. Foram realizados testes com distintas misturas de diclorometano e acetonitrila e obteve-se melhor resultado com a proporção 1:9 (diclorometano:acetonitrila). Estes resultados são importantes, pois viabilizam o uso de diclorometano para a extração dos NHPA de interesse, sem que haja necessidade de eliminá-lo totalmente do extrato, visto que este solvente sempre foi a primeira opção para o processo de extração.

A sensibilidade de sinal maior em ionização negativa é causada pelo caráter eletrofílico dos Nitro-PAH que lhes permite estabilizar a carga negativa adicional mantendo o caráter aromático da molécula. Além disso, ocorre ionização positiva

através da captura de prótons reduzindo o caráter aromático da molécula que conduz a espécie iônica de menor estabilidade (Barreto *et al.*, 2006).

O íon de $m/z = 247$ correspondente a captura do elétron ($[M]^-$) do 1-nitropireno, no modo de ionização negativo foi observado o íon molecular de maior intensidade ($m/z=247$) e ($m/z= 248$) devido à molécula protonada $[M+H]^+$ foi observada no espectro de massa, porém com uma intensidade menor (Figura 36).

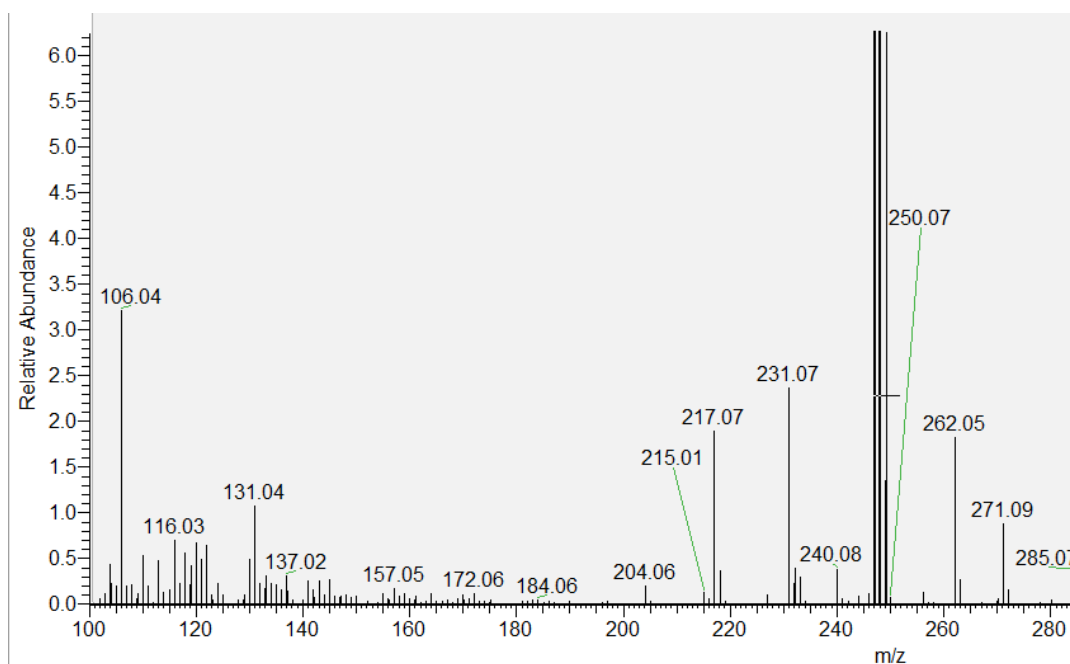
Figura 36. Espectro de massas do padrão 1NP



Além dos íons de $m/z = 217$, correspondendo à redução da molécula original por perda de um átomo de NO ($[M-30]^-$) e $m/z = 218$ ($[M-30 + H]^+$) devido a protonação do 1-nitropireno seguido pela perda de NO ($[M+H - 30]^+$), sendo o segundo pico em intensidade menor.

O fragmento de $m/z = 262$ e de $m/z = 231$ foi observado, porém em baixa intensidade. O íon de $m/z = 262$ ($[M-H + 16]^-$) é devido a um mecanismo de oxidação e perda de próton (Williams e Perreault, 2000), enquanto o íon de $m/z = 231$ ($[M-16]^-$) é formado pela perda de um átomo de oxigênio (Bonfanti *et al.*, 1996). Foi observado um sinal de baixa intensidade referente ao íon de $m/z = 201$ ($[M-46]^-$), devido à perda de NO_2 (Barreto *et al.*, 2006) (figura 37).

Figura 37. Perfil de fragmentação do 1NP



A perda de 30 unidades de massa a partir do íon precursor de NHPA já foi observada anteriormente com outras técnicas de ionização, como por exemplo impacto de elétrons com detecção de íons positivos, ionização química em modo negativo e por MALDI em modo positivo e tem sido interpretada por alguns autores como decorrente da perda de NO ($[M-NO]$ ou $[M-NO+H]^+$) (Korfmacher *et al.*, 1987; Schauer *et al.*, 2004). Os fragmentos (M-30) são formados pela redução de 1-nitropireno para uma amina ($[M-20+2H]^+$) ou o seu produto de protonação ($[M-20+3H]^+$) (Williams e Perreault, 2000; Bonfanti *et al.*, 1996; Schauer *et al.*, 2004).

A tendência geral das concentrações dos HPA seguiu a seguinte ordem para MP_{1,0}: ANT > FLUT > FLU > BKF > CRI > DBA > PIR > BBF > ACE > 1-NPIR. Para fração MP_{2,5} obteve-se: FLUT > ANT > FLU > BKF > DBA > CRI > PIR > BBF > ACE > 1-NPIR.

Os dados podem ser visualizados na tabela 14.

Tabela 14. Concentração de HPA e 1-nitropireno (ng m^{-3}) nas frações MP_{1,0} e MP_{2,5} no interior do terminal de ônibus urbano de Londrina (2013).

MP_{1,0}										
	ACE	FLU	ANT	FLUT	PIR	CRI	BBF	BKF	DBA	1-NPIR
27/04	1,32	17,8	37,9	28,9	<LQ	<LQ	4,69	10,6	0,78	0,36
28/04	<LQ	16,2	30,4	26,2	<LQ	6,23	3,83	11,8	1,07	1,22
29/04	<LQ	12,5	50,3	48,7	10,8	10,1	5,13	7,51	6,12	<LQ
01/05	3,28	10,9	20,1	12,3	3,82	8,17	2,59	18,9	9,90	0,20
02/05	1,30	16,6	44,5	38,5	8,28	10,9	5,20	18,9	5,31	0,08
MP_{2,5}										
	ACE	FLU	ANT	FLUT	PIR	CRI	BBF	BKF	DBA	1-NPIR
27/04	1,57	39,4	44,2	32,6	<LQ	3,46	2,10	7,47	2,81	<LQ
28/04	8,93	44,2	43,8	71,3	19,7	16,6	9,08	55,9	36,3	1,08
29/04	<LQ	12,3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1,20
01/05	2,09	24,2	83,6	100	28,5	28,7	15,1	50,5	36,5	0,70
02/05	1,35	13,9	26,5	19,8	<LQ	3,25	0,34	4,03	0,68	0,95

ACE= acenafteno; FLU= fluoreno; ANT=antraceno; FLUT= fluoranteno; PIR=pireno; CRI=criseno; BBF= benzo(b)fluoranteno; BKF= benzo(k)fluoranteno ; DBA= dibenzo(ah)antraceno; 1-NPIR= 1-nitropireno. <LQ= abaixo do limite de quantificação.

A soma das concentrações dos HPA de massa molar de 4 a 6 anéis (FLUT, PIR, CRI, BBF, BKF e DBA) apresentou a concentração média ($22,7 \text{ ng m}^{-3}$) no MP_{2,5} superior em comparação com o MP_{1,0} ($10,9 \text{ ng m}^{-3}$). Os HPA mais leves, de 2 e 3 anéis (ACE, FLU, ANT), apresentaram semelhante resultado sendo obtida a média de 23 ng m^{-3} para MP_{2,5} e $17,6 \text{ ng m}^{-3}$ para MP_{1,0}.

A somatória dos HPA nas distintas frações analisadas mostrou que a concentração de HPA associado ao MP_{2,5} foi superior ao MP_{1,0} com valores de 178 ng m^{-3} e 118 ng m^{-3} , respectivamente. Calculando a razão de diagnóstico da $\Sigma\text{HPA-MP}_{2,5} / \Sigma\text{HPA-MP}_{1,0}$ obteve-se o valor de 1,5 que pode ser indicado como assinatura para emissões da mistura diesel/biodiesel B5.

Como os valores de RD mostram variabilidade intrafontes mas similaridade interfontes, a pesquisa por fontes de emissão de HPA utilizando razões de diagnóstico deve ser realizada utilizando a determinação das razões de cada fonte de emissão presente na área de interesse investigada (Tobiszewski e Namieśnik, 2012). No caso do terminal de ônibus, a fonte no interior do local é exclusiva da emissão da combustão da mistura diesel/biodiesel e o cálculo das razões é então apresentado. Na razão $\Sigma\text{COMBUSTÃO}/\Sigma\text{HPA}$ que compreende a somatória dos HPA oriundos de processos de combustão (FLUT, PIR, CRI, BBF, BKF, DBA) em relação à soma total dos HPA não nitrados foram obtidos valores de 0,55 para o MP_{1,0} e 0,61 para o MP_{2,5}.

As razões de diagnóstico FLU/FLU+PIR calculadas para as frações MP_{1,0} e MP_{2,5} foram 0,76 e 0,73, respectivamente. Para FLUT/FLUT+PIR os valores obtidos foram 0,87 associado ao MP_{1,0} e 0,82 ao MP_{2,5}. Estes valores mostram que razões de diagnóstico não alteram com o tamanho do material particulado. Alguns estudos mostraram resultados semelhantes, no entanto foram estudos realizados em áreas abertas impactadas com emissões de várias fontes.

A contribuição da exaustão do diesel na emissão do MP urbano atmosférico também pode ser estimada através da razão de diagnóstico [1-NPIR]/[PIR] (García-Berríos, 2012). Na fração MP_{1,0} a RD média de [1-NPIR]/[PIR] foi de 0,13 e para a fração fina MP_{2,5} a RD média foi de 0,01. O valor de RD obtido para [1-NPIR]/[PIR] associado ao MP_{1,0} no interior do terminal de ônibus foi muito inferior ao determinado por Garcia e colaboradores (RD = 0,882) em ambiente aberto. Segundo estes autores, o tamanho das partículas tem grande influência na concentração dos NHPA. O material particulado ultrafino é mais representativo da emissão original oriunda da combustão incompleta e é mais indicativo das emissões veiculares comparado ao MP_{2,5}. Em se tratando de emissões de diesel, as partículas associadas a estas emissões são muito pequenas (inferiores a 1,0 µm) e com elevada área superficial onde os contaminantes orgânicos presentes na exaustão de motores a diesel podem ser adsorvidos.

As características locais do ambiente impactado pelo tráfego de ônibus são diferentes quando comparadas com as emissões decorrentes da combustão de veículos circulando em maior velocidade e ainda em combinação com outras fontes de emissão. No terminal urbano, os ônibus circulam em menor velocidade e mantem-se em funcionamento durante o acesso dos usuários. As amostras coletadas no interior do terminal representam as emissões primárias de um único tipo de fonte móvel, isto é, motores utilizando a mistura diesel/biodiesel na proporção B5. Devido às características locais, a probabilidade da ocorrência de reações fotoquímicas é baixa. Em relação ao HPA associado ao material particulado fino, sua origem pode ser atribuída, além da combustão do B5, à evaporação de combustível não queimado e ainda de óleo lubrificante. Particularmente, o pireno associado ao material particulado fino pode ter sido convertido ao nitropireno como resultado da reação de nitração eletrofílica (Zielinska e Sammy, 2006).

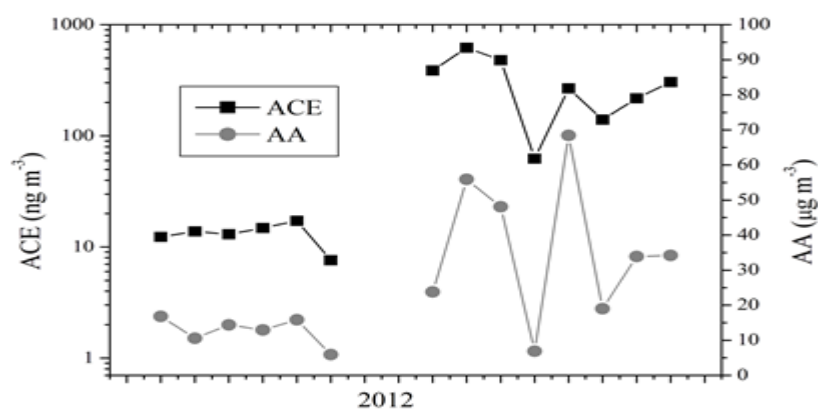
A presença de HPA e nitropireno no ar ambiente do terminal de ônibus urbano de Londrina expõe as pessoas à riscos. O nitropireno é classificado como provável carcinogênico para humanos (classe 2A) (IARC, 1983), e sua presença é também indicativo de outros nitroHPA. O monitoramento de poluentes não legislados como HPA e derivados é necessário a fim de acompanhar as emissões relativas à variação do biodiesel no diesel e prover o estabelecimento de padrões de qualidade do ar no Brasil.

CONCENTRAÇÃO DOS HPA NA FASE GASOSA NO AR INTERIOR DO ESTACIONAMENTO DE ESTABELECIMENTO COMERCIAL (2012)

Acenafetileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno e pireno foram determinados nas amostras obtidas no interior do estacionamento. Os compostos individuais apresentaram concentração na faixa de 2,4 a 310 ng m⁻³ correspondente a pireno e acenafteno, respectivamente. A concentração total $\Sigma\text{HPA}_{(g)}$ foi de 38,1 a 909 ng m⁻³. Como no interior do terminal de ônibus estes valores são altos comparados com a recomendação da OMS. Desta forma, ambientes fechados com circulação veicular devem ser ventilados para não comprometer a qualidade do ar local. Por outro lado, como estações de ônibus e estacionamentos fechados são ambientes favoráveis para amostragens de contaminantes atmosféricos, pois permite a obtenção de perfil das emissões primárias decorrentes da frota em circulação. As concentrações de poluentes em tempo real, de fontes reconhecíveis

Pinto e colaboradores (2014) determinaram no mesmo período compostos carbonílicos cuja comparação com os resultados dos HPA é apresentada na figura SS. A presença de acetaldeído em concentrações superiores ao formaldeído é típica em atmosfera brasileira devido ao uso do etanol (bicombustíveis) na frota veicular leve (Pinto *et al.*, 2014). O coeficiente de correlação médio calculado foi de 0,67. A similaridade no perfil do acenafteno (ACE) e do acetaldeído (AA) sugere a mesma fonte de emissão para ambas as espécies. A frota veicular leve que utiliza bicombustíveis (misturas de gasolina e etanol) nos carros *flex* contribuem para a emissão destes poluentes e com consequências quando de seu impacto no ambiente.

Figura 38. Acenafteno (ACE) e acetaldeído (AA) no interior do estacionamento comercial em Londrina (2012).



CONCLUSÃO

Foram determinados HPA na fase gasosa e particulada em ambientes impactados por emissões decorrentes dos processos de combustão de misturas diesel/biodiesel (B5). Observou-se novo perfil das emissões com a identificação destes HPA em ambas as faixas.

Os tubos de difusão *denuder* revestidos com parafina/XAD-4 (DPX4) podem ser uma alternativa viável pois mostraram semelhança na coleta de HPA quando comparados com cartuchos recheados. Os DPX4, preliminarmente, evitam a formação de artefatos, principalmente, em períodos longos de amostragem quando comparados com os CX4. O consumo de reagentes na utilização do DPX4 é bem inferior em relação ao CX4 e a extração do revestimento é facilitado em função do uso da parafina. E ainda, o custo para montagem do *denuder* é inferior ao dos cartuchos.

Amostras de material particulado fino (MP_{1,0} e MP_{2,5}) foram obtidas no interior do terminal de ônibus urbano em Londrina nas quais foram determinados 9 HPA e 1-nitropireno. As concentrações dos HPA de 4 a 6 anéis (FLUT, PIR, CRI, BBF, BKF e DBA) formam mais elevadas em comparação aos HPA mais leves (ACE, FLU e ANT). Individualmente FLU e ANT apresentaram as maiores concentrações. A Σ HPA associado ao MP_{1,0} correspondeu a 66% do MP_{2,5} com concentrações que excedem ao recomendado pela OMS. As razões de diagnóstico para pares de HPA e NHPA foram calculadas e seus valores são indicativos das emissões B5.

O perfil de HPA foi obtido em amostras do ar interior de um estacionamento fechado comercial. No local circula a frota veicular leve que utiliza gasolina e etanol em diferentes proporções. Acenafteno foi o HPA em maior abundância e a somatória dos HPA determinados mostrou valores altos similares aos obtidos no terminal.

Dados sobre o perfil de poluentes podem ser usados para avaliar situações do mundo real em que as contribuições dos HPA são consideradas resultado de várias fontes complexas.

O uso de bicomcombustíveis no território brasileiro é estimulado e o acompanhamento das alterações nas emissões decorrentes dos processos de combustão é importante e necessário para inferir sobre a alteração da qualidade do ar e o impacto sobre o ambiente.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Alam, M. S.; Delgado, J. M.; Star, C.; Harrison, R. M. Investigating PAH relative reactivity using congener profiles: quinone measurements and back trajectories. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v.13, p. 25741–25768, 2013.

Albinet, A.; Garziandia, E. L.; Budzinski, H.; Villenave, E. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources, *Science of the Total Environment*, v.384, p.280–292, 2007.

Allen, N. M.; Dookeran, K. A.; Smith, A. F.; Sarofim, K.; Taghizadeh, A. L. Measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size-segregated atmospheric aerosols in Massachusetts, *Environmental Science and Technology*, v. 30, p. 1023–1031, 1996.

Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores, ANFEVEA, <http://www.anfevea.com.br/tabelas2009.html>, acessado em 10 agosto de 2010.

ASTM Committee D02 on Petroleum Products and Lubricants and D,N,-A,G,T,a,M,F, Subcommittee D02.E0 on Burner. Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels. D6751-08, 2008, West Conshohocken, PA, USA, ASTM International.

Ayres, M.; Ayres Jr, M.; Ayres, D. L.; Santos, A. S. *Biostat: aplicações estatísticas nas áreas das ciências médicas*. Mamirauá. Belém. 364p, 2007.

Barreto, R. P.; Albuquerque, F.C.; Annibal, D. P. N. Optimization of an improved analytical method for the determination of 1-nitropyrene in milligram diesel soot samples by high-performance liquid chromatography-mass spectrometry, *Journal of chromatography*.V.1163 . p.219-227. 2007.

Barreto, R. P.; Albuquerque, F. C.; Annibal, D. P. N. *Journal of chromatography*,v. 219, p. 1163, 2007. [CrossRef] <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2007.06.040>

Bedding, N. D.; Taylor, P. N.; Lester, J. N. *Intemperismo fotoquímico de petróleo sobre água de mar: estudo do processo natural e efeito da adição de tetrafenilporfina*. Rio de Janeiro: UFRJ. 1998. Tese de Doutorado em Química. Instituto de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 1998.

Bonfanti, L.; Careri, M.; Mangia, A.; Manini, P.; Maspero, M. Simultaneous identification of different classes of hydrocarbons and determination of nitropolycyclic aromatic hydrocarbons by means of particle beam liquid chromatography mass spectrometry. *Journal of Chromatography, A.*, v. 728, p. 359-369, 1996.

Borrás, E.; Tortajada-Genaro, L. A.; Vázquez, M.; Zielinska, B. Polycyclic aromatic hydrocarbon exhaust emissions from different reformulated diesel fuels and engine operating conditions, *Atmospheric Environment*, v. 43, 2009.

Brook, R. D.; Rajagopalan, S.; Pope, C. A.; Brook, J. R.; Bhatnagar, A.; Diez-Roux, A. V. *American heart association*, v. 121, p.2331, 2010.

Burtscher, H. Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. *Aerosol Science*, v.36, p.896 – 932, 2005.

Carvalho, J. A.; Lacava, P. T. *Emissões em processos de combustão*. São Paulo: Editora UNESP, 2003.

Compendium Method TO-11A-Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC). 1999.

CONAMA. nº3 28 de julho de 1998.

Coutant, R. W.; Brown, L.; Chuang, J. C.; Riggan, R. M.; Lewis, R. G.; Distribution and artefact formation in ambient air sampling for polycyclic aromatic hydrocarbons, *Atmospheric Environment*, v.22, p.403–409, 1988.

CYCLONES – URG Corp.. Disponível em: <<http://www.urgcorp.com/cyclones/how.html>>. Acesso em: 10 janeiro 2011.

Datasus. acessado em 13 de agosto de 2009
http://new.paho.org/bra/index.php?option=com_content&task=view&id=581&Itemid=539

DENATRAN. Departamento nacional de trânsito. disponível em <http://www.denatran.gov.br/>. acessado em 2010.

Durant, J. L.; Busby Jr, W. F.; Lafleur, A. L.; Penman, B. W.; Crespi, C. L. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutation Research/Genetic Toxicology*. 371. 3–4, 1996.

Eatough, D. J.; Obeidi, F.; Pang, Y.; Ding, Y.; Eatough, N. L.; Wilson, W. E. Integrated and real time diffusion denuder sampler for PM_{2.5}, *Atmospheric Environment*, v.33, p. 2835–2844, 1999.

Eiguren-Fernandez, A.; Miguel, A. H.; Froines, J. R.; Thurairatnam, S.; Avol, E. L. Seasonal and Spatial Variation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Vapor-Phase and PM_{2.5} in Southern California Urban and Rural Communities, (2004). *Aerosol Science and Technology*, v.38, p.447-455, 2004.

Escrivá, C.; Viana, E.; Moltó, J.C.; Picó, Y.; Mañes, J. Comparison of four methods for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates, *Journal of Chromatography*. Valência. n. 676. p. 375-388. 1994.

Fan, Z.; Kamens, R. M.; Hu, J. Photostability of nitro polycyclic aromatic hydrocarbons on combustion soot particles in sunlight, *Environmental Science and Technology*, v.30, p.1358–1364, 1996. doi:10.1021/es9505964

Fellberg, A.; Kamens, R.M.; Strommen, M. R.; Nielsen, T. Modeling the formation, decay and partitioning of semi-volatile nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons (nitronaphthalenes) in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, v. 33, 1999.

Ferm, M. *Atmospheric Environmental*, v.13, p. 1385-1393, 1979

Fonseca, J. S.; Martins, G. A. *Curso de Estatística*. Editora Atlas – 3ª Edição. 2010.

Freitas, A. M.; Solci, M. C. Caracterização do mp₁₀ e mp_{2,5} e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de londrina, *Química Nova*, v.32, p.1750-1754, 2009.

Fushimi, A.; Hashimoto, S.; Ieda, T.; Ochiai, N.; Takazawa, Y.; Fujitani, Y.; Tanabe, K. Thermal desorption – comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry for determination of trace polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives. *Journal of Chromatography A*, v.1252, p.164–170, 2012.

Gaffney, J. S.; Marley, N. The impacts of combustion emissions on air quality and climate - From coal to biofuels and beyond, *Atmospheric Environment*, V. 43, p. 23-36, 2009.

García-Berriós, Z. I.; Arce, R. Photodegradation Mechanisms of 1-Nitropyrene, an Environmental Pollutant: The Effect of Organic Solvents, Water, Oxygen, Phenols, and Polycyclic Aromatics on the

Destruction and Product Yields, *The journal of physical chemistry*, v. 116, p. 3652, 2012. [CrossRef] <http://dx.doi.org/10.1021/jp2126416>

Guarieiro, I. L. N. ; Guarieiro, A. L. N. *Revista virtual química*, v. 5, p. 434, 2011.

Gunde, L. A.; Lee, V. C.; Mahanama, K. R. R.; Stevens, R. K.; Daisey, J. M. Direct determination of the phase distributions of semi-volatile polycyclic aromatic hydrocarbons using annular denuders, *Atmospheric Environment*, v. 29, p.1719–1733, 1995.

Hart, K. M.; Pankow, J.F. High volume air sampler for particle and gas sampling. Use of backup filters to correct for the adsorption of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons to the front filter, *Environmental Science and Technology*, v.28, p. 655–661, 1994.

Howsam, M.; Jones, K.C. Sources of PAHs in the environment. In: Neilson AH (ed). *Anthropogenic compounds. PAHs and related compounds*. Springer. Berlin. Germany, pp.137-174, 1998.

Huang, S. Y.; Boone, J. M. ; Yang, K.; Kwan, A. L.; Packard, N. J. "Then effect of skin thickness determined using breast CT on mammographic dosimetry," *Med. Phys.* 35(4), 1199–1206 (2008).

IARC. *Iarc monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans*. Vol.33. 1984. Disponível em <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol1-42/mono33.pdf>. Acessado em outubro 2013

Kalaitzoglou, M.; Terzi. E.; Samara, C. Patterns and sources of particle-phase aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of western Greece. *Atmos. Environ*, v. 38, p. 2545-2560, 2004.

Kamens, R. M.; Coe, D. L. 1997. Large gas phase stripping device to investigate rates of PAH evaporation for airborne diesel particles. *Environmental Science and Technology*, v.31, p.1830–1833, 1997.

Katsouyanni, K.; Samet, J. M.; Anderson, H. R.; Atkinson, R.; Le Tertre, A.; Medina, S.; Health effects institute research report, v.5, p. 142. [crossref] <http://dx.doi.org/10.1097/00001648-200611001-00005>

Kavouras, I. G.; Lawrence, J.; Koutrakis, P.; Stephanou, E. G.; Oyola, P. Measurements of particulate aliphatic and PAH's in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts, *Atmospheric Environment*, v.33, p.4977–4986,1999.

Kleindienst, T. E.; Smith, D. F.; Li, W.; Edney, E. O.; Driscoll, D. J.; Speer, R. E.; Weathers, W. S.; *Atmos. Environ*, v.33, p.3669, 1999.

Kleinman, M.T.; Sioutas, C.; Froines, J.R.; Fanning, E.; Hamade, A.; Mendez, L. Inhalation of concentrated ambient particulate matter near a heavily trafficked road stimulates antigen-induced airway responses in mice, *Inhalation Toxicology*, 2007.

Korfmacher, W.A.; Rushing, L. G.; Arey, J.; Zielinska, B.; Pitts Jr, J. N. Identification of mononitropyrenes and mononitrofluoranthenes in air particulate matter via fused-silica gas-chromatography combined with negative-ion atmospheric pressure ionization mass-spectrometry, *Journal of High Resolution Chromatography & Chromatography Communications*, v. 10 (12), p.641-646, 1987.

Krewski. D.; burnett. r. T.; goldberg. m. S.; hoover. k.; siemiatycki j.; jerrett. m.; health effects institute 2003. 66. 1507. [crossref] <http://dx.doi.org/10.1080/15287390306424>

Krylov, V.A.; Mosyagin, P. V.; Mikhirev, D. A.; Eremin, S. A.; Krylov, A. V. Determination methods of organic compounds in air, *Russian Chemistry Reviews*, v 79, p.531, 2010.

Lane, D. A.; Gundel, L. Gas and particle sampling of airborne polycyclic aromatic compounds. *Polycyclic Aromatic Compounds*, v. 9, p.67–74, 1996.

Larson, R. ; Farber, B. *Estatística aplicada*. Editora Pearson education-br. 2010.

Lebowitz, M. D. Epidemiological studies of respiratory effects of air pollution. *European Respiratory Journal*, v. 9, p. 1029-1054, 1996.

Lewtas, J.; Nishioka, M. Nitroarenes: Their detection, mutagenicity and occurrence in the environment, *Environmental Science Research*,v. 40,p. 61-72, 1990.

Lloyd, A. C.; Cackette, T. A. J, Diesel engines: environmental impact and control, *Journal of the Air & Waste Management Association*, v.51(6), p.809-47, 2001.

Mackay, D.; Shiu, W.Y.; Ma, K.C. *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals: Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins and dibenzofurans*. Lewis Publishers. Chelsea. Michigan. USA, 1992.

Mader, B.T.; Pankow, J. F.; 2001. Gas/solid partitioning of semivolatile organic compounds (SOCs) to air filters. An analysis of gas adsorption artifacts in measurements of atmospheric SOC and organic carbon (OC) when using Teflon membrane filters and Quartz fiber filters, *Environmental Science and Technology*, v. 35, p.3422–3432, 2001.

Martins. E. M.; Correa. S. M.; Arbilla G.; (2003) *Atmos. Environ.*37. 23.

Martins, J. *Motores de Combustão Interna*. Editora Publindústria, 2ª edição, 2006

1 Martins, L. D.; Silva Júnior, C. R.; Solci, M. C.; Pinto, J. P.; Souza, D. Z.; Vasconcellos, P. C.; Guarieiro, A. L. N.; Guarieiro, L. L. N.; Sousa, E. T.; Andrade. Particle emission from heavy-duty engine fuelled with blended diesel and biodiesel, *J. B. Environ. Monit. Assess* , v. 185, p. 2663, 2012.

Martins L.D,;, da Silva Júnior CR, Solci MC, Pinto JP, Souza DZ, Vasconcellos P, Guarieiro AL, Guarieiro LL, Sousa ET, de Andrade JB. Particle Emission from heavy-duty engine fuelled with blended diesel and biodiesel, *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012.

Mc Dow, S. R.; Huntzicker, J. J. Vapour adsorption artefact in the sampling of organic aerosol—face velocity effects, *Atmospheric Environment* , v.24, p.2563–2571, 1990.

Menezes, E. W. *Produção de trabalho, geração de contaminantes e tratamento póscombustão em motores ciclo diesel*. 2009. 150 p. Dissertação (Doutorado em Química) –Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Universidade Federaldo Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

Miguel, A. H.; Eiguren-Fernandez, A.; Sioutas, C.; Fine, M.; Geller, M.; Mayo, R. Observations of twelve USEPA Priority Aromatic Hydrocarbons in the Aitken Size Range (10-32 nm Dp). *Aerosol Sci. and Technology*, v.39, p. 415-418, 2005.

NanoMOUDI Impactors. Disponível em:

<http://www.appliedphysicsusa.com/nanoMOUDI_cascade_impactors.html>. Acesso em: 20 janeiro 2009.

NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health) Hazard Review. *Health Effects of Occupational Exposure to Asphalt*. Atlanta. GA. Center for Disease Control and Prevention, 2000.

Oberdörster, G.; Sharp, Z.; Atudorei, V.; Elder, A.; Gelein, R.; Kreylin, W.; Cox, C. Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain, *Inhalation Toxicology*, v.16 ,p. 437-445, 2004.

Peltonen, K.; Kuljukka, T. Air sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Chromatography*. n. 710, p.93-108, 1995.

Peters, A. J.; Lane, D. A.; Gundel, L. A.; Northcott, G. L.; Jones, K. C. A. Comparison of high volume and diffusion denuder samplers for measuring semivolatile organic compounds in the atmosphere, *Environmental Science and Technology*, v.34, p.5001–5006, 2000.

PINTO, J. P.; SOLCI, M. C. Comparison of Rural and urban atmospheric aldehydes in Londrina. Brazil, *Journal of Brazilien Chemistry Society*, v. 1, n. 5, p. 928-936, 2007.

Pisani, S. O. Contribuições para o desenvolvimento de método por GCXGC para a análise de nitro-HPAs em material particulado no ar. Tese de doutorado, defendida na universidade de são paulo instituto de química programa de pós-graduação em química. 2013.

Pitts Jr, J. N.; Van Cauwenberghe, K. A.; Grosjean, D.; Schmid, J.P.; Fitz, D.R.; Belser, W. L.; Knudson, G. P.; Hynds, P. M. Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: facile formation of mutagenic nitro derivatives. *Science* 202. 1978.

Possanzini, M.; Di Palo, V.; Gigliucci . P.; Sciano, M. C. T.; Cecinato, A. Determination of phase-distributed PAH in Rome ambient air by denuder/GC-MS method, *Atmospheric Environment*, v. 38, p.1727–1734, 2004.

Ravindra, K.; Sokhi, R.; Grieken, R.V. Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source Attribution. Emission Factors and Regulation. *Atmos. Environ*, V.42. 2008.

Reisen. F. &Arey. J. (2005) Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH concentrations in the Los Angeles Basin. *Environ. Sci. Technol.*. 39. 64–73

Research Triangle Institute. Standard operating procedure for coating annular denuders with xad-4 resin. RTI. 2008. Disponível em :
<http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/pm25/spec/RTIXAD4DenuderSOPFINAL.pdf>

Rogge, W. F.; Mazurek, M. A.; Hildemann, L. M.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T. (1993a). Quantification of Urban Organic Aerosols on a Molecular Level: Identification. Abundance and Seasonal Variation, *Atmos. Environ*, v.27a, p.1309–1330, 1993a

Sabino, F.C.; Pinto, J. P.; Piracellia, V. P.; Amador, I. R.; Martins, L. D.; Hoffmann, T.; Solci, M. C. HPA e nitro-HPA em ambiente semifechado impactado por emissão da combustão de diesel/biodiesel (B5), *Orbital: Electron. J. Chem*, v. 7 (3). 2015.

Sabino. F.C. Reações de Fenton na degradação de compostos aromáticos de petróleo em areia natural. 2010 64 p. Dissertação (mestrado em química dos recursos naturais) – Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Extadas – departamento de química. 2010

Schauer, C.; Niessner, R.; Poschl, U. Analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by liquid chromatography with fluorescence and mass spectrometry detection: air particulate matter. soot. and reaction product studies. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 378 (3), p.725-736 2004.

Schnelle-Kreis, J.; Welthagen, W.; Sklorz, M.; Zimmermann, R. Application of direct thermal desorption gas chromatography and comprehensive two dimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry for analysis of organic compounds in ambient aerosol particles. *Journal of Separation Science*, v. 28, p.1648–1657, 2005.

Schuetzle, D.; Perez, J. M.; 1983. Journal Air Pollution Control Association. 1983. 33(8). 751. [CrossRef] <http://dx.doi.org/10.1080/00022470.1983.10465636>

Scott, E.; Van Brame. An Introduction to Mass Spectrometry. 1998.

SIOUTAS, C.; MISRA, C.; SINGH, M.; SHEN, S.; HALL, P. M..Development and evaluation of a personal cascade impactor sampler (PCIS).Journal of Aerosol Science. v. 33. p. 1027-1047. 2002.

SIOUTAS, C.; SINGH, M.; MISRA, C.. Field evaluation of a personal cascade impactor sampler (PCIS).Atmospheric Environment. v. 37. p. 4781-4793. 2003.

Skoog, A. D.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. Princípios de análise instrumental. 5^o ed.. Bookman. Porto Alegre. 2002

Solci, M. C. Uso de amostradores com superfície quimicamente modificada para coleta por difusão de traços de compostos reativos na atmosfera. Tese de doutorado em química. Universidade Estadual de São Paulo. 1992. .

Standard Operating Procedure for Coating Annular Denuders with XAD-4 Resin. RTI International is a trade name of Research Triangle Institute. 2008

Tavares, M.J. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em ar ambiente de terminal de ônibus em londrina-paraná. Dissertação (mestrado em química dos recursos naturais) – Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas – departamento de química. 2003.

Tavares, M.; Pinto, J. P; Souza, A.; Scarmino, I. S.; Solci, M. C. Emission Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons From Diesel Engine In A Bus Station. Londrina. Brazil . Atmospheric Environment, v.38, p.5039–5044, 2004.

Tobiszewski, M.; Namieśnik, N. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources, *Environment Pollution*, v.162, p. 110, 2012.
[CrossRef] <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025>

2 Turrio-Baldassarri, L.; Battistelli, C.L.; Crebelli, R.; de Berardis, B.; Iamiceli, A.L.; Gambino, M.; Iannaccone, Emission comparison of urban bus engine fueled with diesel oil and 'biodiesel' blend, *Science of the Total Environment*. 327. 147-162, 2004.

Triola, M. F. Introdução A Estatística - Atualização da Tecnologia - 11^a Ed. 2013

US-EPA – United States Environmental Protection Agency. Effects on materials. In: Air quality criteria for particulate matter, cap. 9, 1996.

Vasconcellos, P. C.; Carvalho, I. R. F.; Pool, C. S. Volatile organic compounds inside urban tunnels of São Paulo city, Brazil, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.16, p. 1210, 2005

Vasconcellos, P. C.; Davi, Z. S.; Odon, S.C.; José, O. V. B.; Helena, L.; Fernando, C. S.; Katia, H. N.; Maria, P. A.; Karri, S.; Kimmo, T.; Risto, H. Determination of anthropogenic and biogenic compounds on atmospheric aerosol collected in urban, biomass burning and forest areas in São Paulo, Brazil, *Science of the Total Environment*, p. 408, 2010.

Venkataraman, J. M.; Lyons, S. K. "Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. Sampling, measurement methods, and source characterization." *Environmental Science Technology*. vol. 28. no. 4. pp. 555–562. 1994.

Vieira, N. R. Poluição do ar: indicadores ambientais. 1^a Ed.E-papers, p.220, 2009.

Vogel, S. Life in moving fluids. Princeton University Press. 1994

WHO, 2014. (World Health Organization), disponível em :
<http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/en/> acessado em 2014.

WHO (World Health Organization). Global health risks, Mortality and burden of disease attributable to selected major risks, 2009.

WHO (World Health Organization). Preventing disease through healthy environments. Exposure to air pollution: a major public health concern, 2010.

Wild, S. R.; Jones, K.C. Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United- Kingdom environment – a preliminary source inventory and budget, *Environmental Pollution*, v.88, p. 91-108, 1995.

Williams, T.T.J.; Perreault, H. Selective detection of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by electrospray ionization mass spectrometry and constant neutral loss scanning, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, V.14 (16), p.1474-1481, 2000.

Wilson, S. C.; Jones, K.C. Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) - a review. *Environmental Pollution*, v.81,p.229-249,1993.

Wise, S. A.; Sander, L. C.; May, W. E. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by liquid chromatography, *Journal of Chromatography*, Gaithersburg. n. 642, p. 329-349, 1993.

Zacaria, D. S.; A variação sazonal na concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e material particulado MP10 na atmosfera de São Paulo. Dissertação de química na área de Tecnologia Nuclear – Materiais. Universidade Estadual de São Paulo. 2006.

Zhang, Y.; Yang, B.; Gan, J.; Liu, C.; Shu, X.; Shu, J. Nitration of particle-associated PAHs and their derivatives (nitro-, oxy- and hydroxy-PAHs) with NO₃ radicals. *Atmospheric Environment*, p.45, 2011.

Zielinska, B.; Samy, S. Analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v.386(4) ,p.883, 2006 [CrossRef] <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-006-0521>.

Zimmermann, K.; Atkinson, R.; Arey, J.; Kojima, Y.; Inazu, K. Isomer distributions of molecular weight 247 and 273 nitro-PAHs in ambient samples. NIST diesel SRM. and from radical-initiated chamber reactions, *Atmospheric Environment*, v. 55, p.431-439, 2012.

ANEXO

Anexo 1. Resultados dos teste de Mann-Whitney e T Student, referente aos HPA encontrados nas amostragens com Denuder e Cartucho.

Denuder-Naftaleno / Cartucho-Naftaleno			
$\alpha = 0,05$	t Studente	$\alpha = 0,05$	Mann-Whitney
t_{cal}	-1,6257	U	33.00
t_{tab}	1,7247	Z_{cal}	1,8058
GL	20	p (uni)	0.0355
p (uni)	0.0598	p (bil)	0.0710
p (bil)	0.1196	H	0
H	0		
Semelhantes		Semelhante	
Denuder-Pireno / Cartucho-Pireno			
$\alpha = 0,05$	t Studente	$\alpha = 0,05$	Mann-Whitney
t_{cal}	-1,7441	U	15
t_{tab}	1,8946	Z_{cal}	1,7854
GL	7	p (uni)	0,0371
p (uni)	0,0623	p (bil)	0,0742
p (bil)	0,1246	H	0
H	0		
Semelhantes		Semelhante	
Denuder-Acenfateno / Cartucho-Acenfateno			
$\alpha = 0,05$	t Studente	$\alpha = 0,05$	Mann-Whitney
t_{cal}	-3,2621	U	18.00
t_{tab}	1,7823	Z_{cal}	2,7908
GL	11,82	p (uni)	0.0026
p (uni)	0.0038	p (bil)	0.0053
p (bil)	0.0075	H	1
H	1		
Diferentes		Diferentes	
Denuder-Fenantreno / Cartucho-Fenantreno			
$\alpha = 0,05$	t Studente	$\alpha = 0,05$	Mann-Whitney
t_{cal}	0.3966	U	-
t_{tab}	1,7247	Z_{cal}	-
GL	20	p (uni)	-
p (uni)	0.3479	p (bil)	-
p (bil)	0.6959	H	-
H	0		
Semelhantes		-	
Denuder-Acenaftaleno / Cartucho-Acenaftaleno			
$\alpha = 0,05$	t Studente	$\alpha = 0,05$	Mann-Whitney
t_{cal}	-	U	43.50
t_{tab}	-	Z_{cal}	1,1163
GL	-	p (uni)	0.1321
p (uni)	-	p (bil)	0.2643
p (bil)	-	H	0
H	-		
-		Semelhantes	
Denuder-Antraceno / Cartucho-Antraceno			
$\alpha = 0,05$	t Studente	$\alpha = 0,05$	Mann-Whitney
t_{cal}	-	U	47.50
t_{tab}	-	Z_{cal}	0.8536
GL	-	p (uni)	0.1967
p (uni)	-	p (bil)	0.3933
p (bil)	-	H	0
H	-		
-		Semelhantes	