



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

DÉBORA REJANE FERNANDES DOS SANTOS

**IDENTIFICAÇÃO DE FONTES E AVALIAÇÃO DE RISCO DE
ESPÉCIES ORGÂNICAS NO MATERIAL PARTICULADO
FINO EM ATMOSFERA URBANA**

Londrina
2021

DÉBORA REJANE FERNANDES DOS SANTOS

**IDENTIFICAÇÃO DE FONTES E AVALIAÇÃO DE RISCO DE
ESPÉCIES ORGÂNICAS NO MATERIAL PARTICULADO
FINO EM ATMOSFERA URBANA**

Tese apresentada ao Programa de Doutorado
em Química em Associação
UEL/UEPG/UNICENTRO, como requisito à
obtenção do título de Doutora em Química

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Solci

Londrina
2021

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

Santos, Débora Rejane Fernandes dos.

Identificação de fontes e avaliação de risco de espécies orgânicas no material particulado fino em atmosfera urbana / Débora Rejane Fernandes dos Santos. - Londrina, 2021.
179 f. : il.

Orientador: Maria Cristina Solci.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2021.
Inclui bibliografia.

1. Poluição atmosférica - Tese. 2. Material particulado - Tese. 3. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - Tese. 4. Emissões veiculares - Tese. I. Solci, Maria Cristina . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54

DÉBORA REJANE FERNANDES DOS SANTOS

**IDENTIFICAÇÃO DE FONTES E AVALIAÇÃO DE RISCO DE
ESPÉCIES ORGÂNICAS NO MATERIAL PARTICULADO
FINO EM ATMOSFERA URBANA**

Tese apresentada ao Programa de Doutorado
em Química em Associação
UEL/UEPG/UNICENTRO, como requisito à
obtenção do título de Doutora em Química

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Vania Palmeira Campos
Universidade Federal da Bahia – UFBA

Profa. Dra. Perola de Castro Vasconcellos
Universidade de São Paulo – USP

Profa. Dra. Leila D. Martins
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR

Prof. Dr. Luiz Henrique Dall’Antonia
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 26 de fevereiro de 2021.

A Deus, aos meus familiares e aos meus amigos....
Todos que, direta ou indiretamente, contribuíram.

AGRADECIMENTOS

A Deus que, continuamente, dá força e faz com que surjam momentos únicos ao decorrer da vida.

Há muitas pessoas a agradecer em razão de ajuda, da acolhida, do incentivo, das críticas e das sugestões recebidas e algumas em especial.

À minha orientadora, Dra. Maria Cristina Solci, pelos apontamentos preciosos e competentes, cuja relevância foi ímpar para a conclusão deste trabalho. Agradeço pela confiança, pela disponibilidade e postura colaborativa que permearam este longo processo, pelas considerações competentes e sinalizações de possíveis descobertas pelas palavras motivadoras em momentos críticos.

A todos os professores do Programa de Pós Graduação (Doutorado associado) da Universidade Estadual de Londrina.

Aos professores Jailson Bittencourt Andrade e Gisele Olímpio da Rocha (IQ - UFBA), por cederem os laboratórios e ao doutorando, Madson Nascimento, pela ajuda na realização das análises e interpretação dos dados.

À professora Pérola de Castro (IQ – USP), pelo apoio no uso do laboratório, ao pós-doutorando, Guilherme Martins Pereira, e doutoranda, Mayara Priscila de Faria, na execução das análises e compilação dos dados.

Ao Instituto Federal do Paraná - IFPR, em especial, ao campus Jacarezinho, pelo incentivo e colaboração na realização deste trabalho liberando-me das atividades institucionais.

Aos meus pais, Ciro e Glória, pela estrutura concebida, amor, união e por representarem a base de minha formação: meu agradecimento é eterno.

Aos meus irmãos Eduardo, Grazielle e Guilherme.

Ao meu esposo Welk e minha filha Isabelle, que sempre estiveram do meu lado nos momentos mais difíceis, pelo carinho, em meio a tantos livros, compreensão e apoio.

Aos companheiros de laboratório do LACA – Laboratório de Análises Cromatográficas e Ambientais – pela ajuda com as amostras e as análises.

A todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram indiretamente para a realização deste trabalho.

*P*ara a humanidade sobreviver, precisaremos de
uma maneira substancialmente nova de
pensar.

Albert Einstein

SANTOS, Débora Rejane Fernandes dos. **Identificação de fontes e avaliação de risco de espécies orgânicas no material particulado fino em atmosfera urbana.** 2021. 179 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina.

RESUMO

As atividades antrópicas, por meio de diversas ações, são as principais fontes de poluição do ar. Assim, a atmosfera torna-se importante receptor de substâncias que, em concentrações elevadas, formam uma névoa que restringe a visibilidade e apresenta ampla gama de potenciais impactos ambientais, incluindo alterações climáticas e efeitos nocivos à saúde. Devido à mistura complexa de substâncias orgânicas e inorgânicas, alguns poluentes têm sido considerados o ponto-chave para a maioria dos efeitos nocivos à saúde. O presente estudo teve como objetivo investigar as concentrações de material particulado, black carbon, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), incluindo derivados nitrados e oxigenados. As amostragens ocorreram às margens da rodovia PR 445, Km 378, próxima à área urbana de Londrina, no período de maio de 2017 a agosto de 2018, utilizando amostradores de alto e baixo volume. Dispositivos de extração miniaturizados com baixo volume de solventes foram utilizados para a extração de HPA e derivados seguida de análise por CG / EM de alta resolução, que identificou 41 compostos. As concentrações em massa de $MP_{2,5}$ variaram de 0,6 a 328 $\mu\text{g m}^{-3}$, com valor médio de 40 $\mu\text{g m}^{-3}$ e 2 a 51 $\mu\text{g m}^{-3}$, com valor médio de 19 $\mu\text{g m}^{-3}$ (amostrador alto e baixo volume), respectivamente. A variabilidade sazonal mostrou concentrações mais elevadas no período de baixa precipitação pluviométrica. Observou-se que as concentrações de *black carbon* apresentou redução de até duas vezes em relação a estudos anteriores realizados em diferentes pontos de Londrina. As concentrações médias de HPA variam de 0,2 ng m^{-3} para antraceno a 2,5 ng m^{-3} (coroneno). As concentrações de HPA sazonais no $MP_{2,5}$ individuais e totais apresentaram a seguinte ordem: inverno > primavera > outono > verão. As variações nas concentrações individuais de nitro-HPA variaram de (0,3 ng m^{-3} para 4-nitrobifenil e 3,6 ng m^{-3} para 2-nitrofenantreno). Os resultados obtidos em Londrina, apresentaram valores iguais ou superiores aos observados em grandes centros, evidenciando a necessidade de estudos abrangentes e implicações na qualidade do ar. Aplicando o cálculo de razões diagnósticas (RD), os resultados demonstraram indicação de diferentes fontes de emissão de HPA e derivados. Nota-se, de maneira geral, que o local analisado apresenta predomínio de fontes pirogênicas em relação às fontes petrogênicas de HPA. Os resultados da avaliação de risco à saúde por inalação de HPA associada a $MP_{2,5}$ revelaram valor médio (1,5 ng m^{-3}) para o índice BaP e os riscos de câncer para exposição a HPA e nitro-HPA foram $1,3 \times 10^{-4}$ e $1,04 \times 10^{-5}$, respectivamente. O excesso ao longo da vida de casos de câncer por 100.000 pessoas expostas foi de 14 ao considerar os HPA e nitro-HPA juntos e 1, apenas com os nitro-HPA. A porcentagem de HPA que contribuiu com potencial cancerígeno foi de 93%, enquanto nitro-HPA a contribuição foi de 7%. Os oxi-HPA (quinonas) encontradas foram 1,4-Naftoquinona, 9-Fluorenona, 9,10-Antraquinona, 2-Metil-antraquinona e Benzo(a)antraquinona, com variação entre 0,3 ng m^{-3} (1,4-NQ) a 4 ng m^{-3} (9,10-AQ). O total foi de 105 ng m^{-3} e média de 1 ng m^{-3} . 9,10-AQ e 2-MAQ foram as mais abundantes.

Palavras chave: poluição atmosférica; material particulado; *black carbon*; hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; emissões veiculares.

SANTOS, Débora Rejane Fernandes dos. **Source identification and risk assessment of organic species in fine particulate matter in an urban atmosphere.** 2021. 179 p. Thesis. (Doctorate in Chemistry) - State University of Londrina, Londrina.

ABSTRACT

Human activities, through various actions, are the main sources of air pollution. Thus, the atmosphere becomes an important receptor for substances that, in high concentrations, form a mist that restricts visibility and presents a wide range of potential environmental impacts, including climate change and harmful effects to health. Due to the complex mixture of organic and inorganic substances, some pollutants have been considered the key point for most of the harmful effects to health. The present study aimed to investigate the concentrations of particulate material, black carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), including nitrated and oxygenated derivatives. The sampling took place on the margins of the PR 445, Km 378 highway, close to the urban area of Londrina, from May 2017 to August 2018, using high and low volume samplers. Miniaturized extraction devices with a low volume of solvents were used for the extraction of HPA and derivatives followed by analysis by high resolution CG / MS, which identified 41 compounds. Mass concentrations of MP_{2.5} ranged from 0.6 to 328 $\mu\text{g m}^{-3}$, with an average value of 40 $\mu\text{g m}^{-3}$ and 2 to 51 $\mu\text{g m}^{-3}$, with an average value of 19 $\mu\text{g m}^{-3}$ (high sampler and low volume), respectively. Seasonal variability showed higher concentrations in the period of low rainfall. It was observed that the concentrations of black carbon showed a reduction of up to two times in relation to previous studies carried out in different points of Londrina. Average PAH concentrations range from 0.2 ng m^{-3} for anthracene to 2.5 ng m^{-3} (coronene). The seasonal PAH concentrations in the individual and total MP_{2.5} presented the following order: winter > spring > autumn > summer. The variations in the individual concentrations of nitro-HPA varied from (0.3 ng m^{-3} for 4-nitrobiphenyl and 3.6 ng m^{-3} for 2-nitrophenanthrene). The results obtained in Londrina, showed values equal to or higher than those observed in large centers, showing the need for comprehensive studies and implications for air quality. Applying the calculation of diagnostic ratios (RD), the results showed an indication of different sources of emission of HPA and derivatives. It is noted, in general, that the analyzed site has a predominance of pyrogenic sources in relation to petrogenic sources of PAH. The results of the health risk assessment by inhalation of PAH associated with MP_{2.5} revealed a mean value (1.5 ng m^{-3}) for the BaP index and the cancer risks for exposure to PAH and nitro-PAH were 1.3×10^{-4} and 1.04×10^{-5} , respectively. The lifetime excess of cancer cases per 100,000 exposed people was 14 when considering HPA and nitro-HPA together and 1, only with nitro-PAH. The percentage of PAH that contributed with carcinogenic potential was 93%, while nitro-HPA contributed 7%. The oxy-HPA (quinones) found were 1,4-Naphthoquinone, 9-Fluorenone, 9,10-Anthraquinone, 2-Methylantraquinone and Benzo (a) anthraquinone, with a variation between 0.3 ng m^{-3} (1.4- NQ) to 4 ng m^{-3} (9.10-AQ). The total was 105 ng m^{-3} and an average of 1 ng m^{-3} . 9,10-AQ and 2-MAQ were the most abundant.

Keywords: air pollution; particulate matter; black carbon; polycyclic aromatic hydrocarbons; vehicular emissions.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Sistema respiratório humano e as regiões que o material particulado é depositado | 33 |
| Figura 2 - Mecanismo de formação do estresse oxidativo..... | 34 |
| Figura 3 - Distribuição do MP em função do diâmetro de partícula e identificação | 48 |
| Figura 4 - Espécies químicas de uma partícula..... | 50 |
| Figura 5 - Partículas de combustão de diâmetro inferior a 2,5 µm, representado pelo esfera sólida de carbono e compostos orgânicos adsorvidos | 54 |
| Figura 6 - Localização geográfica de Londrina no estado do Paraná, Brasil..... | 55 |
| Figura 7 - Área de estudo cidade de Londrina-Paraná, Brasil..... | 56 |
| Figura 8 - Esquema amostradores baixo volume | 57 |
| Figura 9 - Esquema amostrador grande volume | 58 |
| Figura 10 - Refletômetro - analisador de refletância da luz em filtros para determinação da concentração de <i>black carbon</i> | 60 |
| Figura 11 - Variáveis meteorológicas (temperatura, umidade relativa, precipitação, velocidade do vento e radiação solar) observadas durante o período de maio 2017 a agosto de 2018 – Londrina obtidos Sistema de meteorologia do Paraná..... | 62 |
| Figura 12 - Concentração diária de MP _{2.5} , BC (µg m ⁻³) e precipitação para o período de estudo (maio a agosto de 2018) - amostrador de baixo volume | 65 |
| Figura 13 - Box plot das concentrações mensais de BC para amostras obtidas com amostrador de baixo volume, representados pelos percentis 25, 50 e 75 junto aos valores médios no período de maio a agosto de 2018..... | 66 |
| Figura 14 - Box plot das concentrações mensais de BC para amostras obtidas com amostrador de grande volume, no período de maio de 2017 a julho de 2018 representados pelos percentis 25, 50 e 75 junto aos valores médios..... | 67 |
| Figura 15 - Rosa dos ventos para período de amostragem de 01 de maio a 31 dezembro de 2017 realizados em Londrina | 71 |
| Figura 16 - Rosa dos ventos para período de amostragem de 01 de janeiro a 31 julho de 2018 realizados em Londrina..... | 72 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 17 - Arranjo estrutural das moléculas de HPA..... | 85 |
| Figura 18 - Principais fontes de formação de hidrocarbonetos..... | 88 |
| Figura 19 - Mecanismo de formação de HPA..... | 90 |
| Figura 20 - Mecanismo formação nitro-HPA..... | 94 |
| Figura 21 - Formação de quinona a partir da reação entre HPA e ozônio | 96 |
| Figura 22 - Efeitos de curto e longo prazo de exposição de HPA | 100 |
| Figura 23 - Etapas realizadas no procedimento de micro extração..... | 107 |
| Figura 24 - Concentração (ng m ⁻³) diária individual de HPA obtidas com amostrador de baixo volume para o período de maio a agosto de 2018 | 114 |
| Figura 25 - Distribuição de HPA no MP _{2,5} em função do número de anéis..... | 115 |
| Figura 26 - Razões diagnóstica calculadas para Identificação de fontes de HPA coletadas com amostrador de baixo volume de maio a agosto de 2018..... | 119 |
| Figura 27 - Valores médios ng m ⁻³ de BaP TEQ e BaP MEQ HPA para meses de maio agosto amostrados em 2018..... | 120 |
| Figura 28 - Concentração diária de nitro-HPA no MP _{2,5} amostrados no período de maio a agosto de 2018 com amostrador de baixo volume realizado em Londrina | 123 |
| Figura 29 - Concentração média e desvio padrão HPA (maio 2017 a julho 2018) obtidos com amostrador de alto volume no local de estudo..... | 126 |
| Figura 30 - Concentrações de HPA diárias e individuais distribuídas nas estações inverno e primavera de 2017 e verão e outono de 2018..... | 128 |
| Figura 31 - Concentração média e desvio padrão individual de nitro-HPA..... | 130 |
| Figura 32 - Concentração média e desvio padrão individual de oxi-HPA..... | 130 |
| Figura 33 - Distribuição dos nitro-HPA (ng m ⁻³) para as estações inverno e primavera (2017) e verão e outono (2018)..... | 131 |
| Figura 34 - Distribuição dos oxi-HPA (ng m ⁻³) para as estações inverno e primavera (2017) e verão e outono (2018)..... | 131 |
| Figura 35 - Valor médio de BaP _{TEQ} e BaP _{MEQ} para local de estudo | 135 |
| Figura 36 - Contribuição quantitativa das fontes identificadas por fatoração de matriz positiva - PMF..... | 144 |
| Figura 37 - Contribuição quantitativa das fontes identificadas por fatoração de matriz PMF | 145 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1 - Padrões de qualidade do ar para material particulado -..... | 30 |
| Tabela 2 - Concentrações mínima, máxima e média mensal da concentração de MP _{2,5} e contribuição percentual de BCe ($\mu\text{g m}^{-3}$) no material particulado, utilizando o amostrador de alto e baixo volume. Maio de 2017 a agosto de 2018, Londrina/Paraná..... | 63 |
| Tabela 3 - Comparação das concentrações de BC com estudos realizados em Londrina PR e outros municípios brasileiros | 70 |
| Tabela 4 - Propriedades físicas e químicas, estrutura e nomenclatura dos HPA (<i>World Health Organization</i>) | 87 |
| Tabela 5 - Propriedades físicas, químicas e estrutura molecular dos nitro-HPA..... | 93 |
| Tabela 6 - Classificação dos HPA, quanto à carcinogenicidade, fator de toxicidade equivalente (TEF)..... | 101 |
| Tabela 7 - Linearidade, faixa linear, limites de detecção (LD), limites de quantificação (LQ), precisão (RDS) para o método micro extração em seringa..... | 109 |
| Tabela 8 - Intervalo de concentração, média, desvio padrão e distribuição percentual relativa de HPA em função do número de anéis obtidos durante o período de maio a agosto de 2018 em Londrina PR. (*N.D não detectado)..... | 113 |
| Tabela 9 - Razão de diagnóstico para as amostras coletadas (amostrador baixo volume) no período amostrado e as sugestões de fontes. | 117 |
| Tabela 10 - Concentração de Nitro-HPA e Oxi-HPA obtidos com amostrador de baixo volume no período de maio a agosto de 2018 (Londrina)..... | 122 |
| Tabela 11 - Razões de diagnóstico para possíveis fontes de HPA obtidos com amostrador de alto volume para área de estudo (média) | 133 |
| Tabela 12 - Matriz de correlação de Pearson MP _{2,5} , BC ($\mu\text{g m}^{-3}$), HPA, nitro-HPA (ng m^{-3}) e variáveis meteorológicas – amostrador baixo volume para período de maio a agosto de 2018. | 141 |
| Tabela 13 - Correlação de Pearson MP _{2,5} , BC ($\mu\text{g m}^{-3}$), HPA, nitro-HPA e oxi-HPA (ng m^{-3}) – amostrador alto volume para período de maio (2017) a julho de (2018) | 142 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---------|----------------------------------------------------------|
| AGV | Amostrador grande volume |
| Ant | Antraceno |
| AQ | Antraquinona |
| BaA | Benzo(a)antraceno |
| BaP | Benzo(a)pireno |
| BaP-TEQ | BaP equivalente carcinogênico para HPA |
| BaP-MEQ | BaP equivalente mutagênico |
| BbF | Benzo(b)fluoranteno |
| BC | <i>Black Carbon</i> |
| BeP | Benzo(e)pireno |
| BkF | Benzo(k)fluoranteno |
| CG-EM | Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas |
| CONAMA | Conselho Nacional de Meio Ambiente |
| Cor | Coroneno |
| COV | Compostos Orgânicos Voláteis |
| Cri | Criseno |
| DBA | Dibenzo(a,h)antraceno |
| DCM | Diclorometano |
| DNA | Ácido desoxiribonucleico |
| DRC | Doenças Respiratórias Crônicas |
| EEA | European Environment Agency |
| EPA | <i>United States Environmental Protection Agency</i> |
| Fen | Fenantreno |
| Flt | Fluoranteno |
| Flu | Fluoreno |
| HPA | Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos |
| IARC | <i>International Agency for Research on Cancer</i> |
| IBGE | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística |
| InP | Indeno(1,2,3-c,d)pireno |
| INCT | Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia |
| IPCC | <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> |

| | |
|-------------------|---------------------------------------------------------------|
| LD | Limite de Detecção |
| LQ | Limite de Quantificação |
| ME | Fator Equivalente de Mutagenicidade |
| MM | Massa molar |
| MPA | Material particulado atmosférico |
| MP _{2,5} | Material particulado < 2,5 µm |
| MP ₁₀ | Material particulado < 10 µm |
| Nitro-HPA | Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrados |
| OECD | <i>Organisation for Economic Co-operation and Development</i> |
| OMS | Organização Mundial de Saúde |
| Oxi-HPA | Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos oxigenados |
| Pir | Pireno |
| PO | Potencial Oxidativo |
| RCP | Índice de risco de câncer de pulmão ao longo da vida |
| RU | Risco unitário |
| SAUEL | Sistema de Arquivo Universidade Estadual de Londrina |
| <i>SIM</i> | <i>Selected Ions Monitoring</i> |
| SIMEPAR | Sistema Meteorológico do Paraná |
| RD | Razão de Diagnóstico |
| TEF | Fator de toxicidade equivalente |
| Tvap | Temperatura de vapor |
| WHO | World Health Organization |
| 1,4-BQN | 1,4-Benzoquinona |
| 1-NBeP | 1-Nitrobenzo(e)pireno |
| 1-NPir | 1-Nitropireno |
| 2-NAnt | 2-Nitroantraceno |
| 2-NFen | 2-Nitrofenantreno |
| 2-NFlt | 2-Nitrofluoranteno |
| 2-NPir | 2-Nitropireno |
| 3-NBaT | 3-Nitrobenzantrona |
| 3-NBeP | 3-Nitrobenzo(e)pireno |
| 3-NFen | 3-Nitrofenantreno |
| 3-NFlt | 3-Nitrofluoranteno |

| | |
|--------|--------------------------|
| 4-NPir | 4-Nitopireno |
| 6-NBaP | 6-Nitrobenzo(a)pireno |
| 6-NCri | 6-Nitrocriseno |
| 7-NBaA | 7-Nitrobenzo(a)antraceno |
| 9-Flu | 9-Fluorenona |
| 9-NAnt | 9-Nitroantraceno |
| 9-NFen | 9-Nitrofenantreno |

SUMÁRIO

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Organização da Tese..... | 24 |
| CAPÍTULO 1 | 25 |
| 1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA | 26 |
| 1.1 LEGISLAÇÃO E PADRÕES DE QUALIDADE DO AR..... | 29 |
| 1.2 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA E SAÚDE | 31 |
| 1.3 TÉCNICAS DE AMOSTRAGEM PARA MATERIAL PARTICULADO | 35 |
| 1.4 REFERÊNCIAS..... | 37 |
| CAPÍTULO 2 | 46 |
| 2 Material particulado..... | 47 |
| 2.1 ESPÉCIES ASSOCIADAS AO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO | 49 |
| 2.1.1 <i>Black Carbon</i> (BC)..... | 52 |
| 2.2 METODOLOGIA..... | 54 |
| 2.2.1 Descrição do Local e Área de Estudo | 54 |
| 2.2.1.1 Área de estudo | 55 |
| 2.3 AMOSTRAGEM DE MP FINO ($\leq 2,5 \mu\text{m}$) | 56 |
| 2.3.1 Preparo e Pesagem dos Filtros | 58 |
| 2.3.2 Determinação de MP e BC | 59 |
| 2.4 RESULTADOS..... | 61 |
| 2.4.1 Condições Meteorológica e Concentrações | 61 |
| 2.4.2 Comparação Da Concentração De BC De Londrina Com Outros Estudos..... | 69 |
| 2.5 CONCLUSÃO DO CAPÍTULO | 73 |
| 2.6 REFERÊNCIAS..... | 74 |
| Capítulo 3 | 83 |
| 3 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS..... | 84 |
| 3.1 PROPRIEDADES DOS HPA | 85 |
| 3.1.1 Fontes e Mecanismo de Formação dos HPA | 88 |
| 3.1.2 Remoção de HPA da Atmosfera..... | 90 |
| 3.1.3 Compostos Policíclicos Aromáticos Nitrados..... | 91 |

| | | |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.2 | CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES DE EMISSÃO..... | 97 |
| 3.3 | RISCO MUTAGÊNICO E CARCINOGÊNICO DOS HPA E DERIVADOS | 98 |
| 3.4 | OBJETIVOS DO CAPÍTULO | 102 |
| 3.5 | METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE HPA E DERIVADOS NA ATMOSFERA | 103 |
| 3.5.1. | Determinação De Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos E Derivados | 104 |
| 3.5.2 | Método de Extração | 106 |
| 3.6 | ESTIMATIVA DE RISCO DE CÂNCER | 110 |
| 3.7 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 112 |
| 3.7.1 | Concentrações de HPA e Derivados – Amostrador de Baixo Volume | 112 |
| 3.7.2 | Distribuição de nitro-HPA e oxi-HPA no Local de Estudo..... | 121 |
| 3.8 | CONCENTRAÇÃO DE HPA E DERIVADOS – AMOSTRADOR DE ALTO VOLUME | 125 |
| 3.8.1 | Concentração de nitro-HPA e oxi-HPA..... | 129 |
| 3.8.2 | Razão de Diagnóstico - RD | 132 |
| 3.8.3 | Risco Cancerígeno e Mutagênico para HPA e Derivados | 135 |
| 3.9 | CONCLUSÃO DO CAPÍTULO | 137 |
| | Capítulo 4 | 138 |
| 4 | Avaliação estatística dos dados | 139 |
| 4.1 | CORRELAÇÕES ENTRE Mp _{2,5} , Bc, hpa E DERIVADOS | 139 |
| 4.2 | FATORAÇÃO DE MATRIZ POSITIVA (PMF) | 143 |
| | Considerações finais | 148 |
| 5.1 | REFERÊNCIAS..... | 150 |
| | ANEXOS | 174 |

INTRODUÇÃO

As discussões relacionadas à poluição em matrizes ambientais ocorrem desde que os primeiros seres humanos habitam a Terra, com a premissa ideia de que suas ações trariam apenas danos locais na água, solo e ar. Com esse primeiro pensamento, as discussões se voltariam somente aos impactos de substâncias de ordem natural, mas a capacidade de evolução do ser humano levou a busca por melhores condições de sobrevivência, trazendo avanço das tecnologias (BAIRD, 2011).

A partir de então, as ações dos seres humanos perpassam discussões globais que, associadas a combinações do clima e liberação de poluentes em matrizes ambientais, foram historicamente acometidas por vários eventos. Incluindo ameaças à sobrevivência de certas espécies biológicas, danos aos seres humanos, como doenças respiratórias, possibilidade de colapso e geração de resíduos nucleares cancerígenos, preocupações petroquímicas como derramamento de óleo e outros (VALLERO, 2008).

Essas apreensões foram ganhando notoriedade em décadas seguintes com a expansão populacional do planeta, a partir da crescente necessidade de amplo conhecimento dos mecanismos de transporte de poluentes liberados no ambiente urbano de modo que, a evolução da civilização e da base tecnológica prossigam sem trazer danos ao ambiente (AKITSU; AKITSU, 2019). A modernização tecnológica da sociedade tem causado pressão sobre o meio ambiente com grandes quantidades de substâncias que são lançadas nas matrizes ambientais (CHEREMISINOFF, 2002). A poluição é a maior causa ambiental de doenças e mortes prematuras, sendo que a poluição do ar, da terra e da água causa mais de nove milhões de mortes prematuras, ou seja, 16% de todas as mortes em todo o mundo (*World Bank Group*, 2020).

A atmosfera tem sido um dos compartimentos ambientais mais sobrecarregados de substâncias advindas do progresso social e tecnológico. A complexidade surge à medida que os poluentes emitidos para a atmosfera ficam sujeitos a uma série de processos físicos e químicos que controlam seu transporte, mistura e transformação, os quais podem levar a impactos em escalas locais e globais (WEITEKAMP et al., 2020, ROCHA; CARDOSO, 2004).

A poluição do ar na América Latina é um grande problema nas principais cidades, a exemplo de cidade do México (México), Rio de Janeiro e São Paulo (Brasil), Buenos Aires (Argentina). Cidade do México e Santiago, no Chile estão entre as cidades mais poluídas do mundo, quase 70% da população do mundo vive em áreas urbanas e sofrem com altas concentrações de diversos poluentes, sendo a causa principal da poluição do ar o crescimento populacional, industrialização e aumento do uso de veículos (SHAHBAZI et al., 2016 ; LU et al., 2021).

O setor industrial (petroquímica, metalúrgico, cerâmico, farmacêutico, tecnologias de informação, etc.) e o tráfego de veículos são responsáveis pelas emissões de combustão de petróleo e queima de carvão em usinas de energia (BELIS et al., 2013). São considerados as principais fontes de poluição de grandes, médios e pequenos centros urbanos. Isso inclui diversos tipos de veículos de combustão interna, emissores de poluentes gasosos e partículas dos processos de combustão, além de partículas de desgaste de lonas de freio, embreagem e pneus, as quais são depositadas nas estradas e ressuspensas pelo tráfego de veículos (KARAGULIAN et. al., 2015).

O *World Bank Group* (2020) estima que o número de veículos em circulação dobre até 2040, projetando a dois bilhões em todo o mundo e podendo alcançar três bilhões até 2050.

De acordo com a *European Environment Agency* (EEA, 2019), os gases de escape dos veículos tem consequências relevantes na poluição a nível mundial, sendo responsável pela emissão de cerca de 30% das partículas nas cidades europeias e 50% das emissões nos países da *Organization for Economic Co-operation and Development* (OECD, 2020). A emissão NOx para atmosfera contribui com até 40% e os compostos orgânicos voláteis (COVs) com cerca de 14% (MARINELLO; LOLLI, 2020; GAMBERINI, 2020; SANCHEZ et al., 2020a).

As concentrações de partículas podem variar localmente, regionalmente e globalmente, dependendo das características climáticas, das fontes de emissão natural ou antrópica, das taxas de emissão e de dispersão, contribuindo com efeitos nocivos à saúde, ao clima e ao ambiente (FANG et al., 2015).

Um estudo de distribuição de fontes de partículas na atmosfera de 419 cidades de 51 países, realizado por (KARAGULIAN et al., 2015) considerou o tráfego veicular como o maior contribuinte de poluição atmosférica e, ainda, concluiu

que essa é a principal fonte de $MP_{2,5}$ em áreas urbanas de regiões como Índia, Sudeste da Europa e Brasil.

Globalmente 25% da poluição do ar ambiente urbano por $MP_{2,5}$ é proveniente do tráfego, 15% das atividades industriais, 20% da queima de combustível doméstico, 22% de fontes não especificadas de origem humana e 18% de poeira natural e sal (KARAGULIAN et al., 2015).

As emissões veiculares incluem vários compostos orgânicos semivoláteis e voláteis (COVs), como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e derivados nitrados (nitro-HPA) e oxigenados (oxi-HPA), os quais são altamente tóxicos. Os compostos orgânicos gasosos emitidos de exaustão veicular (gasolina e diesel) levam à formação de aerossóis orgânicos secundários, smog fotoquímico, que formam neblina reduzindo a visibilidade, um problema em constante evolução nos países em desenvolvimento (PENG et al., 2017). O ozônio troposférico é um poluente nocivo, atua como um poderoso gás de efeito estufa e sua alta concentração leva a problemas respiratórios, como a asma (YAN et al., 2019). Desse modo, as emissões veiculares constituem a maior fração dos poluentes atmosféricos, principalmente em áreas urbanas, o que torna uma séria preocupação devido aos seus efeitos toxicológicos na saúde humana.

As propriedades físicas e químicas das partículas emitidas têm relação com o diâmetro, formato, com a composição química e as possíveis origens de formação (BAIRD, 2011). São classificados com base em seus diâmetros aerodinâmicos médios, sendo igual e abaixo de 10 ($\leq MP_{10}$) e igual e abaixo de 2,5 μm ($\leq MP_{2,5}$). Estudos têm apontado que as partículas finas ($\leq MP_{2,5}$) são prejudiciais à saúde por estarem associadas a espécies químicas tóxicas e acumularem-se no trato respiratório humano devido ao seu pequeno tamanho (LI et al., 2017; SHIRMOHAMMADI et al., 2017). As partículas emitidas na atmosfera podem ser primárias (lançadas diretamente) na atmosfera ou secundárias, resultantes de reações químicas.

Os principais contaminantes na categoria primária consistem em partículas $MP_{2,5}$ e/ou MP_{10} , *black carbon*, NO_x , CO, SO_2 , COV e metais (Cu, Cd, Hg) e os contaminantes secundários que surgem na atmosfera resultantes de diversas reações químicas entre óxido de nitrogênio e ozônio (BAIRD, 2011). Esses poluentes, segundo relatório da Organização Mundial de Saúde (OMS, 2018), são

apontados como responsáveis por 43% do total de mortes por emissões atmosféricas associadas às doenças obstrutivas crônicas de pulmão, 29% câncer de pulmão, 24% acidente vascular e 17% doença pulmonar (SIVARETHINAMOHAN et al., 2020).

Um dos componentes importantes associado ao material particulado é o *black carbon* (BC) que, em escala global, tem sido considerado um poderoso absorvente de radiação solar em uma ampla faixa espectral, sendo um contribuinte para o aquecimento global (ZHENG et al., 2017). O aumento na emissão de BC tem despertado interesse em estudos sobre a concentração e suas propriedades óticas, já que é conhecida a relação entre o BC e problemas adversos a saúde (ZHENG et al., 2017). Em meio a tantas mudanças climáticas observadas neste milênio, o aquecimento global tem sido um dos fatores a ser considerado em estudos atmosféricos, pois uma das causas desse aumento apresenta relação com o BC (BREWER, 2019a).

Em busca de estudos sobre a composição do MP, (FONTAL et al., 2015; MESQUITA et al. 2015) relataram que ele pode adsorver e, portanto, transportar COVs, incluindo alcanos, benzeno e seus derivados, ácidos dicarboxílicos e compostos orgânicos persistentes como HPA, além de pesticidas. Os processos de combustão incompleta de biomassa, combustíveis fósseis, derramamento de óleos e outras fontes biogênicas levam a formação desses subprodutos com propriedades potencialmente mutagênicas e carcinogênicas (RAJEEVAN et al., 2018).

Os HPA, quando lançados na atmosfera, podem participar de processos fotoquímicos produzindo derivados oxigenados e nitrogenados como os oxi-HPA e nitro-HPA com impactos negativos na saúde ainda maiores do que os compostos de origem (HARRISON et al., 2016). Os nitro-HPA e oxi-HPA podem ser formados diretamente, durante a combustão incompleta de materiais orgânicos ou indiretamente por reação atmosférica entre os HPA e espécies oxidantes (SOUZA et al., 2014).

A identificação e quantificação das espécies no material particulado requerem técnicas analíticas de alta sensibilidade. Para a análise dos HPA e seus derivados na atmosfera, a cromatografia a gás (GC), em combinação com a espectrometria de massas (CG-EM), tem sido predominante na identificação e quantificação de poluentes orgânicos e produtos de transformação no ambiente. É uma técnica

sensível, seletiva, com capacidade de obter limites de detecção (LD) baixos, além de boa resolução quando aplicada a misturas de contaminantes ambientais (PANDEY; KIM; BROWN, 2011a).

Concomitantemente a esse cenário, a maioria dos estudos sobre a qualidade do ar urbano são realizados em megacidades da América do Norte, Europa e recentemente, Ásia. Enquanto isso, as áreas urbanas mais poluídas do mundo estão crescendo rapidamente em cidades grandes, médias e pequenas da Ásia, Oriente Médio, África e América do Sul (ZALAKEVICIUTE et al., 2018).

Embora algumas cidades estejam sofrendo com altas concentrações de $MP_{2,5}$ devido à falta de regulamentações rígidas (ex. Lima, Peru), outras megacidades estão registrando níveis de concentração baixo semelhantes a Quito, devido às rigorosas regulamentações nacionais e locais. Como resultado, as concentrações de $MP_{2,5}$ devem ser a motivação na implementação de regulamentos, a fim de combater os crescentes problemas de qualidade do ar (ZALAKEVICIUTE et al., 2018).

A cidade de Londrina, no estado do Paraná, apresenta características de centro urbano em constante desenvolvimento socioeconômico, tecnológico, industrial e constitui o maior polo universitário da região. Nesse seguimento, a frota veicular também vem crescendo com aumento de 53% na última década, com um total de 398.424 veículos (DENATRAN, 2018).

Paralelamente, observa-se no Brasil o aumento do número de internações hospitalares por problemas respiratórios em decorrência da má qualidade do ar (ZALAKEVICIUTE et al., 2018). Conforme relatos do boletim epidemiológico do Ministério da Saúde (2016), houve elevação da taxa de internação hospitalar por crianças. A má qualidade do ar pode ter sido responsável por 38% das internações hospitalares por doenças respiratórias crônicas como a bronquite, enfisema, doenças pulmonares obstrutivas crônicas e outras doenças do aparelho respiratório e representaram 70% dos óbitos por doenças respiratórias crônicas (DRC).

As taxas de internação hospitalar e de mortalidade foram maiores no Sul do Brasil, com média de 537 e 46/100 mil habitantes, respectivamente (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2016).

De acordo com os aspectos citados, a busca por estratégia de redução eficaz, o conhecimento amplo e a compreensão das fontes de emissão e suas atividades são primordiais para estimar os perfis de fontes com potencial de toxicidade

associados às implicações a saúde. Na ocasião em que são liberados na atmosfera por fontes antrópicas (veículos motorizados), as espécies químicas traços, representadas pelos HPA e derivados ligados ao material particulado atmosférico, são poluentes consideráveis pela sua presença onipresente em várias matrizes ambientais e apresentam carcinogenicidade, teratogenicidade e potencial genotóxico bem documentado (HAO et al., 2018; RENGARAJAN et al., 2015; M. WANG et al., 2020; WILSON et al., 2002). Os níveis de HPA em cidades de médio porte vêm apresentando altos índices de poluentes aos encontrados em grandes centros desenvolvidos.

Com base nessas informações e a fim de preencher a lacuna de conhecimento nesta área de pesquisa, este estudo surge da necessidade de acompanhar a evolução histórica dos poluentes lançados na atmosfera em razão do desenvolvimento. Até a presente pesquisa, não foram encontrados estudos sobre material particulado que abrangem simultaneamente as concentrações de BC, HPA e derivados nitrados e oxigenados no local de estudo.

Nessa perspectiva, o estudo das tendências atmosféricas, comportamento sazonal, condições meteorológicas realizados pelo grupo de pesquisa do Laboratório de análises cromatográficas ambientais da Universidade Estadual de Londrina, visa contribuir para futuras ações dos órgãos governamentais em tomadas de decisões para mitigar efeitos na qualidade do ar e saúde.

O presente estudo teve como objetivo caracterizar espécies associadas ao material particulado atmosférico em área urbana do município de Londrina no Paraná impactado pela frota veicular em circulação. As amostras foram obtidas com amostrador de baixo e alto volume e submetidas a metodologia de extração miniaturizada para determinação simultânea de HPA e derivados. Foram analisadas as variações e níveis mensais e sazonais de BC, HPA, nitro-HPA e oxi-HPA associados ao $MP_{2.5}$. Foi quantificado a dose potencial de concentração de equivalência de toxicidade total com base nas concentrações de HPA e derivados.

ORGANIZAÇÃO DA TESE

A tese está organizada com apresentação dos aspectos gerais da poluição na atmosfera em função da densidade de veículos automotores em decorrência do aumento populacional em áreas urbanas, principalmente, em regiões de desenvolvimento e consequentes impactos na qualidade do ar e saúde.

Na sequência, encontram-se os seguintes capítulos:

Capítulo 1 Poluição atmosférica: Revisão da literatura sobre poluição atmosférica, os principais poluentes e legislação e suas associações com efeitos adversos à saúde. Técnicas de amostragem de material particulado e referências do capítulo.

Capítulo 2 Material particulado atmosférico: Revisão da literatura de material particulado atmosférico e *black carbono*. Descrição do local, área de estudo, metodologia de amostragem, análise e interpretação dos dados obtidos e referências do capítulo.

Capítulo 3 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos: Revisão da literatura dos principais conceitos, HPA, nitro-HPA e Oxi-HPA, amostragem, metodologia e identificação de possíveis fontes de emissão.

Capítulo 4 Avaliação estatística: Avaliação estatística dos dados e considerações finais. Referências do capítulo.

CAPÍTULO 1
POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

1 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Respirar o ar puro e limpo é qualidade de vida. Todavia, na atual conjuntura do rápido desenvolvimento tecnológico, aliado ao crescimento acelerado da densidade populacional e suas características urbanas, essa afirmação está cada vez mais distante do cenário observado.

Existem muitas associações à poluição do ar a partir da revolução industrial, sugerida como marco da má qualidade. No entanto, o contexto histórico relata fatos sobre o assunto há cerca de dois mil anos em Roma. As primeiras leis para qualidade do ar foram estabelecidas, ainda no século XIII, pelo Rei Eduardo, da Inglaterra, proibindo o uso de carvão com alto teor de enxofre e sua queima durante sessões do parlamento devido ao odor desagradável, além de seu uso em grande quantidade (BRAGA, 2007; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000; MCCOMARC; VARNEY, 1971). Nos séculos seguintes, desastres ambientais foram acontecendo em várias partes do mundo. Um incidente atmosférico registrado em 1930 por gases aprisionados que formaram uma nuvem tóxica e densa proveniente de exautores de chaminé levou mais de 60 pessoas à morte no Vale do Meuse, na Bélgica, e tantas outras apresentaram sintomas no trato respiratório (NEMERY; HOET; NEMMAR, 2001). Uma pequena cidade industrial de Donora, Pensilvânia, sofreu com um desastre ambiental, em 1948, por uma névoa carregada de partículas e outros contaminantes de uma fundição local que gerou 20 mortes repentinas, 400 pessoas necessitaram serem hospitalizadas e cerca de 5000 a 7000 pessoas ficaram doentes (HELFAND; LAZARUS; THEERMAN, 2001).

Episódio acometido por um grande nevoeiro de dióxido de enxofre e aerossóis ácidos provocou a morte de mais de 4000 mil pessoas por doenças respiratórias em Londres e, ainda, entre os anos de 1956 a 1962, outros episódios importantes ocasionaram a morte de 2500 pessoas (BRAGA et al., 2007; AYRES, 2009). Assim, os eventos relacionados à poluição atmosférica foram ganhando proporções maiores com o avanço da tecnologia e as atividades humanas, que provocam alterações drásticas na química da atmosfera com lançamento de várias substâncias, que refletem diretamente na qualidade do ar que se respira (BAIRD; CANN 2011).

Essas substâncias, quando presentes em quantidades excedentes, são

denominados de poluentes atmosféricos (BAIRD; CANN, 2011). O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) define que poluente atmosférico é qualquer forma de matéria em quantidade, concentração, tempo ou outras características que tornem ou possam tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade (CONAMA, 2018).

Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS, 2018), os poluentes são responsáveis pelos altos índices de doenças respiratórias, cardiovasculares que acometem países de baixa, média e alta renda e pode ser a causa de 4,2 milhões de mortes prematuras em todo o mundo. Nesse contexto, é de suma importância conhecer as fontes e o comportamento dos poluentes na atmosfera.

Destaca-se que as fontes são naturais ou antrópicas. A forma como são lançados na atmosfera permite classificá-las em primárias, quando lançadas diretamente para atmosfera e secundárias quando passam por processos de transformação entre os poluentes primários ou substâncias que compõem a origem da atmosfera (BRAGA, 2007). As fontes ainda podem ser móveis como, por exemplo, veículos em circulação ou estacionárias como uma chaminé (POOLEY; MILLE, 1999).

As atividades antrópicas, por meio de diversas ações, são as principais fontes de poluição do ar, como exemplo, a expressiva demanda de veículos automotores em circulação (FOREHEAD; HUYNH 2018), seja de pequeno ou grande porte incluindo carros, motos, motocicletas, ônibus e caminhões. São responsáveis por processos de combustão de combustíveis fósseis ou materiais que contenham carbono, que possam emitir como subprodutos monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos entre outros liberando para atmosfera substâncias, além dos constituintes estáveis (SANCHEZ et al., 2020b; BRAGA, 2007).

Os particulados atmosféricos variam em concentração para diferentes locais em todo o mundo, sendo a base para implantação dos padrões de qualidade do ar (AYRES 2009; BONINGARI; SMIRNIOTIS 2016; ZHANG et al., 2019). Com exceção do ozônio que é um poluente secundário resultante de reações químicas entre óxidos de nitrogênio (NOx) e compostos orgânicos voláteis (COVs) formados pela

ação da luz ultravioleta (RAJAGOPALAN, AL-KINDI; BROOK 2018), o dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio e particulados tem como principal fonte processos de combustão (AYRES, 2009), incluem veículos motorizados a gasolina e diesel. A emissão de NO_x gera 5% de NO₂ e 95% de NO (GHOLAMI et al., 2020). É a espécie mais importante contendo nitrogênio emitidos para atmosfera, no entanto, seus efeitos mais significativos na atmosfera são os produtos de transformação após sua liberação na atmosfera (NT; RESEARCH; OFFICE 1996) que conduzem a problemas ambientais como redução da camada de ozônio, chuva ácida, neblina, poluição fotoquímica e emissão de gases de efeito estufa, além dos problemas vinculados à saúde, como irritação nos olhos e garganta, aperto no peito, náusea e dor de cabeça (SUBIA 2010; GHOLAMI et al., 2020).

Assim a atmosfera se apresenta como uma mistura de partículas sólidas e/ou gotículas de líquidos ou gases em suspensão com diâmetros de tamanho suficiente para estar sob ação da gravidade (MCCORMAC; VARNEY 1971) e torna-se uma grande receptora de substâncias, que dificulta identificar os poluentes que podem ser classificados como nocivos à saúde ou a qualidade do ar. Devido a essa complexidade, muitos trabalhos vem sendo desenvolvidos para tentar compreender esse mecanismo sendo esses poluentes considerados a base para a maioria dos efeitos nocivos à saúde e à qualidade do ar (AYRES, 2009; FENG et al., 2021; KIM; KABIR; KABIR, 2015; PATTANTYUS; BUSINGER; HOWELL 2018).

1.1 LEGISLAÇÃO E PADRÕES DE QUALIDADE DO AR

Com o aumento de substâncias lançadas na atmosfera aliado aos avanços tecnológicos, surge a necessidade de estabelecer normas, padrões para que as ações antrópicas sejam as mínimas possíveis ao bem estar da sociedade e todos que vivem nela, preservando o meio ambiente que, segundo a República Federativa do Brasil, no artigo 225 (LENZI; FAVERO 2014, p. 337).

Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente, equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial a sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e a coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações.

Nesse contexto, leis e normas foram sendo criadas não só no Brasil, mas em todo mundo, com a prerrogativa de estabelecer padrões que não ofereçam risco à saúde da população, à fauna e à flora, como meio de minimizar os impactos ao ambiente, garantindo, assim, qualidade do ar. Lenzi e Favero (2014) destacam que às legislações, a nível global e regional, se devem as consequências dos impactos ambientais atmosféricos que afetam o planeta de forma implacável e que os níveis de poluentes são difíceis de serem detectados e controlados.

Existem inúmeros registros dos efeitos do material particulado (MP) à saúde e encontram-se adversamente bem fundamentados (MACINTYRE et al., 2016; PERRONE et al., 2013; SALVI, 2007; TATUM; SHAPIRO, 2005; Q. YANG et al., 2019; W. YANG; OMAYE, 2009). Em decorrência desses estudos, várias diretrizes de qualidade do ar foram estabelecidas de acordo com os níveis de poluentes e com base nos impactos a saúde, que difere de região para região em todo o mundo, bem como o prazo de exposição que também varia de acordo com o poluente (AYRES 2009). Ainda que não sejam aplicadas igualmente na maioria dos países, fornecem uma base para direcionamento de padrões e limites da poluição por partículas transportadas pelo ar (ELMES; GASPARON, 2017a).

A tabela 1 resume os padrões de referência definidos em alguns países para o material particulado, embora não exista nenhuma confirmação de nível seguro ao limite de exposição abaixo do qual nenhum efeito adverso à saúde possa ocorrer ou tais efeitos serem percebidos (KIM; KABIR; KABIR 2015).

No Brasil, os padrões nacionais de qualidade do ar foram instituídos por meio da Portaria Normativa IBAMA nº 348 de 14/03/90 e da Resolução do CONAMA nº

491 de 19/11/2018, que tem como referência os valores guia recomendados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) no ano de 2005. O limite de exposição estabelecido pelo CONAMA para o material particulado atmosférico com diâmetro de corte MP_{10} , define $50 \mu\text{g m}^{-3}$ para 24 horas e $20 \mu\text{g m}^{-3}$ média anual e a fração $MP_{2,5}$ foi adicionada em 2018 com o limite de exposição em 24 horas de $25 \mu\text{g m}^{-3}$ e média anual de $10 \mu\text{g m}^{-3}$.

Tabela 1 - Padrões de qualidade do ar para material particulado - EEA, US EPA, CONAMA e OMS

| | Poluentes | Concentração | Tempo de |
|-------------------------------------------------|------------------|-----------------------|-----------------|
| EEA (União Européia, 2015) | $MP_{2,5}$ | $25 \mu\text{g/m}^3$ | 1 ano |
| | MP_{10} | $50 \mu\text{g/m}^3$ | 24 horas |
| USEPA (Estados Unidos, 2011) | $MP_{2,5}$ | $12 \mu\text{g/m}^3$ | Anual |
| | | $15 \mu\text{g/m}^3$ | Anual |
| | MP_{10} | $35 \mu\text{g/m}^3$ | 24 horas |
| CONAMA (Brasil, 2018) | $MP_{2,5}$ | $150 \mu\text{g/m}^3$ | 24 horas |
| | | $25 \mu\text{g/m}^3$ | 24 horas |
| | MP_{10} | $10 \mu\text{g/m}^3$ | Anual |
| | | $20 \mu\text{g/m}^3$ | Anual |
| OMS (Mundial, 2005) | $MP_{2,5}$ | $50 \mu\text{g/m}^3$ | 24 horas |
| | | $10 \mu\text{g/m}^3$ | Anual |
| | MP_{10} | $25 \mu\text{g/m}^3$ | 24 horas |
| | | $20 \mu\text{g/m}^3$ | Anual |
| | | $50 \mu\text{g/m}^3$ | 24 horas |

No Brasil, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos não são contemplados pela CONAMA nº 491 de 19/11/2018, que define os padrões de qualidade do ar e os limites de concentração máximos que podem ser encontrados no ar ambiente. O Programa de Controle de Poluição do ar por veículos automotores (PROCONVE) prevê a redução progressiva das emissões de hidrocarbonetos totais por veículos pesados e leves, entretanto, não preconiza limites específicos para os HPA e seus

derivados.

A União Europeia, com o objetivo de evitar e prevenir os efeitos adversos dos HPA à saúde e ao ambiente, estabeleceu o valor alvo de 1 ng m^{-3} para o benzo[a]pireno no ar ambiente e recomenda o monitoramento do benzo[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, indeno[1, 2, 3-cd]pireno e dibenzo[a,h]antraceno, conforme publicado em *Official Journal of the European Union* (2005).

1.2 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA E SAÚDE

Os recorrentes episódios de poluição atmosférica têm mostrado, por meio de estudos epidemiológicos, que exposição à poluição do ar afeta o sistema respiratório, cardiovascular, cognitivo e, recentemente, demonstrado implicações no sistema nervoso central (SCHRAUFNAGEL et al., [s.d.]; CHEW et al., 2020). Dados publicados pela Organização Mundial da Saúde (OMS, 2018) demonstram que nove em cada dez pessoas respiram ar poluído, acarretando a morte de sete milhões de pessoas todos os anos e 4,2 milhões de mortes prematuras em áreas urbanas e rurais em todo o mundo.

Os efeitos da poluição mostram correlações evidentes com os efeitos diretos na saúde humana e provocam elevado número de mortalidade e morbidade de uma série de doenças, embora alguns mecanismos ainda não sejam bem compreendidos (ANDERSON; THUNDIYIL; STOLBACH, 2012). Em adição a esse fato, vários estudos de revisão sistemática da literatura científica estão sendo avaliados estatisticamente como meio de integrar os resultados mais relevantes dos efeitos adversos à saúde.

Um estudo de revisão realizado por Simkhovich, Kleinman e Kloner (2008) relatou que um aumento de $10 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ na concentração de MP_{10} intensificou os números de internações hospitalares por doenças cardíacas, pulmonar obstrutiva crônica e pneumonia durante a investigação feita no período de nove anos em dez cidades dos Estados Unidos. Semelhantemente, foi investigado em Ontário, Canadá durante período de seis anos que a exposição de curto prazo mostrou aumentos

significativos de 2,8 e 3,7% em admissões hospitalares por doenças cardiovasculares e respiratórias respectivamente (BURNETT et al. 2007).

Estudos que avaliaram a relação de doenças com a poluição atmosférica mostraram que um acréscimo de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ de material particulado aumenta o risco de internações por acidente vascular encefálico e 12% e 13% o risco de internações por hipertensão. Esses dados foram apresentados por (DAPPER, SPOHR, ZANINI, 2016) em uma revisão sistemática sobre avaliação de doenças e poluição atmosférica no estado de São Paulo no período de 2010 a 2015.

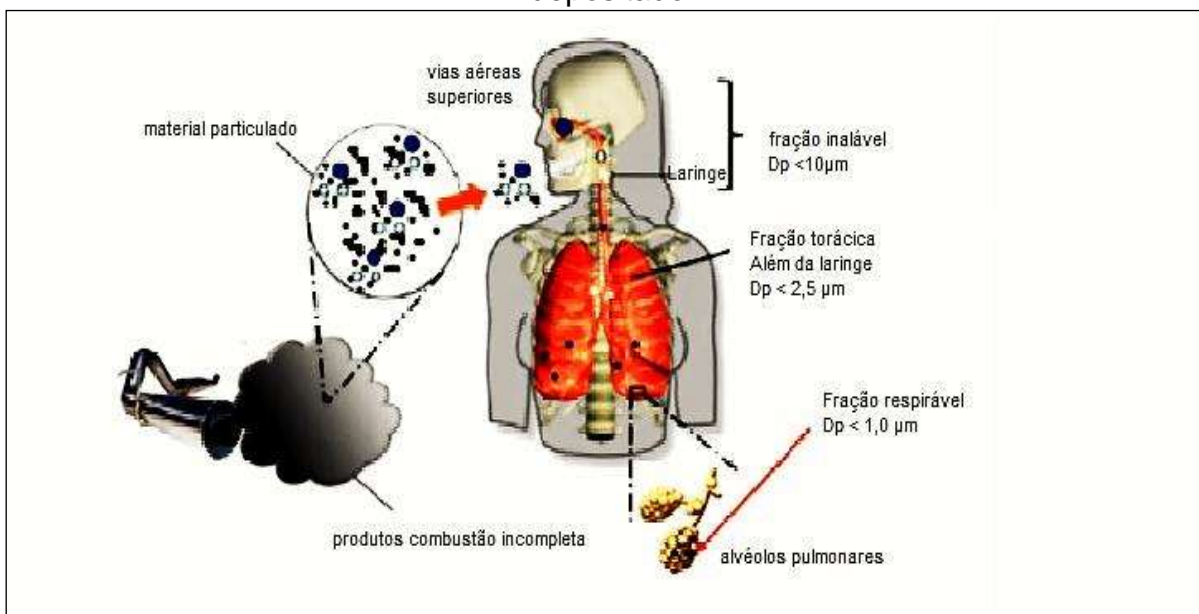
Uma revisão sistemática e meta-análise realizada em 12 países de baixa e média renda (Leste da Ásia e Pacífico) mostrou associações entre a exposição de curto prazo ao MP e os efeitos cardiorrespiratórios com maior risco de mortalidade do que de morbidade (NEWELL et al., 2017). Por sua vez, Weitekamp et al., (2020) publicaram um trabalho de revisão com dados estatísticos baseados em estudos experimentais em animais e ensaios toxicológicos em células, que a exposição a poluentes recém emitidos apresentam efeitos mais severos à saúde do que a exposição a poluentes transformados fotoquimicamente ou oxidativamente, aumentando, assim, os mediadores inflamatórios.

A exposição do ser humano à diversidade de compostos presentes na atmosfera pode ocorrer por contato dérmico, ingestão e inalação, sendo esta a via mais difícil de controlar, já que a respiração é essencial e não há como evitar (KAMPA; CASTANAS, 2008). A exposição aos poluentes do ar pode resultar em efeitos agudos, efeitos crônicos e efeitos latentes. Os efeitos agudos ocorrem em pacientes com doenças pré-existentes, entretanto, os efeitos crônicos podem afetar os pacientes que estão aparentemente livres de doenças antes da exposição (AYRES, 2009). Ao inalar os poluentes como gases, por exemplo, pode-se ocasionar danos ao tecido humano dependendo de sua solubilidade em água, concentração e capacidade de oxidar tecidos de acordo com a sensibilidade da pessoa (SCHRAUFNAGEL et al., [s.d.]). O material particulado em sua mistura complexa de substâncias compostas de material orgânico e inorgânico é comumente usados como uma medida para a poluição do ar que, associado às suas propriedades físicas e químicas, resultam em efeitos nocivos à saúde e à toxicidade (LENI; KÜNZI; GEISER, 2020), encontrados na forma de partículas sólidas e líquidas com diâmetro aerodinâmico de $1 \mu\text{m}$ ($\text{MP}_{1,0}$), $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{MP}_{2,5}$) e $10 \mu\text{m}$ (MP_{10})

(WEI; TANG, 2018). As partículas que apresentam diâmetros aerodinâmicos maiores tendem a atingir as mucosas das vias aéreas superiores provocando tosse e lacrimejamento, enquanto as partículas com diâmetros inferiores passam com facilidade para as regiões mais inferiores do trato respiratório (alvéolos pulmonares) e podem ser transportadas via membranas alvéolo capilar para corrente sanguínea e serem distribuídas para outras células do corpo aumentando a toxicidade sistêmica (GANGWAR et al., 2020).

A figura 1 expõe as regiões do sistema respiratório e o caminho pelo qual o ar poluído percorre quando inalado. Quando o ar é inalado, os mecanismos de defesa, como os cílios e muco, têm a função de filtrar partículas de diâmetros maiores que depois se instalam nas regiões superiores (traqueia ou brônquios) sendo eliminadas pelo espirro ou tosse. Já quando a fração mais fina se adentra no trato respiratório, essas passam as barreiras de defesa natural e percorrem por caminhos que podem alojar nos alvéolos, árvore traqueobrônquica ou nos bronquíolos respiratórios ou alvéolos, onde ocorrem as trocas gasosas podendo comprometer o funcionamento dos pulmões (KIM; KABIR; KABIR, 2015).

Figura 1 - Sistema respiratório humano e as regiões que o material particulado é depositado



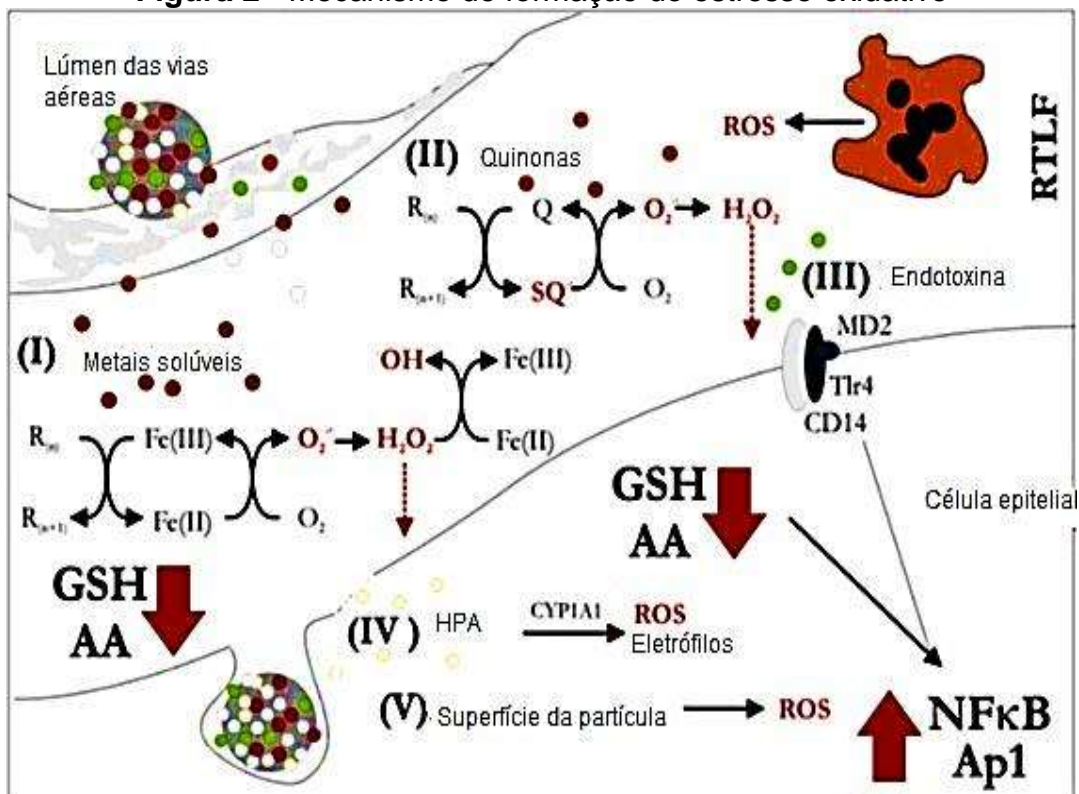
Fonte: Adaptado de Guarieiro e colaboradores (2011)

Os constituintes inalados interagem com as células epiteliais que revestem as vias aéreas (MORAKINYO; MOKGOBU; MUKHOLA, 2016). Essas células podem

ser estimuladas pela poluição do ar, pois acionam as vias de sinalização celular (SCHRAUFNAGEL et al., [s.d.]). As células estimuladas atuam como parte das respostas imunes multicelulares e a perturbação delas pode ocasionar doenças (GLENCROSS et al., 2020). Esse mecanismo gera o estresse oxidativo (figura 2).

A capacidade do MP inalado provocar danos celulares por meio de reações oxidativas é denominada potencial oxidativo (PO) (GAO et al., 2020). O MP, quando inalado, oxida moléculas alvo provocando espécies reativas de oxigênio (GAO et al., 2020) que envolve a peroxidação lipídica, depleção de antioxidantes e ativação da sinalização pro-inflamatória que provoca uma cascata de eventos que podem afetar os órgãos mais distantes e, quanto maior a área superficial das partículas, maior será a capacidade de produzir estresse oxidativo (SCHRAUFNAGEL et al., [s.d.]). Os efeitos são mais suscetíveis às pessoas com sistema imunológico debilitado, com doenças pulmonares e cardiopulmonares e maiores riscos para crianças e idosos (H. LIU; DUNEA [s.d.]).

Figura 2 - Mecanismo de formação do estresse oxidativo



Fonte: Adaptado KELLY, Frank J.; FUSSEL, Julia C. (2012).

Os cinco mecanismos interligados que provocam o estresse oxidativo

descritos na figura 2 podem ser elucidados pela inserção de metais redox ativos, como ferro, no pulmão na presença de redutores biológicos ($R_{(n = \text{número de elétrons})}$) e oxigênio para produzir radical superóxido, peróxido de hidrogênio e radical hidroxila (I). enquanto que Quinonas na superfície da partícula cujo ciclo redox na presença de redutores biológicos formam o radical semi-quinona que também produzirá H_2O_2 (II). A endotoxina bacteriana associada à superfície da partícula pode desencadear inflamação por meio de sua interação com o receptor TLR4 / CD14 / MD2 (III). No mecanismo (IV) os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) não têm atividade oxidativa intrínseca, mas podem sofrer biotransformação in vivo em espécies de quinonas por meio da ação do P450cyp1A1. Finalmente em (V) a própria superfície da partícula também demonstrou causar estresse oxidativo in vivo, embora os mecanismos pelos quais isso ocorre não estejam bem definidos (KELLY et al., 2012).

1.3 TÉCNICAS DE AMOSTRAGEM PARA MATERIAL PARTICULADO

Para que ações de controle de qualidade possam ser implementadas, uma análise da composição física e química específica do MP precisa ser minuciosamente caracterizada. O avanço dos estudos sobre a caracterização do material particulado levou ao desenvolvimento de técnicas e instrumentos de amostragem capazes de detalhar, não só a composição de uma única partícula, mas, também, frações de tamanho (ELMES; GASPARON, 2017b). Atualmente, há vários sistemas de amostragem disponíveis para MP, desde amostradores ativos e passivos, embora a maioria envolva ciclones ou impactadores para a separação do tamanho de partículas, com base em filtros para análises laboratoriais off-line, até instrumentos on-line para a coleta de MP (ELMES; GASPARON, 2017b).

Os amostradores ativos que operam com sucção de ar podem ser dividido em duas categorias: os amostradores de grande volume (AGV), denominado Hi-Vol (abreviatura do termo em inglês *High Volume Sampler*) e os de baixo volume, conhecidos como Low-Vol, (do inglês, *Low Volume Sampler*). Os AGV são os mais utilizados para amostragem de material particulado atmosférico. O sistema funciona por meio de sucção com vazão entre 1,10 - 1,20 $m^3 \text{ min}^{-1}$, utilizando para coleta

filtros de material inerte como filtro de fibra de quartzo, de teflon ou de fibra de vidro, para a retenção do MP. Esses amostradores, que geralmente coletam partículas de 10 μm e 2,5 μm , funcionam com o chamado “diâmetro de corte” que é obtido em função da geometria da cabeça de separação do amostrador e da vazão operada pelo aparelho (ENERGÉTICA, 2019). A separação é importante para estudos sobre a distribuição do MP por tamanho aerodinâmico, sobre as fontes de emissões e, também, sobre as propriedades e a composição das partículas em função do tamanho.

Os amostradores de baixo volume podem ser representados pelo ciclone projetado de modo que o ar aspirado se mova em um canal circular ou helicoidal com raio de tamanho decrescente. A ação da força centrífuga que age sobre as partículas carregadas pelo fluxo de gás empurra-as na direção das paredes, retirando-as do fluxo gasoso. As forças centrífugas fazem com que as partículas se choquem contra as paredes, isto provoca redução na sua velocidade e sua queda (FINLAYSON-PITTIS; PITTIS, 2000).

1.4 REFERÊNCIAS

AKITSU, T. *Pollution and Environmental Problems*. In: AKITSU, T. **Environmental Science: Society, Nature, and Techlogy**. Singapura: Jenny Stanford Publishing, 2019, p. 1–6.

ANDERSON, J. O., THUNDIYIL, J. G.; STOLBACH, A. *Clearing the Air: A Review of the Effects of Particulate Matter Air Pollution on Human Health*. **Journal of Medical Toxicology**, Washington, DC, 2012. v. 8(2), p. 166–75.

AYRES, J. **Atmospheric pollutants**. Asthma and COPD, 2009, p. 507–14.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4.ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BRAGA, Benedito, Ivanildo Hespanhol, João G. Lotufo, Jose Carlos Mierzwa, Mario Thadeu Barros, Milton Spencer, Monica Porto, Nelson Nucci, Neusa Juliano, Sergio Eiger. **Introdução à engenharia ambiental**. 2ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRASIL. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Brasil | Londrina | Panorama Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/>. Acesso em: 27 jul. 2020.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conama Resolução nº 491, 19.11.2018, Dispõe sobre padrões da qualidade do ar. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, D.F., 21 nov. 2018, Ed. 223. Seção 1, p.155.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Boletim Epidemiológico Perfil da morbimortalidade por doenças respiratórias crônicas no Brasil, 2003 a 2013**. Brasília, DF, Ano 2016 V. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/doencas_respiratorias_cronicas.pdf. Acesso em: 23 nov. 2020.

BREWER, T. L. *Black carbon emissions and regulatory policies in transportation*. In: THOMAS, S. D. (ed). **Energy Policy**. v. 129, p. 1047–55, 2018. USA. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2019.02.073>. Acesso em: 09 maio 2019.

BONINGARI, T.; SMIRNIOTIS, P. G. *Impact of nitrogen oxides on the environment and human health: Mn-based materials for the NOx abatement*. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 13, p.133–41, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.coche.2016.09.004>. Acesso em: 05 set. 2019.

BURNETT, Brook, J., R., Dann, T. et al. Interpretação adicional do efeito agudo do dióxido de nitrogênio observado em estudos canadenses de séries temporais. **J Expo Sci Environ Epidemiol**, v. 17, S36 – S44 (2007). Disponível: <https://doi.org/10.1038/sj.jes.7500626>. Acesso em: 05 set. 2019.

CHEREMISINOFF, N. P. **Handbook of air pollution prevention and control**. Butterworth-Heinemann, 2016. New York: v.13. 560 p.

CHEW, S. et al. *Neurochemistry International Impairment of mitochondrial function by particulate matter: Implications for the brain*. In: WADA, K. (ed). **Neurochemistry International**. v. 135, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.neuint.2020.104694>. Acesso em: 10 ago. 2020.

Dapper, Steffani Nikoli, Caroline Spohr, e Roselaine Ruviaro Zanini. (2016). “Poluição Do Ar Como Fator De Risco Para a Saúde: Uma revisão sistemática No Estado De São Paulo ” **Estudos Avançados**. 30 (86): 83-97. <https://www.revistas.usp.br/eav/article/view/115082>.

ELMES, M.; GASPARNON, M. *Sampling and single particle analysis for the chemical characterisation of fine atmospheric particulates: A review*. **Journal of Environmental Management**, 2017b. v. 202, p. 137–50. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.06.067>. Acesso em: 17 fev. 2020.

EUROPEAN COMMISSIONS, *Directive 2004/107/ec of the European parliament and of the council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air*. **Official J Eur Union**, 2005, L23. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2005:023:0003:0016:EN:PDF> Acesso em: 17 jan. 2019.

EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. Disponível em: <https://www.eea.europa.eu/pt>. Acesso em: 15 ago. 2020.

FANG, T, H et al. *PM 2,5 water-soluble elements in the southeastern United States: automated analytical method development , spatiotemporal distributions , source apportionment , and implications for health*. **Atmos. Chem. Phys**, 2015, v.15, p. 11667–82.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. *Kinetics and Atmospheric Chemistry*. In: **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere**. [s.l: s.n.] p. 130–178.

FONTAL, M. et al. *Broad spectrum analysis of polar and apolar organic compounds*

in submicron atmospheric particles. Journal of Chromatography A, 2015, v. 1404, p. 28–38. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2015.05.042>. Acesso em: 5 jun. 2019.

FOREHEAD, H.; HUYNH, N. *Review of modelling air pollution from traffic at street-level - The state of the science*. In: SONNE, C. (coord. ed.) **Environmental Pollution**. :Elsevier. 2018, v. 241, p. 775–86. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.019>. Acesso em: 05 jun. 2019

GANGWAR, R. S. et al. *Oxidative stress pathways of air pollution mediated toxicity: Recent insights*. In: GRUNE, T. (ed.) **Redox Biology**, Holanda: Elsevier, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.redox.2020.101545>. Acesso em: 04. Out..2020

GAO, D. et al. *Ambient particulate matter oxidative potential: Chemical determinants, associated health effects, and strategies for risk management*. In: MUDWAY, I. (ed.) **Free Radical Biology and Medicine**, Holanda, v. 151, p. 7–25, maio 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2020.04.028>. Acesso em: 04. Out. 2020.

GLENCROSS, D. A. et al. *Air pollution and its effects on the immune system*. In: MUDWAY, I. (ed.) **Free Radical Biology and Medicine**, Holanda, v. 151, p. 56-68, maio 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2020.01.179>. Acesso em: 30. Abr. 2020.

GHOLAMI, F, et al.. *Technologies for the nitrogen oxides reduction from flue gas: A review*. In: BARCELÓ, D. (ed.). **Science of the Total Environment**, Holanda, v. 714, art. 136712, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136712>. Acesso em: 12.12.2020.

HAO, X. et al. 2018. *Characterization and carcinogenic risk assessment of polycyclic aromatic and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in exhaust emission from gasoline passenger cars using on-road measurements in Beijing, China*. In:

BARCELÓ, D. (ed.). **Science of the Total Environment**, Holanda, v. 645, p. 347–55. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.113>. Acesso em: 31. Mai. 2019.

HARRISON, R. M. et al. *Relationship of polycyclic aromatic hydrocarbons with oxy(quinone) and nitro derivatives during air mass transport*. In: BARCELÓ, D. (ed.). **Science of the Total Environment**, Holanda, v. 572, p 1175–83, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.0300048-9697/>. Acesso em: 31 mai.

2019

HELFAND, W. H.; LAZARUS J.; THEERMAN, P. *Donora, Pennsylvania: An environmental disaster of the 20th century. American Journal of Public Health*, (s.l),v. 91, No. 4, 2001.

HOWARD, A. J. *Air and Water Pollution. Journal of the Forensic Science Society*, (s.l) ed. 16, p. 181–87, 1976.

KAMPA, M.; CASTANAS, E. *Human health effects of air pollution*. In: SONNE, C. (coord. ed.) **Environmental Pollution**. :Elsevier. 2008, v. 151, p. 362–67.

KELLY, FRANK J. JULIA C. FUSSELL, Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter, **Atmospheric Environment**, Volume 60, 2012,Pages 504-526, Disponível: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.06.039>.

KARAGULIAN, F. et al. *Contributions to cities' ambient particulate matter (PM): A systematic review of local source contributions at global level*. In: CHAN, C.K. **Atmospheric Environment**. :Elsevier, v. 120, p. 475–83. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.087>. Acesso em:02. Fev. 2019.

KIM, K.; JAHAN, S.A.; KABIR, E.; BROWN, R.J.C. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. In: SCHAUER, J. J. **Environment International**. 2013a, . Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019>. Acesso em: 02. Fev. 2019.

KIM, K.; JAHAN, S.A.; KABIR, E.; BROWN, R.J.C.; *A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects*. In: SCHAUER, J. J. **Environment International**. 2013b, v. 60, p. 71–80. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019>. Acesso em: 02. Fev. 2019.

KIM, K.; KABIR, E.; KABIR, S. *A review on the human health impact of airborne particulate matter*. In: SCHAUER, J. J. **Environment International**. 2015, v. 74, p. 136–43. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.005>. Acesso em:02. Fev. 2019.

LENI, Z.; KÜNZI L.; GEISER, M. *Air pollution causing oxidative stress*. In: MANAUTOU, J. E (ed). **Current Opinion in Toxicology**. abr. – jun. 2020, v 20–21, p. 1–8. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cotox.2020.02.006>. Acesso em: 12 nov 2020.

LENZI, E.; FAVERO, L. O. B. **Introdução à química da atmosfera: ciência, vida e sobrevivência.** Rio de Janeiro. LTC, 2014.

LI, Y. J. et al. 2017. *Real-time chemical characterization of atmospheric particulate matter in China: A review.* In: CHAN, C.K. **Atmospheric Environment.** :Elsevier 2017, v. 158, p. 270 e 304. Disponível em: Acesso em: 15. Dez. 2020.

LIU, H.-Y et at. **Uma revisão dos efeitos da matéria particulada no ar nos sintomas e doenças respiratórias de crianças pequenas.** *Atmosfera* 2018 , v. 9 , p. 150. Disponível: <https://doi.org/10.1016/j.cotox.2020.02.006> Acesso: 15. Dez. 2020.

LU, J. et al. **Expansion of city scale, traffic modes, traffic congestion, and air pollution.** *Cities*, 2020, p. Disponível: 108. 10.1016/j.cities.2020.102974. Acesso: 17. dez. 2020.

LONDRINA, Prefeitura municipal de Londrina. **Mapa | Cidade.** Disponível em: <https://www.londrina.pr.gov.br/>. Acesso em: 27 nov. 2020.

MACINTYRE, H. L. et al. *Mortality and emergency hospitalizations associated with atmospheric particulate matter episodes across the UK in spring 2014* In: SCHAUER, J. J. **Environment International.** 2016, v. 97, p. 108–16. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2016.07.018>. Acesso em: 14. Out. 2019.

MARINELLO, S.; LOLLI, F.; GAMBERINI, R. 2020. *Roadway tunnels: A critical review of air pollutant concentrations and vehicular emissions.* In: NOLAND, R.B.; **Transportation Research Part D: Transport and Environment.** :Elsevier, 2020, v. 86, art. 102478. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trd.2020.102478>. Acesso em: 16. Dez. 2020.

MCCORMAC, B. M.; VARNEY, R.1. **Importance of Understanding Air Pollution.** 1971,p. 1-7.

MESQUITA, S. R. et al. (2015). *Differential embryotoxicity of the organic pollutants in rural and urban air particles.* In: SONNE, C. (coord. ed.) **Environmental Pollution.** :Elsevier. 2015, v. 206, p. 535–42. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.08.008>. Acesso em: 05. Juh. 2019.

MORAKINYO, Oyewale et al. *Health Outcomes of Exposure to Biological and Chemical Components of Inhalable and Respirable Particulate Matter.* *International*

journal of environmental research and public health vol. 13,6 592. 2016, Disponível em: doi:10.3390/ijerph13060592. Acesso: 10. Jan. 2019.

NEMERY, B.; HOET, P. H.M.; NEMMAR, A. ***The Meuse Valley fog of 1930: An air pollution disaster***. Lancet, 2001.

NEWELL, K. et al. *Cardiorespiratory health effects of particulate ambient air pollution exposure in low-income and middle-income countries: a systematic review and meta-analysis*. ***The Lancet Planetary Health***, v. 1, p. 360–67, dez 2017. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S2542-5196\(17\)30166-3](http://dx.doi.org/10.1016/S2542-5196(17)30166-3). Acesso em: 11. jan. 2019.

Nt, R. G. D E R W E. **Atmospheric Chemistry** Atmospheric Processes Research, e Meteorological Office. 1996. Academic Press”.

ORGANISATION FOR ECONOMIC COOPERATION AND DEVELOPMENT. Indicators | modelling Disponível em: <https://www.oecd.org/>. Acesso em: 03 nov. 2020.

OFFICIAL JOURNAL OF THE EUROPEAN. Legislação. Disponível: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT>. Acesso em: 20 dez. 2020.

PANDEY, S. K.; KI-HYUN, K; BROWN, R. J. C. *A review of techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air*. **Trends in Analytical Chemistry**, 2011a, v. 30, p. 1716–39. Disponível em: <http://www.elsevier.com/locate/trac>. Acesso em: 2 jun. 2019.

PARANÁ. Departamento de Trânsito do Paraná. Disponível em: <http://www.detran.pr.gov.br/virada.html>. Acesso em:10 ago. 2020.

PARANÁ. Instituto de Desenvolvimento Rural do Paraná – Iapar-Emater clima, Londrina. Disponível em: <http://www.idrparana.pr.gov.br/>. Acesso em: 20 jul. 2020.

PARANÁ. Sistema de meteorologia do Parana. Dados | Estações. Disponível em: <http://www.simepar.br/>. Acesso em: maio 2020.

PENG, J. et al. Gasoline aromáticos: um determinante crítico da formação de aerossol orgânico secundário urbano. In: **Atmospheric Chemistry and Physics**. 2017, v. 17, p. 10743–10752. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/acp-17-10743-2017>. Acesso em: 12. Jan. 2019.

PERRONE, M. G. et al. *Particle size, chemical composition, seasons of the year and urban, rural or remote site origins as determinants of biological effects of particulate matter on pulmonary cells*. In: SONNE, C. (coord. ed.) **Environmental Pollution**. Elsevier, 2013, v. 176, p. 215–27. Disponível em: Acesso em:

POOLEY, F. D.; MILAGROS, M. *Composition of Air Pollution Particles*. **Air Pollution and Health**, Academic Press, (s.l) ,1999, p. 619–34.

RENGARAJAN, T. et al. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons with special focus on cancer. **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine**. :Elsevier, 2015. v. 5, p. 182–89. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S2221-1691\(15\)30003-4](http://dx.doi.org/10.1016/S2221-1691(15)30003-4). Acesso em: 22. Fev. 2019.

RAJAGOPALAN, S. et al. *Air Pollution and Cardiovascular Disease: JACC State-of-the-Art Review*. **Journal of the American College of Cardiology**. :Elsevier, 2018. v. 72, p. 2054–70. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jacc.2018.07.099>. Acesso em: 22. Fev. 2019.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. São Paulo: Bookman, 2004.

SALVI, S. *Health effects of ambient air pollution in children*. In: FITZGERALD, D. (ed) **Paediatric Respiratory Reviews**, (s.l). :Elsevier, 2007, v. 8, p. 275–80.

SANCHEZ, K. A. et al. 2020a. Urban policy interventions to reduce traffic emissions and traffic-related air pollution: Protocol for a systematic evidence map. In: SCHAUER, J. J. **Environment International**. :Elsevier, jun. 2019, v. 142. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.redox.2020.101545>. Acesso: 14. Dez. 2020.

SCHRAUFNAGEL, D. E. et al. *Air Pollution and Noncommunicable Diseases A Review by the Forum of International Respiratory Societies*. Environmental Committee ,Part 1 : The Damaging Effects of Air Pollution. **Journal CHEST**, 2018, v. 155, p. 409–16. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chest.2018.10.042>. Acesso em: 12.dez. 2020.

SHIRMOHAMMADI, F. et al. *Oxidative potential of on-road fine particulate matter (MP2.5) measured on major freeways of Los Angeles, CA, and a 10-year comparison with earlier roadside studies*. In: SCHAUER, J. J. (ed.) **Atmospheric Environment**. Elsevier, jan. 2017, v. 148, p. 102–14. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.042>. Acesso em: 18. Mai. 2019.

SIMKHOVICH, B. Z., et al. *Air Pollution and Cardiovascular Injury. Epidemiology, Toxicology, and Mechanisms. Journal of the American College of Cardiology.* (s.l) Elsevier, 2018. v. 52, p. 719–26

SIVARETHINAMOHAN, R. et al. *Impact of air pollution in health and socio-economic aspects: Review on future approach.* In: BLAND, S. **Materials Today: Proceedings.** Elsevier, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.540>. Acesso em: 18.dez. 2020.

SOUZA, K. F. et al. *Diurnal and nocturnal measurements of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH compounds in atmospheric particulate matter of a sugar cane burning region.* In: CHAN, C.K. **Atmospheric Environment.** :Elsevier. 2014, v. 83, p 193-201. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.11.007>. Acesso em: 6 jun. 2019.

SUBIA B.; KUNDU, J.; KUNDU, S. C. **NOx Pollutants from Diesel Vehicles and Trends in the Control Technologies.** Intech Open, 2010, v. 524, p. 141-157. Disponível: DOI: 10.5772 / intechopen.81112. Acesso: 20.dez.2020.

TATUM, A. J.; SHAPIRO, G. G. *The effects of outdoor air pollution and tobacco smoke on asthma.* **Immunology and Allergy Clinics of North America**, 2005, v. 25, p.15–30. Disponível: DOI:10.1016 / j.iac.2004.09.003. Acesso: 20.dez. 2020.

TRABOULSI, H. et al. *Inhaled Pollutants: The Molecular Scene behind Respiratory and Systemic Diseases Associated with Ultrafine Particulate Matter.* *Int. J. Mol. Sci.* 2017, 18, 243.

VALLERO, D. A. **Fundamentals of air pollution**, 5 ed. s.l. 2014.

WANG, Mengjing et al. 2020. *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor environments are still imposing carcinogenic risk.* **Journal of Hazardous Materials.** Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124531>. Acesso em:24. Nov. 2020.

WEI, Tingting; MENG, Tang. Biological effects of airborne fine particulate matter (PM2.5) exposure on pulmonary immune system. In: **Environmental Toxicology and Pharmacology** **60.** 2018, p. 195–201. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2018.04.004>. Acesso em: 21. Nov. 2019.

WEITEKAMP, C. A. et al. *Health effects from freshly emitted versus oxidatively or photochemically aged air pollutants.* In: **Science of the Total Environment**, 2020, v. 704. Disponível em:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135772>. Acesso em: 02.

Mar. 2020.

WILSON, W. E. et al. **Monitoring of particulate matter outdoors**. Chemosphere, 2002, v. 49, p. 1009–43. Disponível: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653502002709>. Acesso: 21. Mai. 2019.

YANG, Qian et al. *Effects of fine particulate matter on the ocular surface: An in vitro and in vivo study*. **Biomedicine and Pharmacotherapy**, abr. 2019, v. 117, p. 0–7. Disponível: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.02.068>. Acesso: 12.mai. 2020.

YANG, W.; STANLEY, T. O. *Air pollutants, oxidative stress and human health*. **Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**. 2009. v. 674, p. 45–54. Disponível: DOI:10.1016 / j.mrgentox.2008.10.005. Acesso em: 22. jan. 2020.

ZALAKEVICIUTE, R. et al. *Quantifying decade-long effects of fuel and traffic regulations on urban ambient PM_{2.5} pollution in a mid-size South American city*. **Atmospheric Pollution Research**, 2018, v. 9, p. 66–75. Acesso: 22. Jan. 2020.

ZHANG, L. et al. *Characteristics of air pollutants inside and outside a primary school classroom in Beijing and respiratory health impact on children*. **Environmental Pollution**, 2019 v. 255. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113147>. Acesso: 12. Jan. 2020.

ZHENG X, ZHANG S, WU Y et al. Características das emissões de carbono negro de veículos leves de passageiros em uso. *Poluição Ambiental* (Barking, Essex: 1987). Dezembro de 2017; 231 (Pt 1): 348-356. Disponível: DOI: 10.1016 / j.envpol.2017.08.002. Acesso em: 24. nov. 2020

WILSON JR., W. E. et al. Monitoring Of Particulate Matter Outdoors. Chemosphere 49. 2002. p. 1009-1043.

WANG, M. et al.. *Journal of Hazardous Materials*. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124531>. Acesso em: 10 dez. 2020.

CAPÍTULO 2

MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

2 MATERIAL PARTICULADO

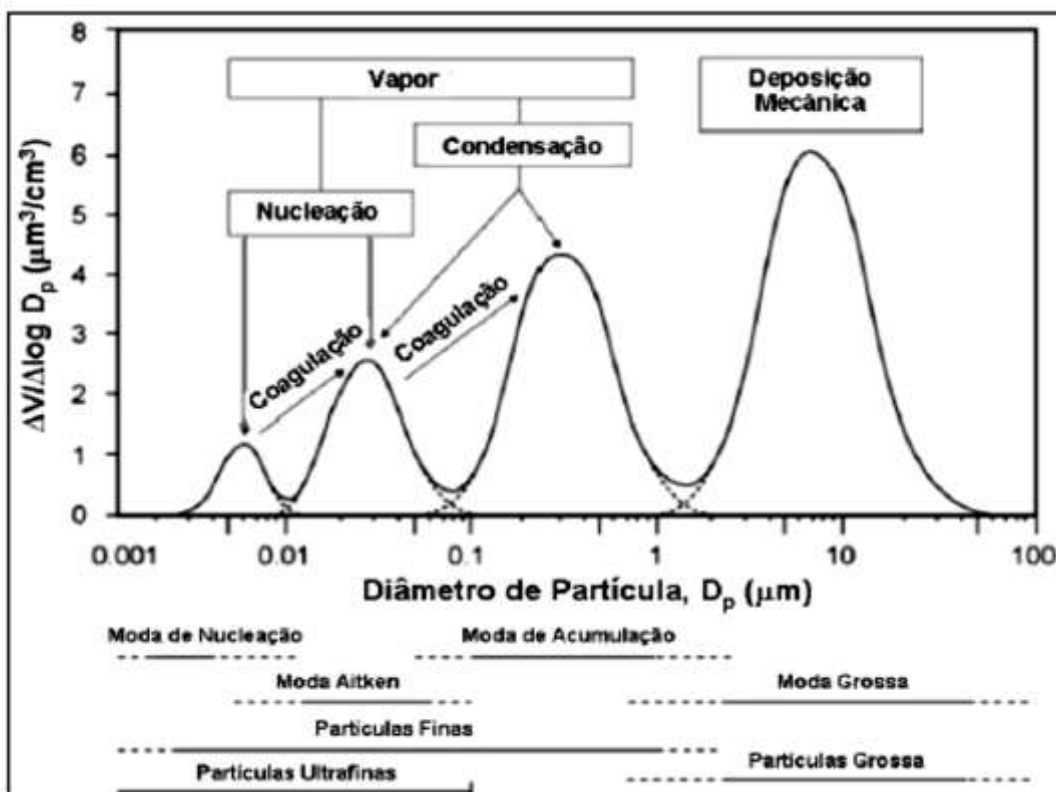
O material particulado (MP) é definido como um conjunto de partículas sólidas e líquidas dispersas no ar com diâmetro inferior a 100 µm (BAIRD; CANN, 2011; FINLAYSON-PITTIS; PITTIS, 2000). A existência de partículas em suspensão na atmosfera abrange uma variedade de propriedades morfológicas, químicas, físicas e termodinâmicas e são provenientes de fontes distintas com uma composição química muito complexa (WILSON et al., 2002).

As fontes de formação podem ser mediante processos naturais, como erupções vulcânicas, grãos de pólen, incêndios, spray marinho e antrópicas a nível global, regional e local (NAING et al., 2020). Em escala global, as fontes antrópicas mais importantes são as emissões industriais, o setor de transporte, fontes domésticas, as resultantes da queima de biomassa, construção/demolição e as agrícolas (CALVO et al., 2013). A queima de vegetação para fins agrícolas representa também uma importante fonte de MP em certas regiões do planeta (GONÇALVES et al., 2011). Em escala local e regional, em geral, as fontes antrópicas mais importantes de MP são a queima de combustíveis fósseis, centrais termoelétricas, atividades industriais e emissão de escape e desgaste de pneus por ressuspensão do material depositado nas estradas (AMATO et al., 2009, 2011; JIANG et al., 2005; SCHAUER et al., 2006; THORPE; HARRISON, 2010). Uma proporção importante do MP de origem antrópica é constituída por partículas secundárias, formadas a partir de gases poluentes (SEINFELD; PANDIS, 2006). As partículas emitidas diretamente da fonte são consideradas primárias e, posteriormente, na atmosfera, podem sofrer reações químicas, partículas secundárias e gerar substâncias de baixa volatilidade e, como resultado, a condensação em fase sólida ou líquida, tornando material particulado (KELLY; FUSSELL, 2012). As partículas, em geral, são classificadas e medidas quanto à distribuição de número, área, volume e tamanho. A determinação do tamanho das partículas é muito importante, uma vez que permite identificar as fontes e processos químicos que lhe deram origem, bem como avaliar o modo de transporte e deposição e o grau de influência sobre a saúde (FINLAYSON-PITTIS; PITTIS, 2000).

O tamanho das partículas atmosféricas varia entre poucos angstroms (Å) a algumas dezenas de micrômetros (μm). Normalmente, é expresso em diâmetro aerodinâmico (Da) que corresponde ao diâmetro de uma esfera de densidade unitária (1g cm^{-3}) e que possui o mesmo mecanismo de velocidade de queda na atmosfera que uma partícula real. (SEINFELD; PANDIS, 2006).

O material particulado pode ser subdividido em uma série de intervalos de tamanhos denominados “modos” ou “modas” que estão, na sua maioria, relacionados com os seus mecanismos de formação (figura 3). As definições dos termos usados para descrever as distribuições de tamanho em termos modais são: modo de nucleação, Aitken, acumulação e modo grosseiro (FINLAYSON-PITTIS; PITTIS, 2000).

Figura 3 - Distribuição do MP em função do diâmetro de partícula e identificação das modas



Fonte: BAIRD, COLIN. Química ambiental. Adaptado 2011.

As partículas do modo de nucleação são resultantes da condensação de vapores de sulfatos, nitratos e partículas de fuligem formadas pela combustão

(BAIRD, 2011; SEINFELD; PANDIS, 2006). A formação de partículas maiores pode ocorrer tanto por condensação ou coagulação. A coagulação consiste na colisão de partículas menores sujeitas ao movimento browniano que se agregam formando uma partícula com volume e massa maiores (BAIRD, 2011; SEINFELD; PANDIS, 2006). E a condensação ocorre na superfície de particulados sólidos que estão dispersos na atmosfera e funcionam como núcleos de condensação (BAIRD, 2011).

No modo Aitken, é provável que as partículas sejam de fontes secundárias e se formem por processos de coagulação a partir do modo de nucleação ou por condensação sobre partículas preexistentes (SEINFELD; PANDIS, 2006).

As partículas no modo de acumulação possuem composição química diversa, resultado da incorporação de partículas de origens distintas. Em razão do seu tamanho, contam com um tempo de residência na atmosfera longo, variando de dias até semanas e podem ser transportadas a longas distâncias. Estas partículas são, principalmente, removidas da atmosfera por precipitação (ROCHA et al., 2009). Partículas grossas são geradas por processos mecânicos, como o vento, e seu intervalo de tamanho é maior que 2,5 μm de diâmetro. Em decorrência disso, elas têm tempo de residência curto na atmosfera, depositando não muito longe da fonte emissora (ROCHA et al., 2009).

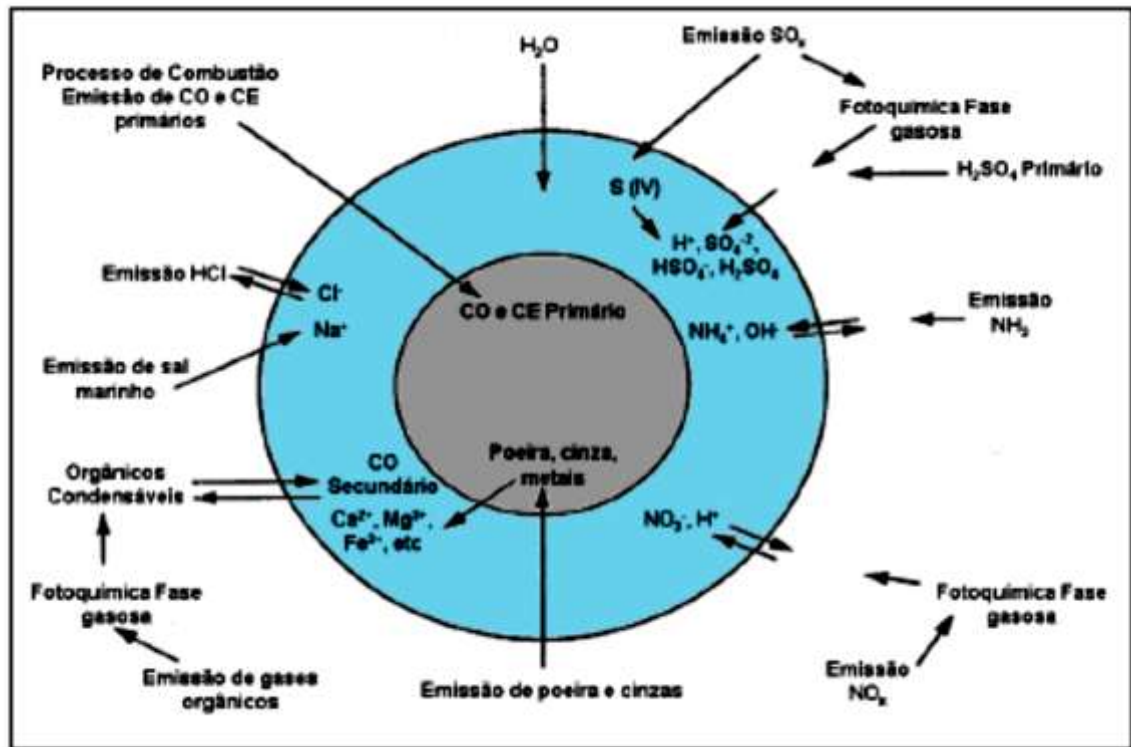
Segundo Baird e Cann (2011), o material particulado, de modo geral, é qualitativamente classificado em particulado grosso e fino, dependendo do seu diâmetro ser maior ou menor que 2,5 μm . As partículas inaláveis grossas ($\text{MP}_{2,5-10}$) são as que possuem o diâmetro aerodinâmico médio das partículas no intervalo de 2,5 a 10 μm e as partículas finas ou respiráveis ($\text{MP}_{2,5}$) são inferiores a 2,5 μm . Parte do MP inferior a 2,5 μm também são denominados de partículas quase ultrafinas ($\text{MP}_{0,25}$) e ultrafinas ($\text{MP}_{0,1}$) (BAIRD; CANN, 2011; MINGUILLÓN et al., 2008; FREITAS; SOLCI, 2009).

2.1 ESPÉCIES ASSOCIADAS AO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

O MP é uma matriz complexa de espécies químicas que dependem das fontes e mecanismos de formação. As partículas suspensas na atmosfera podem

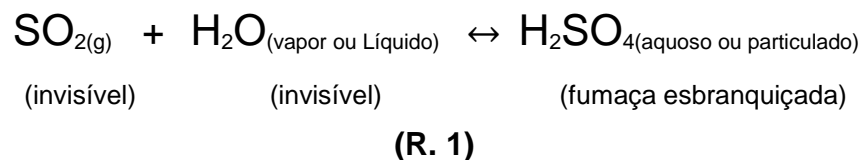
ser constituídas, principalmente, de carbono orgânico e elementar, íons inorgânicos, sulfatos, nitratos, amônio, água e sais marinhos (BAIRD; CANN, 2011), como representado na figura 4. Os processos de combustão e/ou industriais liberam para atmosfera compostos orgânicos e inorgânicos que podem sofrer reações químicas e formarem os particulados (BAIRD, CANN, 2011).

Figura 4 - Espécies químicas de uma partícula

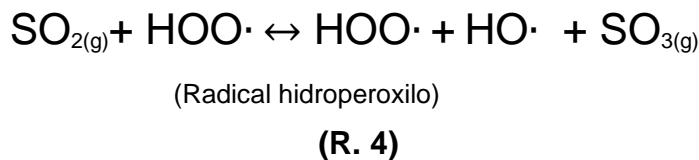
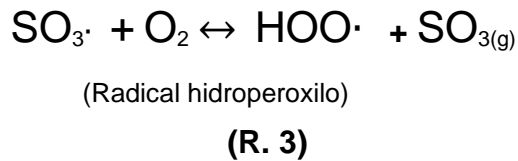
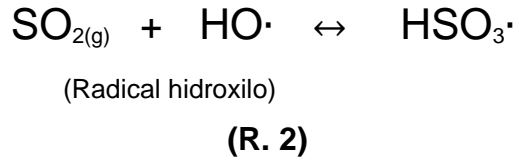


Fonte: Barro et al. (2009)

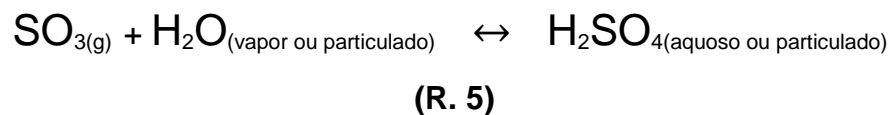
Os sulfatos são característicos de processos de oxidação do dióxido de enxofre (SO₂), o qual pode ter origem natural (por meio de emissões vulcânicas e compostos com enxofre provenientes da crosta terrestre ou dos oceanos) ou antrópica (principalmente por meio de processos de combustão de materiais fósseis) (BAIRD, CANN, 2011). Uma vez emitido, o SO₂ pode seguir caminhos diferentes na atmosfera conforme reações descritas por Lenzi e Favero (2014):



O segundo caminho, em condições apropriadas, o $\text{SO}_{2(g)}$ com o S no estado de oxidação IV, é oxidado a $\text{SO}_{3(g)}$ com S no estado de oxidação VI, reage com água formando ácido sulfúrico H_2SO_4 .



O radical hidroxilo formado na reação (4) recomeça o processo conforme a reação (2). O SO_3 formado reage com água, (5), formando o ácido sulfúrico, aquoso ou particulado.



O nitrato associado ao MP, também característico de processos de oxidação, (NO_2) forma-se a partir do NO e é expelido pela combustão de gás, combustíveis líquidos e carvão em alta temperatura (HOPKE et al., 2020). Normalmente, as concentrações de nitrato tendem a prevalecer quando temperaturas inferiores são observadas, contribuindo para formação de nitrato de amônio no particulado e o sulfato atinge maiores concentrações no verão (temperaturas elevadas) quando o aumento da atividades fotoquímicas permite a formação mais homogênea de sulfato a partir do SO_2 emitido (HOPKE et al., 2020).

Os processos de combustão podem, ainda, emitir partículas constituídas de quantidades significativas de carbono, que podem servir de núcleos em que

espécies químicas podem ser adsorvidas, compostos orgânicos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, quinonas e outros (KELLY; FUSSELL, 2012).

2.1.1 *Black Carbon* (BC)

Um dos componentes importantes associado ao MP é o *black carbon* (BC) que, em escala global, tem sido considerado um poderoso absorvente de radiação solar em ampla faixa espectral, sendo um contribuinte para o aquecimento global (ZHENG et al., 2017). O termo *black carbon* tem sido usado para representar o constituinte carbonáceo do material particulado atmosférico e é definido (PETZOLD et al., 2013) como componente que absorve todos os comprimentos de onda da radiação solar presentes na troposfera. O BC é formado durante a queima de combustíveis à base de carbono (CHEN et al., 2020) e as principais fontes de BC incluem emissões de veículos a diesel, aquecimento residencial utilizando carvão ou madeira e queima de biomassa a céu aberto, como florestas, gramados e resíduos agrícolas (BRIGGS; LONG, 2016).

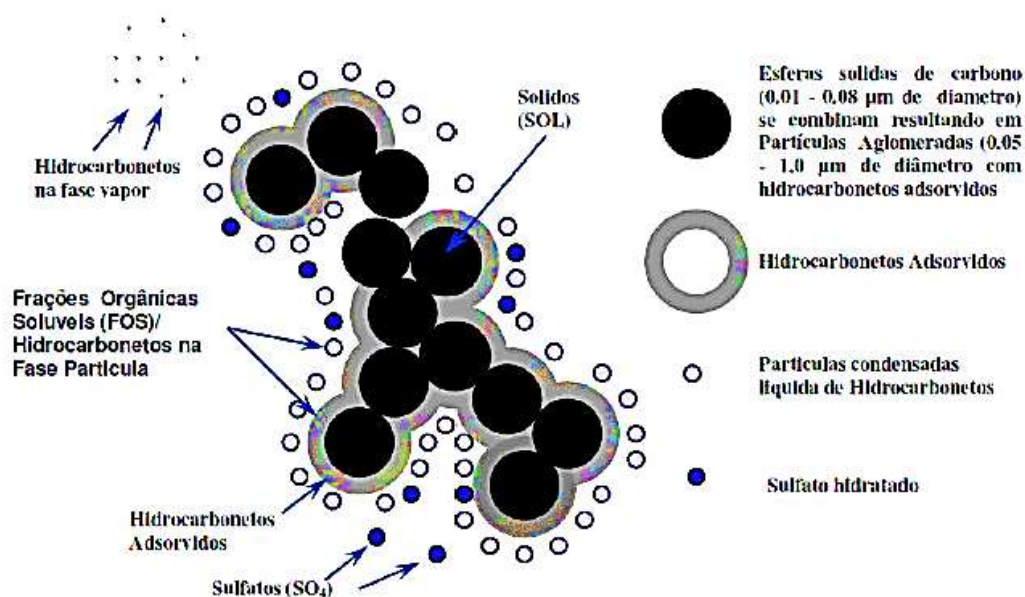
As partículas possuem aparência escura e variam em tamanho, mas, geralmente, são predominantes no MP_{2,5} e na fração ultrafina (inferior a 100 nm) (MA; BIRMILI, 2015). Distinto de outras formas de carbono, o BC apresenta combinação das seguintes propriedades físicas: forte absorção em 550 nm ($5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), é refratário ($T_{\text{vap}} \approx 4000 \text{ K}$), insolúvel em água e em solventes orgânicos e possui morfologia de pequenas esferas carbônicas agregadas. Por imagens de microscopia eletrônica de transmissão, é possível distinguir nas esferas, camadas gráficas enrugadas formando uma “casca” ao redor de um interior (núcleo) amorfo (BREWER, 2019). De acordo com a *United States Environmental Protection Agency* (US EPA, 2017), a queima de combustíveis sólidos (carvão e biomassa) e motores a diesel correspondem cerca de 90% das fontes de emissão de material carbonáceo e o tráfego de veículos contribui com 19% das emissões. Com isso, estudos epidemiológicos têm apontado o BC como indicador de poluição (VAN DEN HOVE et al., 2020). Pesquisas mostram que a maior concentração de BC está na fração mais fina do MP (SEGALIN; GONÇALVES; FORNARO, 2016), as quais atingem as porções inferiores do trato respiratório e apresentam associações a problemas de saúde cardiovasculares (YAMINEVA; LIU, 2019).

Em virtude do diminuto tamanho, as partículas de BC possuem grande área de superfície que pode absorver e/ou adsorver uma variedade de substâncias de alta toxicidade, além de permanecerem por dias a semanas suspensas na atmosfera (OZDEMIR et al., 2014). O BC pode causar impactos no clima, pois interage com a radiação solar e pode modificá-lo inadvertidamente pelo aumento do número de pequenos cristais de água enquanto diminui a produção de chuva (LACK, et al., 2014). De acordo com o *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC, 2013), o contínuo aumento das concentrações desses poluentes na atmosfera leva a mudanças no comportamento do clima como, por exemplo, o aquecimento do planeta (AHMED et al., 2014). Diante da perspectiva, uma quantidade considerável de pesquisas sobre as emissões associados ao material carbonáceo tem apresentado amplas discussões que preveem seu comportamento no aquecimento do planeta e impacto negativo na saúde e no clima em razão de sua interação direta com a radiação solar (BREWER, 2019b; DAVY et al., 2017; LIU et al., 2018; RAVI KIRAN et al., 2018; YAMINEVA; LIU, 2019; ZHENG et al., 2017).

Associado às condições de tráfego, o BC tem mostrado fortes relações com fatores meteorológicos (velocidade vento, temperatura, umidade relativa) inferindo suas concentrações em escalas de tempo diurnas e sazonais de acordo com as características da área do estudo (ŞAHIN et al., 2020).

O *Black carbon* (BC) consiste, principalmente, em partículas de fuligem de diâmetro menor que 1,0 μm (ISIUGO et al., 2019) que, geralmente, contêm outros átomos e compostos orgânicos agregados, como HPA e inorgânicos (figura 5) adsorvidos em sua superfície por meio de processos de coagulação e condensação (CHATTERJEE et al., 2020).

Figura 5 – Partículas de combustão de diâmetro inferior a 2,5 µm, representado pelo esfera sólida de carbono e compostos orgânicos adsorvidos



Fonte: Adaptado de Finlayson-Pitts e Pitts (2000); Oliveira (2015)

2.2 METODOLOGIA

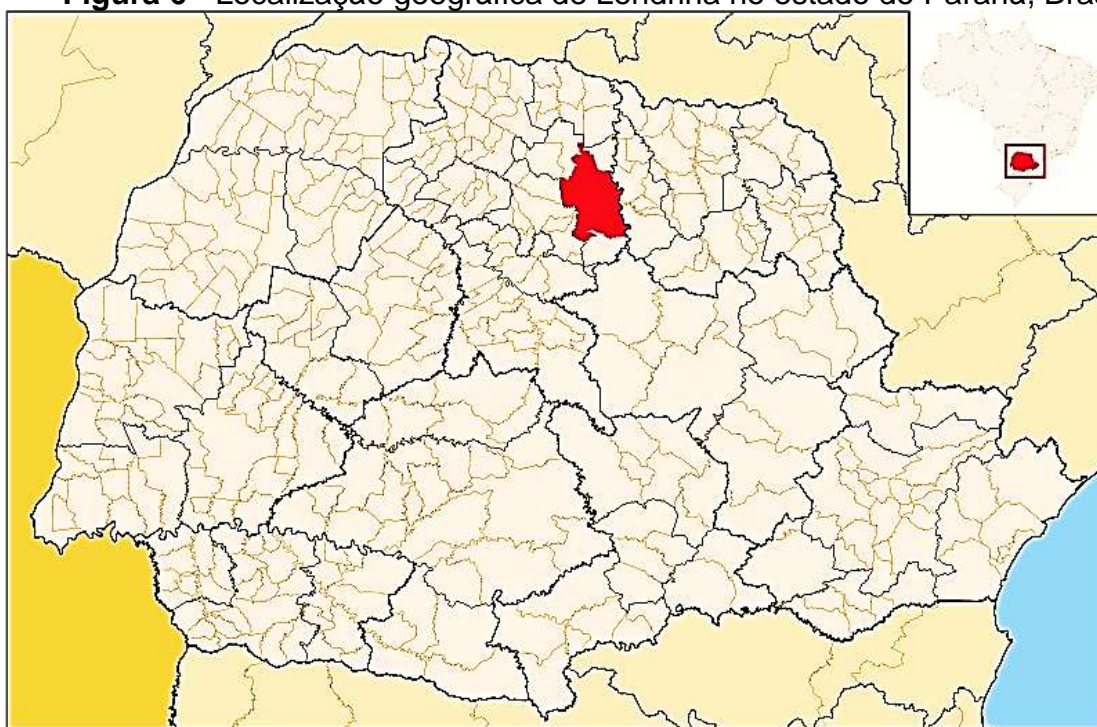
2.2.1 Descrição do Local e Área de Estudo

A cidade de Londrina, localizada na região norte do estado do Paraná (figura 6) e região sul do Brasil, estende-se por uma área de 1.652,569 km² nas seguintes coordenadas geográficas: 23° 17' 34" de latitude Sul e 51° 10' 24" de longitude a Oeste com altitude média de 550 m. Tem população estimada em 575.701, sendo a segunda cidade mais populosa do estado depois da capital, Curitiba, e a quarta da Região Sul (IBGE, 2020). Polo destaque em desenvolvimento estadual e regional, Londrina é considerada um importante eixo que liga o Sul ao Sudeste do país, sendo um importante centro urbano, econômico, industrial, financeiro, administrativo e cultural (IBGE, 2020). O município consta com frota veicular de acordo com censo de 2018 de 398,424 em circulação ocupando a segunda posição no ranking do estado do Paraná (IBGE, 2019).

Segundo a classificação climática do Köppen, o clima predominante é o subtropical úmido (Cfa) com temperatura média no mês mais frio inferior a 18°C (mesotérmico) e temperatura média no mês mais quente acima de 22°C, com verões

quentes, geadas pouco frequentes e tendência de concentração das chuvas nos meses de verão, com probabilidade de 37% entre os meses de outubro a março e média anual de 1429 mm, contudo, sem estação seca definida (IAPAR, 2011). A velocidade média dos ventos, ao longo do ano, varia de 9,5 a 13,7 Km/h com velocidade mais alta observada em julho e novembro e a direção dos ventos predomina ao leste durante todo o ano (SIMEPAR, 2019).

Figura 6 - Localização geográfica de Londrina no estado do Paraná, Brasil



Fonte: Site <https://www.londrina.pr.gov.br>

2.2.1.1 Área de estudo

As amostras foram obtidas no pátio de edificação do Sistema de Arquivo da UEL (SAUEL) situado na Rodovia Celso Garcia Cid, PR 445 km 378, município de Londrina/Paraná - Brasil, ($23^{\circ}20'10.8''S$ $51^{\circ}11'06.1''W$). A PR 445 atravessa o município de norte a sul e liga Londrina ao município Primeiro de Maio e à capital paranaense, Curitiba. O local selecionado (figura 7), tem como fonte de partículas área urbana impactada pelo tráfego de veículos automotivos, dentre eles, incluem-se veículos leves e pesados como também motocicletas, além de possíveis fontes antrópicas como queima de biomassa e apresenta um espaço aberto que favorece o fluxo de ar.

Figura 7 - Área de estudo cidade de Londrina-Paraná, Brasil



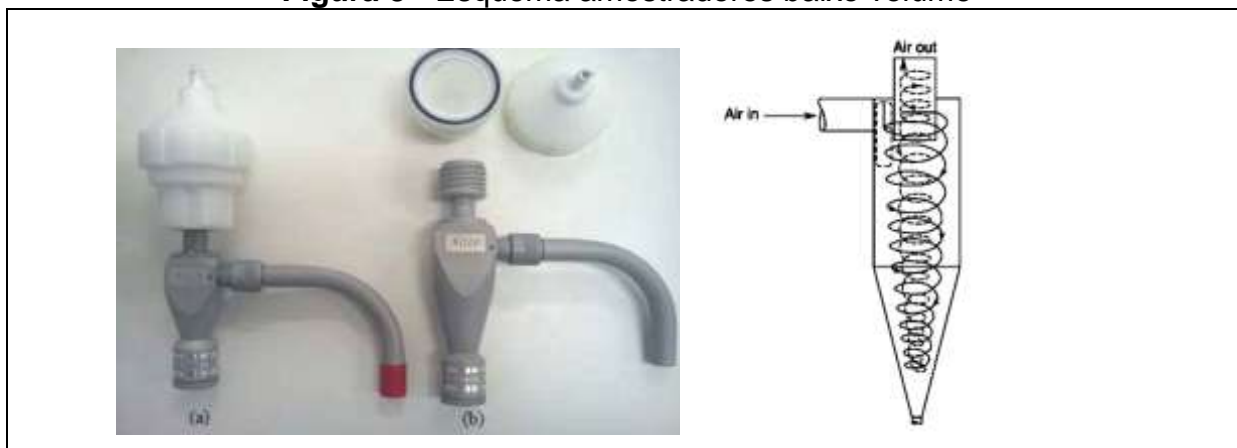
Fonte: Google Earth

2.3 AMOSTRAGEM DE MP FINO ($\leq 2,5 \mu\text{M}$)

As amostras foram obtidas com o uso de dois amostradores, sendo um alto volume (projeto paralelo a outras instituições) e outro de baixo volume. Foram utilizados filtros de quartzo e fibra de vidro por condições de viabilidade econômica. Os filtros amostrados com os dois tipos de coletores foram utilizados para quantificar massa de $\text{MP}_{2,5}$, concentração de BC e HPA e seus derivados.

A amostragem de material particulado usando amostrador de baixo volume do tipo ciclone ($\text{MP}_{2,5}$) figura 8, foi conectado à bomba a vácuo por um período de 24 horas. Válvulas de agulha foram utilizadas para controle da vazão à $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Filtros de fibra de vidro de 47 mm de diâmetro, $0,2 \mu\text{m}$ de poro (Sartorius Stedium GmbH 37070 Goettingen Germany) foram usados para impactar o material particulado.

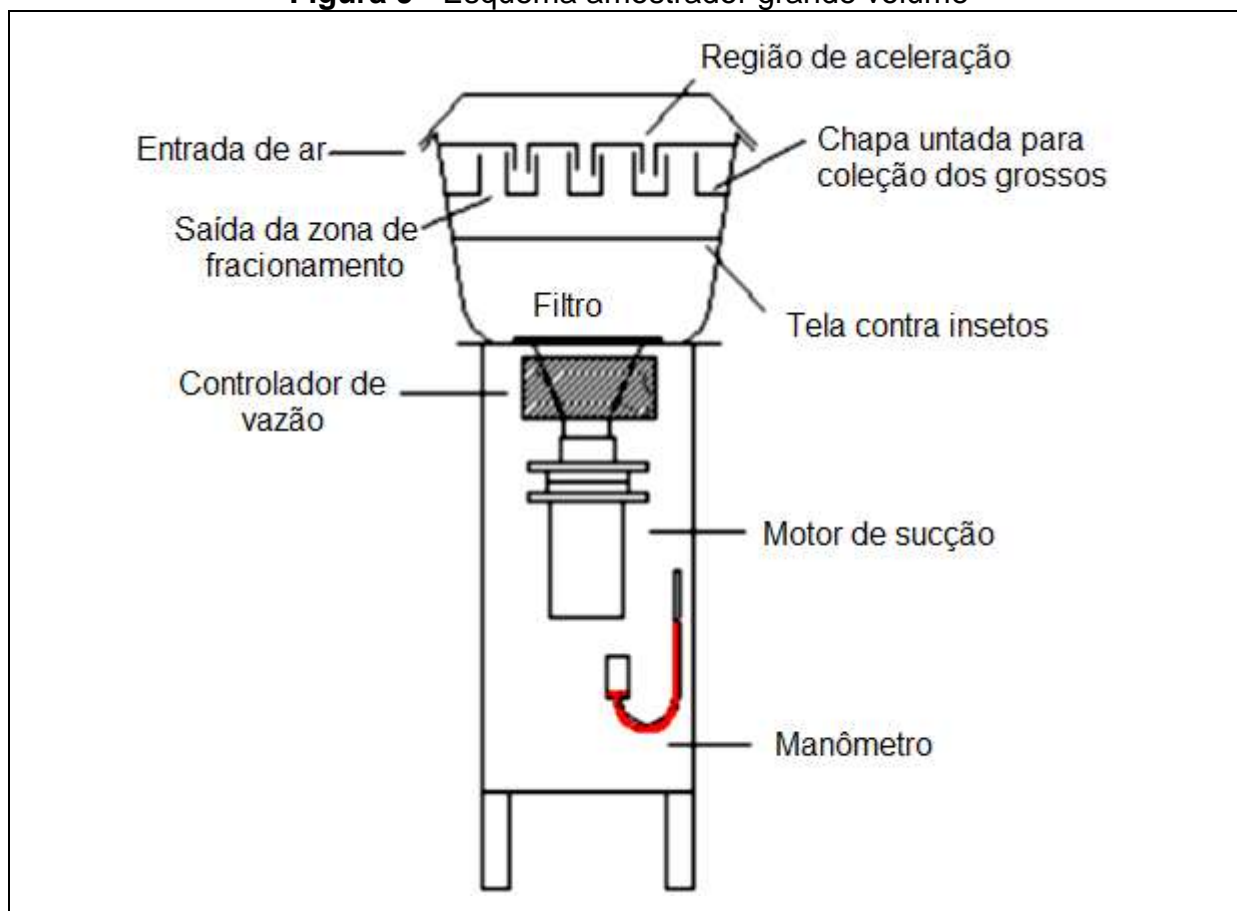
Figura 8 - Esquema amostradores baixo volume



Fonte: Laboratório de análises cromatográficas ambientais LACA (UEL)

As amostragens foram realizadas em blocos mensais de dez dias para cada mês, de segundas às sextas feiras, compreendendo os meses de maio a agosto de 2018, em paralelo com outras quatro capitais brasileiras (Salvador, São Paulo, Rio de Janeiro e Belo Horizonte) no âmbito do projeto Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT) de Energia e Ambiente, utilizando um amostrador de alto volume (Hi-Vol MP_{2,5} - Energética, Brasil) figura 9 operando na vazão de 67,8 m³ h⁻¹.

Figura 9 - Esquema amostrador grande volume



Fonte: Energética (2019)

As amostras foram coletadas em filtros de fibra de quartzo (Whatman–QMA, 203 x 254 mm) por 24 horas, a cada três dias, durante o período de maio de 2017 a julho de 2018. Nestes conjuntos, 152 amostras foram obtidas com os dois tipos de coletores.

2.3.1 Preparo e Pesagem dos Filtros

Antes da amostragem, os filtros de fibra de vidro e quartzo foram submetidos à temperatura de 450°C por três horas em mufla (Vulcan™ A-550) para eliminação de possíveis contaminantes orgânicos (SHAH et al., 2012). Em seguida, ambos foram colocados em dessecador em sala com temperatura e umidade controladas por 24 horas. Durante o período, foram mantidas a temperatura em $24 \pm 3^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $30 \pm 2\%$. Os filtros foram pesados em balança ultra-analítica (Mettler Toledo, Modelo AX26) com precisão de $1,0 \mu\text{g}$ embalados em papel

alumínio e armazenados em dessecador até amostragem.

Após amostragem, os filtros carregados com MP foram retirados dos amostradores, embalados em papel alumínio e transportados para o laboratório. Permaneceram na sala em condições controladas por 24 horas, sendo pesados a seguir. A massa de MP foi calculada pela diferença de massas dos filtros e, após a pesagem, os filtros foram embrulhados em papel alumínio, embalados em sacos plásticos, vedados e armazenados a temperatura de -20°C até a análise. Para verificação da qualidade amostral, foram realizados testes de branco de campo durante todo o período de medições. A determinação do branco de campo consistiu em transportar um filtro limpo (sem particulado) até o sítio de amostragem e levá-lo de volta ao condicionamento para pesagem.

2.3.2 Determinação de MP e BC

Para quantificar a concentração em massa retida nos filtros amostrados, foram pesados antes e depois da amostragem em sala ambiente com controle de temperatura ($24 \pm 3^{\circ}\text{C}$) e umidade ($30 \pm 2\%$), evitando interferência desses fatores na pesagem. A massa de partículas amostrada é dada pela diferença das pesagens antes e após amostragem, descontados a massa média do branco de campo dividido pelo volume de ar passado pelo filtro.

2.3.2.1 Determinação *black carbon*

Segundo LACK et al., (2014) nas partículas atmosféricas, podem existir vários contribuintes que absorvem luz e quando esses contribuintes são desconhecidos, um coeficiente de absorção de massa deve ser aplicado e a absorção desses constituintes é convertida em equivalente de *Black Carbon* (BCe).

Para medidas de BC, utilizou-se um refletômetro modelo M43D EEL (*Smoke Stain Reflectometer Difusão Systems Ltd*, Londres, Reino Unido), conforme figura 10, como medida de absorção de luz.

Figura 10 - Refletômetro - analisador de refletância da luz em filtros para determinação da concentração de *black carbon* -



Fonte: <https://www.energetica.ind.br/produto/refletometro/>. Acesso em: 12 fev. 2020.

A técnica consiste em colocar o feixe de luz sobre o filtro amostrado que recebe emissão de luz e atinge a célula fotovoltaica. Quanto maior a intensidade da luz refletida, maior a refletância da superfície e maior a energia (potencial elétrico) gerada pela célula fotovoltaica. Este sinal elétrico, gerado pela luz refletida, será então, diretamente proporcional à refletância da superfície medida. O sinal elétrico é enviado ao medidor onde é eletronicamente processado e mostrado no display digital (DOTSE et al., 2012).

Para cada amostra, cinco pontos diferentes do filtro todo foram analisados e o valor médio foi calculado de acordo com a equação 2.1 (HETEM, 2014), para obter a concentração de BC em $\mu\text{g m}^{-3}$. Os parâmetros de calibração foram redefinidos a cada dez leituras com ajuste do padrão branco para 100% de refletância.

$$BCe = \frac{(0,3724) e^{5,52 - \frac{0,51}{\ln(R)} e^{0,84 \ln(R)}}}{V} \quad (A) \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Sendo:

BCe é a concentração de *Black Carbon* equivalente em $\mu\text{g m}^{-3}$

R é a refletância em %

O valor de 0,3724 que equivale à proporção entre o carbono elementar e o carbono total.

A é a área do filtro em cm^2

V é o volume de ar amostrado em m^3

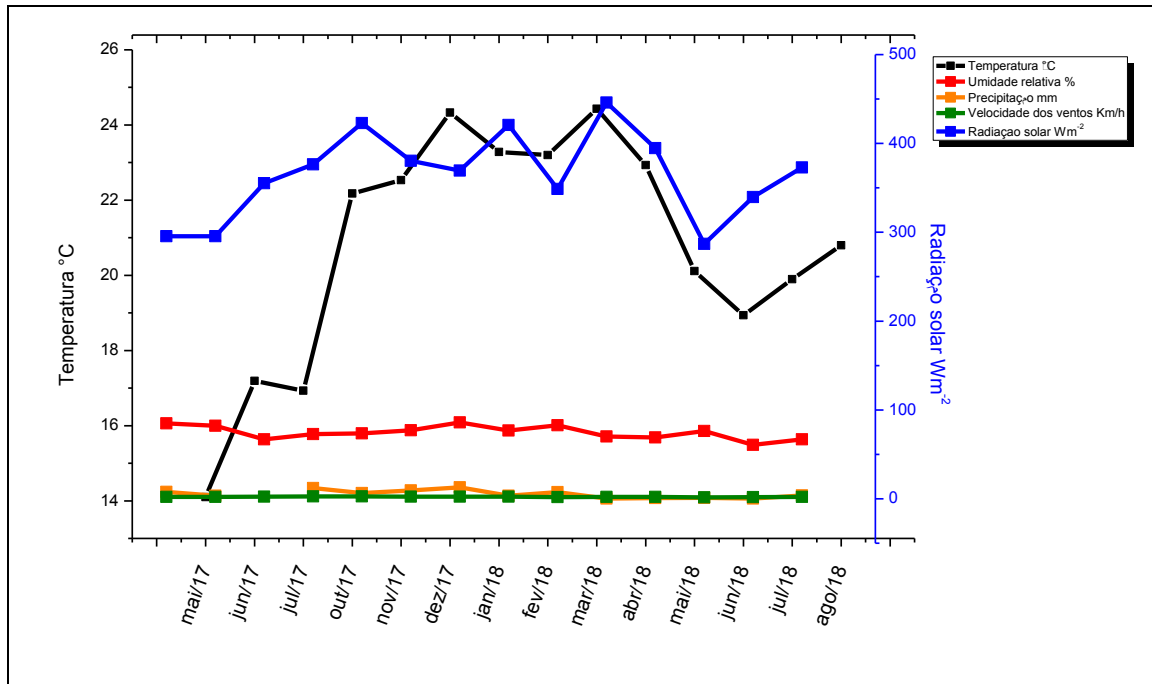
2.4 RESULTADOS

Os resultados obtidos de $\text{MP}_{2,5}$ durante campanha de amostragem serão apresentados a seguir. Contou com os procedimentos experimentais da técnica gravimétrica (concentração em massa de MP) e de refletância (concentração de BC) aplicadas as amostras obtidas com amostrador de baixo volume (35 amostras) e alto volume (112 amostras) efetuadas em 2018 (maio a agosto) e maio de 2017 a julho de 2018, respectivamente, juntamente com as variáveis meteorológicas.

2.4.1 Condições Meteorológica e Concentrações

As atividades antrópicas são consideradas as maiores fontes de contribuição da poluição atmosférica, no entanto, quando associadas a condições meteorológicas (temperatura, velocidade dos ventos, umidade e precipitação), podem aumentar os índices de concentração de $\text{MP}_{2,5}$ (TOMAZ et al., 2017). A figura 11 apresenta os dados meteorológicos mensais fornecidos pelo Sistema de Tecnologia e Monitoramento Ambiental do Paraná (SIMEPAR) calculados a partir das médias diárias para o período de amostragem.

Figura 11 - Variáveis meteorológicas (temperatura, umidade relativa, precipitação, velocidade do vento e radiação solar) observadas durante o período de maio 2017 a agosto de 2018 – Londrina obtidos Sistema de meteorologia do Paraná



Fonte: Sistema de Meteorologia do Paraná (SIMEPAR)

A precipitação apresentou variabilidade média de 12,8 mm em janeiro de 2018 (período chuvoso). Temperaturas inferiores foram observadas nos meses de maio, junho, julho de 2017, média mensal de 14 a 17°C, sendo mais elevadas para o mesmo período em 2018, com temperatura média mensal entre 14 e 24°C, contribuindo com taxa elevada 73% de umidade relativa em todo o período estudado, enquanto a velocidade dos ventos não apresentou mudanças significativas e a radiação solar foi mais intensa em 2018, o menor valor ficou entre 295 W m⁻² (maio 2018) e maior 446 W m⁻² (abril 2018). A pressão atmosférica (média mensal) variou entre 944 Pa (dezembro 2017) e 955 Pa (julho 2017). De acordo com a classificação climática, Londrina experimenta duas estações, ou seja, período seco (março a agosto) e úmido (setembro a fevereiro).

As concentrações em massa de MP_{2.5} (média mensal), BC e a fração de BC presente no MP obtidas durante o período de estudo com os dois tipos de amostradores estão resumidas na tabela 2. Os dados de massa de partículas obtidos com amostrador de baixo volume (*Low Vol*) para 40 amostras (cinco filtros foram danificados durante amostragem e, por isso, ao final, foram consideradas

válidas 35 amostras) as quais apresentaram variabilidade ao longo do período estudado (maio a agosto de 2018) com concentrações mínimas de $2 \mu\text{g m}^{-3}$ (junho) e concentração máxima de $51 \mu\text{g m}^{-3}$ (agosto) com média total de $(19 \pm 11 \mu\text{g m}^{-3})$.

Tabela 2 - Concentrações mínima, máxima e média mensal da concentração de $\text{MP}_{2,5}$ e contribuição percentual de BC ($\mu\text{g m}^{-3}$) no material particulado, utilizando o amostrador de alto e baixo volume. Maio de 2017 a agosto de 2018, Londrina/Paraná

| Período | Concentração μg^{-3} | | | | |
|----------------|---------------------------------|--------|--------------------|-------------------|---------------|
| | $\text{MP}_{2,5}$ | | | BC \pm SD | Fração BC (%) |
| Hi Vol | Mínima | Máxima | Média (SD) | | |
| Mai/17 | 5,3 | 13,6 | 9,4 (\pm) 3,7 | 2,4 (\pm) 1,2 | 26 |
| Jun/17 | 1,2 | 25 | 14(\pm) 7,0 | 2,3 (\pm) 1,2 | 17 |
| Jul/17 | 3,2 | 70,8 | 32(\pm) 27,4 | 2,0 (\pm) 0,9 | 6 |
| Out/17 | 3,4 | 328 | 203 (\pm) 104 | 1,4 (\pm) 1,1 | 1 |
| Nov/17 | 5,2 | 46,9 | 29 (\pm) 13 | 0,9 (\pm) 0,2 | 3 |
| Dez/17 | 4,7 | 61,1 | 18 (\pm) 19,5 | 1,1 (\pm) 0,4 | 6 |
| Jan/18 | 6,4 | 41,3 | 14 (\pm) 10 | 0,9 (\pm) 0,3 | 6 |
| Fev/18 | 13 | 98,4 | 54 (\pm) 30 | 1,1 (\pm) 0,7 | 2 |
| Mar/18 | 6,8 | 141 | 44(\pm) 41 | 1,1 (\pm) 0,7 | 3 |
| Abr/18 | 6,0 | 15 | 11 (\pm) 3 | 1,6 (\pm) 0,7 | 14 |
| Mai/18 | 20 | 53,5 | 28 (\pm) 18 | 3,9 (\pm) 2,3 | 14 |
| Jun/18 | 4,7 | 220,6 | 57(\pm) 91,7 | 2,4 (\pm) 1,2 | 4 |
| Jul/18 | 0,6 | 14 | 8,3 (\pm) 6,3 | 1,8 (\pm) 0,9 | 22 |
| Low Vol | | | | | |
| Mai/18 | 3,9 | 37 | 23,6 (\pm) 13 | 1,5 (\pm) 0,7 | 6 |
| Jun/18 | 2,2 | 44 | 15,0 (\pm) 11 | 3,2 (\pm) 1,7 | 21 |
| Jul/18 | 4,5 | 29 | 17,5 (\pm) 8 | 3,1 (\pm) 1,4 | 18 |
| Ago/18 | 2,8 | 51 | 20,5 (\pm) 9,8 | 3,1 (\pm) 1,9 | 15 |

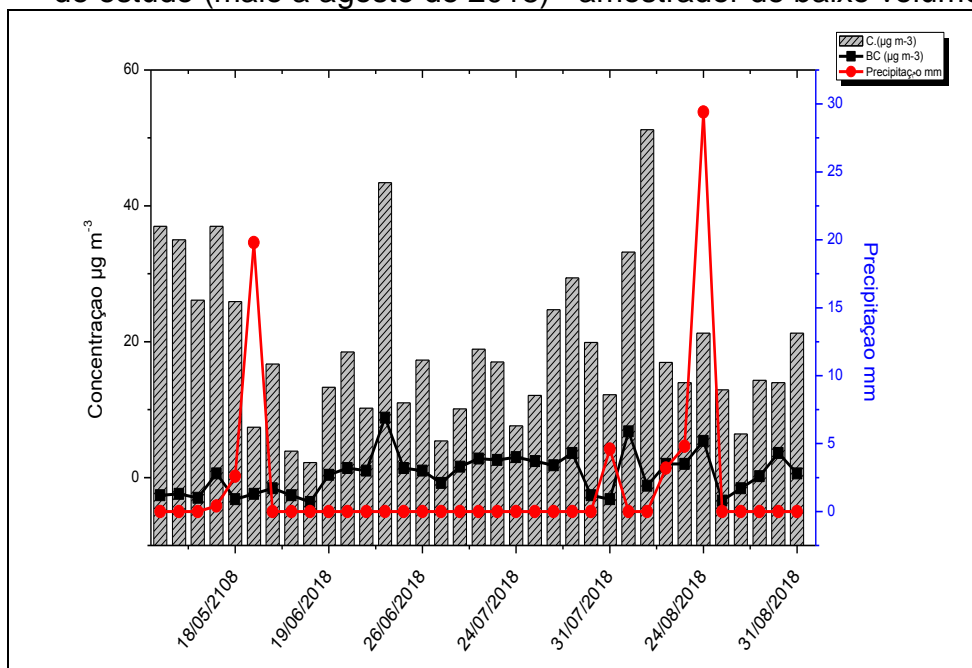
Na figura 12, observa-se que as concentrações diárias de $\text{MP}_{2,5}$, em geral, exibiram relação com as concentrações de BC. Dentre a variabilidade encontrada, picos elevados foram observados em 22 de junho para $\text{MP}_{2,5}$ ($43 \mu\text{g m}^{-3}$) e BC ($7 \mu\text{g m}^{-3}$) e 21 de agosto $51 \mu\text{g m}^{-3}$ ($\text{MP}_{2,5}$) com valor de BC ($2 \mu\text{g m}^{-3}$). Esse comportamento pode estar associado ao número de veículos em circulação que varia ao longo do dia, sendo considerado como principal fonte de partículas emitidas para atmosfera em estudo, as características do tipo de combustível além de outras fontes como possível queima de biomassa na circunvizinhança podem ter sido

fatores para oscilação das concentrações. Ainda no mesmo gráfico, a tendência de precipitação também foi observada, pois o volume de precipitação tem influência na remoção de partículas suspensas. No entanto, pode ser visualizada uma tendência na redução das concentrações de $MP_{2,5}$ e, conseqüentemente, de BC no período que ocorre aumento no volume de chuvas. Com isso, o perfil de oscilação das concentrações pode ter variáveis climáticas como mais um fator contribuinte.

As concentrações de $MP_{2,5}$ e BC determinadas com ambos os amostradores apresentados na tabela 2 mostram diferenças nos resultados durante o período de maio a julho de 2017 e 2018. Concentrações diárias medidas com amostrador de alto volume são menores do que aquelas obtidas com amostrador de baixo volume em cerca de 70–80% das amostras coletadas.

A confiabilidade dos dados do amostrador é afetada por muitos fatores, como perda de parede, salto de partículas, natureza da superfície de coleta e assim por diante. Os parâmetros estruturais e de operação (como tamanho, taxa de fluxo, ponto de corte e assim por diante) desses dois amostradores são bastante diferentes e isso pode resultar em diferença de concentração entre dois amostradores (FENG FU et al. 2008). Neste estudo, o filtro de quartzo foi usado para coletar $MP_{2,5}$ para o amostrador de alto volume, enquanto que filtros de fibra de vidro foram utilizados para o amostrador de baixo volume. A diferença de natureza da superfície do filtro interfere no salto das partículas e portanto é provável perda de massa durante a coleta (FENG FU et al. 2008). A sucção do amostrador de alto volume é mais forte do que a do amostrador de baixo volume, levando a mais perdas. Obviamente, a diferença nas concentrações de partículas entre amostradores de alto e baixo volume deve ser atribuída a um efeito coletivo de todos os fatores, incluindo fatores que afetam a adesão das partículas, como a velocidade do jato (FENG FU et al. 2008).

Figura 12 - Concentração diária de MP_{2,5}, BC ($\mu\text{g m}^{-3}$) e precipitação para o período de estudo (maio a agosto de 2018) - amostrador de baixo volume



rodovia e em avenidas no entorno do local de coleta.

As medidas mostraram que 23% e 30%, (amostrador de baixo e alto volume) dos valores observados, respectivamente, estiveram acima do limite estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2018) cuja referência são os valores recomendados pela Organização Mundial de Saúde (OMS, 2011) sendo o valor máximo para exposição em 24 horas de $25 \mu\text{g m}^{-3}$ para $\text{MP}_{2.5}$.

2.4.1.1 Concentração de *black carbon*

Na sequência, as figuras 13 e 14 apresentam resumo estatístico das concentrações de BC para os dados obtidos. Os gráficos representam a mediana, média, concentração mínima, máxima e os percentis. Os resultados mostram a variabilidade das concentrações de BC para os dois amostradores distribuídas diariamente para cada mês amostrado.

Figura 13 - Box plot das concentrações mensais de BC para amostras obtidas com amostrador de baixo volume, representados pelos percentis 25, 50 e 75 junto aos valores médios no período de maio a agosto de 2018

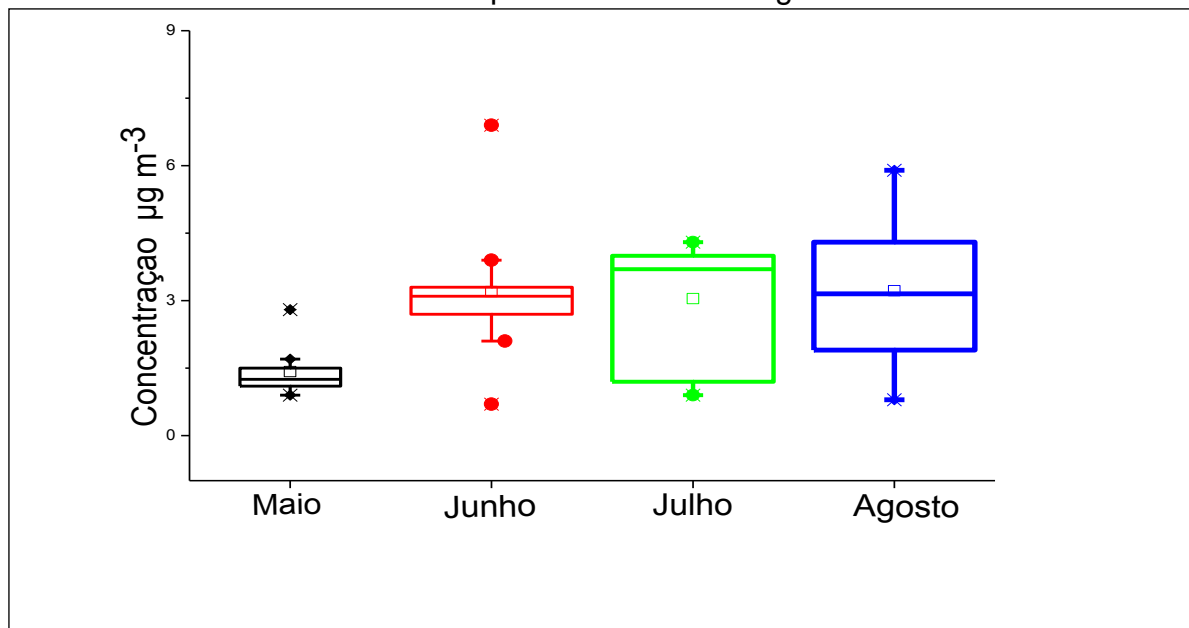
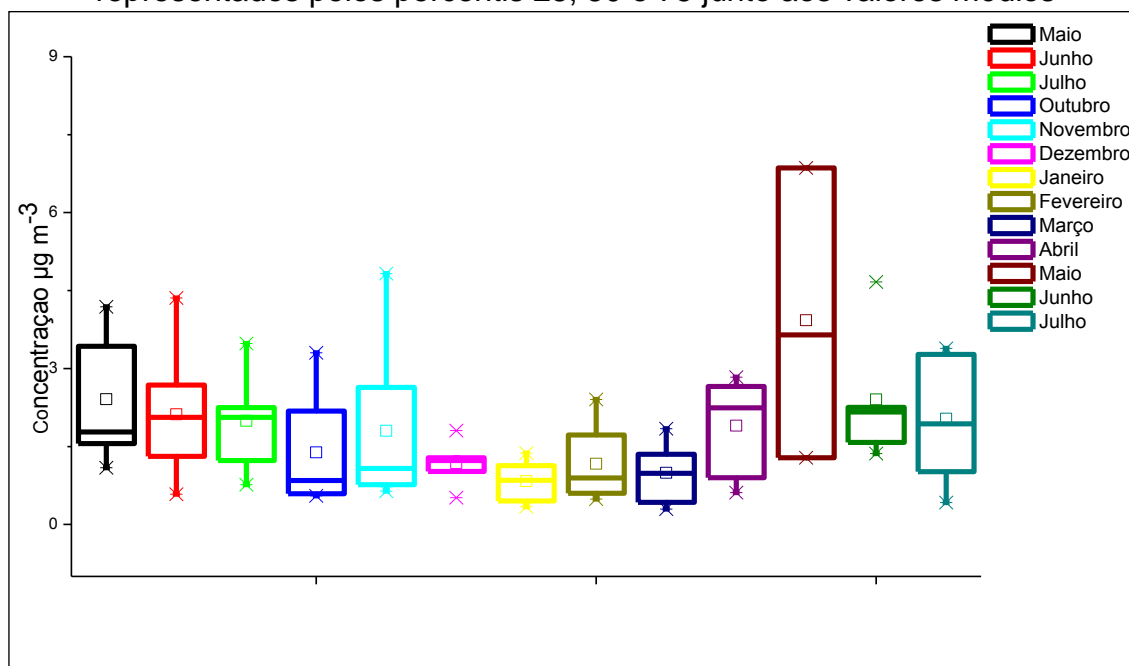


Figura 14 - Box plot das concentrações mensais de BC para amostras obtidas com amostrador de grande volume, no período de maio de 2017 a julho de 2018 representados pelos percentis 25, 50 e 75 junto aos valores médios



As medidas de BC (amostrador baixo volume) no local de estudo exibiram flutuações características diárias ao longo do estudo. A concentração variável foi de 0,7 (mínimo) a 7 $\mu\text{g m}^{-3}$ (máximo) ambas observadas no mês de junho com valor médio de $(3 \pm 1,6 \mu\text{g m}^{-3})$.

O gráfico representado pela figura 13 confirma a baixa variabilidade observada em maio. Esses dados apontam que as concentrações referentes a maio apresentaram mínimo de 0,9 e máximo de 2,8 $\mu\text{g m}^{-3}$, com menor média (1,4 $\mu\text{g m}^{-3}$) e, portanto, menor fração de BC (6%). Junho e julho tiveram concentração mínima de 0,7 e 0,9 $\mu\text{g m}^{-3}$ e valores máximos de 3,8 e 3,9 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Um pico substancialmente mais alto foi observado em junho (7 $\mu\text{g m}^{-3}$), que coincide com a maior massa de MP (43 $\mu\text{g m}^{-3}$) e a fração de BC mais elevada (21%). Essa alta concentração pode ser em função da menor velocidade do vento observada entre o mês de maio e junho, que impede a dispersão de poluentes e menor ocorrência de precipitação e volume.

As amostras de BC obtidas com amostrador de alto volume (Hi Vol) durante a campanha (maio de 2017 a julho de 2018) estão representadas na figura 14 com distribuição diária para cada mês amostrado durante o período de estudo. O

conjunto de dados foi estabelecido de modo a obter informações sazonais durante o período amostrado representando as estações seca com baixa precipitação (abril, maio, junho e julho) e úmida com eventos elevados de precipitação (outubro, novembro, dezembro, janeiro, fevereiro). Por conseguinte, os meses de agosto e setembro de 2017 não tiveram amostras devido as falhas mecânicas no equipamento, conforme relatado anteriormente.

A concentração mínima BC em 2017 foi de $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ (dezembro) e máxima de $5 \mu\text{g m}^{-3}$ (novembro) com média total de $2 \mu\text{g m}^{-3}$ e 2018 a variação foi de $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ (janeiro) a $7 \mu\text{g m}^{-3}$ (maio) com média total de $1,6 \mu\text{g m}^{-3}$. A diversidade de características que o local de estudo apresenta mostrou heterogeneidade de concentração de partículas entre as estações. Em 2017, as amostragens se deram em meados do outono valor médio de ($2 \mu\text{g m}^{-3}$) até início do verão, média igual ($1,5 \mu\text{g m}^{-3}$) tendo como características clima seco e chuvoso na região de estudo. Para 2018, as amostragens tiveram início no alto verão (janeiro e fevereiro) com valor médio de $1,0 \mu\text{g m}^{-3}$, período marcado pelo maior volume de precipitação. Um pico substancial foi identificado no mês de maio de 2018, quando o período de chuvas cessa e incêndios acidentais ou provocados tornam-se frequentes, ocasionando aumento da concentração de poluentes na atmosfera. Verificam-se variações das concentrações sazonalmente, um aumento gradativo é observado com início do outono (março, abril, maio) com média igual a $1,7 \mu\text{g m}^{-3}$, seguido do inverno (junho, julho) média para o período de $2 \mu\text{g m}^{-3}$ com características de clima seco. Isso acontece porque com baixa precipitação e umidade relativa característico do inverno, impede a remoção de poluentes. As concentrações de BC mais elevadas para o inverno (período seco) exprimem resultados condizentes com estudos realizados em várias partes do mundo (CHEN et al., 2014; KASUMBA; HOLMÉN, 2018; RAVI KIRAN et al., 2018; SINGH et al., 2018; TIWARI et al., 2013). O ponto mais importante e relevante para concentrações de BC está relacionado às fontes antrópicas como a exaustão de combustíveis emitidas pelo tráfego veicular associadas, a velocidade dos ventos que tendem a ser mais calmos no inverno, o qual desempenha um papel importante na distribuição de partículas suspensas na atmosfera (PERALTA et al., 2019).

Concentrações elevadas também podem estar associados a outros fatores como, queima de biomassa, massas de ar provenientes de outras fontes, além das

emissões procedentes do tráfego. Alguns estudos (LI et al., 2019; ZHONG; ZHANG; WANG, 2019) têm feito associações entre as concentrações de partículas na atmosfera e as variáveis meteorológicas. De fato, as variações climáticas determinam a distribuição espaço temporal das variáveis e estabiliza a atmosfera facilitando a difusão (HOU et al., 2019).

2.4.2 Comparação Da Concentração De BC De Londrina Com Outros Estudos

A tabela 3 apresenta um breve estudo histórico das concentrações de BC medidas em diferentes pontos de Londrina e outras cidades brasileiras relatados na literatura e comparados com valor encontrado no presente estudo. No período de 2013 a 2014, Piracelli et al., (2020), em um dos estudos pioneiros, de Londrina avaliaram as concentrações de BC na fração fina do MP em condições reais de pavimentação em rodovia intermunicipal, em que a concentração média foi de $3,4 \mu\text{g m}^{-3}$. Outro trabalho, desenvolvido por Targino e Krecl (2016), em área urbana de Londrina buscou investigar a distribuição espacial BC no $\text{MP}_{2.5}$ e encontrou concentração média de $3,6 \mu\text{g m}^{-3}$, inferindo que as concentrações de BC encontram-se associadas à alta densidade de tráfego. Em 2015, Targino et al., (2016) avaliaram vários pontos com auxílio de bicicleta instrumentada, percorrendo uma distância de 215 Km e encontraram valores de BC que atingiu concentração média de $8,1 \mu\text{g m}^{-3}$, sendo o maior valor encontrado nos estudos realizados em Londrina. Além disso, observaram grande variabilidade espacial com as concentrações positivamente correlacionadas com o tráfego. Para o presente estudo, o valor médio obtido foi de $1,7 \mu\text{g m}^{-3}$, valor este inferior aos estudos anteriores realizados em Londrina, porém, apresentou valor semelhante ao estudo realizado em São Paulo por (DE MIRANDA et al., 2019), conforme indicado na tabela 3, em 2016.

Tabela 3 - Comparação das concentrações de BC com estudos realizados em Londrina PR e outros municípios brasileiros

| Local | Monitoramento | Período de estudo | Concentração (média BC $\mu\text{g m}^{-3}$) | Referências |
|--------------------|----------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------|
| Londrina PR | Rodovia urbana | 05/2017 a 31/08/2018 | 1,71^a 2,77^b | Este estudo |
| Londrina PR | Centro urbano | 13/03 a 28/04/2015 | 8,10 | (Targino et al., 2016) |
| Londrina PR | Centro urbano | 26/01 a 07/03/2016 | 2,55 | (Krecl et al., 2018) |
| Londrina PR | Centro urbano | 05 a 25/11/2014 | 3,62 | (Targino e Krecl 2016) |
| Londrina PR | Rodovia intermunicipal | 20 a 29/09/2013 03 e 11/04/2014 | 3,4 | (Piracelli et al., 2020) |
| São Paulo SP | Campus Universitário (próximo rodovia) | 01/11/2014 a 30/11/15 | 1,87 | (de Miranda et al., 2019) |
| São Paulo SP | Centro urbano | 08/2017 | 8,5 | (Targino et al., 2018) |
| Curitiba PR | Estrada, rotas predefinidas | 01 a 14/08/2016 | 7,09 | (Krecl et al., 2019) |

^a amostrador alto volume

^b amostrador baixo volume

As figuras 15 e 16 representam a rosa dos ventos observada durante o período de amostragem. Os dados diários de direção do vento foram obtidos na estação meteorológica de Londrina a partir dos dados disponíveis no Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) e plotado pelo software WRplot.

Figura 15 - Rosa dos ventos para período de amostragem de 01 de maio a 31 dezembro de 2017 realizados em Londrina

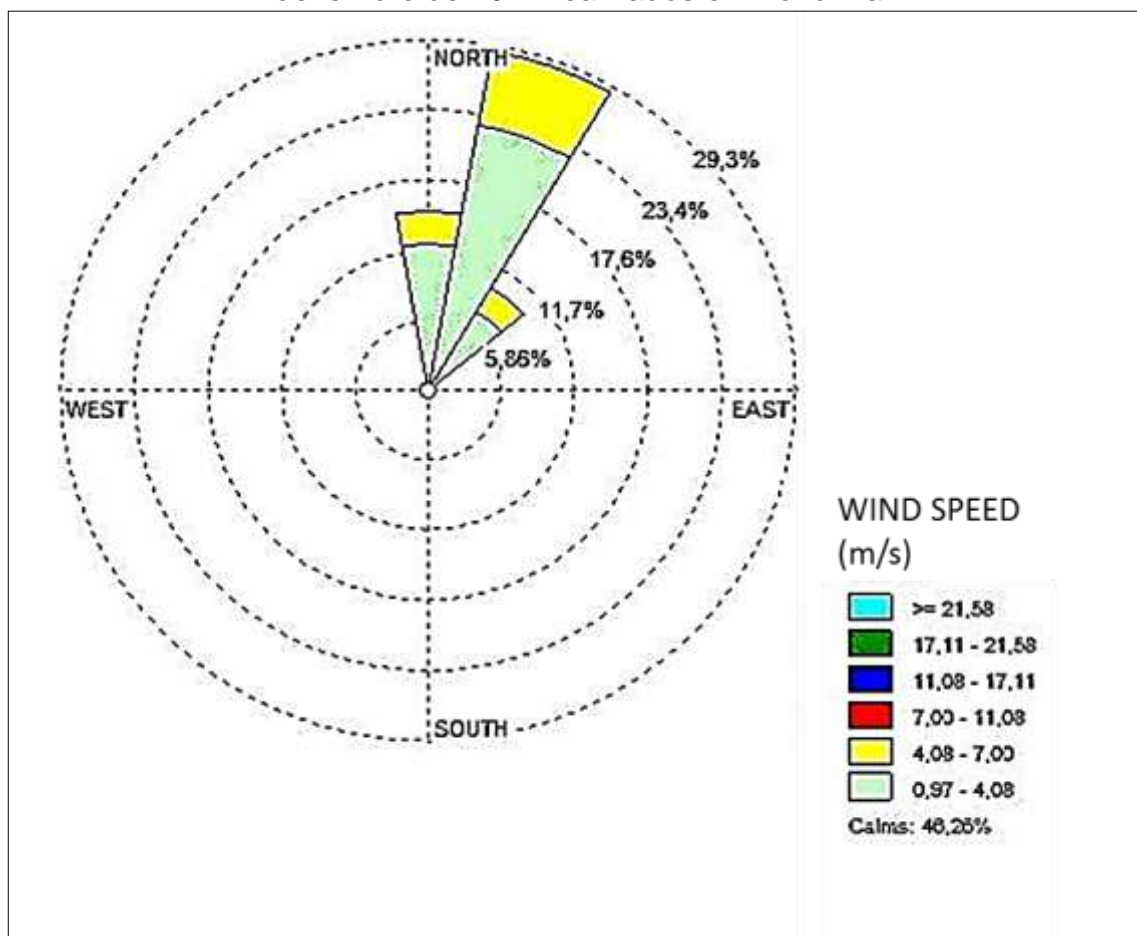
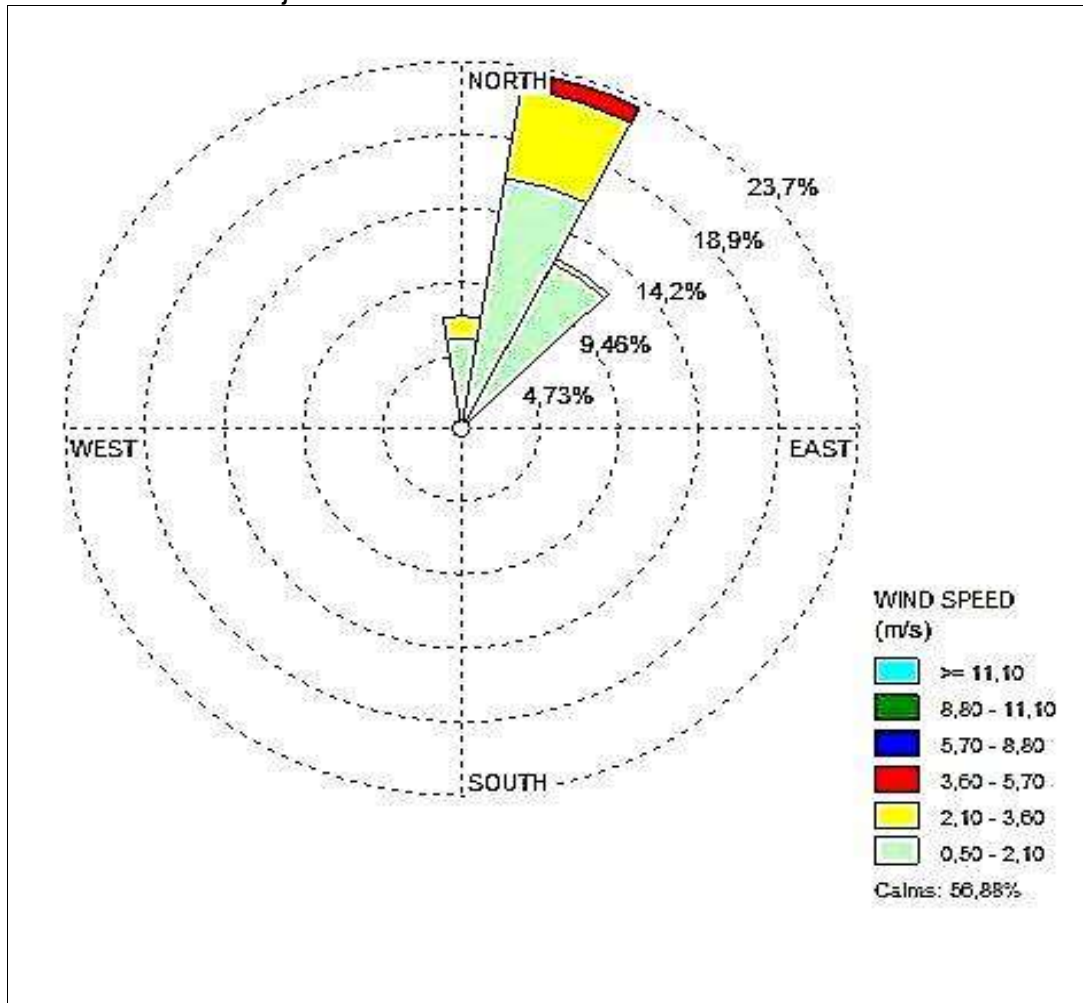


Figura 16 - Rosa dos ventos para período de amostragem de 01 de janeiro a 31 julho de 2018 realizados em Londrina



Os dados indicam que os ventos são predominantes da direção nordeste (29%). Norte foi a segunda direção com contribuição de aproximadamente 16% e a velocidade dos ventos ficaram em torno de 0,1 a 7,0 m/s, (2017). Em 2018 também com ventos predominantes do nordeste com 23% e norte com contribuição de aproximadamente 8%, enquanto a velocidade dos ventos foram 0,5 a 3,6 m/s. Para os dois períodos estudados (2017 e 2018), os ventos foram 46% e 60% calmos respectivamente, mostrando velocidade relativamente baixa, o que dificulta a dispersão de partículas.

A análise desses conjuntos de dados de vento revelou que o local de observação estava principalmente sob a influência dos ventos de noroeste. Uma vez que o local fica ao oeste de várias vias de acesso aos bairros e centro comercial. As concentrações mais altas de BC são provavelmente devido à influência das

emissões de veículos locais e regionais.

2.5 CONCLUSÃO DO CAPÍTULO

As concentrações de $MP_{2,5}$ e BC foram investigadas em uma importante via com intenso tráfego de veículos automotivos na cidade de médio porte, Londrina, durante o período de maio 2017 a agosto de 2018. Os dados obtidos apresentaram elevadas concentrações de partículas finas dispersas na atmosfera de Londrina ultrapassando em 23 e 30% (amostrador de alto e baixo volume) respectivamente, os padrões estabelecidos pela legislação. A concentração de $MP_{2,5}$ apresentou média total de $40 \mu\text{g m}^{-3}$ (amostrador alto volume) e $19 \mu\text{g m}^{-3}$ (amostrador baixo volume), as quais possuem quantidades significativas de material carbonáceo, BC, que foram observadas com valores médio de 1,7 e $2,8 \mu\text{g m}^{-3}$ para os amostradores de alto e baixo volume respectivamente. Neste estudo, as concentrações mais altas foram observadas na estação seca com baixos índices de precipitação. A variabilidade encontrada nas concentrações sugere associações aos fatores climáticos, como a velocidade dos ventos que tendem a ser mais calmos no inverno, o qual desempenha um papel importante na dispersão de partículas suspensas na atmosfera. A concentração de BC apresentou redução de até duas vezes em relação a estudos anteriores realizados em diferentes pontos de Londrina, em que a exaustão de veículos automotores são os principais contribuintes da poluição atmosférica urbana.

2.6 REFERÊNCIAS

AHMED, T. et al. *Long term trends in Black Carbon Concentrations in the Northeastern United States*. **Atmospheric Research**, v. 137, p. 49–57, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2013.10.003>. Acesso em: 14 jan. 2019.

ALMEIDA, S. et al. *Children exposure to atmospheric particles in indoor of Lisbon primary schools*. **Atmospheric Environment**. 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S135223101001023X>. Acesso em: 21 jan. 2019.

AMATO, F. et al. *Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2*. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 2770-2780, 2009. Disponível: 10.1016/j.atmosenv.2009.02.039. Acesso: 22. Jan. 2019.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4.ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BARRO R, REGUEIRO J, LLOMPART M, GARCIA-JARES C. Analysis of industrial contaminants in indoor air: part 1. Volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. **J Chromatogr A**. 2009 Jan 16;1216(3):540-66. doi: 10.1016/j.chroma.2008.10.117. Epub 2008

BEEGUM, S. N. et al. *Spatial distribution of aerosol black carbon over India during pre-monsoon season*. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 1071–78, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.11.042>. Acesso em: 22. Jan. 2019.

BEGAM, G. R. et al. *Measurement and analysis of black carbon aerosols over a tropical semi-arid station in Kadapa, India*. **Atmospheric Research**, v. 171, p. 77–91, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.12.014>. Acesso em: 22. Jan. 2019.

BHAT, M. A. et al. *Aerosol black carbon at an urban site-Srinagar, Northwestern Himalaya, India: Seasonality, sources, meteorology and radiative forcing*. **Atmospheric Environment**, v. 165, p. 336–48, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.07.004>. Acesso em: 22. Jan. 2019.

BIBI, S. et al. 2017. *Temporal variation of Black Carbon concentration using Aethalometer observations and its relationships with meteorological variables in*

Karachi, Pakistan. **Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics**, v. 157–158, p. 67–77, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jastp.2017.03.017>. Acesso em: 22. Jan. 2019.

BLANCO-ALEGRE, C. et al. *Aethalometer measurements in a road tunnel: A step forward in the characterization of black carbon emissions from traffic*. **Science of the Total Environment**, v. 703, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135483>. Acesso em: 12 dez. 2020.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conama Resolução nº 491, 19.11.2018, Dispõe sobre padrões da qualidade do ar. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, D.F., 21 nov. 2018, Ed. 223. Seção 1, p. 155

BREWER, T. L. *Black carbon emissions and regulatory policies in transportation*. In: THOMAS, S. D. (ed). **Energy Policy**. v. 129, p. 1047–55, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2019.02.073>. Acesso em: 05. Set. 2019.

BRIGGS, N. L.; LONG, C. M. *Critical review of black carbon and elemental carbon source apportionment in Europe and the United States*. **Atmospheric Environment**, v. 144, p. 409–27, 2016. Disponível: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.09.002>. Acesso: 05. Set. 2019.

CALVO, A. I. et al. *Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues*. **Atmospheric Research**, Vol. 120–121, 2013. p. 1-28. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.09.021>. Acesso em: 05 set. 2019.

CHATTERJEE, A. et al. *Relative role of black carbon and sea-salt aerosols as cloud condensation nuclei over a high altitude urban atmosphere in eastern Himalaya*. **Science of the Total Environment**, v. 742, 2020. Disponível: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128298>. Acesso: 02.jan. 2021.

CHEN, X. et al. *Characterization of fine particulate black carbon in Guangzhou, a megacity of south China*. **Atmospheric Pollution Research**, v. 5, p. 361–70, 2014. Disponível: 10.5094/APR.2014.042. Acesso: 31 Out. 2019.

CHEW, S. et al. *Neurochemistry International Impairment of mitochondrial function by particulate matter: Implications for the brain*. **Neurochemistry International**, v. 135, out 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.neuint.2020.104694>. Acesso em: 02. Jan. 2021.

DAVY, P. M. et al. *Estimating particulate black carbon concentrations using two offline light absorption methods applied to four types of filter media. Atmospheric Environment*, v. 152, p. 24–33, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.010>. Acesso em: 31 Out. 2019

DE MIRANDA, R. M. et al. Relationship between black carbon (BC) and heavy traffic in São Paulo, Brazil. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, v. 68, p. 84–98, set. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trd.2017.09.002>. Acesso em: 12 dez. 2020

DOTSE, S. et al. Particulate Matter and Black Carbon Concentration Levels in Ashaiman, a Semi-Urban Area of Ghana 2008, v. 4, p. 20–25 , 2012. Disponível: t: <https://www.researchgate.net/publication/271531768>. Acesso: 2 jun. 2019.

DOS SANTOS, R. R.; CARDEAL, Z. L. ; MENEZES, H. C. *Phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated and nitrated derivatives in the ambient air of a Brazilian urban area. Journal Chemosphere*, 2020. Disponível: [10.1016/j.chemosphere.2020.126223](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126223). Acesso em: 12 dez. 2020

FRANZIN, B. T. et al. *Characterization of atmospheric aerosol (PM10 and PM2.5) from a medium sized city in São Paulo state, Brazil. Journal of environmental sciences*, v. 89, p. 238–51, 2020. Disponível: [10.1016 / j.jes.2019.09.014](https://doi.org/10.1016/j.jes.2019.09.014). Acesso em: 12 dez. 2020

FENGFU Fu, Nobuo Shinohaya, Mitsuo Ito, Xueqin Xu, Mincong Shen, Liangjun Xu, Difference between low-volume and high-volume Andersen samplers in measuring atmospheric aerosols, *Particuology*, Volume 6, Issue 3, 2008, Pages 218-222. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.partic.2008.01.005>. Acesso: 25 mar. 2021.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. *Kinetics and Atmospheric Chemistry*. In: **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere**. [s.l: s.n.] p. 130–178.

GONÇALVES, C. et al. *Organic compounds in PM2.5 emitted from fireplace and woodstove combustion of typical Portuguese wood species. Atmospheric Environment*, v. 45, p. 4533-4545, 2011.

HANNA, S. J. et al. 2018. *Refractory black carbon at the Whistler Peak High Elevation Research Site – Measurements and simulations. Atmospheric Environment*, v.181, p. 34–46, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.02.041>. Acesso em: 30 jul. 2020.

HETEM, I.G.; ANDRADE, M.D.F., *Characterization of fine particulate matter emitted from the resuspension of road and pavement dust in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil*. **Atmospheric Environment**, v. 7, p. 31, 2016. Disponível: [10.3390/atmos7030031](https://doi.org/10.3390/atmos7030031). Acesso em 19 out. 2020.

HOPKE, P. K. et al. *Global review of recent source apportionments for airborne particulate matter*. **Science of the Total Environment**, v. 740, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140091>. Acesso em: 12 dez. 2020

HOU, X. et al. *Inter-annual variability in fine particulate matter pollution over China during 2013–2018: Role of meteorology*. **Atmospheric Environment**, v. 214, jul. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.116842>. Acesso em: 12 dez. 2020.

ISIUGO, K. et al. *Predicting indoor concentrations of black carbon in residential environments*. **Atmospheric Environment**, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.12.053>. Acesso em: 2 jun. 2019

JIANG, M. et al. *Vehicle fleet emissions of black carbon, polycyclic aromatic hydrocarbons, and other pollutants measured by a mobile laboratory in Mexico City*, **Atmos. Chem. Phys.**, 5, p.3377–3387, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.5194/acp-5-3377-2005>, 2005. Acesso em: 2 jun. 2019.

KASUMBA, J.; HOLMÉN, B. A. *Heterogeneous ozonation reactions of PAHs and fatty acid methyl esters in biodiesel particulate matter*. *Atmospheric Environment*, v. 175, p. 15–24, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.11.051>. Acesso em: 15 jun. 2020.

KELLY, F. J.; FUSSELL, J. C. *Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter*. **Atmospheric Environment**, v. 60, p. 504–26, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.06.039>. Acesso em: 12 dez. 2020.

KRECL, P. et al. *Modelling urban cyclists' exposure to black carbon particles using high spatiotemporal data: A statistical approach*. **Science of the Total Environment**, v. 679, p. 115–25, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.043>. Acesso em: 15 jun. 2020

KRECL, P. et al. *Determination of black carbon, PM_{2.5}, particle number and NO_x emission factors from roadside measurements and their implications for emission inventory development*. **Atmospheric Environment**, v. 186, p. 229–40, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.05.042>. Acesso em: 15 jun.

2020.

KUCBEL, M. et al. *Temporal and seasonal variations of black carbon in a highly polluted European city: Apportionment of potential sources and the effect of meteorological conditions.* **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 1178–89, 2017. Disponível: [10.1016/j.jenvman.2017.05.038](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.038). Acesso: 15 jun. 2020

LACK, D.A. et al. *Characterizing elemental, equivalent black, and refractory black carbon aerosol particles: a review of techniques, their limitations and uncertainties.* **Anal Bioanal Chem**, v. 406, p. 99–122, 2014. Disponível em: [10.1007/s00216-013-7402-3](https://doi.org/10.1007/s00216-013-7402-3)<https://doi.org/10.1007/s00216-013-7402-3>. Acesso em: 17 ago. 2020.

LENZI, E., FAVERO, L.O.B., **Introdução a química da atmosfera: ciência, vida e sobrevivência**, LTC, Rio de Janeiro, 2014.

LI, Rui et al. *Air pollution characteristics in China during 2015–2016: Spatiotemporal variations and key meteorological factors.* **Science of the Total Environment**, v. 648, p. 902–15, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.181>. Acesso em: 17 ago. 2020.

LI, X. et al. *Particulate matter pollution in Chinese cities: Areal-temporal variations and their relationships with meteorological conditions (2015–2017).* **Environmental Pollution**, v. 246, p. 11–18, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.103>. Acesso em: 17 ago. 2020

LIU, C. et al. *Black carbon aggregates: A database for optical properties.* **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, v. 222(223), p. 170–79, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2018.10.021>. Acesso em: 9 maio 2019.

LIU, H.-Y et al. *A review of the effects of particulate matter in the air on respiratory symptoms and diseases in young children.* **Atmosphere** 2018, v. 9, p. 150. Disponível: <https://doi.org/10.3390/atmos9040150>. Acesso: 17 ago. 2020

MA, N., e W. B. *Estimating the contribution of photochemical particle formation to ultrafine particle number averages in an urban atmosphere.* **Science of the Total Environment**, v. 512–513, p. 154–66, 2015. Disponível: [10.1016/j.scitotenv.2015.01.009](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.009). Acesso: 10 out. 2020.

MINGUILLÓN, M. C. et al. *Seasonal and spatial variations of sources of fine and quasi-ultrafine particulate matter in neighborhoods near the Los Angeles–Long Beach harbor,* **Atmos. Environ.** v. 42, p. 7317–7328, 2008. Disponível:

<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.036>. Acesso: 10 out. 2020.

NAING, NYI NYI, HIAN KEE LEE. Microextraction and analysis of contaminants adsorbed on atmospheric fine particulate matter: A review, **Journal of Chromatography A**, Volume 1627, 2020, 461433, <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461433>.

OLIVEIRA, Rafael Lopes. **Avaliação da qualidade do ar no Rio de Janeiro: Maracanã, Floresta da Tijuca e Túnel Rebouças**. Rio de Janeiro, 2015. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Air Quality and Health**. Geneva: WHO, 2011. Disponível em: <http://www.who.int/en/>. Acesso a: 02 de ago. 2020.

OZDEMIR, H. et al. *Spatial and temporal analysis of black carbon aerosols in Istanbul megacity*. **Science of the Total Environment**, v. 473–474, p. 451–58, 2014. Disponível: 10.1016 / j.scitotenv.2013.11.102. Acesso em: 02 de ago. 2020.

RIBEIRO, J. P. et al. *Aqueous particulate matter (PM_{2.5}) from Brazil alters antioxidant profile responses and causes oxidative stress*. **Atmospheric Pollution Research**, v. 11, p. 511–19, 2020. Disponível: doi.org/10.1016/J.APR.2019.11.023. Acesso: 02 de ago. 2020.

PARANÁ. Sistema de meteorologia do Parana.Dados | Meteorologia. Disponível em: <http://www.simepar.br/>. Acesso em: maio 2020.

PERALTA, O. et al. *Atmospheric black carbon concentrations in Mexico*. **Atmospheric Research**, v. 230, 2019. Disponível: <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2019.104626>Acesso: 19 out. 2020.

PANDEY, S. K.; KI-HYUN, K; BROWN, R. J. C. *A review of techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air*. **Trends in Analytical Chemistry**, 2011a, v. 30, p. 1716–39. Disponível em: <http://www.elsevier.com/locate/trac>. Acesso em: 2 jun. 2019.

PETZOLD, A. et al. *Recommendations for reporting “black carbon” measurements*, **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, p, 8365-8379, 2013.Disponível;: <http://dx.doi.org/10.5194/acp-13-8365-2013>. Acesso: 2 jun. 2019.

PIRACELLI, et al. Emissões de poluentes atmosféricos em condições reais de

pavimentação asfáltica: Material particulado, black carbon e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. **Quim. Nova**, Vol. XY, No. 00, 1-9, 2020. Disponível: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170509>. Acesso: 10 mai. 2020

RAVI KIRAN, V., S. et al. *Long-term observations of black carbon aerosol over a rural location in southern peninsular India: Role of dynamics and meteorology.* **Atmospheric Environment**, v. 189, p. 264–74, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.06.020>. Acesso em: 12 ago. 2020.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução a Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

ŞAHİN, Ü. A. et al. *Temporal variations of atmospheric black carbon and its relation to other pollutants and meteorological factors at an urban traffic site in Istanbul.* **Atmospheric Pollution Research**, v. 11, p. 1051–62, 2020. Disponível: [10.1016/j.apr.2020.03.009](https://doi.org/10.1016/j.apr.2020.03.009). Acesso: 07 out. 2020.

SCHAUER JJ, LOUGH GC, SHAFER MM, CHRISTENSEN WF, ARNDT MF, DEMINTER JT, PARK JS. Characterization of metals emitted from motor vehicles. **Res Rep Health Eff Inst**. 2006 Mar;(133):1-76; discussion 77-88. PMID: 16669575.

SEGALIN, B.; GONÇALVES, F. L.T.; FORNARO, A. *Black carbon em material particulado nas residências de idosos na região metropolitana de São Paulo, Brasil.* **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 31, p. 11–18, 2016. Disponível: [10.1590/0102-778631320150145](https://doi.org/10.1590/0102-778631320150145). Acesso: 18 mai. 2019.

SEINFELD, John H., PANDIS N., *Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change*, 2. ed. Spyros, 2006.

SINGH, V. et al. *Trends of atmospheric black carbon concentration over United Kingdom.* **Atmospheric Environment**, v. 178, p. 148–57, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.01.030>. Acesso em: 15 jun. 2020.

SHAH, A. Na. et al. *Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from diesel engine retrofitted with selective catalytic reduction and continuously regenerating trap.* **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, p. 1449–56, 2012. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60974-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60974-1). Acesso em: 07 out. 2020.

SOLCI, M. C.; FREITAS A. M. Caracterização do MP₁₀ e MP_{2,5} e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina.

Quim. Nova, v. 7, p.1750-1754, 2009. disponível: <http://submission.quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2009/vol32n7/12-AR08369.pdf>. Acesso em: 07 out. 2020.

TARGINO, A. C. et al. *Hotspots of black carbon and PM_{2.5} in an urban area and relationships to traffic characteristics*. **Environmental Pollution**, v. 218, p. 475–86], 2016. Disponível: 10.1016/j.envpol.2016.07.027. Acesso 15 jun. 2020.

TARGINO, A. C. et al. *Local and regional contributions to black carbon aerosols in a mid-sized city in southern Brazil*. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 16, p. 125–37, 2016. Disponível: 10.4209/aaqr.2015.06.0388. Acesso 15 jun. 2020.

TARGINO, A. C. et al. *Spatial variability of on-bicycle black carbon concentrations in the megacity of São Paulo: A pilot study*. **Environmental Pollution**, v. 242, p. 539–43, 2018. Disponível: 10.1016/j.envpol.2018.07.003. Acesso em: 15 jun. 2020.

THORPE, A.; HARRISON, R. M. *Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review*. **Sci Total Environ**. p. 1-3. 2008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004896970800658X>. Acesso em: 15 jun. 2020

TIWARI, S. et al. *Diurnal and seasonal variations of black carbon and PM_{2.5} over New Delhi, India: Influence of meteorology Anthropogenic emissions Wind speed Visibility Atmospheric boundary layer*. **Atmospheric Research**, v. 125–126: 50–62, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2013.01.011>. Acesso em: 21 maio 2019.

TOMAZ, S. et al. *Sources and atmospheric chemistry of oxy-and nitro-PAHs in the ambient air of Grenoble (France)*. **Atmospheric Environment**, v. 161, p. 144–54, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.04.042>. Acesso em: 16 jul. 2019.

VAN DEN HOVE, A. et al. *Development of a land use regression model for black carbon using mobile monitoring data and its application to pollution-avoiding routing*. **Environmental Research**, v. 183, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108619>. Acesso em: 30 jul. 2020.

WANG, G. et al. *Seasonal exposure to PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and estimated lifetime risk of cancer: A pilot study*. **Science of the Total Environment**, v. 702, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135056>. Acesso em: 25 ago. 2020

WILSON, W. E. et al. **Monitoring of particulate matter outdoors**. Chemosphere, 2002, v 49, p .1009–43. Disponível: 10.1016/S0045-6535(02)00270-9 Acesso: 01 set. 2017.

YAMINEVA, Y.; ZHE, L. Cleaning the air, protecting the climate: Policy, legal and institutional nexus to reduce black carbon emissions in China. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2019.01.016> (18 de maio de 2019). Acesso em: 18 mai. 2019.

YONUE, R.Y. Modelagem numérica da formação, crescimento e transporte das partículas inorgânicas secundárias constituintes do aerossol urbano na região metropolitana de São Paulo, **Tese de doutorado** USP/São Paulo, p. 138, 2004.

ZHANG, L. et al. *Characteristics of air pollutants inside and outside a primary school classroom in Beijing and respiratory health impact on children*. **Environmental Pollution**, v. 255, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113147>. Acesso em: 15 set. 2020

ZHENG, X. et al. *Characteristics of black carbon emissions from in-use light-duty passenger vehicles*. **Environmental Pollution**, v. 231, p. 348–56, 2017. Disponível: 10.1016 / j.envpol.2017.08.002. Acesso em: 15 set. 2020

ZHONG, J.; ZHANG, X.; WANG, Y. *Relatively weak meteorological feedback effect on PM 2.5 mass change in Winter 2017/18 in the Beijing area: Observational evidence and machine-learning estimations*. **Science of the Total Environment**, v. 664, p. 140–47, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.420>. Acesso em: 15 set. 2020

CAPÍTULO 3

**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS E DERIVADOS**

3 HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Diversas substâncias classificadas como poluentes são constantemente difundidas nas matrizes ambientais, provenientes de fontes naturais (erupção vulcânica e incêndios em florestas) e antrópicas (queima de biomassa, carvão e combustão de petróleo) (ZHANG; TAO, 2009). Nessa perspectiva, um grupo de compostos que tem sido alvo de pesquisas nas ciências da atmosfera são representados pelos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos associados ao material particulado atmosférico. São capazes de combinar-se quimicamente formando inúmeras estruturas diferentes com toxicidade variada que se difundem extensivamente no ambiente por vários caminhos. A propósito, resultados de estudos epidemiológicos de testes de laboratório têm sido publicados a longas datas que os HPA são potencialmente cancerígenos e/ou mutagênicos à saúde humana, com efeitos que incluem problemas pulmonares, respiratórios, cutâneos, complicações genéticas reprodutivas e de desenvolvimento, comportamentais, neurotóxicos e outros (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016a, 2016b; CAO et al., 2018; KIM et al., 2013a; PANDEY; KIM; BROWN, 2011B; RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008; VANE et al., 2018).

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) é o termo usado para descrever estruturas formadas por dois ou mais planos de anéis aromáticos constituídos de carbono e hidrogênio que se combinam entre si em arranjos lineares, angulares ou aglomerados (BAIRD, CANN 2011; PANDIS, 2000), cujas estruturas representativas são mostradas na figura 17. Os HPA puros são sólidos incolores, brancos ou amarelos pálidos (POGORZELEC; PIEKARSKA, 2018). Sua resposta nos compartimentos ambientais estão associados às propriedades físicas, químicas e características específicas de cada composto (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016a).

Figura 17 - Arranjo estrutural das moléculas de HPA



3.1 PROPRIEDADES DOS HPA

Em geral, as propriedades físicas e químicas dos HPA são responsáveis por sua distribuição entre os compartimentos ambientais, transporte de longa distância e destino ambiental (FINLAYSON-PITTIS; PITTIS, 2000).

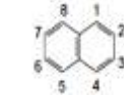
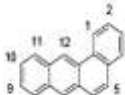

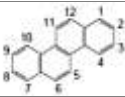
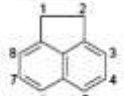
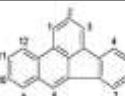
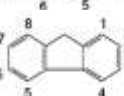
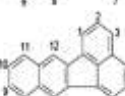
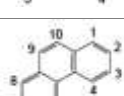
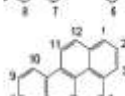
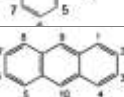
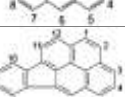
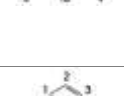
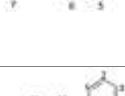
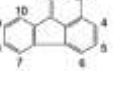
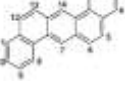
O aumento do número de anéis aromáticos permite a classificação de HPA em baixa massa molecular representando HPA com dois e três anéis (voláteis), quatro anéis (semivoláteis) e HPA de alta massa molecular com (5, 6, 7) anéis (DRWAL; RAK; GREGORASZCZUK, 2019). No entanto, quando lançados na atmosfera, podem ser encontrados em fase gasosa ou adsorvidos em partículas (ALAM et al., 2013). Os HPA com dois ou três anéis tendem a ser distribuídos, principalmente na fase gasosa, enquanto HPA com cinco ou mais anéis encontram-se essencialmente adsorvidos e/ou absorvidos em partículas suspensas na atmosfera em razão da volatilidade dos HPA (FINLAYSON-PITTIS; PITTIS, 2000).

O mecanismo que leva à adsorção de HPA às partículas acontece após serem lançados na atmosfera como gases, após esse processo, ocorre o resfriamento e condensação, e as moléculas de HPA adsorvem às partículas (FINLAYSON-PITTIS; PITTIS, 2000) existentes gerando o modo de acumulação. Por outro lado, HPA mais volátil com dois ou três anéis se desprenderá da partícula e permanecerá na fase gasosa (BAEK et al., 1992). Os HPA com número de anéis intermediários (semivoláteis) podem ser encontrados tanto em fase gasosa quanto particulada (GAO S.; SUN; ZHANG 2007). Além da pressão de vapor que determina a medida da volatilidade e interfere na sua distribuição na atmosfera, outra propriedade física importante sobre os HPA é a solubilidade em água, que diminui quase linearmente com o aumento da massa molecular (LAMICHHANE; KRISHNA; SARUKKALIGE, 2016).

A estrutura e propriedade dos HPA listados como prioritários pela *United States Environmental Protection Agency* (US-EPA), representados na tabela 4, mostram que, com o aumento da massa molecular, observam-se pontos de fusão e ebulição elevados caracterizando-os como sólidos e, em contrapartida, a solubilidade em água e a pressão de vapor tendem a ser menores (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016a).

Os HPA ainda conferem outras propriedades, como caráter altamente lipofílico, aumentando a solubilidade em solventes orgânicos, sensibilidade à luz, resistência ao calor e a corrosão, condutividade e ação fisiológica. Possuem fluorescência com comprimentos de onda específicos e apresentam absorbância característica para cada anel, o que contribui para sua identificação (ABDEL-SHAFY E MANSOUR 2016a).

Tabela 4 - Propriedades físicas e químicas, estrutura e nomenclatura dos HPA (*World Health Organization*)

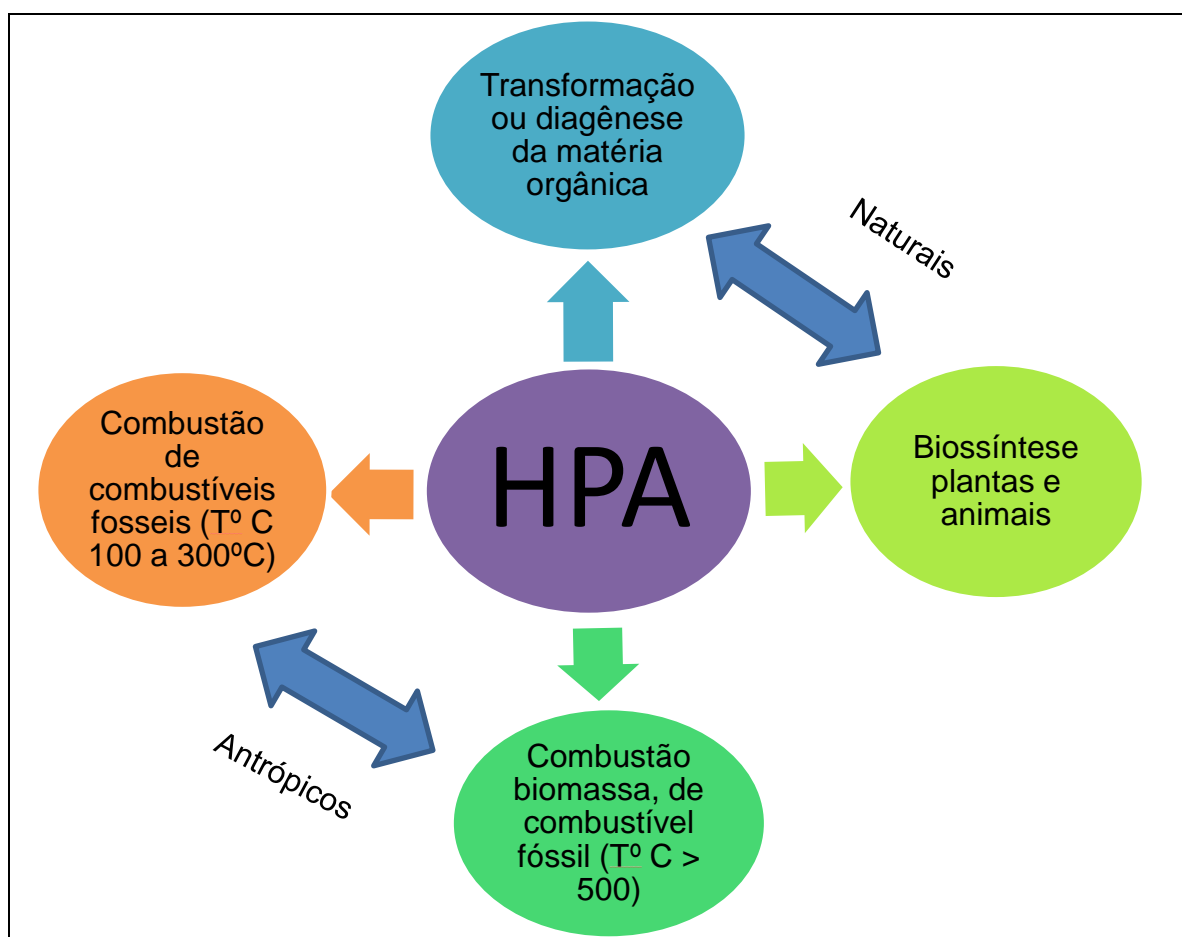
| Estrutura HPA | Nomenclatura | P.F (°C) | P.E (°C) | P.V (mmHg) | S. água (µg L ⁻¹) | Estrutura HPA | Nomenclatura abreviação/MM | P.F (°C) | P.E (°C) | P.V (mmHg) | S. água |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|----------|-------------|------------------------|-------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------|----------|------------------------|-----------|
|  | Naftaleno NAF | 80,50 | 218,0 | 7,8 x 10 ⁻² | 31.300 |  | Benzo[a]antraceno BaA (228,29) | 160 | 435 | | 14,0 |
|  | Acenaftileno ACI (152,20) | 92 | 265- 275 | | |  | Criseno Cri (228,29) | 255 | 448 | 8,5 x 10 ⁻⁹ | 2,0 |
|  | Acenafteno ACE | 96,20 | 277,5 | | 3.930 |  | Benzo[b]fluoranteno BbF (252,32) | 168 | 481 | | 1,2 |
|  | Fluoreno FLU | 116 | 295 | 6,0 x 10 ⁻⁴ | 1.980 |  | Benzo[k]fluoranteno BkF (252,32) | 217 | 481 | | 0,76 |
|  | Fenantreno FEN | 101 | 339 | 1,2 x 10 ⁻⁴ | 1.290 |  | Benzo[a]pireno BaP (252,32) | 175 | 495 | 5,6 x 10 ⁻⁹ | 3,8 |
|  | Antraceno ANT (178,23) | 216,2 | 340 | 6,0 x 10 ⁻⁶ | 73,0 |  | Indeno[1,2,3-c,d]pireno Ind (276,34) | 163 | - | | 62,0 |
|  | Fluoranteno FLT (202,26) | 111 | 375 | 9,2 x 10 ⁻⁶ | 260 |  | Dibenz[a,h]antraceno DBA (278,35) | 267 | 524 | | 0,5* * |
|  | Pireno PIR (202,26) | 156 | 360 | 4,5 x 10 ⁻⁶ | 135 |  | Benzo[g,h,i]perileno BgP (276,34) | 277 | 525 | | 0,26 |

Fonte: Adaptado de Finlayson-Pitts e James N. Pitts (2000b)

3.1.1 Fontes e Mecanismo de Formação dos HPA

Como mencionado no capítulo anterior, processos naturais e/ou antrópicos como os subprodutos da combustão incompleta levam à emissão de várias substâncias orgânicas, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), seus derivados nitrados e oxigenados. A figura 18 descreve as principais vias de formação dos HPA.

Figura 18 - Principais fontes de formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos



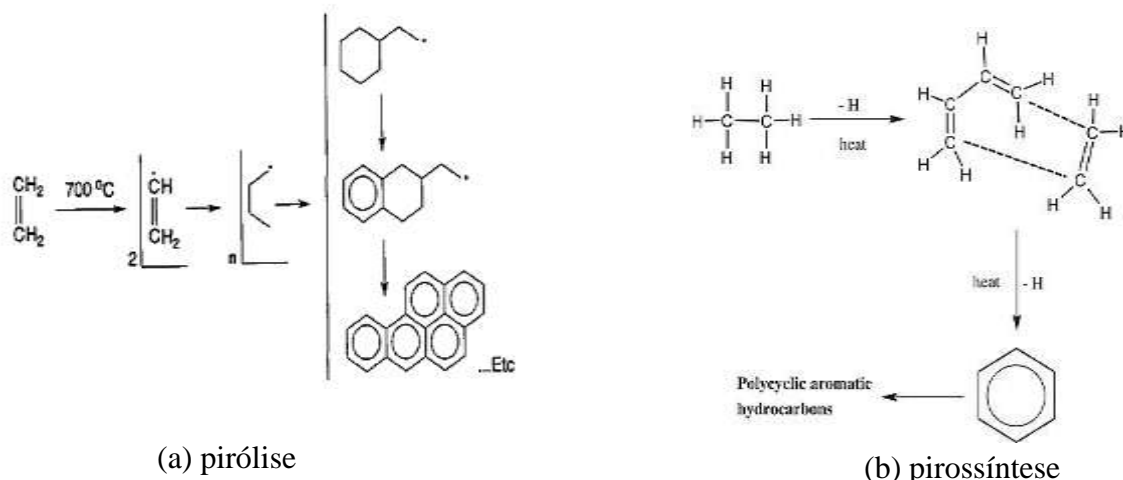
As vias naturais de formação de HPA são representadas pelos processos de biossíntese de plantas e animais e transformação ou diagênese de matéria orgânica, os quais ocorrem quando são depositadas em solo ou sedimentos em temperaturas inferiores a 70°C (ŠIMKO, 2016).

Os HPA formados por processos antrópicos envolvem a combustão incompleta de materiais orgânicos em etapas complexas e variáveis que dependem de fatores como temperatura e pressão, os quais favorecem maiores proporções com elevação da temperatura (FINLAYSON-PITTIS; PITTIS, 2000). Assim, podem ter origem petrogênica e pirogênica (FINLAYSON-PITTIS; PITTIS, 2000). A formação de HPA pela combustão de combustíveis fósseis (petróleo e carvão) é de formação lenta com temperatura entre 100 a 300°C e pressões elevadas dentro de camadas profundamente enterradas de sedimentos. Outra via de formação de HPA envolve a combustão em altas temperaturas acima de 500°C (ŠIMKO, 2016).

O início de um processo de combustão, seja por queima de biomassa ou combustíveis fósseis, que são constituídos de carbono e hidrogênio, combina com o oxigênio gerando como produto dióxido de carbono e água, contudo, se oxigênio não for suficiente, o processo de combustão torna-se incompleto originando como subprodutos monóxido de carbono e HPA (pirólise) (FINLAYSON-PITTIS; PITTIS, 2000).

No processo de pirólise, os compostos orgânicos geram fragmentos de moléculas e radicais livres que interagem formando HPA, que serão liberados na forma de vapores (BAIRD, CANN 2011). Esse mecanismo de formação envolve a polimerização em várias etapas por meio de radicais livres até a formação de compostos aromáticos condensados. Os HPA formados durante esse processo podem se reordenar formando moléculas maiores (4 a 6 anéis aromáticos) e mais estáveis, processo denominado pirossíntese, (figura 19) (RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008). A formação destes compostos é favorecida por temperaturas elevadas (400 a 800 °C). Geralmente, HPA de baixa massa molecular (128 a 202) formam-se na faixa de temperatura entre 400 e 500°C. Acima desta faixa, observa-se a formação de HPA de alta massa molecular (228 a 278) (WILLIAMS; HORNE, 1995; MCGRATH et al, 2003).

Figura 19 - Mecanismo de formação de HPA



Fonte: Adaptado de Andrade e Lopes (1996) e Ravindra et al. (2008)

3.1.2 Remoção de HPA da Atmosfera

As partículas presentes na atmosfera podem ser transportadas a longas distâncias e serem distribuídas para outros compartimentos ambientais como solo e superfície de águas (GAO; SUN; ZHANG, 2007).

Uma vez emitidos, sejam em fase gasosa ou particulada, os HPA são rotineiramente submetidos a diversos processos físicos e químicos (CAO et al., 2018), como sorção, volatilização, deposição seca e úmida, ressuspensão, transformação e degradação por meio de reações oxidativas e fotolíticas. Com isso, os HPA sofrem agregação, migração e alterações que definem o seu destino nos vários compartimentos ambientais (BALBUS et al. 2013).

Os HPA podem ser removidos da atmosfera pela chuva, ou mesmo retornar à atmosfera por processos de evaporação, o que irá acarretar a saturação de nuvens e, com isso, provocar a precipitação responsável pelo processo de deposição úmida. É comum os HPA de baixa massa molecular (fase gasosa) dissolverem nas gotas de chuva, enquanto HPA adsorvidos em partículas são arrastados pela chuva. E a deposição seca está relacionada com a sedimentação e impactação inercial e costuma acontecer quando massas de ar são carregadas pelo vento (RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008).

A volatilização é um meio propício ao destino de HPA, que possuem alta massa molecular, tem baixo potencial de volatilização e devido a essas propriedades tem a propensão de se depositar perto de suas fontes de emissão (GBEDDY et al., 2020).

BALBUS et al. (2013) afirmam que a contribuição da volatilização tem correlação importante com o aumento da temperatura, o que favorece a ressuspensão e transporte de longo alcance para os HPA (GBEDDY et al., 2020). Assim, a concentração de HPA na fase gasosa tende a ser propícia no verão, enquanto no inverno normalmente prevalece HPA na fase particulada (GBEDDY et al., 2020).

Após isso, os HPA voláteis são depositados ou redepositados mediante deposição seca ou úmida ou então, transportados a longas distâncias sob ação do vento e temperatura. Outros processos físicos e químicos também auxiliam no destino dos HPA como, gravidade, movimento Browniano, eficiência de impactação, coeficiente de adsorção, tamanho da partícula e turbulência são fatores que auxiliam na deposição seca de HPA adsorvidos em partículas, já a deposição úmida pode ser auxiliada pela força gravitacional, umidade da atmosfera, temperatura e turbulência (GBEDDY et al., 2020).

3.1.3 Compostos Policíclicos Aromáticos Nitrados

Derivados dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, os nitro-HPA são compostos que apresentam um grupo nitro funcional (NO_2) ligado ao anel benzênico (BANDOWE; MEUSEL, 2017) que são encontrados em partículas transportados pelo ar ambiente. Os nitro-HPA estão associadas às partículas finas ($\leq 2,5 \mu\text{m}$) e apresentam maiores efeitos adversos à saúde, como mutagenicidade, toxicidade e carcinogenicidade do que os HPA, como acrescenta a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA, 2008).

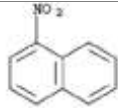
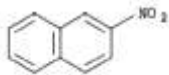
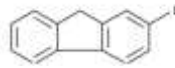
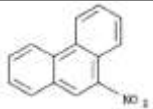
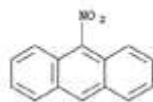
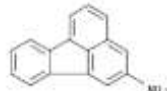
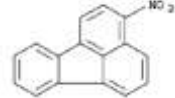

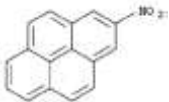
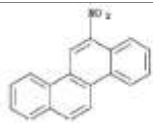

Suas propriedades físicas, químicas e a estrutura de alguns nitro-HPA (tabela 5) estão relacionadas com a massa molecular e o número de grupos funcionais presente na estrutura de cada composto, que contribui para maiores pontos de fusão, menor solubilidade em água e pressão de vapor, (BANDOWE; MEUSEL,

2017), em relação aos HPA que deram origem. Além disso, são semivoláteis, permitindo o equilíbrio entre as fases de vapor e particulada (DIMASHKI; HARRAD; HARRISON, 2000; PARNIS; MACKAY; HARNER, 2015).

São essas propriedades que determinam seu comportamento na atmosfera. Os autores (KEYTE et al., 2013; RINGUET et al., 2012) relataram que os nitro-HPA são encontrados na atmosfera em concentrações da ordem de pg m^{-3} a ng m^{-3} de cerca de 1 a 3 unidades inferiores aos HPA. Temperaturas mais baixas (inverno) favorecem maiores concentrações de nitro-HPA se comparado com temperaturas mais elevadas (verão), em parte devido a menor mistura atmosférica, menor degradação fotoquímica e térmica (TOMAZ et al., 2016). No entanto, (BANDOWE et al., 2014) relataram o inverso e quantidades elevadas de nitro-HPA podem ser favorecidas por reações fotoquímicas no verão.

As principais fontes de nitro-HPA são provenientes da combustão incompleta de combustíveis fósseis, biomassa e reações atmosféricas de HPA (HUANG; CHERNYAK; BATTERMAN, 2014; KAMEDA et al., 2016). Desse modo, vários gases são lançados para atmosfera, os quais provocam a conversão de HPA em nitro-HPA a partir de reações em fase gasosa na presença de agentes oxidantes como radical hidroxila (OH^\bullet), ozônio, óxidos de nitrogênio. Os nitro-HPA também podem ser formados por oxidação heterogênea de HPA ligados a partículas iniciada por radical OH^\bullet (KEYTE et al., 2013).

Tabela 5 - Propriedades físicas, químicas e estrutura molecular dos nitro-HPA

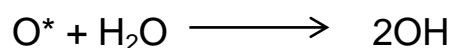
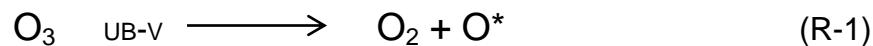
| Composto | Abreviação MM | P.F (°C) | P.V (mmHg) | S. água (µg L ⁻¹) | Estrutura NHPA |
|------------------------------|-------------------|-------------|--------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 1-nitronaftaleno | 1-NN 173,17 | 61 | 6.40 x 10 ⁻⁰² | 9,18 |  |
| 2-nitronaftaleno | 2-NN 173,17 | 79 | 3,78 x 10 ⁻⁰² | 9,24 |  |
| 2-nitrofluoreno | 2-NF 211,22 | 157 | 5.90 x 10 ⁻⁰⁴ | 0,216 |  |
| 9-nitrofenantreno | 9-Nfen 223,23 | 141,62 | 1.79 x 10 ⁻⁰⁴ | 0,2915 |  |
| 9-nitroantraceno | 9-NA 223,23 | 146 | 1.60 x 10 ⁻⁰⁴ | 0,114 |  |
| 2-nitrofluoranteno | 2- Flt 247,26 | 137,61 | 3.93 x 10 ⁻⁰⁴ | 2.122 |  |
| 3-nitrofluoranteno | 3- Flt 247,26 | 170,56 | 7.36 x 10 ⁻⁰⁶ | 1.95 x 10 ⁻⁰² |  |
| 1-nitropireno | 1-NP 247,26 | 155 | 1.11 x 10 ⁻⁰⁵ | 1.18 x 10 ⁻⁰² |  |
| 2-nitropireno | 2- NP 247,26 | 170,56 | 7.36 x 10 ⁻⁰⁶ | 6.79 x 10 ⁻⁰² |  |
| 6-nitrocriseno | 6- NCRI 273,29 | 186,58 | 1.01 x 10 ⁻⁰⁶ | 1.53x 10 ⁻⁰² |  |
| 6-nitrobenzo[a]pireno | 6- NbaP 297,32 | 211,87 | 4.14 x 10 ⁻⁰⁸ | 3,49 x 10 ⁻⁰³ |  |

Fonte: Adaptado de Bandowe e Meusel (2017)

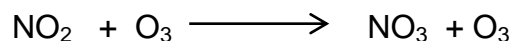
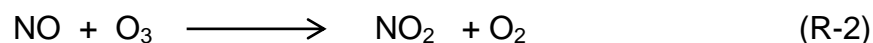
O radical hidroxila é uma das espécies mais reativas presentes na troposfera (BAIRD, CANN 2011) sendo gerado por decomposição fotoquímica do ozônio com vapores de água conforme (R-1). Como a reação é iniciada na presença da luz

solar, essas espécies tendem a diminuir durante a noite (BAIRD, 2011; BANDOWE; MEUSEL, 2017).

A formação via reações fotoquímicas são consideradas as principais fontes nitro-HPA (SUN et al., 2020).

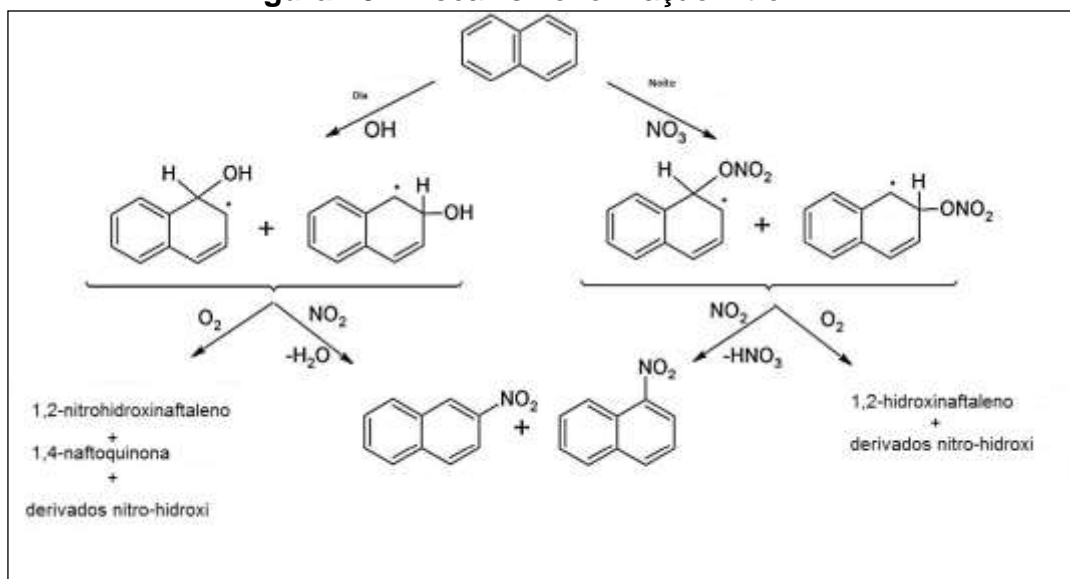


À noite, os radicais nitrato (NO_3^\bullet) podem reagir com os HPA para formar nitro-HPA, sendo gerados pela ozonólise do NO_2 que é novamente formado pela ozonólise do NO (R-2) (BANDOWE; MEUSEL, 2017).



A figura 20 representa a formação de nitro-HPA a partir do HPA naftaleno em presença de radical OH e NO_3 (presente durante dia e noite), respectivamente, ambos formados com rendimentos semelhantes (BANDOWE; MEUSEL, 2017).

Figura 20 - Mecanismo formação nitro-HPA



Fonte: Adaptado de Bandowe e Meusel (2017)

Os nitro-HPA predominantes na atmosfera são 2-nitrofluoranteno e 2-nitropireno, produzidos por meio de reações em fase gasosa de pireno e fluoranteno iniciadas pelo radical OH; e com o radical NO₃ é 2-nitrofluoranteno (AREY et al., 1986; ATKINSON et al., 1987). Para explicar as diferenças na produção de isômeros, entre as reações iniciadas por radical e a nitração eletrofílica, AREY et al. (1986) postularam que os radicais OH e NO₃ atacam os anéis aromáticos na posição de maior densidade eletrônica na molécula de HPA (a posição um para o pireno e a posição três para o fluoranteno). Isso é seguido pela adição de NO₂ no ortoposição e a perda de água ou ácido nítrico para formar nitro-HPA. As reações de nitração heterogêneas também podem produzir nitro-HPA.

No entanto, 2-nitrofluoranteno e 2-nitropireno não são produtos dessas reações (NIELSON, 1984; PITTS et al., 1985; ZIELINSKA et al., 1986; KAMENS et al., 1990).

Como o 2-nitrofluoranteno e o 2-nitropireno são produzidos apenas a partir de reações em fase gasosa e o 1-nitropireno é estritamente de emissões diretas, esses compostos podem ser usados como traçadores de emissões diretas e de reações fotoquímicas atmosféricas que formam nitro-HPA (CICCIOLI et al., 1989, CICCIOLI et al., 1996 ; CECINATO et al., 2000; MARINO et al., 2000 ; FEILBERG et al., 2001; BAMFORD; BAKER, 2003).

3.1.3.1 Compostos policíclicos aromáticos oxigenados – Quinonas

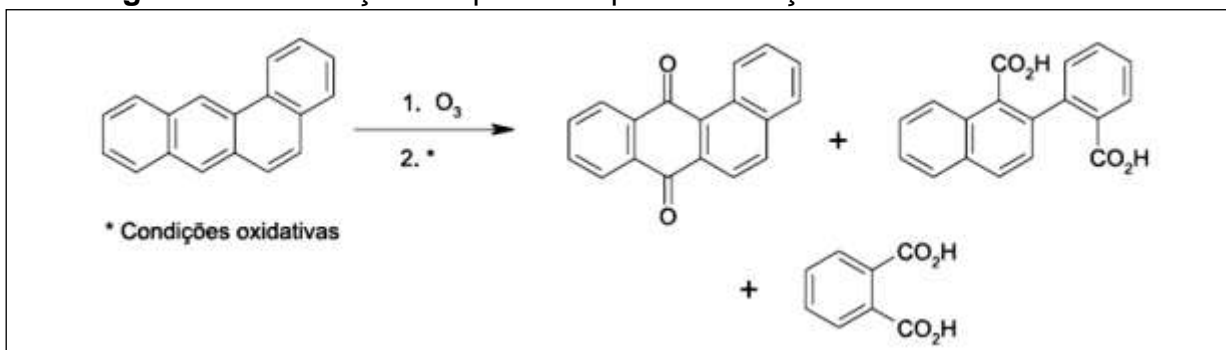
Assim como os nitro-HPA, os compostos oxigenados (oxi-HPA) são derivados dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, (SOUSA et al., 2015; DI FILIPPO et al., 2015). Esses compostos podem ser divididos em dois grupos: compostos oxigenados e hidroxilados. Os oxigenados apresentam dois grupamentos carbonílicos ligado ao anel aromático em uma estrutura totalmente conjugada e são representados pelas cetonas e quinonas, enquanto os hidroxilados compõem um ou mais grupo hidroxila ligado ao anel aromático (WALGRAEVE et al., 2010). Em contrapartida, o enfoque desta pesquisa será dado somente aos oxigenados representados pelas quinonas.

As propriedades físicas e químicas dos HPA oxigenados desempenham um papel importante na formação de compostos nas fases gasosa e particulada

(ACHTEN; ANDERSSON, 2015). Esses compostos apresentam massa molecular elevada e baixa pressão de vapor ao serem comparados com os HPA de origem. Como a pressão de vapor dos HPA oxigenados está bem abaixo de 10 Pa em condições ambientais, é provável que os HPA oxigenados tenham tendência a se associar no material particulado (WALGRAEVE ET AL., 2010). Enquanto oxi-HPA de baixa massa molecular (≤ 202 g mol) particionam na fase gasosa (IDOWU et al., 2019).

Os HPA oxigenados podem ser formados via combustão incompleta de combustíveis fósseis e de biomassa e lançados na atmosfera de forma direta (IDOWU et al., 2019). Outra fonte desses compostos pode ocorrer por reações fotoquímicas com radicais hidroxila, radicais nitrato e ozônio (WALGRAEVE et al., 2010). A fotoativação solar e a oxidação química dos HPA também podem levar à geração de oxi-HPA, incluindo quinonas (WNOROWSKI; CHARLAND 2017), conforme exemplo ilustrado na figura 20 da reação entre ozônio e benzo(a)antraceno, tendo como subproduto a formação de quinona correspondente e outros produtos como ácidos carboxílicos (SOUSA et al., 2016).

Figura 21 - Formação de quinona a partir da reação entre HPA e ozônio



Fonte: SOUSA et al. (2016)

Estes derivados oxigenados são relatados como sendo mais tóxicos do que os seus HPA de origem, pois não requerem ativação enzimática, agindo, portanto, como mutagênicos diretos e / ou carcinogênicos (DELGADO-SABORIT et al., 2013a). Embora os efeitos tóxicos das quinonas na saúde e ambiente ainda encontram-se subentendidos, bioensaios de carcinogenicidade de contaminantes designaram a antraquinona como substância do grupo 2B, remetendo a um possível carcinógeno para humanos (GROSSE et al., 2011). Em paralelo a outros estudos,

Delgado-Saborit et al., (2013b) argumentam que exposição a 1,2-naftoquinona induz a produção mitocondrial de H₂O₂, que permeia a expressão de genes inflamatórios, confirmando a toxicidade humana.

As quinonas são reativas na atmosfera e nos organismos vivos devido às suas propriedades eletrofílicas e às habilidades de ciclo redox (LÓPEZ et al., 2015).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FONTES DE EMISSÃO

Os HPA provém de fontes de emissões que estão associadas a processos petrogênicos, pirogênicos ou diagênicos (NEFF, 1979; MEYER; ISHIWATARI, 1993), caracterizadas por diferenças espaciais e temporais o que torna a identificação uma tarefa difícil de ser delineada para compreensão de sua origem (YUNKER et al., 2002). A natureza desse processo envolve características complexas, já que as reações apresentam instabilidade interferindo na concentração dos compostos envolvidos (YUNKER et al., 2002). Por sua vez, as fontes de emissão produzem proporções geralmente constantes, permitindo identificar marcadores ou assinaturas características de determinadas fontes de emissão (KATSOYIANNIS; BREIVIK, 2014). A formação de HPA está relacionada com as diferenças de temperatura, em geral os HPA de menor massa molecular são formados durante temperaturas mais baixas e HPA de massa molecular mais alta costumam ser formados com temperaturas elevadas (combustão de veículos) (MOSTERT; AYOKO; KOKOT, 2010). Essa configuração determina o perfil de emissão de uma suposta fonte de HPA (TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2012).

Ao longo dos tempos, diversas metodologias foram sendo estudadas para identificar as fontes de emissão de HPA e seus derivados presentes na atmosfera. Razões de diagnóstico têm sido a ferramenta mais aplicada nesta identificação devido à sua simplicidade (DU et al., 2020; GAGA et al., 2018; GRMASHA et al., 2020; LIAO; YU 2020; MIERSCH et al., 2019). Dessa forma, as razões de diagnóstico (RD) entre pares de HPA com a mesma massa molecular e propriedades físicas e químicas semelhantes entre valores preestabelecidos empiricamente na identificação da origem de emissão de HPA (GALARNEAU, 2008)

tem sido utilizadas.

As taxas de RD podem ser uma ferramenta útil para distinguir a emissão de combustão de gasolina e diesel, diferentes produtos de processamento de petróleo bruto e processos de queima de biomassa (TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2012).

As fontes petrogênicas são sugestivas de fenantreno e antraceno em proporções maiores para fenantreno em razão de ser isômero mais estável termodinamicamente do que antraceno. Como efeito, a razão antraceno/fenantreno+antraceno aumenta para fonte pirogênicas, ao invés de petrogênica. A mesma ponderação pode ser feita para a razão fluoranteno/fluoranteno+pireno, pois termodinamicamente o fluoranteno é mais estável que o pireno, uma vez presente em maior concentração sugere origem pirogênica, em contrapartida é indicativo de derivados do petróleo. Esse mesmo seguimento pode ser aplicado as demais razões, contudo, outras origens devem ser consideradas, ao passo que as proporções podem sofrer sobreposição, decomposição no decorrer do transporte para atmosfera por meio de reações com radical OH, NO_x e O₃, envelhecimento atmosférico ao atingir longas distâncias e ainda degradação durante o percurso de amostragem com oxidantes presentes na atmosfera (MASIH et al., 2019a; RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008).

HPA com dois a três anéis aromáticos são tidos como de origem petrogênica (BOULOUBASSI, 2001). A origem diagênica, que é uma fonte natural dos HPA, organismos como bactérias, fungos e algas, são responsáveis por sintetizar alguns desses compostos, tais como coroneno e perileno (DEL ROSSO, 2005; CHRISTENSEN et al., 2010).

3.3 RISCO MUTAGÊNICO E CARCINOGÊNICO DOS HPA E DERIVADOS

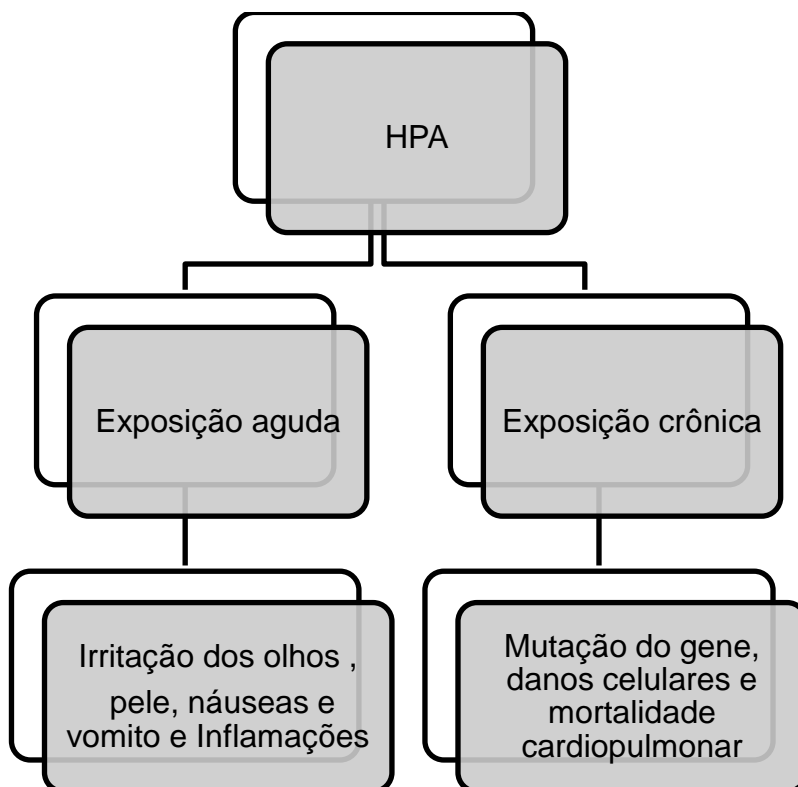
Muito do interesse das pesquisas sobre os HPA e seus derivados nas matrizes ambientais tem relação, não só com conhecimento das concentrações para mitigar efeitos na qualidade do ar, mas também, com a identificação dos altos índices de câncer por sua exposição (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016a). Perspectivas históricas sobre o comportamento dos HPA e derivados trouxeram ao

conhecimento efeitos significativos com potencial risco cancerígeno, mutagênico e teratogênico que afetam seres humanos por vias múltiplas de exposição, seja por inalação, contato dérmico ou ingestão (AGUDELO-CASTAÑEDA et al., 2017; DIMASHKI; HARRAD; HARRISON, 2000; FARMER et al., 2003; FERETTI et al., 2018; KIM et al., 2013b; MARINO; CECINATO; SISKOS, 2000; YU et al., 2015). A rota por ingestão ocorre com a contaminação de alimentos como carnes defumadas ou assadas, água poluída, embalagens e práticas de processamento (SINGH L.; AGARWAL, 2018). Ademais, também pode acontecer a partir do solo contaminado via ingestão, inalação ou exposição cutânea (derme) e inalação de vapores de HPA e derivados (KIM et al., 2013a).

O foco das pesquisas realizadas em várias partes do mundo denotam para outros diagnósticos além da carcinogenicidade, como exemplo, foram relatados distúrbios endócrinos, anormalidades no sistema reprodutivo, distúrbios do desenvolvimento, distúrbios neurológicos, alergias de pele, asma, parto prematuro e outros (DEZIEL et al., 2013; YANG et al., 2015). Os estudos trazem que, uma vez em contato com os HPA e derivados por meio das vias de exposição como já mencionado, eles podem ser metabolizados em HPA de 2, 3 e 4 anéis quando em contato aos raios ultravioleta (UV) da luz solar, aumentando, com isso, a geração de espécies reativas de oxigênio que interagem com macromoléculas celulares incluindo ácidos nucleicos e proteínas, levando a danos oxidativos do DNA (8-hidroxi-2'-desoxiguanosina) (WANG et al., 2020).

As vias de exposição aos HPA podem levar a efeitos agudos (curto prazo) ou efeitos crônicos (longo prazo) na saúde considerando fatores como tempo de exposição, concentração de HPA, toxicidade e vias de exposição. A figura 22 resume os efeitos a saúde em função do período de exposição.

Figura 22 - Efeitos de curto e longo prazo de exposição de HPA



Considerados uma classe de poluentes orgânicos antrópicos de ambiente urbano, a *United States Environmental Protection Agency* (US-EPA) identificou 16 HPA como poluentes prioritários, devido à toxicidade, potencial exposição humana e prevalência no ambiente. Entre esses, sete foram reconhecidos como possíveis carcinógenos humanos, benzo [a] antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo [b] fluoranteno (BbF), benzo [a] pireno (BaP), benzo [k] fluoranteno (BkF), indeno [1,2,3-cd] pireno (InP) e dibenzo [a,h] antraceno (DBa) (ŠKRBIĆ et al., 2019).

Em decorrência dos fatos, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (*do inglês, International Agency for Research on Cancer - IARC*), US EPA e a organização Mundial de Saúde (OMS) estabeleceram critérios para avaliar os riscos a exposição aos HPA, conforme discriminados na tabela 6.

Tabela 6 - Classificação dos HPA, quanto à carcinogenicidade, fator de toxicidade equivalente (TEF)

| HPA | US-EPA | IARC | TEF |
|-------------------------------|--------------|--------------|-------|
| Naftaleno | C * | 2B | 0,001 |
| Acenaftileno | D * | não avaliado | 0,001 |
| Acenafteno | não avaliado | 3 | 0,001 |
| Fluoreno | D * | 3 | 0,001 |
| Antraceno | D * | 3 | 0,01 |
| Fenantreno | D * | 3 | 0,001 |
| Fluoranteno | D * | 3 | 0,001 |
| Pireno | D * | 3 | 0,001 |
| Benz[a]antraceno | B2 * | 2B | 0,1 |
| Criseno | B2 * | 2B | 0,1 |
| Benzo[b]fluoranteno | B2 * | 2B | 0,1 |
| Benzo[k]fluoranteno | B2 * | 2B | 0,1 |
| Benzo[a]pireno | B2 * | 1 | 1 |
| Dibenz[a,h]antraceno | B2 * | 2A | 5 |
| Indeno[1,2,3-cd]pireno | B2 * | 2B | 0,1 |
| Benzo[g,h,i]perileno | D * | 3 | 0,01 |
| Benzo[j]fluoranteno | não avaliado | 2B | 0,1 |

Fonte: IARC (2010) e EPA (2005)

Segundo a US EPA (2005), a classificação de acordo com exposição é (Grupo A) cancerígeno para humanos, (Grupo B) provável cancerígeno, (B2) evidências carcinogênicas em animais, (Grupo D) não cancerígeno. Para IARC, 2010 (Grupo 1) cancerígeno para humanos, (Grupo 2A) provável cancerígeno, (Grupo 2B) possível cancerígeno e (Grupo 3) não cancerígeno.

As consequências mais evidentes têm suscitado casos de câncer de pulmão entre outros (WANG et al., 2020). Um dos primeiros compostos relatados com atividade carcinogênica foi o dibenzo [a,h] antraceno, posteriormente, outros foram sintetizados e o benzo[a] pireno BaP foi o HPA mais notório encontrado em partículas suspensas na atmosfera (FINLAYSON-PITTIS; PITTIS, 2000; BAIRD, 2011).

A avaliação do risco para exposição a uma mistura complexa de HPA associados ao MP foi desenvolvida por meio de várias abordagens, sendo que a

mais comumente utilizada tem sido baseada em fatores de equivalência tóxica (AGUDELO-CASTAÑEDA et al., 2017) individual de cada HPA em relação ao Benzo(a)Pireno (BaP), considerado o HPA com maior potencial tóxico entre os outros (carcinógeno referência) (WANG et al., 2020). Agudelo-Castañeda et al. (2017), menciona em sua pesquisa sobre investigação dos riscos associados a carcinogenicidade e mutagenicidade por HPA em área urbana que os autores (DURANT et al., 1999), propuseram o uso de fator de equivalência mutagênica (MEQ) para avaliação do risco de câncer. No entanto, em outra pesquisa, Young et al. (2010) apontam que a atividade mutagênica não estava uniformemente associada ao câncer, mas há outros efeitos adversos como doenças pulmonares. Com isso, vários pesquisadores têm adotado o conjunto de valores do TEQ e MEQ a partir das concentrações de HPA em MP medidas para calcular os equivalentes carcinogênicos e mutagênicos em (ng m^{-3}) (AGUDELO-CASTAÑEDA et al., 2017).

Os HPA são mutagênicos após a ativação metabólica, enquanto os nitro-HPA são poderosos mutagênicos de ação direta. Assim, a potente carcinogenicidade e mutagenicidade dos nitro-HPA são, geralmente, muito maiores do que os HPA precursores (AGUDELO-CASTAÑEDA et al., 2017).

3.4 OBJETIVOS Do Capítulo

- Avaliar os níveis e as variações de HPA e derivados nitrados e oxigenados (quinonas) no material particulado atmosférico $\text{MP}_{2,5}$ usando amostrador de baixo e alto volume em área urbana de Londrina, em que o tráfego de veículos é a principal fonte de poluentes;
- Aplicar metodologia de extração miniaturizado para determinação simultânea de HPA e derivados;
- Identificar as possíveis fontes de HPA por meio de razões de diagnóstico;
- Quantificar a dose potencial de concentração de equivalência de toxicidade total e risco de câncer de pulmão com base nas concentrações de HPA e derivados calculando o equivalente de benzo[a]pireno.

3.5 METODOLOGIA ANALÍTICA PARA DETERMINAÇÃO DE HPA E DERIVADOS NA ATMOSFERA

Perante a uma matriz complexa de compostos orgânicos absorvidos e/ou adsorvidos no material particulado e suas concentrações relativamente muito baixas (AHMED; GUO; ZHAO, 2017), surge a necessidade de técnicas de extração adequadas para determinação de compostos ativos. Os procedimentos devem incluir diferentes etapas de extração de compostos de amostras complexas, técnicas de purificação e detecção em matrizes que consistem de compostos com ampla faixa de pesos moleculares, volatilidade e polaridade.

Vários métodos de extração podem ser aplicados para partículas atmosféricas, sendo a extração por ultrassom habitualmente a mais usada. As pesquisas têm sido orientadas por vários estudiosos sobre os atuais impactos ambientais (RAMOS-CONTRERAS et al., 2019; PŁOTKA-WASYLKA et al., 2015; MUNYEZA et al., 2018; ARMENTA; GARRIGUES; DE LA GUARDIA [s.d.]). O alerta para os impactos fortalece a necessidade do desenvolvimento de métodos e estratégias analíticas que buscam minimizar os potenciais impactos econômicos e ambientais. Alguns métodos vêm sendo usados nessa perspectiva ambiental para isolar determinados compostos associados ao MP (BERISTAIN-MONTIEL et al., 2016; BEIN; WEXLER [s.d.], GALVÃO et al., 2018), como alternativas mais rápidas e de menor consumo, respaldadas no aumento de extração e reprodutividade das operações, redução de tempo de extração e consumo de solvente, tendo como resposta, resultados significativos na economia de custos e benefícios ao ambiente.

O emprego de dispositivos para microextração sem seringas vem sendo usado como alternativa para reduzir a toxicidade ambiental, ao extrair compostos de interesse do MP, considerado um método simples, rápido e ecológico (GIAKISIKLI; ANTHEMIDIS, 2018).

O dispositivo de microextração apresenta como principal característica menor consumo de solventes para extração, simplicidade de operação e permite a determinação simultânea de um grupo de compostos. O primeiro relato que se tem conhecimento dessa técnica de miniaturização do método de extração de HPA e derivados no Brasil foi desenvolvido e validado por Santos et al., (2016), para extração simultânea de 52 compostos policíclicos aromáticos. Outra aplicação

também foi realizada por Nascimento, Da Rocha e De Andrade (2018), que fizeram uso da mesma técnica para determinação de 34 pesticidas. Todavia, esses dispositivos foram avaliados para amostras obtidas com amostradores de alto volume, no entanto, são caros para operar e exigem manutenção frequentes (ELMES; GASPARON, 2017c).

Particularmente, as amostras ambientais de HPA a nível traço são identificadas por cromatografia (CG) em função de sua maior seletividade, resolução e sensibilidade. Acoplada à espectrometria de massa (EM), aumenta a capacidade da CG, o que torna o detector altamente seletivo para análise qualitativa e determinação estrutural. A espectrometria de massa apresenta alta sensibilidade e capacidade de resolução, quando acoplada as técnicas cromatográficas, torna-se essencial na identificação de substâncias orgânicas. O espectrômetro de massas está entre os detectores cromatográficos mais sensíveis, podendo alcançar limite de detecção abaixo do nível de picograma, por meio da utilização do modo de monitoramento de íons selecionados (*SIM*), permitindo a identificação de compostos sem necessidade de derivatização.

3.5.1. Determinação De Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos E Derivados

Os detalhes do sítio de amostragem e suas características, o período de coleta com amostradores de alto e baixo volume (*Lo Vol* e *Hi Vol*), o preparo e pesagem dos filtros foi descrito no capítulo anterior na seção sobre amostragem.

As amostras de MP obtidas foram submetidas a extração para obtenção simultânea da classe de compostos policíclicos aromáticos e derivados nitrados e oxigenados. Para as amostras coletadas com amostrador de baixo volume, um recorte de 4,12 cm² foi retirado do filtro de 47 mm e um recorte de 4,45 cm² do filtro obtido com amostrador de alto volume, os quais foram individualmente submetidos a extração empregando sistema de agitação ultrassônica Branson 2510 (Bransonic, Danbury, EUA), utilizando mistura de solvente diclorometano e acetonitrila.

A determinação de HPA, nitro-HPA e oxi-HPA amostradas com o *Hi Vol* foi realizada no Instituto de Química, Universidade de São Paulo, por colaboradores

Profa. Dra. Pérola Vasconcelos, pós-doutorando, Guilherme Martins Pereira, e doutoranda Mayara Priscila de Faria. A metodologia para extração foi a mesma descrita na seção sobre método de extração.

3.5.1.1 Padrões e soluções

Neste estudo, os compostos de interesse foram 20 HPA, 27 nitro-HPA e cinco quinonas. Foi utilizado o padrão MIX EPA 610 de HPA em metanol/cloreto de metileno (Supelco Inc. Bellefonte, EUA) contendo acenafteno (ACE), acenaftileno (ACI), antraceno (ANT), benzo[a]ntraceno (BaA), benzo[a]pireno (BaP), benzo[b]fluoranteno (BbF), benzo[ghi]perileno (BgP), benzo[k]fluoranteno (BkF), criseno (CRI), dibenzo[a,h]antraceno (DBA), fluoranteno (FLT), fluoreno (FLU), indeno[1,2,3-d]pireno (IND), naftaleno (NAF), fenantreno (FEN) e pireno (PIR) na concentração de 2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Ainda, foram empregados os padrões individuais de coroneno (COR) a 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$, perileno (PER) 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (Sigma-Aldrich St. Louis, MO, EUA). Dois compostos deuterados (pireno D10 e fluoreno D10) foram colocados como padrões internos. A solução padrão estoque de 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$, contendo todos os HPA foi preparada por diluição em acetronitrila (ACN) grau HPLC e espectroscópico Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA).

Os padrões de quinonas empregados foram 1,4-benzoquinona (98%), 9,10-fenantraquinona (95%) e 9,10-antraquinona (99,4%) foram da Sigma Aldrich (USA) e 1,2-naftoquinona (90%) e 1,4-naftoquinona (96,5%) Fluka (St. Louis, USA). Uma solução padrão estoque contendo as cinco quinonas foi preparada por dissolução em tetra-hidrofurano (THF) de grau cromatográfico (J.T. Baker), para uma concentração de 500 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Padrões de nitro-HPA foram preparados a partir de dois materiais de referência padrão SRM 2264 (hidrocarbonetos aromáticos nitrados em cloreto de metileno I) e SRM 2265 (hidrocarbonetos aromáticos nitrados em cloreto de metileno II), respectivamente, obtidos do Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST) (Gaithersburg, MD, 59 EUA).

Os nitro- HPA SRM 2264 são: 1-nitronaftaleno (1-NNaf), 2-nitronaftaleno (2-NNaf), 1-metil-4-nitronaftaleno (1-Metil-4-NNaf), 1-metil-5- nitronaftaleno (1-metil-5-

NNaf), 1-metil-6-nitronaftaleno (1-metil-6- NNaf), 2-metil-4-nitronaftaleno (2-metil-4- NNaf), 2-nitrobifenilo (2- NBP), 3-nitrobifenilo (3-NBP), 4-nitrobifenilo (4-NBP), 5-nitroacenafteno (5-NACE), e 2-nitrofluoreno (2-NFlu), padrão SRM 2265, os nitro-HPAs são: 2-nitrofenantreno (2-Nphe), 3-nitrofenantreno (3-Nphe), 9-nitrofenantreno (9-NFen), 2-nitroantraceno (2-NANT), 9-nitroantraceno (9-NANT), 2-nitrofluoranteno (2- NFlt), 3-nitrofluoranteno (3-NFlt), 1-nitropireno (1-NPir), 2-nitropireno (2-NPir), 4-nitropireno (4-NPir), 6-nitrocriseno (6-NCri), 7-nitrobenz[a]antraceno (7- NBaA), 3-nitrobenzantrona (3-NBA), 6-nitrobenzo[a]pireno (6-NBaPir), 1-nitrobenzo[e]pireno (1-NBePir), e 3-nitrobenzo[e]pireno (3-NBePir).

3.5.2 Método de Extração

3.5.2.1 Preparo do microextrator

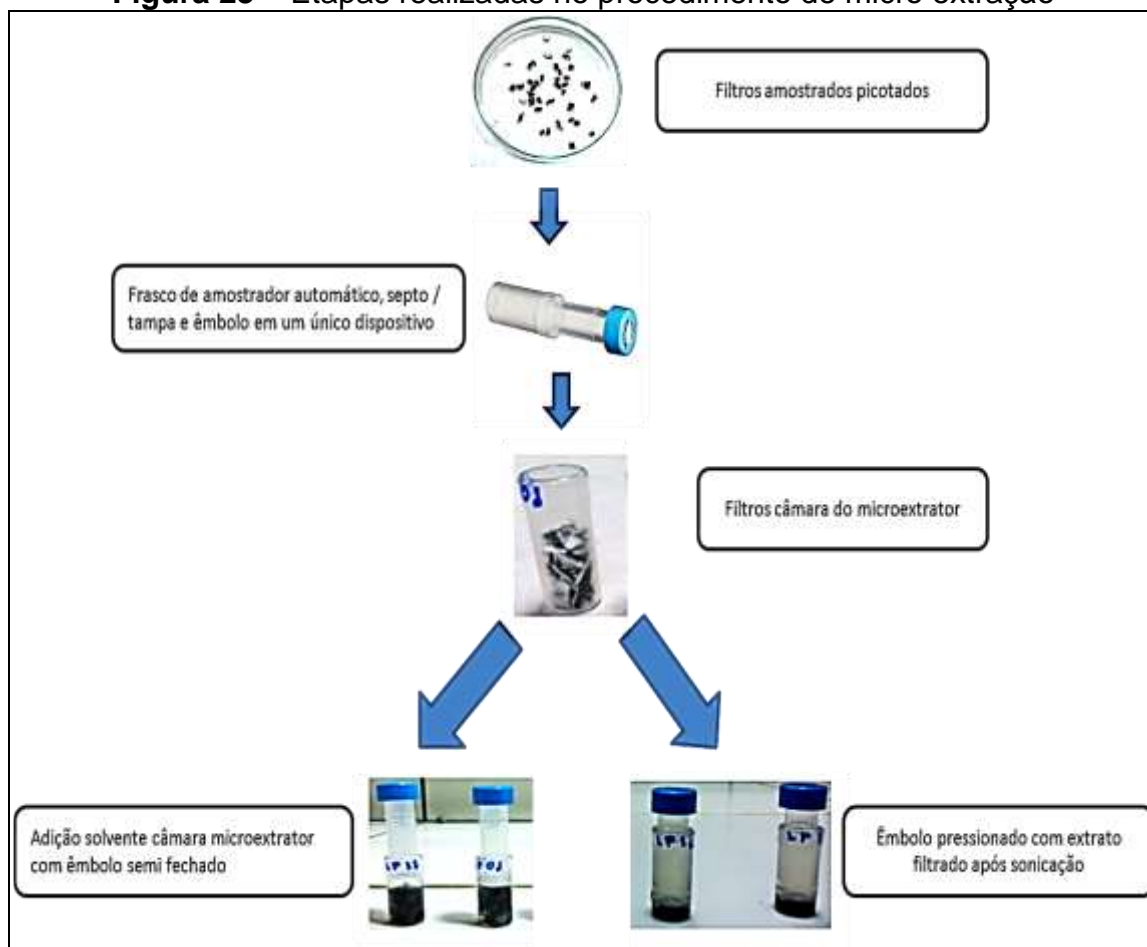
O microextrator foi preparado conforme descrito por (Santos et al., 2016). O microextrator sem seringa Mini-UniPrep combinam um filtro de membrana, frasco de amostrador automático, septo / tampa e êmbolo em um único dispositivo para fornecer filtração de amostra eficiente para análise de cromatografia líquida de ultra alto desempenho (UHPLC) / cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) e cromatografia gasosa. Ele substitui os filtros de seringa para a preparação de amostras com manuseio mais fácil e menos componentes consumíveis.

As amostras de MP foram submetidas a dispositivos de microextração sem seringas (Filtros Whatmann Mini™ UniPrep sem seringas, Whatmann, EUA). O dispositivo (polipropileno) consiste de duas partes: uma câmara de 0,5 mL e um êmbolo, o qual contém uma membrana de filtração de PTFE (poro 0,22 µm) na extremidade inferior e na extremidade superior um septo pré-anexado. Ambas as partes, êmbolo e câmara, são acoplados um ao outro durante a etapa de extração.

O procedimento de extração foi executado da seguinte forma: uma secção do filtro de 4,15 cm² (*Lo Vol*) e 4,45 cm² (*Hi Vol*) foi picotado e transferido para a câmara do microextrator, ao qual foi adicionado 500 µL de uma mistura de ACN/DCM (18% de acetronitrila em diclorometano). Em seguida, o microextrator foi semifechado usando o êmbolo como tampa e submetido à sonicação por 23 minutos. Na

sequência, o êmbolo foi totalmente pressionado para baixo de forma manual para que o extrato entrasse em contato com a membrana presente no êmbolo para filtragem. Assim, o microextrator adquire o tamanho de um vial de 2 mL, sendo, então, colocado no amostrador automático para injeção direta no sistema de CG-EM. A figura 23 resume o procedimento de microextração.

Figura 23 – Etapas realizadas no procedimento de micro extração



3.5.1.2 Instrumentação

A concentração dos compostos policíclicos aromáticos e derivados nitrados e oxigenados foi determinada por cromatografia em fase gasosa, em que foi empregado o cromatógrafo a gás (GC) acoplado ao analisador de massas do tipo quadrupolo, modelo GCEM-QP2010PLUS, (Shimadzu, Japão). O GC-EM foi equipado com amostrador automático AOC-20i (Shimadzu, Japão). Para separação

dos compostos, foi empregada a coluna capilar Restek Rtx® 5MS (crossbond® 5% difenil, 95% dimetil polisiloxano, 30m x 0,250 mm x 0,25 mm) (Bellefonte, EUA). Como gás de arraste, foi usado o hélio ultrapuro (99,999% White Martins, Brasil), na vazão de 1,0 mL min⁻¹. O volume de 1.00 µL da amostra foi injetado utilizando-se uma microseringa (Shimadzu, Japão) de 10 µL, mantendo-se o injetor a 310°C em modo de injeção split/splitless. Para separação dos HPA e derivados, utilizou-se a seguinte programação de temperatura. Inicialmente, a 70°C, por dois minutos, posteriormente, aumentando para 200°C a 30°C min⁻¹, e mantida por cinco minutos. Por fim, a temperatura do forno foi aumentada para 330°C a 5°C min⁻¹, mantendo-se nesta temperatura por 0,67 minuto. O tempo total da corrida cromatográfica foi de 38 minutos.

O espectrômetro de massas foi operado em modo de impacto de elétrons (EI) a 70 eV. A temperatura da fonte de íons foi mantida a 250°C, e a temperatura da linha de transferência GC EM foi mantida a 280°C. A aquisição de dados foi realizada em modo de monitoramento de íons selecionados, em que dois dos fragmentos mais intensos de cada um dos compostos, sendo o íon base, utilizado para quantificação e o íon de referência para confirmação. Os íons utilizados para quantificação (base e referência) e tempos de retenção estão dispostos no anexo 1.

3.5.2.2 Validação do método cromatográfico

Os procedimentos para validação do método foram estabelecidos de acordo com a IUPAC (RIBANI et al., 2004) e detalhado por (SANTOS et al., 2016), conforme a tabela 7. Os parâmetros utilizados para validação foram: curva analítica, faixa linear, linearidade, limites de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão (RSD % desvio padrão relativo), coeficiente de determinação (R²) e aplicação do método em amostras reais. Para testes de recuperação, foram usados padrões deuterados (Fluoreno D10 e Pireno D10) antes da etapa de extração, para fins de quantificação.

Tabela 7 - Linearidade, faixa linear, limites de detecção (LD), limites de quantificação (LQ), precisão (RDS) para o método micro extração em seringa

| Compostos | Linearidade (R ²) | Faixa linear (µg L ⁻¹) | LD (pg) | LQ (pg) | LD (ng m ⁻³) | LQ (ng m ⁻³) | RSD (%) |
|--------------------------|-------------------------------|------------------------------------|---------|---------|--------------------------|--------------------------|---------|
| HPA | | | | | | | |
| Naftaleno | 0,997 | 0,5 – 100 | 1,1 | 3,9 | 0,02 | 0,08 | 1,6 |
| Acenaftileno | 0,997 | 0,5 – 100 | 1,1 | 3,6 | 0,02 | 0,07 | 1,7 |
| Acenafteno | 0,996 | 0,5 – 100 | 1,1 | 3,6 | 0,02 | 0,07 | 1,6 |
| Fluoreno-d10 | 0,995 | 1,7 – 100 | 1,5 | 5,1 | 0,03 | 0,11 | 1,9 |
| Fluoreno | 0,994 | 0,5 – 100 | 2,1 | 7,2 | 0,04 | 0,15 | 2,5 |
| Fenantreno | 0,997 | 2,5 – 100 | 2,1 | 7,0 | 0,04 | 0,15 | 2,3 |
| Antraceno | 0,996 | 2,5 – 100 | 1,5 | 5,1 | 0,03 | 0,11 | 1,7 |
| Fluoranteno | 1,000 | 0,5 – 100 | 1,5 | 5,1 | 0,03 | 0,11 | 1,9 |
| Pireno-d10 | 1,000 | 2,0 – 100 | 2 | 6,7 | 0,31 | 1,1 | 2,4 |
| Pireno | 0,997 | 0,5 – 100 | 1,4 | 4,3 | 0,03 | 0,09 | 1,9 |
| Benzo[a]antraceno | 0,995 | 2,5 – 100 | 2,4 | 7,9 | 0,05 | 0,2 | 2,6 |
| Criseno | 0,984 | 4,0 – 100 | 4,1 | 13 | 0,08 | 0,3 | 2,9 |
| Benzo[b]fluoranteno | 0,993 | 1,2 – 100 | 2,5 | 9,6 | 0,06 | 0,2 | 3,0 |
| Benzo[k]fluoranteno | 0,9999 | 1,1 - 100 | 1,1 | 3,8 | 0,18 | 0,6 | 2,4 |
| Benzo[a]pireno | 0,998 | 1,2 - 100 | 2,8 | 8,6 | 0,06 | 0,2 | 4,1 |
| Perileno | 0,9998 | 1,6 - 100 | 1,6 | 5,4 | 0,25 | 0,9 | 1,3 |
| Indeno[1,2,3 c,d]pireno | 0,998 | 1,2 – 100 | 2,8 | 8,6 | 0,06 | 0,2 | 4,1 |
| Dibenzo[a,h]antraceno | 0,9997 | 2,1 - 100 | 2,1 | 7,1 | 0,33 | 1,1 | 2,6 |
| Benzo[ghi]perileno | 0,9999 | 1,4 - 100 | 1,4 | 4,7 | 0,22 | 0,7 | 1,8 |
| Coroneno | 0,993 | 2,5 – 100 | 2,5 | 8,4 | 0,05 | 0,2 | 2,6 |
| QUINONAS | | | | | | | |
| 1,4 – benzoquinona | 0,997 | 50 – 500 | 79 | 263 | 1,64 | 5,5 | 16, |
| 1,4 – naftoquinona | 0,992 | 5,0 – 300 | 24 | 81 | 0,50 | 1,7 | 11 |
| 1,2 – naftoquinona | 0,990 | 5,0 – 40 | 3,5 | 12 | 0,07 | 0,2 | 8,2 |
| 9,10 –antraquinona | 0,994 | 5,0 – 500 | 22 | 73 | 0,46 | 1,5 | 5,5 |
| 9,10 –fenantraquinona | 0,997 | 5,0 – 50 | 2,0 | 6,7 | 0,04 | 0,1 | 3,9 |
| Nitro – HPA | | | | | | | |
| 1-nitronaftaleno | 0,989 | 6,8 – 90 | 22 | 73 | 3,00 | 11,6 | 2,1 |
| 1-metil-4-nitronaftaleno | 0,9994 | 18,3 - 640 | 8,0 | 27 | 0,17 | 0,6 | 6,9 |
| 2-nitronaftaleno | 0,996 | 4,9 – 60 | 19 | 62 | 0,39 | 1,3 | 18 |
| 2-nitrobifenil | 0,9994 | 16,8 - 400 | 17 | 56 | 2,29 | 8,8 | 1,08 |
| 1-metil-5-nitronaftaleno | 0,998 | 6,0 -80 | 6,5 | 22 | 0,14 | 0,5 | 6,9 |
| 1-metil-6-nitronaftaleno | 0,998 | 5,0 -70 | 2,7 | 9,0 | 0,06 | 0,2 | 3,5 |
| 2-metil-4-nitronaftaleno | 0,999 | 5,0 -70 | 2,1 | 6,9 | 0,04 | 0,1 | 2,5 |
| 3-nitrobifenil | 0,999 | 6,7 -90 | 2,3 | 7,7 | 0,05 | 0,2 | 2,1 |
| 4-nitrobifenil | 0,998 | 5,8 -77 | 2,7 | 8,9 | 0,06 | 0,2 | 3,6 |
| 5-nitroacenafteno | 0,993 | 5,8 – 77 | 5,7 | 18,9 | 0,12 | 0,4 | 5,5 |
| 2-nitrofluoreno | 0,996 | 6,8 – 90 | 4 | 13,5 | 0,08 | 0,3 | 1,2 |
| 2-nitrofenantreno | 0,999 | 6,7 – 90 | 2,1 | 7,18 | 0,04 | 0,2 | 2,0 |
| 3-nitrofenantreno | 0,9990 | 14,3 – 105 | 1,7 | 5,6 | 0,03 | 0,1 | 1,2 |
| 9-nitrofenantreno | 0,999 | 5,5 – 73 | 2,5 | 8,0 | 0,05 | 0,2 | 2,8 |
| 2-nitroantraceno | 0,998 | 4,7 – 62 | 2,2 | 7,21 | 0,04 | 0,2 | 2,9 |
| 9-nitroantraceno | 0,998 | 29,6 – 160 | 8,5 | 29 | 0,18 | 0,6 | 4,5 |
| 2-nitrofluoranteno | 0,994 | 7,5 – 100 | 6,4 | 21,5 | 0,13 | 0,5 | 5,5 |
| 3-nitrofluoranteno | 0,996 | 8,4 – 86 | 5,4 | 18 | 0,11 | 0,4 | 8,1 |
| 1-nitropireno | 0,998 | 9,0 – 97 | 9 | 14 | 0,19 | 0,3 | 3,7 |
| 2-nitropireno | 0,997 | 5,9 – 60 | 3,5 | 11,5 | 0,07 | 0,2 | 7,5 |
| 4-nitropireno | 0,992 | 6,0 – 114 | 6 | 29 | 0,12 | 0,6 | 6,5 |
| 7-nitrobenz[a]antraceno | 0,998 | 9,0 – 120 | 3,9 | 13 | 0,08 | 0,3 | 2,7 |
| 6-nitrocriseno | 0,990 | 5,3 – 100 | 8,7 | 29 | 0,18 | 0,61 | 9,2 |
| 3-nitrobenzantrona | 0,999 | 3,8 – 300 | 3,8 | 11,6 | 0,08 | 0,2 | 3,1 |
| 6-nitrobenzo[a]pireno | 0,964 | 8,5 - 300 | 8,5 | 28,4 | 0,18 | 0,6 | 0,9 |
| 1-nitrobenzo[e]pireno | 0,968 | 3,2 – 300 | 3,2 | 10,7 | 1,16 | 1,3 | 0,9 |
| 3-nitrobenzo[e]pireno | 0,999 | 6,5 – 170 | 6,5 | 21,7 | 0,89 | 3,9 | 4,7 |

A partir da curva analítica, foram obtidas a linearidade e a faixa linear, em concentrações que variam de 0,5 a 100 µg L⁻¹ (HPA), 3,0 a 640 µg L⁻¹ (nitro-HPA) e 5,0 a 500 µg L⁻¹ (oxi-HPA - quinonas). Todos os compostos apresentaram coeficientes de determinação (R²) entre 0,964 a 0,999. As soluções padrões foram

injetadas em triplicata (1,0 µL) incluindo os 20 HPA, 27 nitro-HPA e 5 quinonas, obtendo resultados menores que 20% para desvio padrão relativo (RSD) (RIBANI et al., 2004). As eficiências de recuperação para todas as espécies foram superiores a 86% dos limites estabelecidos pela IUPAC (80 a 120%), de acordo com Ribani et al., (2004).

Os valores do limite de detecção e quantificação do instrumento em µg L⁻¹ foram calculados por meio da curva analítica sendo, 3 s/a e 10 s/a (KRUIVE et al., 2015) respectivamente, onde s corresponde ao desvio padrão (DP) do coeficiente linear e “b” e “a” o coeficiente angular (inclinação) da curva analítica. Para estimar o LD e LQ do método (ng m⁻³) foi considerado o volume utilizado para extração de 0,5 µg L⁻¹, volume total de ar amostrado e tempo de amostragem de 24 horas.

3.6 ESTIMATIVA DE RISCO DE CÂNCER

Devido às especificidades carcinogênicas e mutagênicas analisadas na literatura, a exposição humana a altas concentrações de HPA e derivados adicionados ao MP_{2.5} têm efeitos prejudiciais à saúde em termos de risco de câncer de pulmão (AGUDELO-CASTAÑEDA et al., 2017; DIMASHKI; HARRAD; HARRISON, 2000; FARMER ET AL., 2003; FERETTI et al., 2018; KIM et al., 2013b; MARINO; CECINATO; SISKOS, 2000; YU et al., 2015). A metodologia desenvolvida pela USEPA foi aplicada as amostras para investigar e inferir os riscos dos HPA e derivados vinculados ao MP. A estimativa é feita a partir das concentrações individuais de HPA convertidos em concentrações de BaP equivalente (BaP_{eq}) com base no fator de equivalência tóxica (TEF) (NISBET; LAGOY, 1992), tabela 6, conforme representado na equação (3.1, 3.2 e 3.3).

$$(\text{BaP} - \text{TEQ})_{\text{HPA}} = [\text{BaA}] \times 0,1 + [\text{Cri}] \times 0,01 + [\text{BbF}] \times 0,1 + [\text{BkF}] \times 0,1 + [\text{BaP}] \times 1 + [\text{Ind}] \times 0,1 + [\text{DBA}] \times 5 + [\text{BPer}] \times 0,01$$

Eq. (3.1)

$$(\text{BaP} - \text{MEQ})_{\text{HPA}} = [\text{BaA}] \times 0,082 + [\text{Cri}] \times 0,0017 + [\text{BbF}] \times 0,25 + [\text{BkF}] \times 0,11 + [\text{Ind}] \times 0,31 + [\text{BaP}] \times 1 + [\text{DBA}] \times 0,29 + [\text{BPer}] \times 0,19$$

Eq. (3.2)

A potência carcinogênica e o risco de câncer para nitro-HPA foram calculados a partir da concentração de cada composto de acordo com seu TEF equivalente (DE OLIVEIRA ALVES et al., 2020; DE OLIVEIRA GALVÃO et al., 2018). Eq. (3.3).

$$\text{Nitro HPA (BaP TEQ)} = [1 - \text{NPir}] \times 0,1 + [4 - \text{NPir}] \times 0,1 + [6 - \text{NCri}] \times 10,0 + [2 - \text{NFlu}] \times 0,01$$

Eq. (3.3)

De acordo com a OMS, o valor de risco unitário (RU) para câncer de pulmão para determinado período de exposição de HPA é igual a $8,7 \times 10^{-5}$ (ng m^{-3}), isto significa que há incidência de 87 casos de câncer de pulmão a cada 10.000 pessoas que sofrem de exposição crônica a 1 ng m^{-3} de BaP durante 70 anos de vida (WHO, 2000). Desta forma, o risco de câncer de pulmão (RCP) é calculado a partir da multiplicação do BaP-TEQ pelo RU (CALLÉN; ITURMENDI; LÓPEZ, 2014), conforme equação (3.4).

$$\text{RCP} = \text{BaP} - \text{TEQ} \times \text{RU}$$

Eq. (3.4)

3.7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

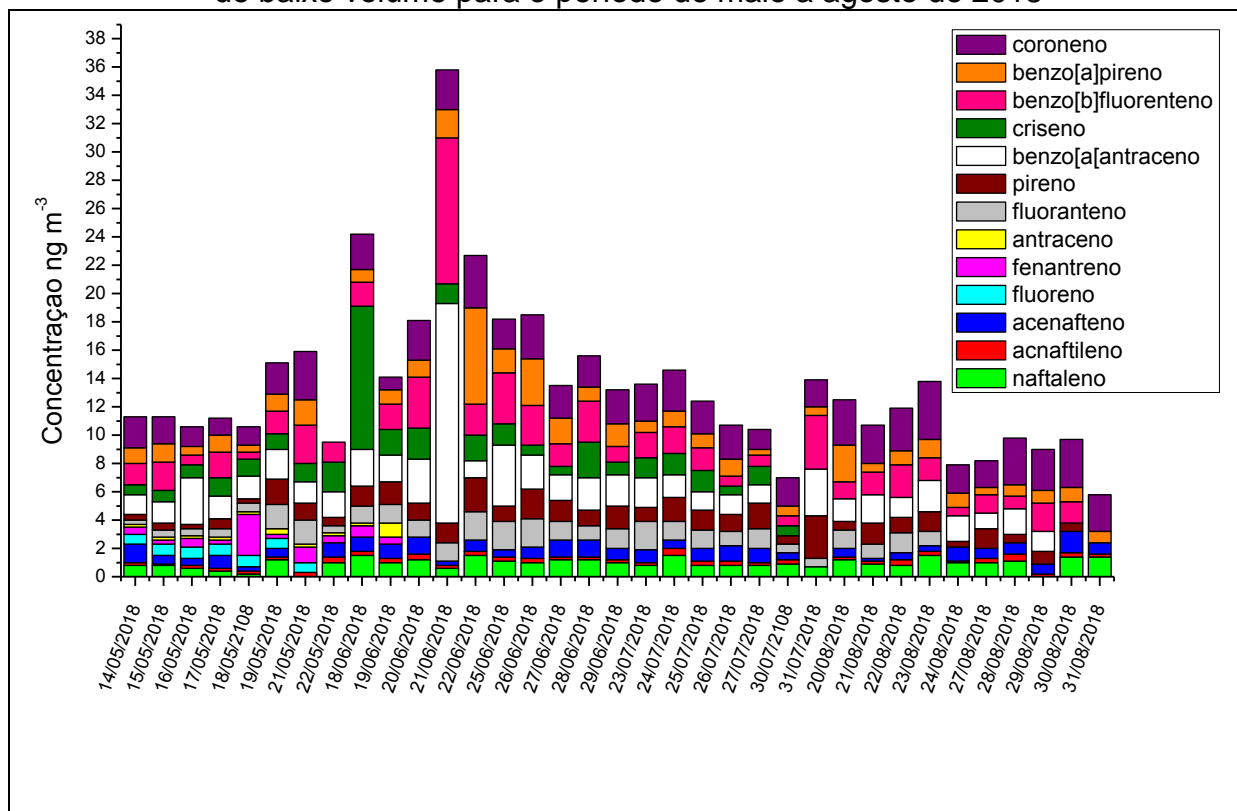
3.7.1 Concentrações de HPA e Derivados – Amostrador de Baixo Volume

No presente estudo, amostras de material particulado foram analisadas para os HPA considerados prioritários pela USEPA, dos quais 13 foram quantificados, incluindo os de baixa e alta massa molecular. A tabela 8 e a figura 24 apresentam as concentrações médias individuais, intervalo de concentração, desvio padrão e distribuição percentual relativa em relação ao número de anéis, bem como as concentrações médias individuais dos HPA respectivamente, correspondente as amostras obtidas com amostrador de baixo volume realizadas no período de maio a agosto de 2018.

Tabela 8 - Intervalo de concentração, média, desvio padrão e distribuição percentual relativa de HPA em função do número de anéis obtidos durante o período de maio a agosto de 2018 em Londrina PR. (*N.D não detectado)

| HPA | Número de anéis | Intervalo de concentração (ng m ⁻³) | Média (DP) ng m ⁻³ | Porcentagem relativa (%) |
|----------------------------|-----------------|-------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Naftaleno | 2 | 0,2–1,5 | 1,0 (0,3) | 6,6 |
| Acenaftileno | 2 | 0,1–0,5 | 0,3 (0,09) | 1,8 |
| Acenafteno | 3 | 0,2–1,5 | 0,81 (0,3) | 5,5 |
| Fluoreno | 2 | 0,4–0,8 | 0,7 (0,1) | 4,5 |
| Fenantreno | 3 | 0,3–0,6 | 0,4 (0,1) | 2,8 |
| Antraceno | 3 | 0,2–0,4 | 0,2 (0,06) | 1,4 |
| Fluoranteno | 4 | 0,1–2,9 | 1,04 (0,6) | 7 |
| Pireno | 4 | 0,3–2,4 | 1,1 (0,6) | 7,6 |
| Benzo[a]antraceno | 4 | 1,2–15,5 | 2,4 (2,6) | 16 |
| Criseno | 4 | 0,6–10 | 1,5 (1,7) | 10 |
| Benzo[b]fluoranteno | 5 | 0,3–10 | 1,8 (1,6) | 12 |
| Benzo[a]pireno | 5 | 0,4–3 | 1,2 (1,1) | 8 |
| Indenol [1,2,3 c,d] pireno | 6 | (ND-ND) | ND (nd) | ND |
| Benzo[ghi] perileno | 6 | (ND-ND) | ND (nd) | ND |
| Dibenzo [a,h]antraceno | 5 | (ND-ND) | ND (nd) | ND |
| Coroneno | 7 | 0,9 – 4 | 2,5 (0,7) | 17 |
| Total | 2 – 7 | 5,2 – 54 | 14,8 | 100 |

Figura 24 - Concentração (ng m^{-3}) diária individual de HPA obtidas com amostrador de baixo volume para o período de maio a agosto de 2018



Foi observada variação considerável nas concentrações máximas de cada HPA que, em ordem decrescente, destacam-se benzo [a] antraceno ($15,5 \text{ ng m}^{-3}$), benzo [b] fluoranteno (10 ng m^{-3}), criseno (10 ng m^{-3}), coroneno (4 ng m^{-3}), benzo[a]pireno (3 ng m^{-3}), fluoranteno (3 ng m^{-3}), pireno (2 ng m^{-3}), acenafteno ($1,5 \text{ ng m}^{-3}$), naftaleno ($1,5 \text{ ng m}^{-3}$), fluoreno ($0,8 \text{ ng m}^{-3}$), fenantreno ($0,6 \text{ ng m}^{-3}$), acnaftileno ($0,5 \text{ ng m}^{-3}$) e antraceno ($0,4 \text{ ng m}^{-3}$). As concentrações de HPA total (ΣHPA_{13}) variaram entre 5 ng m^{-3} e 54 ng m^{-3} , média foi de 15 ng m^{-3} . Os HPA foram encontrados em todas as amostras, com exceção do Indeno [1,2,3 c,d] pireno, Benzo[ghi] perileno e Dibenzo [a,h]antraceno.

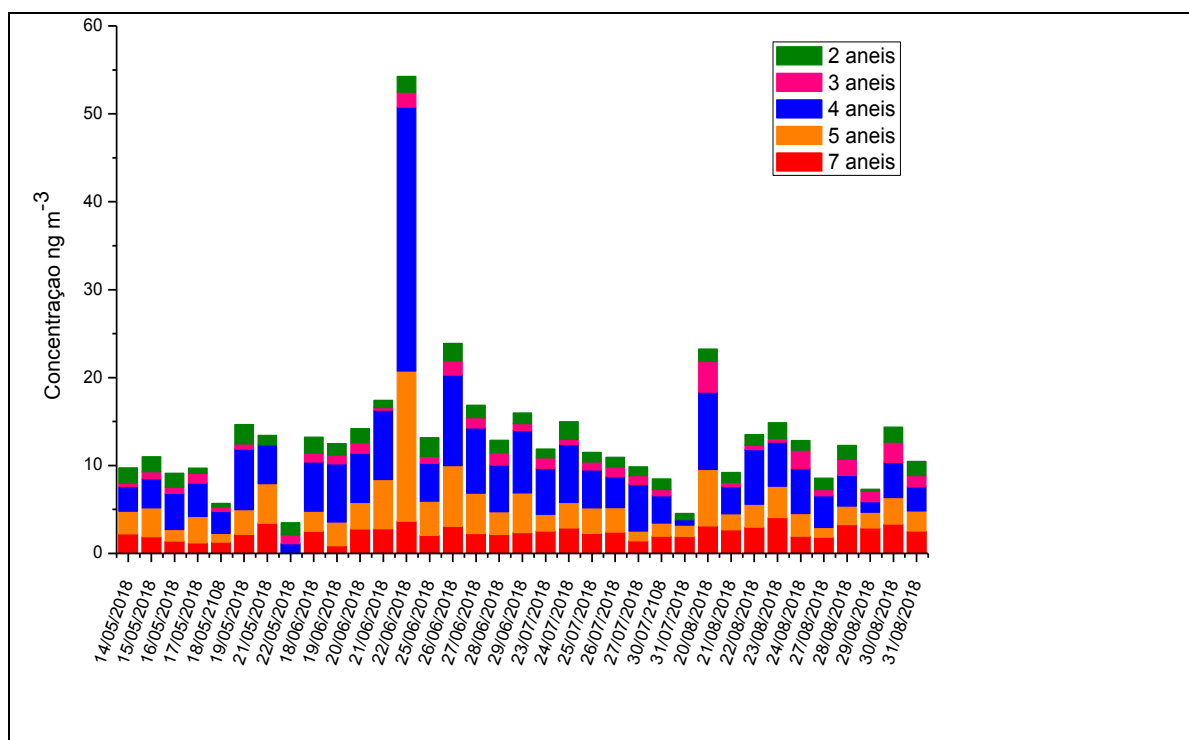
As porcentagens relativas mais altas ficaram para os HPA de maior massa molecular que costumam ser predominantes na fase de partículas, cuja variabilidade foi 1,4 % (antraceno), sendo detectado, em apenas cinco amostras, a 17% (coroneno) presente em todos os dias amostrados. Há que se reiterar que as concentrações desse estudo foram relativamente altas para os HPA.

Destaca-se que 20% das amostras obtidas apresentaram níveis acima do máximo recomendado pela OMS, a qual considera o limite 1 ng m^{-3} para exposição. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) classifica o benzo

[a] pireno como carcinogênico. Neste estudo, sua concentração média foi de 1,2 ng m⁻³, suas concentrações são consideradas extremamente importantes, pois é um dos carcinógenos mais potentes e pode ser usado como um indicador da presença de outros HPA carcinogênicos em amostras ambientais (YAGISHITA et al., 2015).

Conforme Tavares et al. (2004), os HPA foram separados em duas faixas considerando os HPA de baixa massa molecular, contendo dois e três anéis (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno e antraceno) aqui denominados de baixo HPA (bHPA) e de alta massa molecular contendo HPA de quatro a sete anéis (fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, coroneno), denominados de alto HPA (aHPA) (MEHMOOD et al., 2020), os quais podem ser visualizados na figura 25 .

Figura 25 - Distribuição de HPA no MP_{2,5} em função do número de anéis amostradas no período de maio a agosto de 2018 (amostrador de baixo volume)



As maiores concentrações foram obtidas para os HPA de (4, 5 e 7) anéis, com valores médios de 1 a 2,5 ng m⁻³ para pireno e coroneno respectivamente, cujas solubilidades em água são mais baixas, aumentando, assim, a afinidade lipofílica e a

toxicidade à saúde (FANG et al, 2004). Baird, Cann (2011) afirma que os HPA com até quatro anéis podem permanecer na fase vapor ao serem lançados na atmosfera.

Os HPA de baixa massa molecular (dois a quatro anéis) tiveram maior contribuição para soma da concentração total, cujo percentual foi de 63%, enquanto HPA de alta massa molecular (cinco e sete anéis), quantificados neste estudo, a contribuição foi de 37%, não sendo detectado HPA com seis anéis, sugerindo que não estavam presentes no local de estudo ou estavam abaixo do limite de detecção para o método aplicado. Resultado semelhante foi encontrado por (ROY et al., 2019) em que as contribuições para os HPA de baixa massa molecular foram de 72 % e 68% nas frações de MP₁₀ e MP_{2,5} respectivamente. Os HPA de alta massa molecular podem ser usados como marcadores de veículos a gasolina, entretanto, os que possuem baixa massa molecular podem apresentar proporção maior associado à fonte de veículos a diesel (RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008).

3.7.1.1 Identificação fontes de emissão

O presente estudo utilizou a metodologia da razão diagnóstica para identificação das supostas fontes de HPA e derivados, considerando que o perfil de emissão de uma fonte depende da sua origem (pirolítico ou petrogênico). Por outro lado, essas razões devem ser usadas com prudência, dada a importância das múltiplas origens desses compostos e taxas de degradação distintas que exibem durante o transporte e deposição (TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2012b). Os distintos índices distinguidos para fornecer as indicações das supostas fontes estão representados na tabela 9.

Tabela 9 - Razão de diagnóstico para as amostras coletadas (amostrador baixo volume) no período amostrado e as sugestões de fontes.

| DR | Faixa | Fonte | Este estudo | Referência |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------|----------------------------|-------------|----------------------------------------------|
| $\frac{\sum \text{bMM} - \text{PAHs}}{\sum \text{aMM} - \text{PAHs}}$ | < 1 | Pirogênica | 0.3 | (Zhang et al. 2008) |
| | > 1 | Petrogênica | | |
| Flu/(Flu + Pir) | < 0,5: | Queima de gasolina | 0,4 | (Ravindra, Sokhi, e Van Grieken 2008) |
| | > 0,5 | Queima de diesel | | |
| Ant/(Ant+Fen) | < 0,1 | Petrogênica | 0.3 | (Pies et al. 2008) |
| | > 0,1 | Pirogênica | | |
| Flt/(Flt+Pir) | < 0,4 | Petrogênica | 0.5 | (De La Torre-Roche, Lee, e Campos-Díaz 2009) |
| | (0,4 – 0,5) | Combustível fóssil líquido | | |
| | > 0,5 | Pirogênica | | |
| | > 1 | Pirogênica | | |
| BaA/(BaA + CRI) | 0.2 – 0.35 | Carvão | 0.6 | (Akyüz e Çabuk 2010) (Yunker et al. 2002) |
| | > 0,35 | Veicular (diesel) | | |
| | <0.2 | Petrogênica | | |
| BaA/(BaA + BaP) | 1 | Motor diesel | 0.7 | Li and Kamens (1993) |
| PIR/BaP | ~ 1 | Motor gasolina | 0.95 | (Ravindra, Sokhi, e Van Grieken 2008) |
| BaP/COR | 3,2 | Emissão gasolina | 0.5 | (Shen et al. 2014) |
| | 4,2 | Emissão diesel | | |
| | 0,001 | Combustão carvão | | |

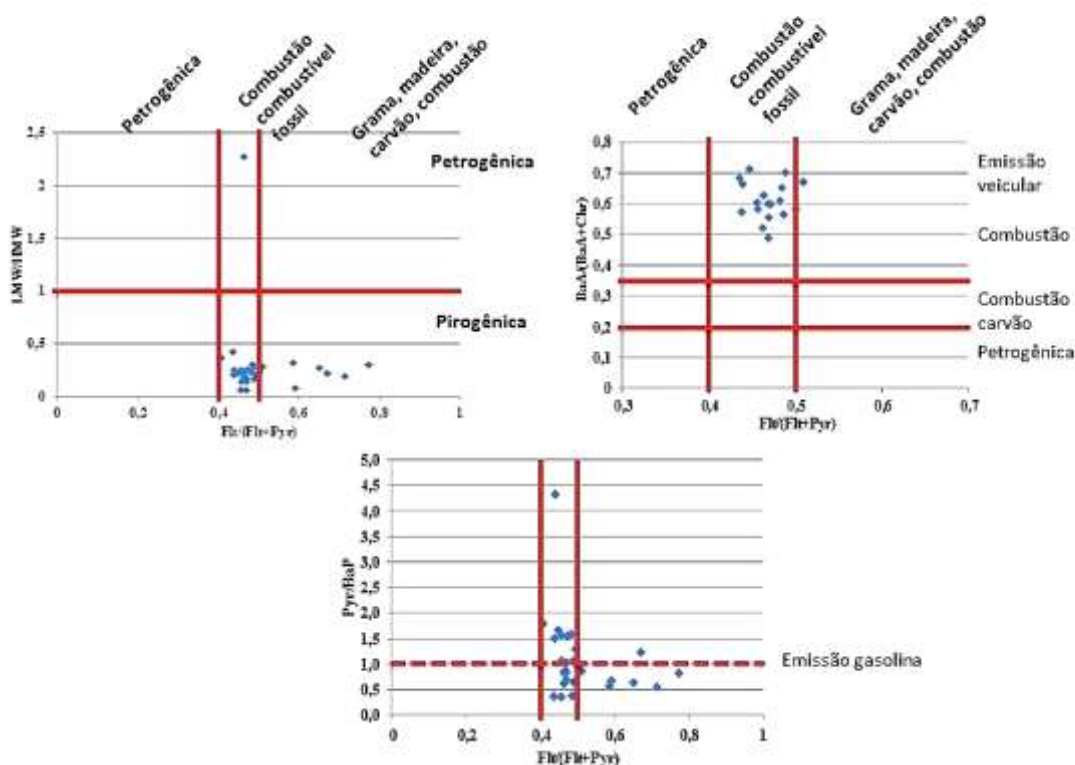
As razões de diagnóstico (Ant/Ant+Fen) sugerem que esses HPA podem ser provenientes de fontes pirogênicas ou petrogênicas, quando > 0,1 fonte pirogênica e < 0,1 fonte petrogênica. O presente estudo apresentou razão de 0,3 indicando fonte pirogênica, isso é compatível com as características do local de estudo, como fontes de emissão, área residencial e comercial e intenso tráfego de veículos e vias de acesso a bairros no entorno do sítio de amostragem. Uma razão Flt/(Flt+Pir) menor

que 0,4 é sugestivo de emissões petrogênicas, se a razão for entre 0,4 e 0,5 a fonte pode ter característica de combustível fóssil líquido enquanto, razões maiores que 0,5 indicativo de fontes pirogênicas, conforme literatura citada na tabela 9. A razão aqui encontrada foi de 0,5 (combustível fóssil líquido), assim como pode ser observado na figura (26), em que as amostras apresentaram predominância na faixa 0,4 a 0,5.

A razão observada neste estudo para $BaA/(BaA+Cri)$ apresentou valor de 0,6 sugerindo emissão veicular (diesel), que também pode ser confirmado ao observar a figura 26, fato que decorre em função das partículas emitidas por veículos com motores a diesel que, ao serem resfriadas, podem adsorver e estabilizar no particulado e dessa forma, reduzir as possibilidades de acesso aos oxidantes atmosféricos e, conseqüentemente, sua degradação (WU; SALAMOVA; VENIER, 2020). Neste estudo, foi encontrada concentração alta de coroneno foi encontrada, embora ainda não exista na literatura estudos consistentes para fontes de emissão do coroneno, que pode ser considerado um rastreador para emissão de veículos, mas ainda apresenta limitação sobre informações da emissão e concentração de coroneno (SHEN et al., 2014)

A razão bMM/aMM HPA < 1 aponta para fontes pirogênicas e valor > 1 indica fontes petrogênicas (ZHANG et al., 2008). No presente estudo, um valor de 0,3 foi encontrado sugerindo origem pirogênica, todavia, observa-se dados dispersos (figura 26) propondo mistura de fontes, contudo, sinalizaram que a maioria dos HPA tiveram sua origem em fontes pirogênicas, impactados pelo processo de combustão incompleta de combustíveis fosseis. No entanto, as taxas de diagnóstico podem mudar dependendo do combustível utilizado, uma vez que a emissão pode variar em diferentes condições de operação, tipos de combustível e condições de queima, podendo variar significativamente em diferentes locais e em diferentes momentos (RAVINDRA et al., 2008; SHEN et al., 2014).

Figura 26 – Razões diagnóstica calculadas para Identificação de fontes de HPA coletadas com amostrador de baixo volume de maio a agosto de 2018



Como foi possível observar na análise das razões diagnósticas, há uma grande influência da combustão de gasolina no sítio de amostragem. Esses resultados são consistentes com estudos realizados em áreas urbanas em várias partes do mundo, considerando o impacto crescente do número de veículos em circulação responsáveis pelos processos de combustão (MEHMOOD et al., 2020; WANG et al., 2019; ZHAO et al., 2020).

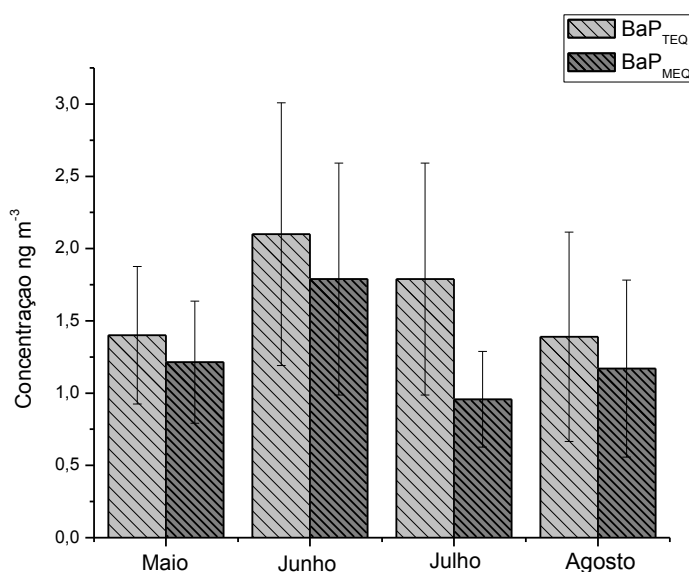
3.7.1.2 Estimativa de risco de câncer

Dos 13 HPA medidos neste estudo, quatro (Benzo[a]Antraceno, Criseno, Benzo[a]Pireno, Benzo[b]fluoranteno) são considerados cancerígenos (IARC, 2010). Os riscos cancerígenos e mutagênicos foram estimados usando (BaP_{eq}), calculados a partir da concentração de cada HPA individual, multiplicando pelo valor correspondente do fator de equivalência tóxica e assim a potência cancerígena pode

ser calculada (Figura 27).

A carcinogenicidade dos HPA quantificada pelo índice BaP_{TEQ} , variou de 0,3 a 3 ng m^{-3} , com média de (2 ng m^{-3}) e o BaP_{MEQ} $0,5 \text{ ng m}^{-3}$, a 4 ng m^{-3} , ($1,7 \text{ ng m}^{-3}$) o risco de câncer aumenta quando esses valores excedem 1 ng m^{-3} (MA et al. 2020). A maior estimativa foi observado no mês de junho.

Figura 27 - Valores médios ng m^{-3} de BaP_{TEQ} e BaP_{MEQ} HPA para meses de maio agosto amostrados em 2018



Comparando esses resultados com grandes centros urbanos como São Paulo, o valor médio foi superior ao encontrado por De Oliveira Alves et al., (2020) sendo o valor ($1,3 \text{ ng m}^{-3}$), com amostras obtidas no centro de São Paulo, uma área de tráfego intenso de veículos, mas inferior ao de Pereira et al., (2017) com média de $2,4 \text{ ng m}^{-3}$ na região do Campus Universitário de São Paulo. Em outro estudo da Universidade de Córdoba, Argentina (América Latina), a média foi de $1,24 \text{ ng m}^{-3}$ Carreras et al., (2013). É importante notar que os valores deste estudo foram superiores ou semelhantes aos estudos encontrados em grandes centros urbanos da América Latina, como o encontrado por Křumal e Mikuška (2020), que desenvolveram um intenso trabalho em áreas urbanas, cobrindo vários pontos próximos ao complexo industrial na República Tcheca (Europa Central) nas temporadas de inverno entre 2013 e 2017 e valores encontrados de 2,21; 1,33; 1,64; $1,57 \text{ ng m}^{-3}$.

Os valores de risco de câncer para exposição a HPA e nitro-HPA foram $1,3 \times 10^{-4}$ e $1,04 \times 10^{-5}$, respectivamente. O conjunto (HPA e nitro-HPA) representa um total de $(1,4 \times 10^{-4})$, resultados acima de 10^{-4} indicam alto risco (DE OLIVEIRA GALVÃO et al., 2018). O excesso, ao longo da vida, de casos de câncer por 100.000 pessoas expostas foi de 14 se considerar os HPA e nitro-HPA juntos. A porcentagem de HPA que contribuiu com potencial carcinogênico foi de 93%, enquanto, nitro-HPA a contribuição foi de 7%.

3.7.2 DISTRIBUIÇÃO DE NITRO-HPA E OXI-HPA NO LOCAL DE ESTUDO

Amostras de $MP_{2.5}$ foram analisadas para 27 nitro-HPA, dos quais, oito foram quantificados em uma ou mais amostras. Outros compostos estavam abaixo do limite de detecção ou não estavam presentes nas amostras. A tabela 10 e a figura 28 resumem as concentrações mínimas, máximas, médias, desvio padrão e as concentrações diárias.

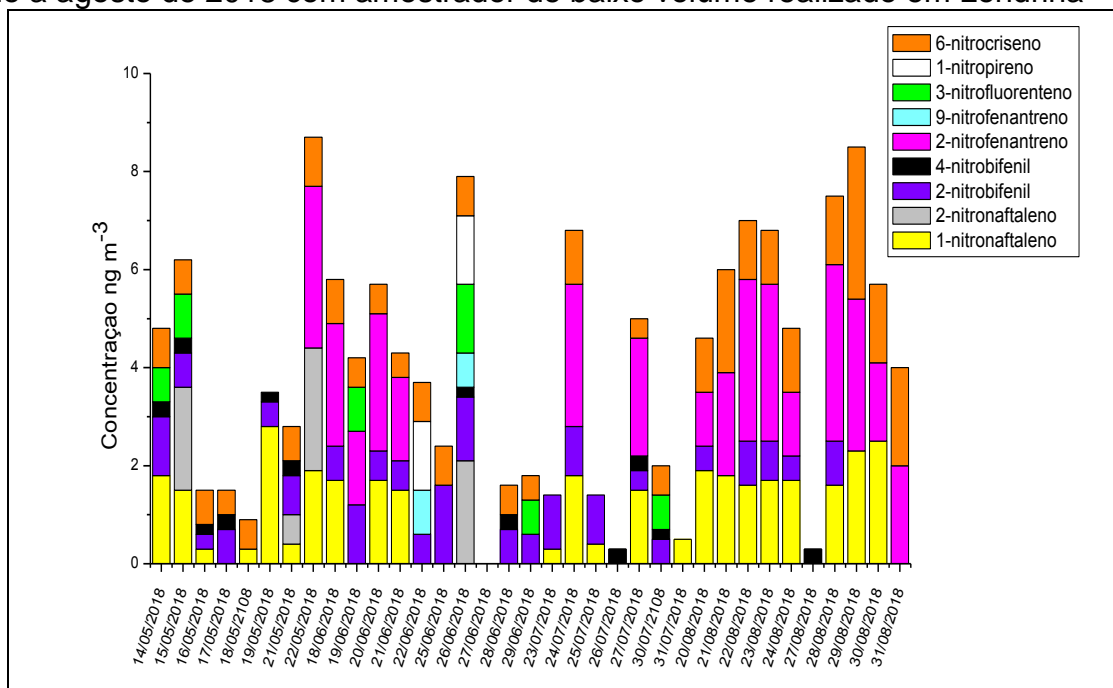
Em ordem decrescente de concentração máxima, os nitro-HPA foram 2-nitrofenantreno ($3,6 \text{ ng m}^{-3}$), 6-nitrocriseno ($3,4 \text{ ng m}^{-3}$), 1-nitronaftaleno ($2,8 \text{ ng m}^{-3}$), 2-nitronaftaleno ($2,5 \text{ ng m}^{-3}$), 2-nitrobifenil ($1,6 \text{ ng m}^{-3}$), 3-nitrofluoranteno ($1,4 \text{ ng m}^{-3}$), 9-nitrofenanteno ($0,9 \text{ ng m}^{-3}$) e 4-nitrobifenil ($0,3 \text{ ng m}^{-3}$). Os nitro-HPA que tiveram a maior incidência na maioria das amostras foram 1-nitronaftaleno (67%), 2-nitrobifenil (73%) e 6-nitrocriseno (82%). 1-nitropireno e 9-nitrofenantreno foram detectados em apenas duas amostras. A concentração média da Σ_8 nitro-HPA foi de $1,3 \text{ ng m}^{-3}$. Em comparação com outros estudos em áreas urbanas, realizadas ($7,03 \text{ ng m}^{-3}$ YADAV et al., 2018), (380 pg m^{-3} NEŽIKOVÁ et al., 2020), (122 pg m^{-3} BARRADO et al., 2013), ($1,0 \text{ ng m}^{-3}$ R. R. DOS SANTOS, CARDEAL, e MENEZES 2020a), o presente estudo mostrou concentração relativamente alta.

Foram analisadas cinco quinonas, das quais apenas 9,10-antraquinona foi quantificada, que pode ter sido formado por reações fotoquímicas, (ALBINET et al., 2007).

Tabela 10 - Concentração de Nitro-HPA e Oxi-HPA obtidos com amostrador de baixo volume no período de maio a agosto de 2018 (Londrina)

| Nitro-HPA | Média ng m ⁻³ | Desvio padrão | Mínimo | Máximo |
|--------------------|-----------------------------|---------------|--------|--------|
| 1-nitronaftaleno | 1,5 | 0,7 | 0,3 | 2,8 |
| 2-nitronaftaleno | 2,2 | 0,2 | 2,1 | 2,5 |
| 2-nitrobifenil | 0,8 | 0,3 | 0,3 | 1,6 |
| 4-nitrobifenil | 0,3 | 0,04 | 0,2 | 0,3 |
| 2-nitrofenantreno | 2,4 | 0,8 | 1,1 | 3,6 |
| 9-nitrofenantreno | 0,8 | 0,1 | 0,7 | 0,9 |
| 3-nitrofluoranteno | 0,9 | 0,3 | 0,7 | 1,4 |
| 6-nitrocriseno | 1,2 | 0,8 | 0,5 | 3,4 |
| 9,10- antraquinona | 1,4 | 1,5 | 1,3 | 6,0 |

Figura 28 - Concentração diária de nitro-HPA no MP_{2,5} amostrados no período de maio a agosto de 2018 com amostrador de baixo volume realizado em Londrina



Em geral, os nitro-HPA têm concentrações de 1 a 3 ordens de magnitude menores do que os HPA de origem (TOMAZ et al., 2016). No entanto, os resultados desta pesquisa mostraram concentrações mais elevadas para 2-nitrofenantreno, 9-nitrofenantreno, 1-nitronaftaleno e 2-nitronaftaleno em relação aos HPA de origem. Um estudo de Alves et al., (2017) sugere que a formação de nitro-HPA, além das emissões veiculares, pode ser influenciada por fontes adicionais, como a formação fotoquímica durante o transporte atmosférico e fotólise. Isso pode justificar a maior diferença de concentração do nitro-HPA em relação ao HPA de origem.

Segundo Musa Bandowe et al. (2014) e W. Li et al. (2015), a baixa precipitação e a menor temperatura contribuem para a formação do nitro-HPA, uma vez que essas condições climáticas reduzem sua degradação.

Os nitro-HPA com dois e três anéis foram predominantes, sugerindo formação por meio de reações secundárias na atmosfera (BANDOWE; MEUSEL, 2017), com exceção do 6-nitrocriseno com quatro anéis. 1-nitronaftaleno, 2-nitronaftaleno e 1-nitropireno são considerados cancerígenos para humanos e marcadores de emissões de veículos a diesel (TANG et al., 2014), fonte essa observada no local de estudo em função dos veículos que trafegam pelo local diariamente pode ter sido a causa da emissão desses compostos. Os nitro-HPA em ar ambiente ainda não

foram estudados em Londrina, apenas 1-nitro pireno foi estudado por (SABINO, et al., 2015) que encontrou concentração de 0,7 a 1,2 ng m⁻³ com média de 0,98 ng m⁻³ realizado em ambiente semifechado (terminal de ônibus) em que a principal fonte foi a emissão de veículos com mistura de diesel/biodiesel.

Nos dados postos na tabela 10, foi possível observar que as concentrações apresentaram variações durante o estudo. As possíveis causas para a variabilidade tem associação com tráfego de veículos que circulam diariamente, considerando que possuem origem a partir de processos de combustão incompleta. O 3-nitrofluoranteno tem como principal fonte a formação por meio de reações na atmosfera em presença de agentes oxidantes sendo comum concentrações mais elevadas em temperaturas que favorecem essas reações (DE LA TORRE-ROCHE; LEE; CAMPOS-DÍAZ, 2009).

As razões de diagnóstico também foram aplicadas para investigar as possíveis fontes de nitro-HPA. A razão 3-NFit/1-NPir com valor superior a cinco sugere formação fotoquímica, por ora, se o valor apresentar inferior a cinco tem relação com emissões diretas (LIN et al., 2015). Neste estudo a razão de 0,6 foi encontrada confirmando assim formação via emissão direta. Além das fontes de combustão os nitro-HPA são passíveis à fotodegradação, que sofre influência da radiação solar, sendo que a restrição da radiação solar em períodos de baixas temperaturas pode causar o acúmulo de nitro-HPA, em especial, aqueles produzidos por fontes primárias (KAMENS et al., 1994). Os nitro-HPA representaram 38% da concentração de HPA no MP.

3.7.2.1 Principais fontes de formação de nitro-HPA no local de estudo

Em suma, os nitro-HPA têm como principal meio de formação a queima incompleta de material orgânico. Por outro lado, alguns autores afirmam a existência de um mecanismo secundário quando esses processos de combustão são exauridos para atmosfera em presença de agentes oxidantes como radical OH e NO_x. Para uma melhor avaliação das fontes de nitro-HPA, estudos relatam que a razão de diagnóstico pode ser uma ferramenta útil na identificação dos processos

que levam à formação desses compostos.

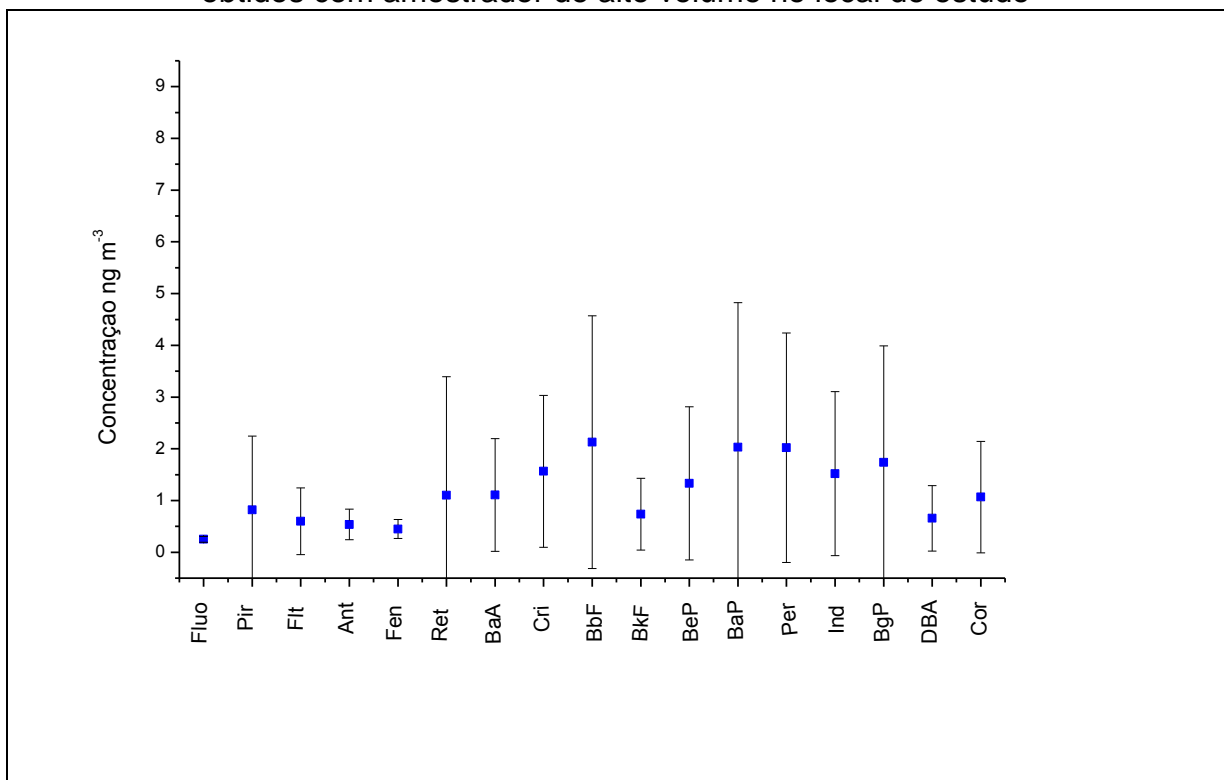
A razão [1-Npir] / [Pir] proposta por Tang et al. (2005), com valores de 0,36 sugere como principal fonte a emissão de gasolina e 0,001 combustão de carvão (MA et al., 2020). Neste estudo, não foi possível calcular porque 1-NPir foi identificado em apenas duas amostras, no entanto, pode-se sugerir que está presente na atmosfera em concentrações baixas, não possibilitando detectar em todas as amostras ou outros fatores podem ter contribuído como variabilidade de veículos que trafegam no local, uma vez que esse composto não é formado por reações fotoquímicas.

O número limitado de amostras para nitro-HPA e seus pares não permitiu realizar razão de diagnóstico para todos os compostos identificados. As concentrações de oxi-HPA apresentaram valores abaixo do limite de detecção do método utilizado (5 pg m^{-3}), de forma que não foi possível quantificar esses derivados neste tipo de amostra.

3.8 CONCENTRAÇÃO DE HPA E DERIVADOS – AMOSTRADOR DE ALTO VOLUME

A figura 29 faz referência às concentrações médias e desvio padrão dos 17 HPA obtidos com amostrador de alto volume durante o período de maio de 2017 a julho de 2018 na cidade de Londrina-PR, em que a concentração mínima encontrada foi de $0,1 \text{ ng m}^{-3}$ (BgP) e a máxima 15 ng m^{-3} (Ret). O total, Σ_{17} apresentou valor médio de $1,4 \text{ ng m}^{-3}$, resultado esse inferior à média obtida para o mesmo período realizado por R. R. dos Santos, Cardeal, e Menezes (2020b) em área urbana da cidade Belo Horizonte MG, que encontrou valor médio de $3,76 \text{ ng m}^{-3}$. As concentrações mais altas observadas foram criseno (Cri), benzo(g,h,i)perileno (BgP), benzo(b)fluoranteno (BbF) benzo(a)pireno (BaP) e perileno (Per), com seus respectivos valores médios 1,6; 1,7; 2,1; 2 e 2 ng m^{-3} . Essas concentrações também revelam predominância de HPA de maior massa molecular (5 e 6) anéis.

Figura 29 - Concentração média e desvio padrão HPA (maio 2017 a julho 2018) obtidos com amostrador de alto volume no local de estudo



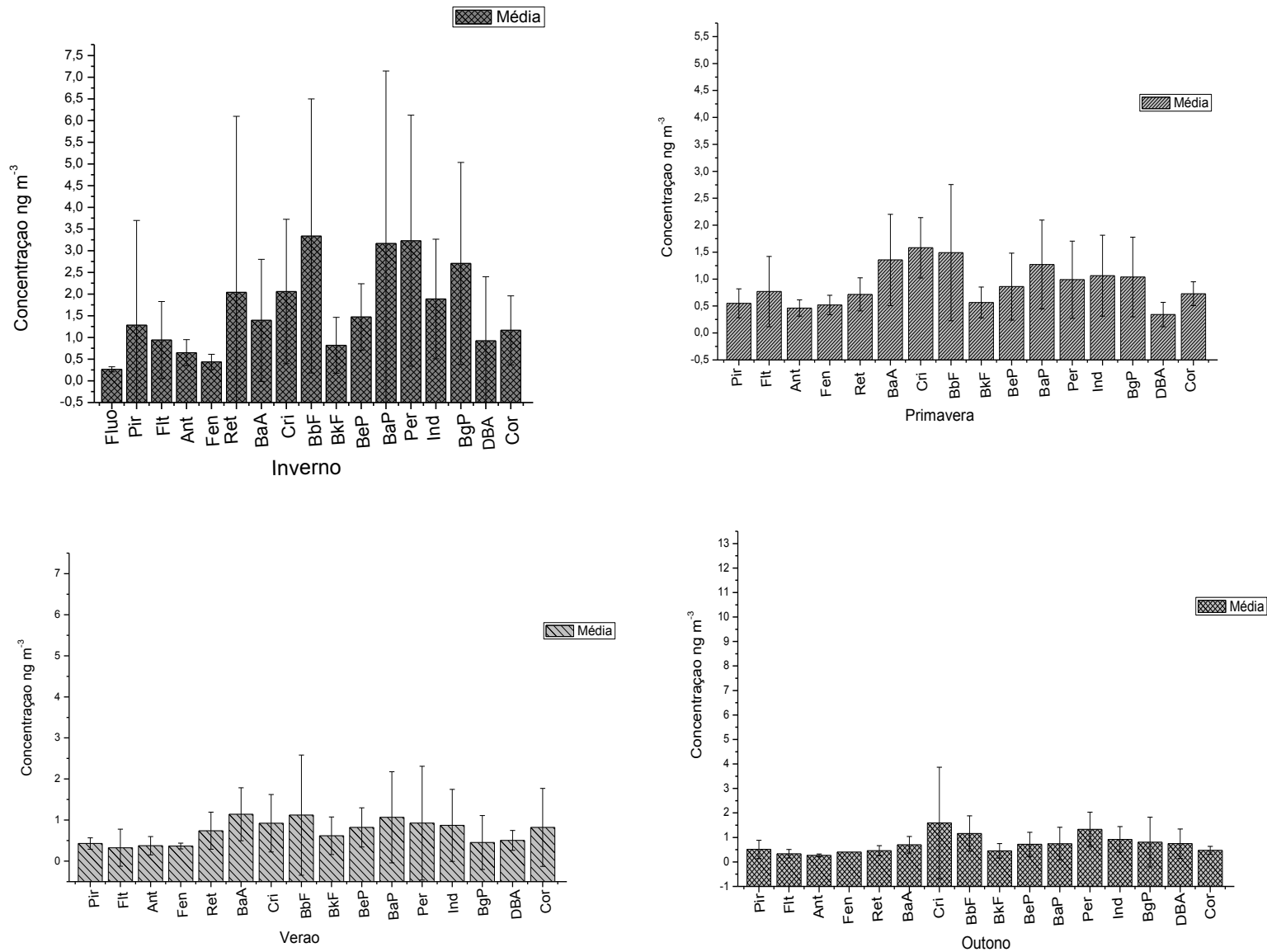
Os resultados da figura 30 foram distribuídos para representar as estações inverno (junho, julho) e primavera (outubro, novembro, dezembro) durante amostragem de 2017 seguido da estação verão (janeiro, fevereiro) e outono (março, abril, maio) de 2018. As concentrações de HPA no MP_{2,5} individuais e totais apresentaram a seguinte ordem: inverno > primavera > outono > verão, cujo somatório total observado no inverno ΣHPA₁₇ foi de 389 ng m⁻³ e variação na concentração de 0,1 ng m⁻³ (BgP) a 15 ng m⁻³ (Ret) com média total de 2 ng m⁻³. Na primavera, as concentrações ΣHPA₁₆ foram de 150 ng m⁻³ com valor mínimo de 0,2 ng m⁻³ (BkF) a 5 ng m⁻³ (BbF) e média de 1 ng m⁻³. Em 2018, as amostragens tiveram início no verão com ΣHPA₁₆ de 89 ng m⁻³ e concentração mínima de 0,1 ng m⁻³ (DBA), máxima de 5 ng m⁻³ (BbF) e média total de 1 ng m⁻³. A estação do outono teve variação mínima e máxima de 0,1 ng m⁻³ (DBA) a 8 ng m⁻³ (Cri) com média de 1 ng m⁻³ e soma total de ΣHPA₁₆ de 110 ng m⁻³. O BbF foi sazonalmente o HPA predominante em todas as amostras e o Cri, apresentou as médias mais elevadas no outono e primavera'. As concentrações médias sazonais de BaP, considerado o HPA mais tóxico associado ao MP em área urbana, foram iguais a 3 ng m⁻³ (inverno), 1,3 ng m⁻³ (primavera), 1 ng m⁻³ (verão) e 0,3 ng m⁻³ (outono), com

intervalo entre 0,2 a 14 ng m⁻³ para todo período estudado, média de 1,6 ng m⁻³, um alerta preocupante para a saúde considerando seu potencial carcinogênico. As somas das concentrações de oito HPA cancerígenos (BaA, Cri, BbF, BaP, InP, DBA, BgP) na atmosfera do local de estudo foi correspondente a 50% dos 17HPA, implicando em uma potência carcinogênica relativamente alta. O limite excedido por exposição a HPA cancerígeno foi de nove vezes ao recomendado pelas diretrizes para exposição ao BaP estabelecidas pela OMS (1,0 ng m⁻³).

Os HPA de baixa massa molecular detectados (Fluo, Fen e Ant) contibuíram com 6% da concentração total no inverno, 0,5% na primavera, 3,5% no verão e 2% no outono. Os HPA de massa molecular superior (5, 6 e 7) anéis foram majoritários em todas as estações sendo representados em ordem decrescente DBA, BaP, BbF, BgP.

Em suma, as concentrações sazonais foram condizentes com várias citações publicadas sobre MP urbano em todo o mundo que abrangem diferentes características de sítios de amostragem, China (FENG et al., 2019), Costa Rica (MURILLO et al., 2017). Em uma cidade Iraniana (Hamadan), NADALI et al. (2021) encontrou concentrações sazonais significativamente mais elevadas de que o presente estudo para amostragem conduzida durante as estações quentes e frias em 2019, sendo a soma das concentrações de HPA na faixa de 0,008-59 (média: 11,61) ng m⁻³ e 0,05-40 (média: 10,22) ng m⁻³ para as estações frias e quentes, respectivamente. O perfil maior de HPA no inverno pode ser devido a diferentes condições meteorológicas e atividades humanas. Para valores mais altos observados no inverno, pode ser atribuído a condensação da fase gasosa de HPA, em função da redução temperatura ambiente, e consequente degradação fotoquímica de alguns HPA pela radiação solar (YAN et al., 2019). No verão, temperaturas mais altas e maior incidência solar potencializa a degradação dos HPA entretanto no inverno, a redução da temperatura torna processo de fotólise mais lento (HU et al., 2012). A precipitação também leva a redução da concentração de HPA nas estações mais quentes e o volume de chuva durante a realização desse estudo para esse período foi aproximadamente 4 vezes superior ao período seco (outono e inverno).

Figura 30 - Concentrações de HPA diárias e individuais distribuídas nas estações inverno e primavera de 2017 e verão e outono de 2018



3.8.1 Concentração de nitro-HPA e oxi-HPA

Nas figuras 31 e 32, estão os resultados dos nitro-HPA e oxi-HPA detectados no período de maio de 2017 a julho de 2018, em que a concentração variável foi de 0,1 ng m⁻³ (4-NBP) a 3 ng m⁻³ (1-NPir). A soma total dos 13 nitro-HPA e o valor médio foram 170 ng m⁻³ e 1 ng m⁻³ respectivamente. 2-NNaf e 1-NPir foram os compostos mais abundantes e as concentrações mais altas ficaram com 6-NBaP, 1-NPir e 9-NAnt nessa ordem. Além disso, 1-NPir está na lista dos nitro-HPA considerados carcinogênicos para humanos e um forte indicador de combustão a diesel, o que pode revelar a densidade de tráfego no local de estudo, sendo comum sua prevalência em MP de ar urbano (LIU Y. et al., 2007; TANG et al., 2014). Os poluentes (1,2-NNaf, 2,4-NBP) foram quantificados com os dois tipos de amostradores.

Os oxi-HPA (quinonas) encontradas foram 1,4-naftoquinona, 9-fluorenona, 9,10-antraquinona, 2-metil-antraquinona e benzo(a)antraquinona, em destaque na figura 32, com variação entre 0,5 ng m⁻³ (1,4-NQ) a 6 ng m⁻³ (9,10-AQ). O somatório total teve valor igual a 150 ng m⁻³ e média de 1.5 ng m⁻³. 9,10-AQ e 2-MAQ foram as mais abundantes, vale ressaltar a possível carcinogenicidade da 9,10-AQ para humanos (GROSSE, et al., 2011). Os oxi-HPA representaram 11% do total de espécies associados ao MP_{2.5}, resultado semelhante ao encontrado por Albinet et al. (2008b) que relatou que apenas 10% de quinonas de baixo peso molecular são encontrados na fase de partículas.

Figura 31 - Concentração média e desvio padrão individual de nitro-HPA obtidos com amostrador de alto volume durante maio de 2017 a julho de 2018

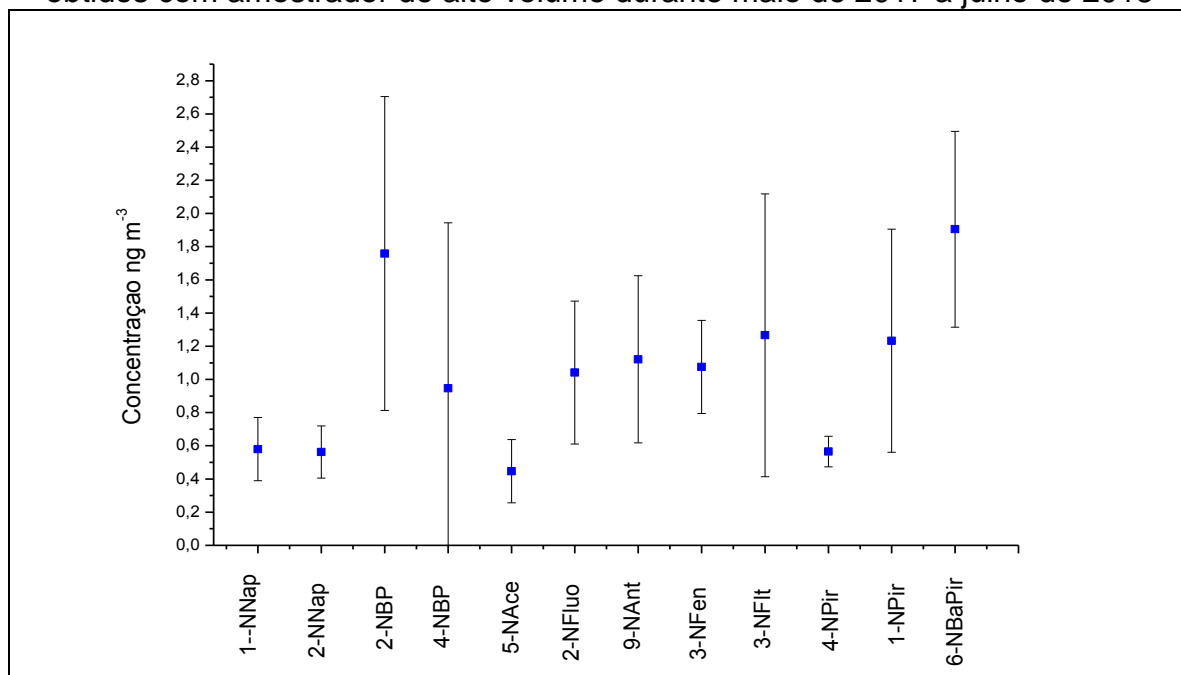
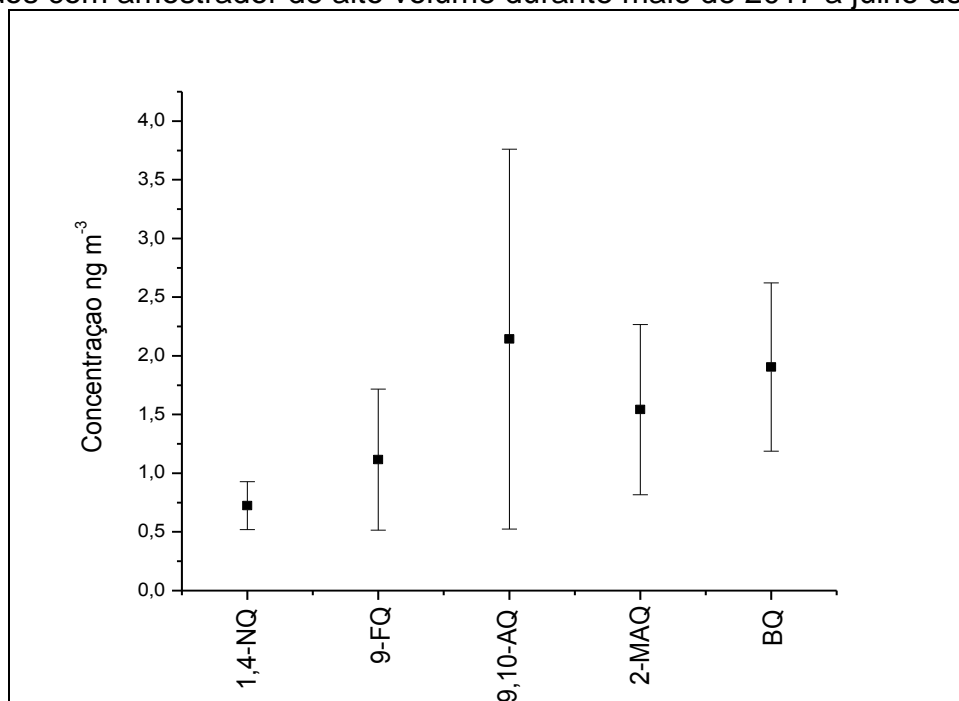


Figura 32 - Concentração média e desvio padrão individual de oxi-HPA obtidos com amostrador de alto volume durante maio de 2017 a julho de 2018



Os gráficos, representados pelas figuras 33 e 34, demonstram as concentrações de nitro e oxi-HPA distribuídos entre as respectivas estações (inverno, primavera, verão e outono) obtidas durante amostragem realizada em 2017

e 2018 com amostrador de alto volume.

Figura 33 - Distribuição dos nitro-HPA (ng m^{-3}) para as estações inverno e primavera (2017) e verão e outono (2018)

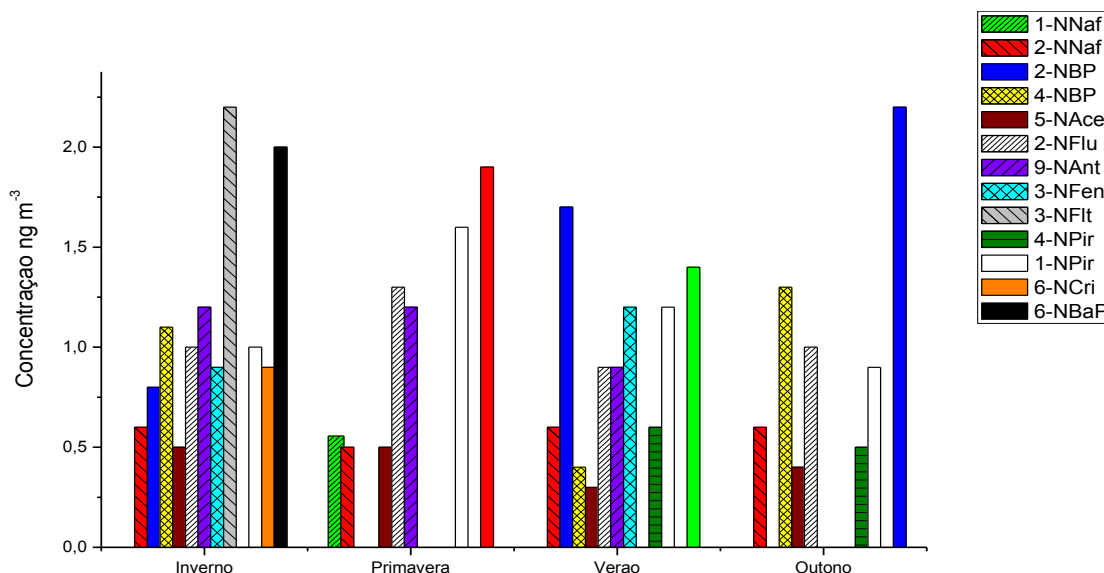
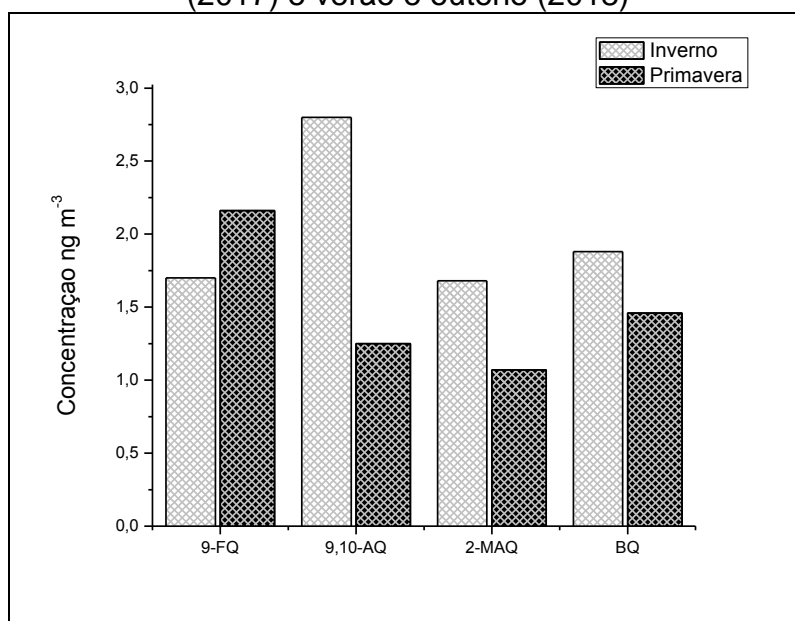


Figura 34 - Distribuição dos oxi-HPA (ng m^{-3}) para as estações inverno e primavera (2017) e verão e outono (2018)



Como o mais abundante dos nitro-HPA obtido, o 2-NNaf com média total ($0,6 \text{ ng m}^{-3}$) esteve presente em todas as estações, porém, o 6-NBaPir foi o que apresentou as concentrações mais elevadas em todas as estações, valor médio (2

ng m⁻³) seguido do 1-NPir (média 1ng m⁻³). As concentrações médias para total de nitro-HPA entre as estações não apresentaram diferenças significativas, (0,8 ng m⁻³) para primavera, (0,7 ng m⁻³) inverno, (0,6 ng m⁻³) outono e verão, enquanto 1-NNaf apareceu em menor proporção na primavera e outono. De acordo com estudo de Ringuet et al., (2012b), a concentração de 9-NAnt e 1-NPir é favorecida pelas condições meteorológicas de inverno e emissões primárias (tráfego). Esta sugestão é apoiada pelo fato de que 1-NPir é reconhecido por ser produzido, principalmente, por combustão.

Os oxi-HPA tiveram suas concentrações apenas no inverno e primavera de 2017, enquanto que, no verão e outono 2018, não foram detectadas em nenhuma das amostras. A concentração média para o inverno variou de 0,6 ngm⁻³ (9-FQ) a 5 ng m⁻³ (9,10-AQ) e na primavera, variação foi de 0,5 ng m⁻³ (9-FQ) a 2 ng m⁻³ (BQ), conforme mostrado na figura 34, cuja soma total foi de 14 ng m⁻³ e a média de 2 ng m⁻³. Picos de concentração ocorreram em junho e julho de 2017, período caracterizado por redução de temperatura média (17°C) e menor incidência de radiação solar, sugerindo que esses compostos não foram formados via reações secundárias e possivelmente influenciadas pelos processos de combustão. Andreou e Rapsomanikis (2009), também encontraram em amostras de MP_{2,5} concentrações consideráveis de 9-fluorenona e antraquinona como marcador de veículos movidos a gasolina, na cidade de Atenas, Grécia.

3.8.2 Razão de Diagnóstico - RD

As razões de diagnóstico também foram aplicadas para as amostras coletadas com amostrador de alto volume para supostas fontes de distribuição de HPA e nitro-HPA, conforme relatado anteriormente na seção 3.7.1.1, (tabela 11). Os HPA Flt, Pir, Cri, BbF, BkF, BaA, BaP, InP e BgP, derivados da combustão (cHPA), podem ser usados para identificar a contribuição das fontes de combustão dos níveis de HPA (YAN et al., 2019). A concentração média de cHPA para o período de estudo variou de 0,6 ng m⁻³ a 2 ng m⁻³, os quais foram responsáveis por

aproximadamente 67% do total de HPA. Os resultados médios obtidos das RD podem ser visualizados na tabela 11 de acordo com a sazonalidade de 2017 e 2018.

Tabela 11 - Razões de diagnóstico para possíveis fontes de HPA obtidos com amostrador de alto volume para área de estudo (média)

| R.D. | Inverno | Primavera | Verão | Outono |
|--------------------------|---------|-----------|-------|--------|
| Ant / (Ant + Fen) | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 0,4 |
| BaA/(BaA + Cri) | 0,4 | 0,4 | 0,5 | 0,4 |
| Flt/(Flt+Pir) | 0,4 | 0,5 | 0,4 | 0,4 |
| Ind/(Ind+BgP) | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,6 |
| BaP/(BaP + BeP) | 0,7 | 0,6 | 0,6 | 0,5 |
| bHPA/aHPA | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,3 |
| 1-NPir/Pir | 0,8 | 2,5 | 2,7 | 2,3 |
| 6-NBaP/BaP | 0,7 | 1,3 | 1,3 | 3,5 |
| NHPA/HPA | 0,6 | 1,0 | 1,0 | 0,9 |

Em seus estudos, Nadali et al. (2021); Xing et al. (2020); Yan et al. (2019) discutem que os HPA de baixa massa molecular dois anéis, três e quatro anéis são comumente lançados na atmosfera pela volatilização do petróleo e queima incompleta de carvão ou biomassa respectivamente e HPA com alta massa molecular (cinco a sete anéis) possuem tendência a exaustão de veículos. Dessa forma, razão entre os HPA de baixa massa molecular (bMM) e os HPA de alta massa molecular (aHPA) podem ser usadas para identificar entre a fonte petrogênica e pirogênica, de modo que, proporções menores que um sugerem fontes pirogênicas e proporções maiores que um fontes petrogênicas. Na tabela 11, observam-se proporções inferiores a um em todas as estações, indicativo de que os HPA do atual estudo são predominantes de fontes pirogênicas em afirmação a porcentagem significativa de HPA derivados da combustão mencionados acima.

Ademais, as razões BaA/(BaA+Cri) e InP/(Ind+BgP) tiveram origem na combustão do petróleo (combustível fóssil líquido, combustão de veículos e petróleo bruto) em todas as estações, com exceção do verão e outono que sugeriu para a razão Ind/(Ind+BgP), queima de biomassa, enquanto Ant / (Ant+Fen) tiveram como possível fonte de emissão, a combustão (pirogênico) para todo período de estudo.

Acrescentamos também a proporção Flt/(Flt+Pir) e os valores obtidos no

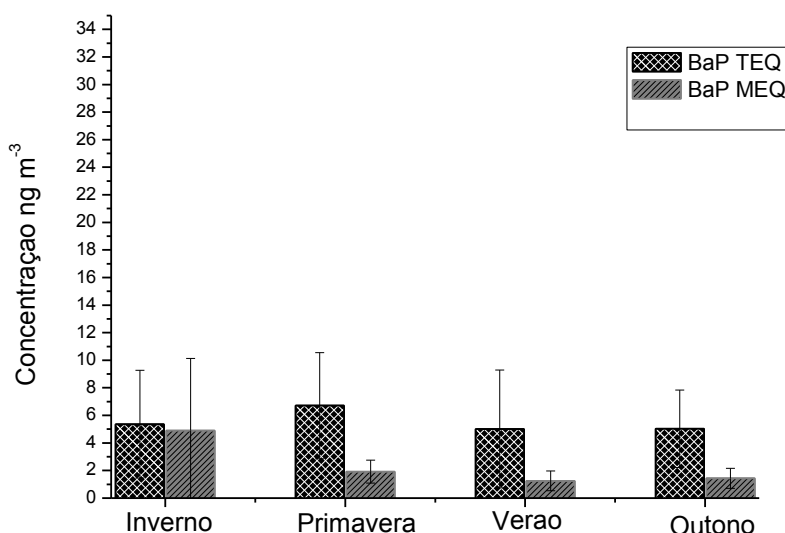
período indicaram contribuição de combustão de combustível fóssil líquido. Para a razão BaP/(BaP+BeP) sugestivo de partículas frescas no inverno, primavera e verão e no outono sugestivo de fotólise. Essas taxas de diagnósticos sugeriram que os HPA associadas as partículas de MP_{2,5} transportadas na atmosfera de estudo tem como principais fontes as combustão de tráfego veiculares com predominância em todas as estações. A literatura traz poucos trabalhos que fazem uso de razões de diagnóstico para nitro-HPA, o que torna difícil estabelecer comparações. No entanto, os valores aqui observados poderiam ser sugeridos para fontes de combustão a diesel, devido aos resultados serem mais próximos ao proposto por (TANG et al., 2005). As razões NHPA/HPA, 1-NPir/Pir e 6-NBaP/BaP podem identificar possíveis fontes de nitro-HPA para combustão de diesel quando os valores forem de 0,1; 0,36 a 0,50 e 0,08 a 0,10 (TANG et al., 2005) e valores de 0,0001, 0,007 a 0,01 e 0,005 a 0,009 queima de carvão (HAYAKAWA, 2016).

Aplicando as razões para o presente estudo referentes as amostras obtidas com amostrador de alto volume encontramos uma razão entre NHPA/HPA de 0,6 a 1,0. A razão 1-NPir/Pir com valor de 0,8 no inverno e nas demais estações acima de 2 e para 6-NBaP/BaP um valor de 0,7 foi encontrado no inverno, enquanto primavera e verão 1,3 e outono 3,5. A razão de diagnóstico mais comumente usada para avaliar a importância relativa das emissões primárias versus reações secundárias de formação de nitro-HPA é $2 + 3\text{-NFIt} / 1\text{NPir}$, uma vez que $2 + 3\text{NFIt}$ é principalmente derivado de reações secundárias e 1NPir é o traçador de emissões veiculares (ALBINET et al., 2008). No entanto não foi possível aplicar essa razão para o presente estudo, pois 2-NFIt não foi detectado em nenhuma amostra. O 9-Nant é produzido principalmente, a partir da queima de biomassa. Zhao et al., (2020) usa a proporção 9-NAnt/1-NPir para diferenciar a contribuição de queima de biomassa de emissão veicular e denota que valores inferiores a 10 remetem a fontes de emissões de veículos e valores superiores a 10 queima de biomassa. Os resultados aqui encontrados para essa relação foram 1,2 para inverno e 0,8 (primavera e verão) sugerindo fonte veicular. Porém a formação de nitro-HPA por meio de reações secundárias é comum sua ocorrência na atmosfera e não pode ser descartada, ao passo que os HPA podem sofrer degradação e formar derivados (RINGUET et al., 2012).

3.8.3 Risco Cancerígeno e Mutagênico para HPA e Derivados

O cálculo $BaP_{(TEQ)}$ e $BaP_{(MEQ)}$ foi aplicado às amostradas para estimar a exposição ao potencial risco mutagênico e carcinogênico aos HPA ligados às partículas de $MP_{2,5}$. Os resultados foram obtidos por meio das concentrações individuais dos HPA classificados como carcinogênicos e mutagênicos pelos seus respectivos fatores de toxicidade, considerando que o risco de desenvolver câncer aumenta, quando exposto a valores superior a 1 ng (WHO, 2000; IARC, 2016). A sazonalidade dos indicadores de risco a saúde mensurados durante a campanha de amostragem de 2017 e 2018 estão representados na figura 35.

Figura 35 - Valor médio de BaP_{TEQ} e BaP_{MEQ} para local de estudo



Os níveis de carcinogenicidade e mutagenicidade expressam com seus equivalentes BaP (BaP_{TEQ} e BaP_{MEQ}) que foram ligeiramente elevados no (inverno e

primavera) em relação ao (outono e verão). Tiveram variação entre 0,6 e 16 ng m⁻³ para o inverno e contribuição média de 6 ng m⁻³ (BaP_{TEQ}), sendo que na primavera a menor contribuição observada variou de 2 a 14 ng m⁻³ e média 7 ng m⁻³. De modo geral, os riscos eminentes para o período de estudo foram condizentes com as concentrações de HPA mais elevadas. Apesar de o verão e primavera apresentarem valores inferiores em relação às outras estações, os valores foram bastante significativos para estimativa adotada pela IARC (1 n gm⁻³). Essa redução pode estar vinculada às chuvas frequentes que removem grande parte das partículas suspensas do ar e, com isso, possíveis HPA associados. Os resultados para o perfil sazonal são condizentes com o trabalho de (AGUDELO-CASTAÑEDA et al., 2017) realizado na área urbana da região metropolitana de Porto Alegre, RS, Brasil e portanto com índices menores que este estudo (0,67 e 0,2 ng m⁻³) inverno e verão respectivamente. Porém nossos índices de BaP_{TEQ} foram próximos (primavera, verão) aos encontrados em região industrial do Nordeste da China (THEPNUAN et al., 2020), que tiveram valores médios de 8,8, 5,9, 9,3 e 29,7 ng m⁻³ na primavera, verão, outono e inverno, respectivamente.

O risco para câncer de pulmão (RCP) também foi calculado e, segundo a OMS, o risco unitário (RU) é de 8,7 x 10⁻⁵ (ng m⁻³), isso representa uma incidência de 87 casos de câncer de pulmão para 100.000 pessoas expostas a 1 ng m⁻³ de BaP por uma vida de 70 anos (WHO, 2000). Os resultados desta tese mostraram que a exposição humana aos HPA ligados a MP_{2,5} foram; 4,9 x10⁻⁴, 5,8x10⁻⁴, 4,4 x10⁻⁴ (inverno, primavera, verão e outono), respectivamente. Esses resultados implicam em uma estimativa de câncer 4,9 casos para 10000 indivíduos expostos no inverno, 5,8 casos (primavera) e para o verão e outono uma menor estimativa de exposição sendo observada 4,3 x 10⁻⁴ casos em 10000 indivíduos.

Os compostos nitrados carcinogênicos (1-NPir, 4-NPir e 6-NCri) não foram detectados em todas as amostras, o que tornou o cálculo sazonal do equivalente de benzo(a) pireno (BaP_{TEQ} Nitro-HPA) inviável. Os valores encontrados foram baixos (0,03 ng m⁻³) e, no inverno, o valor foi igual 1 ng m⁻³, valor aceitável.

3.9 CONCLUSÃO DO CAPÍTULO

Os HPA e derivados associados a partículas de $MP_{2,5}$ foram estudados em uma área urbana de médio porte, cidade de Londrina-PR, para identificar características, possíveis fontes e impactos à saúde usando fatores de equivalência tóxica de HPA. A ordem de concentração de HPA coletada com amostrador de baixo volume foi: benzo [a] antraceno > benzo [b] fluoranteno > criseno > coroneno > benzo [a] pireno > fluoranteno > pireno > acenafeno > naftaleno > flúor > fenantreno > acnafteno > antraceno. As concentrações médias de Σ HPA foi de $14,8 \text{ ng m}^{-3}$ e apresentaram valor intermediário em relação aos estudos realizados em outras regiões do Brasil, entre 2011 e o período do presente estudo, com maior percentual para o HPA de baixo peso molecular. Os nitro-HPA foram 2-nitrofenantreno > 6-nitrocriseno > 1-nitronaftaleno > 2-nitronaftaleno > 2-nitrobifenil > 3-nitrofluoranteno > 9-nitrofenantreno > 4-nitrobifenil. As concentrações de HPA representaram 20% dos valores recomendados pela OMS para exposição a HPA (1 ng m^{-3}), representando riscos à saúde com toxicidade carcinogênica total média de 2 ng m^{-3} .

Com base nas taxas de diagnóstico, conclui-se que as emissões veiculares foram as fontes predominantes de HPA no ar. Os dados do HPA e seus derivados apresentaram índices iguais ou superiores aos encontrados em megacidades como São Paulo, Rio de Janeiro e outras localizadas na América do Sul, devido ao crescimento populacional, tecnológico e de transporte. Aplicação do método miniaturizado nas amostras permitiu a identificação de espécies ainda não determinadas na atmosfera de Londrina, como as quinonas e nitro-HPA. Considerando o desenvolvimento integral das cidades de médio porte, este estudo pode contribuir para futuras ações de órgãos governamentais na tomada de decisões para mitigar efeitos na qualidade do ar.

CAPÍTULO 4
AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA

4 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS DADOS

Considerando os impactos à saúde e ao ambiente provenientes do nível de concentração dos compostos aqui identificados, uma avaliação para identificação e distribuição das fontes de emissão são ferramentas essenciais para orientação ao se formular estratégias por parte de políticas públicas de ação eficazes que minimizem os riscos.

A abordagem de métodos estatísticos é comumente empregado para avaliar as fontes de emissão de HPA e derivados, considerando que o local do presente estudo representa um conjunto de fontes devido às características como tráfego de veículos leves e pesados, vias de acesso a shoppings, área residencial e possíveis eventos de queima de biomassa.

4.1 CORRELAÇÕES ENTRE $MP_{2,5}$, BC, HPA E DERIVADOS

O coeficiente de correlação de Pearson foi aplicado às amostras obtidas (amostrador baixo e alto volume) para as concentrações de $MP_{2,5}$, BC ($\mu\text{g m}^{-3}$) HPA, nitro-HPA, oxi-HPA (ng m^{-3}) e variáveis meteorológicas estudadas para possíveis correlações e estão representados pelas tabelas 13 e 14. A correlação de Pearson mostrou-se estatisticamente significativa ($p < 0,05$). No presente estudo, as variáveis meteorológicas correlacionadas com amostras obtidas (Low Vol) apresentaram correlações fracas e negativas entre as espécies. Os dados observados expressaram, no geral, correlações negativas com a velocidade do vento, pois ventos com baixa intensidade diminuem a dispersão de poluentes, contribuindo com maior concentração de partículas. Resultado semelhante foi relatado por (TIWARI et al., 2013), sugerindo que a maior contribuição de partículas é proveniente de fontes locais que, com baixa intensidade dos ventos, podem se acumular. Nesse estudo, uma correlação negativa fraca também foi observada para a umidade relativa. Outro estudo (KUCBEL et al., 2017) mostrou correlação negativa forte com BC e temperatura, nenhuma correlação entre precipitação e correlação moderada positiva

entre umidade relativa. BIBI e demais autores (2017) encontraram correlações inversas para todas as variáveis. Um estudo realizado em área urbana (BHAT; ROMSHOO; BEIG, 2017) demonstrou que a umidade relativa tem forte correlação positiva, indicando influência dessa variável na concentração de BC e sua variabilidade, sendo a precipitação de fundamental importância, já que atua na remoção de partículas na atmosfera por meio de processo de deposição úmida. Estudos realizados por meio de dados estatísticos (PANDEY; KIM; BROWN, 2011) indicaram que a umidade relativa esteve negativamente correlacionada com a concentração de BC, independente da variação sazonal, sugerindo que a deposição úmida ajuda a reduzir os poluentes no local. Relataram ainda que o transporte de BC pode ser conduzido verticalmente ou horizontalmente por longas distâncias, considerando que seu tempo de residência na atmosfera pode ser de uma semana ou mais quando se trata de MP fino por conta da inércia (PANDEY; KIM; BROWN, 2011). No entanto, o BC foi bem correlacionado com os HPA de quatro e cinco anéis (Pir, BaA, Cri, BbF, BaP), ou seja, peso molecular médio e alto com variação de ($r = 0,5$ a $0,7$). Os nitro-HPA apresentaram poucas correlações entre si: 2-NFen foi correlacionado com 1-NNap ($r = 0,6$), enquanto, 2-NFen correlacionou com 1-NNap ($r = 0,6$) e 6-NCri apresentou correlação com 2-NFen ($r = 0,6$) com 2-NFen. Um número maior de correlações foi observado entre os nitro-HPA e HPA. 9-NFen foi positivamente correlacionado com 3-NFIt, BaA, Cri, BbF e BaP ($r = 0,8$ a $0,9$) e 1-NPir correlações positivas (BaA, Cri, BbF e BaP), com $r = 0,7$ a $0,8$. Fluoranteno apresentou correlações fracas a moderadas com (BaA, Cri, BbF e BaP).

Tabela 12 - Matriz de correlação de Pearson $MP_{2.5}$, BC ($\mu\text{g m}^{-3}$), HPA, nitro-HPA (ng m^{-3}) e variáveis meteorológicas – amostrador baixo volume para período de maio a agosto de 2018.

| | $MP_{2.5}$ | BC | T°C | Umi. % | Vento Km | Prec. | R. Sol W m ⁻² | 1--NNap | 2--NNap | 2--NBP | 4--NBP | 2--NFen | 9--NFen | 3--NFlt | 1--NPir | 6--NCri | Naf | Ace | Aci | Fluo | Fen | Ant | Flt | Pir | BaA | Cri | BbF | BaP | Cor | |
|-----------------------|------------|------|------|--------|----------|-------|--------------------------|---------|---------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| $MP_{2.5}$ | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| BC | 0,2 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| T°C | 0,4 | 0,4 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Umi. % | -0,2 | -0,2 | -0,5 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Vento | -0,3 | -0,2 | -0,2 | 0,2 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Prec. mm | -0,1 | 0,1 | -0,1 | 0,3 | 0,6 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Sol W m ⁻² | 0,0 | -0,1 | 0,0 | -0,4 | 0,0 | -0,2 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1--NNap | -0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,3 | 0,3 | 0,1 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2--NNap | 0,0 | -0,2 | -0,1 | -0,1 | -0,2 | -0,1 | 0,1 | 0,1 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2--NBP | -0,1 | 0,2 | -0,1 | 0,2 | 0,1 | -0,1 | -0,2 | 0,1 | 0,1 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 4--NBP | 0,3 | -0,3 | -0,2 | 0,0 | 0,0 | -0,1 | -0,1 | -0,2 | 0,2 | 0,02 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2--NFen | -0,2 | 0,1 | -0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,3 | 0,6 | 0,0 | -0,06 | -0,5 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 9--NFen | 0,3 | 0,4 | 0,1 | -0,1 | -0,2 | -0,1 | -0,2 | -0,3 | 0,3 | 0,20 | 0,0 | -0,21 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3--NFlt | 0,1 | -0,1 | 0,1 | -0,1 | -0,1 | -0,1 | -0,1 | -0,2 | 0,5 | 0,41 | 0,3 | -0,28 | 0,325 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1--NPir | 0,2 | 0,4 | 0,1 | -0,1 | -0,2 | -0,1 | -0,2 | -0,3 | 0,3 | 0,23 | 0,0 | -0,21 | 0,995 | 0,38 | 1 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 6--NCri | 0,2 | 0,1 | 0,4 | -0,2 | -0,1 | 0,0 | 0,5 | 0,4 | 0,0 | -0,17 | -0,3 | 0,59 | 0,015 | -0,07 | 0,02 | 1 | | | | | | | | | | | | | | |
| Naf | -0,2 | 0,3 | 0,1 | -0,1 | 0,1 | 0,1 | -0,1 | 0,1 | -0,1 | 0,13 | -0,4 | 0,22 | 0,208 | -0,01 | 0,19 | -0,04 | 1 | | | | | | | | | | | | | |
| Ace | -0,3 | 0,1 | -0,2 | 0,1 | 0,2 | -0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,26 | -0,2 | 0,54 | 0,001 | -0,14 | 0,00 | 0,16 | 0,33 | 1 | | | | | | | | | | | | |
| Aci | -0,1 | 0,2 | 0,2 | -0,1 | 0,0 | -0,1 | 0,3 | 0,1 | 0,0 | 0,01 | 0,1 | 0,05 | 0,009 | 0,10 | 0,01 | -0,03 | 0,37 | 0,17 | 1 | | | | | | | | | | | |
| Fluo | 0,1 | -0,3 | -0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | -0,2 | 0,0 | 0,4 | 0,36 | 0,5 | -0,42 | 0,123 | 0,37 | 0,15 | -0,12 | -0,24 | -0,22 | -0,20 | 1 | | | | | | | | | | |
| Fen | 0,3 | 0,5 | 0,4 | -0,4 | -0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,0 | -0,08 | -0,2 | 0,02 | 0,139 | -0,06 | 0,14 | 0,32 | 0,17 | -0,19 | 0,06 | -0,10 | 1 | | | | | | | | | |
| Ant | 0,1 | -0,1 | 0,0 | 0,1 | 0,1 | -0,1 | 0,2 | -0,1 | 0,1 | 0,20 | 0,1 | 0,04 | 0,305 | 0,14 | 0,29 | 0,09 | 0,02 | 0,22 | 0,03 | 0,09 | -0,10 | 1 | | | | | | | | |
| Flt | -0,3 | 0,1 | -0,4 | 0,2 | 0,0 | -0,1 | -0,4 | -0,4 | 0,0 | 0,55 | 0,1 | -0,25 | 0,403 | 0,11 | 0,41 | -0,56 | 0,12 | 0,26 | -0,10 | 0,20 | -0,36 | 0,03 | 1 | | | | | | | |
| Pir | 0,0 | 0,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | -0,2 | 0,1 | -0,1 | 0,36 | -0,2 | 0,09 | 0,432 | 0,07 | 0,43 | -0,08 | 0,39 | 0,22 | 0,13 | -0,08 | 0,49 | 0,04 | 0,4 | 1 | | | | | | |
| BaA | 0,4 | 0,5 | 0,1 | 0,0 | -0,2 | 0,0 | -0,2 | -0,2 | -0,1 | 0,13 | -0,1 | -0,22 | 0,837 | 0,05 | 0,79 | -0,07 | 0,30 | -0,03 | 0,03 | -0,01 | 0,19 | 0,26 | 0,4 | 0,5 | 1 | | | | | |
| Cri | 0,3 | 0,6 | 0,1 | 0,0 | -0,2 | 0,0 | -0,2 | 0,0 | -0,1 | 0,06 | -0,2 | -0,06 | 0,762 | 0,01 | 0,71 | 0,05 | 0,41 | -0,02 | 0,08 | -0,14 | 0,25 | 0,17 | 0,2 | 0,6 | 0,9 | 1 | | | | |
| BbF | 0,3 | 0,6 | 0,1 | -0,1 | -0,3 | -0,1 | -0,2 | -0,2 | 0,0 | 0,22 | -0,1 | -0,21 | 0,782 | 0,08 | 0,74 | -0,02 | 0,30 | -0,03 | -0,01 | 0,02 | 0,29 | 0,19 | 0,4 | 0,6 | 0,9 | 0,9 | 1 | | | |
| BaP | 0,3 | 0,6 | 0,1 | -0,1 | -0,2 | -0,1 | -0,2 | -0,2 | 0,0 | 0,25 | -0,1 | -0,26 | 0,856 | 0,15 | 0,82 | -0,03 | 0,25 | -0,04 | -0,03 | 0,10 | 0,30 | 0,22 | 0,4 | 0,6 | 0,9 | 0,9 | 1,0 | 1 | | |
| Cor | 0,0 | 0,4 | 0,2 | -0,1 | -0,1 | -0,1 | -0,1 | 0,2 | -0,3 | 0,20 | -0,2 | 0,19 | 0,314 | -0,11 | 0,31 | 0,30 | 0,27 | 0,21 | -0,15 | -0,02 | 0,27 | 0,14 | 0,2 | 0,4 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,5 | 1 | |

As correlações com amostrador de alto volume mantiveram o mesmo perfil de correlação entre HPA de peso molecular médio a alto assim como observado no amostrador de baixo volume e foram de moderada a forte entre os HPA. O Fluo foi estatisticamente correlacionado com (Pir, Fen, Ret, BaA, Cri, BbF, BkF e BeP) e apresentou coeficiente de variação $r = 0,7$ a $0,9$, ao passo que HPA de alto peso molecular (cinco e seis anéis) foram bem correlacionados entre si, a exemplo do benzo(b)fluoranteno e benzo(k)fluoranteno que estão positivamente correlacionados com BeP, BaP, Ind, BgP, DBA e Cor ($r = 0,6$ a $0,9$). Pequenas correlações foram observadas entre os nitro-HPA, 4-NBP e 2-NNap apresentam $r = -0,9$ e, também, correlação negativa foi vista entre 1-NPir e 3-NFlt ($r = -0,9$), 5-NAce foi correlacionado positivamente com 4-NBP e 9-NAnt. As correlações entre HPA e nitro-HPA ocorreram entre 5-NAce com Fluo, Flt, Ant, Ret, Cri, BbF, BkF, BeP, BaP, Pir, Ind, BgP, Cor todas positivas com ($r = 0,7$ a $0,95$) e negativas foram identificadas para 2-NBP correlacionado com Fen, Ret, BaA, Per ($r = -0,6$ a $0,8$). 3-NFen correlacionou negativamente com (BaA, BbF, BaP, BeP, Per, Ind, BgP, Cor) sendo de variação $r = -0,6$ a -1 . O oxi-HPA (quinona) 1,4-NQ foi fortemente correlacionadas com (Pir, BaA, Cri, BaP, Ind, BgP e Cor) com $r = 0,7$ a 1 . Outras correlações moderadas também foram observadas entre quinonas (9-FQ, 2-MAQ, 9,10-AQ) e HPA (BaA, Cri, BbF). Correlações fortes de 2-MAQ, 9,10-AQ entre 2-NBP e 5-Nace. Em suma, as espécies foram bem correlacionadas entre si, isso reflete uma possível consideração que são provenientes de fontes similares.

4.2 FATORAÇÃO DE MATRIZ POSITIVA (PMF)

Em termos de distribuição de fontes, os métodos confiáveis indicados pela literatura são aqueles que fazem uso de ferramentas de análise multivariada, como Fatoração de Matriz Positiva (PMF), que utiliza de recursos como inclusão de incertezas, estimativa de erros, aquisição desnecessária de informações sobre fontes e inventário de emissões (CHEN et al., 2016; LI et al., 2019; LIU et al, 2015).

Para tornar o estudo de identificação da fontes relevantes foi aplicado o modelo de fatoração positiva, (PMF), que distribui as fontes com base nas concentrações medidas no local ($n = 64$).

Um total de 16 espécies foram consideradas “fortes” mais BC (BC, Flt, BaA, BbF, Cri, Ind, BgP, BkF, BeP, Pir, DBA, BaP, Cor, Fen, Ret, Per, e Ant) e três foram consideradas “fracas” (Flt, Fen e Per). Quatro fatores foram gerados: fator 1 (Gasolina), fator 2 (Diesel), fator 3 (Queima óleo) e fator 4 (Biomassa). Os dados gerados pelo software com os perfis de fontes e a contribuição de cada fator analisados pelo PMF estão representados pelas figuras 35 e 36.

Figura 36 - Contribuição quantitativa das fontes identificadas por fatoração de matriz positiva - PMF

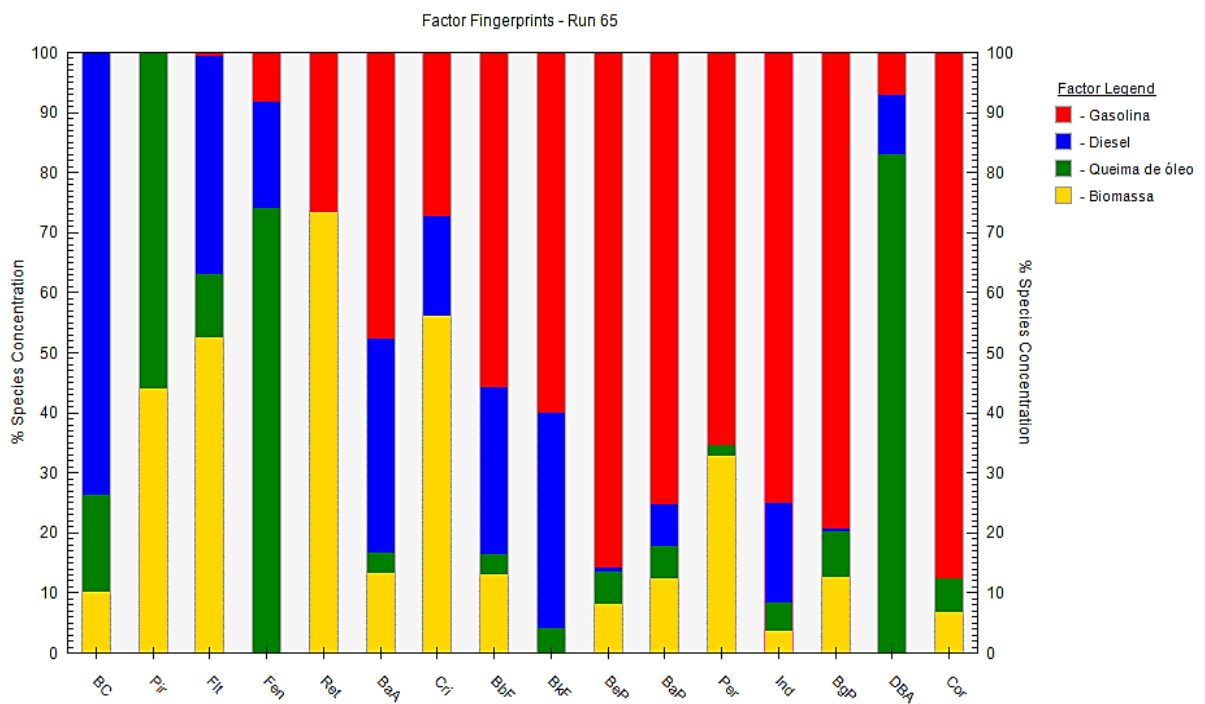
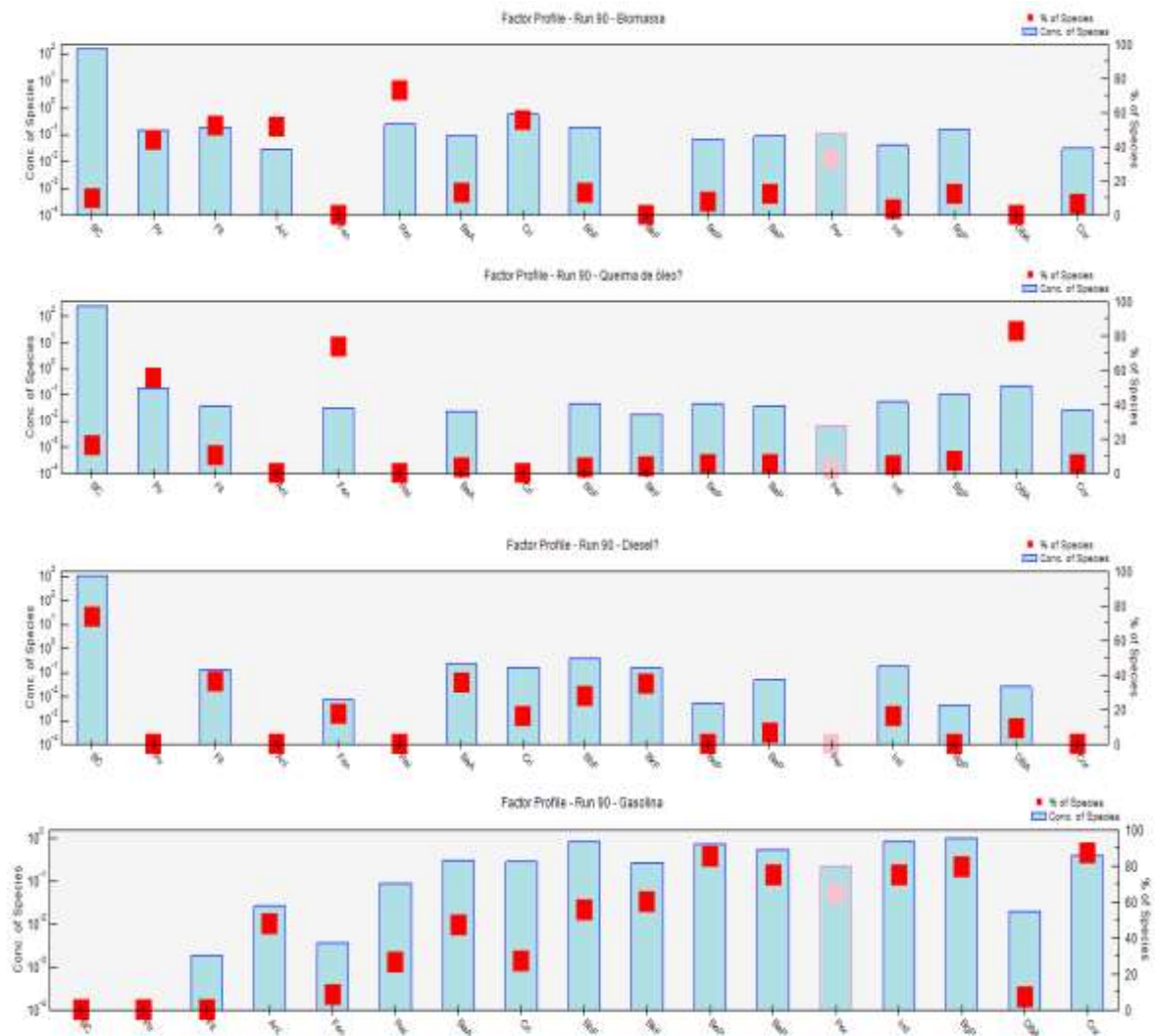


Figura 37 - Contribuição quantitativa das fontes identificadas por fatoração de matriz PMF



O fator um representa predominância de espécies de alto peso molecular em comparação com os outros fatores e alto percentual de Cor (87%), BeP (85%), BgP (79%), BaP e Ind (75%), Per (65%), BkF (60%), BbF (55%). Para Ali-Taleshi et al. (2020), cargas fatorias elevadas para esses HPA podem ser atribuídas ao escapamento de motor a gasolina, particularmente em presença de Ind e BgP. Outra contribuição para afirmação desse fator é mencionado no trabalho de KWON et al. (2014), em que as espécies Ind, DBA, BgP e Cor são características de emissões de tráfego e que, ainda, Cor foi sugerido na literatura como marcador de escapamento de gasolina, portanto, esse fator representa emissão de gasolina (ZHANG et al., 2019; CALLÉN et al., 2014). As razões de diagnóstico discutidas no capítulo anterior

foram sugeridas como fonte principal, a emissão de combustível fóssil (gasolina). Esses dados corroboram as características do local estudado, a frota de veículos movidos a gasolina (mistura de gasolina com 27% de etanol anidro) em circulação gira em torno de 52%, e 33% motores flex que funcionam com gasool, etanol ou mistura desses combustíveis TARGINO et al., (2016).

O fator dois foi caracterizado por altas contribuições de BC (73%), bem como contribuição de espécies com três e quatro anéis (Flt, Ant, Cri). Espécies como BbF, BkF, BaP, Ind e DBA, foram usados como marcadores de emissões de escapamento de diesel em outros estudos (ZHANG et al., 2020, KWON et al., 2014). Portanto, este fator representa fonte de emissão de diesel, assim como foi mencionado nas razões de diagnósticos aplicadas neste estudo, o indicativo de fontes de origem combustível fóssil líquido. Além do mais, Londrina experimenta uma frota de veículos (7% ônibus e caminhões) movidos a diesel (TARGINO et al., 2016). As correlações aqui estudadas também foram significativas para HPA de baixo peso molecular, ou seja, três e quatro anéis, que são comumente inferidos pela literatura como provenientes de combustão de diesel (RAVINDRA et al., 2008). Embora a frota de veículo movida a diesel seja relativamente baixa, o local estudado foi às margens de rodovia (PR) de acesso à capital do estado com movimento constante de veículos pesados.

O fator três foi fortemente representado pelos HPA: DBA, Fen, Pir. Em estudo realizado por Sulong et al.(2019), que usou método de PMF para identificar fontes em áreas urbanas, foi relatado que espécies como BgP e Fen podem ser marcadores queima de óleo pesado. O BbF também foi relatado como marcador de combustão de óleo pesado (TALESHI et al. 2020), usado como combustível de aviação. Nesse estudo, Fen apresentou contribuição significativa, portanto, esse fator pode ser representativo de queima de óleo.

O quarto fator foi definido principalmente por Ret (73%), Cri (56%), Flt (52%), Pir (44%), Per (31%). Cri e Flt são tipicamente marcadores queima de biomassa (KWON et al., 2014; GADI et al.; 2019), logo, esse fator pode ser considerado consistente para queima de biomassa. O perfil sazonal do presente estudo apresentou contribuição significativa de HPA no inverno, quando o volume de precipitação é reduzido, isso favorece queimadas que podem ser provocadas ou acidentais.

4.3 CONCLUSÃO DO CAPÍTULO

Neste estudo, as concentrações de MP, BC, HPA e derivados nitrados e oxigenados foram investigados em área urbana de Londrina na fração de tamanho 2,5 μm . A distribuição de origem e contribuições de fontes foram investigadas a partir de correlações de Pearson e pelo modelo de PMF. As correlações altas entre HPA, nitro-HPA e oxi-HPA sugerem fontes similares, de modo a concluir que são originários de emissões diretas, em particular de origem antrópica, tais como, queima de combustíveis fósseis e biomassa. Ademais as correlações fracas entre a classe de compostos policíclicos aromáticos preconiza fontes adicionais a partir de reações fotoquímicas em presença de radicais, como NO_x e OH. O modelo PMF identificou quatro fontes principais: combustão gasolina, combustão de diesel, queima de óleo e queima de biomassa. As fontes identificadas pelo PMF são consistentes com as fontes de HPA identificados pelas razões de diagnóstico. Com base nos resultados do PMF, a fonte combustão a gasolina foi a fonte mais significativa seguida da queima de diesel.

Os dados aqui relatados podem auxiliar na mitigação de estudos de HPA e derivados nitrados e oxigenados orientados para uma fonte completa de dados de repartição.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Amostras de material particulado atmosférico foram coletadas na PR 445, Km 358 de uma importante rodovia que liga a região norte a sul em Londrina, com importantes vias de acesso aos bairros e próximo à avenida de intenso tráfego em horários de picos. As amostras foram coletadas usando dois amostradores de alto e baixo volume.

Um total de 41 compostos foram identificados associados ao $MP_{2,5}$, os HPA identificados mostraram que o local apresenta um conjunto de fontes de emissão tendo o tráfego como principal contribuinte. No geral, as concentrações para os HPA e derivados foram altas, além de apresentarem valores de concentração acima do recomendado pela OMS, porém, compatível com dados apresentados em outros estudos para cidades de médio porte que encontram-se em desenvolvimento. Os estudos foram importantes para o município, pois, em Londrina, esse tipo de dados são escassos e mostraram dados importantes sobre o espectro de poluentes na região de estudo, a exemplo dos HPA e seus derivados nitrados e oxigenados que até a execução deste trabalho na atmosfera de Londrina não havia nenhum dado publicado na literatura, portanto, sendo considerado estudo pioneiro.

Os HPA encontrados foram os comumente relatados na literatura para tráfego de veículos em importantes vias de acesso. A técnica de miniaturização, aplicada em particular nas amostras obtidas com amostrador de baixo volume, atendeu aos objetivos, pois o uso de amostradores compactos é uma alternativa por serem de baixo custo e, associados com volumes menores de solventes, reduzindo os impactos no ambiente. A aplicação do método miniaturizado de extração em conjunto com amostrador de baixo volume mostrou a necessidade de estudo mais detalhado quando pretende-se obter concentrações de espécies nitradas e oxigenadas, uma vez que as concentrações dessas espécies encontram-se inferiores aos seus precursores de HPA, considerando que o baixo volume pode não ter sido suficiente para identificação e quantificação. No entanto, usando o amostrador *Hi Vol*, a identificação de algumas dessas espécies foi possível, confirmando sua presença na atmosfera de estudo. Esse espectro completo de HPA e derivados nitrados e oxigenados é essencial para inventário de poluentes devido

aos impactos, na qualidade do ar e conseqüentemente a saúde, uma vez que são compostos de toxicidade pronunciada bem fundamentada pela literatura.

Estudos futuros devem contemplar espectro de outras espécies que contribuem para formação, degradação de HPA e derivados em fase gasosa e particulada por períodos mais longos de modo a obter dados que possibilitam compreender os mecanismos de formação de acordo com as características do local junto a um estudo minucioso das massas de ar, com enfoque detalhado das estações predominantes.

5.1 REFERÊNCIAS

ABDEL-SHAFY, H. I.; MANSOUR, M. S.M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 25, p. 107–23, 2016a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.03.011>. Acesso em: 10 mai. 2020.

ACHTEN, C.; ANDERSSON, J. T. Overview of Polycyclic Aromatic Compounds (PAC). *Polycyclic Aromatic Compounds*, v, 35, p. 177–86, 2015. Disponível: 10.1080 / 10406638.2014.994071. Acesso: 10 mai. 2020.

AGUDELO-CASTAÑEDA, D. et al. Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric PM1.0 of urban environments: Carcinogenic and mutagenic respiratory health risk by age groups. *Environmental Pollution*, v. 224, p. 158–70, 2017. Disponível: 10.1016/j.atmosenv.2014.07.030. Acesso 19 nov. 2020.

AHMED, M.; GUO, X.; ZHAO, X. M. Application of simple ultrasonic assisted extraction coupled with HPLC and GC/MS for the determination of surface active compounds in atmospheric particulate matter. *Microchemical Journal*, v. 130, p. 400–411, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2016.10.023>. Acesso em: 19 nov. 2020

AHMED, T. et al. 2014. Long term trends in Black Carbon Concentrations in the Northeastern United States. *Atmospheric Research*, v. 137, p. 49–57, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2013.10.003>. Acesso em: 30 jul. 2020

AKITSU, T. Pollution and Environmental Problems. In: AKITSU, T. *Environmental Science: Society, Nature, and Techlogy*. Singapura: Jenny Stanford Publishing, 2019, p. 1–6.

AKYÜZ, M.; ÇABUK, H. 2010. Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. *Science of the Total Environment*, v. 408, p. 5550–58. 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.07.063>. Acesso em: 26 out. 2020.

ALBINET, A. et al. 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. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.04.028>. Acesso em: Acesso: 26 out. 2020.

ALAM, MOHAMMED S. JUANA MARIA DELGADO-SABORIT, CHRISTOPHER STARK, ROY M. HARRISON, Using atmospheric measurements of PAH and quinone compounds at roadside and urban background sites to assess sources and reactivity, ***Atmospheric Environment***, Volume 77, 2013, Pages 24-35, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.068>.

ALVES, C. A. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives (nitro-PAHs, oxygenated PAHs, and azaarenes) in PM_{2.5} from Southern European cities. ***Science of the Total Environment***, v. 595, p. 494–504, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.256>. Acesso em: 18 set. 2019.

ANDERSON, J. O., THUNDIYIL, J. G.; STOLBACH, A. *Clearing the Air: A Review of the Effects of Particulate Matter Air Pollution on Human Health*. ***Journal of Medical Toxicology***, Washington, DC, 2012. v. 8(2), p. 166–75.

ANDREOU, G.; RAPSOMANIKIS, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in the urban atmosphere of Athens. ***Journal of Hazardous Materials***, v. 172, p. 363–73, 2009. Disponível: 10.1016 / j.jhazmat.2009.07.023. Acesso: 18 set. 2019.

Armenta, Sergio & Garrigues, Salvador & Guardia, Miguel. (2008). Green Analytical Chemistry. Trends in Analytical Chemistry - TrAC. 27. 497-511. 10.1016/j.trac.2008.05.003.. Acesso em: 17 fev. 2020

AYRES, J. ***Atmospheric pollutants***. Asthma and COPD, 2009, p. 507–14.

Atkinson, Roger, and Janet Arey. "Atmospheric Chemistry of Gas-Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Formation of Atmospheric Mutagens". *Environmental Health Perspectives*, vol. 102, 1986. pp. 117–126. JSTOR, Disponível: www.jstor.org/stable/3431940. Acesso: 26 Jan. 2020.,

ATKINSON, R. et al. *Kinetics and products of the gas-phase reactions of OH radicals and N₂O₅ with naphthalene and biphenyl*. ***Environ. Sci. Technol.*** v. 21, p. 1014–1022, 1987. DOI: 10.1021 / es50001a017. Acesso: 26 Jan. 2020.

BAEK, S. O. et al. *Concentrations of particulate and gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in London air following a reduction in the lead content of petrol in the United Kingdom*. ***Science of the Total Environment***, v. 111, p. 169–99, 1992. Disponível: doi: 10.1016 / 0048-9697 (92) 90354-u. Acesso: 26 Jan. 2020.

BALBUS, J.M., BOXALL, A.B., FENSKE, R.A., MCKONE, T.E., ZEISE, L., 2013. Implications of global climate change for the assessment and management of human health risks of chemicals in the natural environment. **Environ. Toxicol. Chem.** 32, 62e78.

BAMFORD, H. A.; BAKER, J. E. *Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region.* **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 2077–91, 2003. Disponível: 10.1016 / S1352-2310 (03) 00102-X. Acesso: Acesso: 26 Jan. 2020

BANDOWE, B. A.M. et al. *PM_{2.5}-bound oxygenated PAHs, nitro-PAHs and parent-PAHs from the atmosphere of a Chinese megacity: Seasonal variation, sources and cancer risk assessment.* **Science of the Total Environment**, v. 473–474. p. 77–87, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.11.108>. Acesso em: 31 mai. 2019.

BANDOWE, B. A.M.; MEUSEL, H. *Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment – A review.* **Science of the Total Environment**, 2017. Disponível: 10.1016/j.scitotenv.2016.12.115. Acesso: 04 mar. 2019.

BAIRD, Colin; CANN, Michael. *Química Ambiental*. 4.ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BARRADO, A. I. et al.. *Vapor-phase concentrations of PAHs and their derivatives determined in a large city: Correlations with their atmospheric aerosol concentrations.* **Chemosphere**, v. 93, p. 1678–84, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.05.031>. Acesso em: 28 nov. 2020.

BEIN, K. J.; WEXLER, A. S. **A high-efficiency, low-bias method for extracting particulate matter from filter and impactor substrates.** Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.03.042> Acesso em: 19 fev. 2020.

BERISTAIN-MONTIEL, E. et al. *An innovative ultrasound assisted extraction micro-scale cell combined with gas chromatography/mass spectrometry in negative chemical ionization to determine persistent organic pollutants in air particulate matter.* **Journal of Chromatography A**, v. 1477, p. 100–107, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2016.11.043>. Acesso em: 19 fev. 2020.

BHAT, M. A. et al. *Aerosol black carbon at an urban site-Srinagar, Northwestern Himalaya, India: Seasonality, sources, meteorology and radiative forcing.* **Atmospheric Environment**, v. 165, p. 336–48, 2017. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.07.004>. Acesso em: 18 ago. 2020

BIBI, S. et al. *Temporal variation of Black Carbon concentration using Aethalometer observations and its relationships with meteorological variables in Karachi, Pakistan*. **Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics**, v. 157–158, p. 67–77, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jastp.2017.03.017>. Acesso em: 18 ago. 2020

BONINGARI, T.; SMIRNIOTIS, P. G. *Impact of nitrogen oxides on the environment and human health: Mn-based materials for the NOx abatement*. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 13, p. 133–41, 2016.

BREWER, T. L. *Black carbon emissions and regulatory policies in transportation*. In: THOMAS, S. D. (ed). **Energy Policy**. v. 129, p. 1047–55, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2019.02.073>. Acesso em: 09 mai. 2019.

CAO, S. et al. **Fate and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Bransfield Strait, Antarctica**. **Marine Pollution Bulletin**, 2018. Disponível: [10.1016/j.marpolbul.2018.10.045](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.045). Acesso: 04 mar. 2019.

CARRERAS, H. A. et al. *Composition and mutagenicity of PAHs associated with urban airborne particles in Córdoba, Argentina*. **Environmental Pollution**, v. 178, p. 403 e 410, 2013. Disponível: [10.1016/j.envpol.2013.03.016](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.03.016). Acesso em: 19 nov. 2020.

CHATTERJEE, A. et al. *Relative role of black carbon and sea-salt aerosols as cloud condensation nuclei over a high altitude urban atmosphere in eastern Himalaya*. **Science of the Total Environment**, v. 742, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140468>. Acesso em: 12 dez. 2020.

Chen, Y.C. et al. *Ambient PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Changhua County, central Taiwan: seasonal variation, source apportionment and cancer risk assessment*. **Environ. Pollut.**, 218(2016), pp.372-382. Disponível: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.07.016>. Acesso: 10 jan. 2021.

CHEW, S. et al. 2020. *Neurochemistry International Impairment of mitochondrial function by particulate matter: Implications for the brain*. In: WADA, K. (ed). **Neurochemistry International**. v. 135, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.neuint.2020.104694>. Acesso em: 12 dez. 2020.

DAVY, P. M. et al. *Estimating particulate black carbon concentrations using two offline light absorption methods applied to four types of filter media*. **Atmospheric Environment**, v. 152, p. 24–33, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.010>. Acesso em: 15 jun. 2020

DELGADO-SABORIT, J. M. et al. *Analysis of atmospheric concentrations of quinones and polycyclic aromatic hydrocarbons in vapour and particulate phases*. **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 974–82, 2013a. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.05.080>. Acesso em: 12 maio 2019

DE LA TORRE-ROCHE, R., LEE, W.-Y., CAMPOS-DÍAZ, S.I. *Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: Analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p.946–958, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.089>. Acesso em:18 set. 2020.

DE MIRANDA, R. M. et al. *Relationship between black carbon (BC) and heavy traffic in São Paulo, Brazil*. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**. v. 68, p. 84–98, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trd.2017.09.002>. Acesso em: 15 jun. 2020.

DE OLIVEIRA ALVES, N. et al. *Inflammation response, oxidative stress and DNA damage caused by urban air pollution exposure increase in the lack of DNA repair XPC protein*. **Environmental International**, v. 145, 2020. [10.1016/j.envint.2020.106150](https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106150). Acesso em: 02 dez. 2020.

DE OLIVEIRA GALVÃO, M. F. et al. *Biomass burning particles in the Brazilian Amazon region: Mutagenic effects of nitro and oxy-PAHs and assessment of health risks*. **Environmental Pollution**, v. 233, p. 960–70, 2018. Disponível: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.09.068>. Acesso em: 02 dez. 2020.

DOS SANTOS, R. R.; CARDEAL, Z. L.; MENEZES, H. C. *Phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated and nitrated derivatives in the ambient air of a Brazilian urban area*. **Journal Chemosphere**, v. 250, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126223>. Acesso em: 29 mar. 2020.

DI FILIPPO, P. et al. *Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in size-segregated urban aerosol*. **Journal of Aerosol Science**, v. 87, p. 126–34, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaerosci.2015.05.008>. Acesso em: 08 jan. 2020.

DIMASHKI, M.; STUART, H.; ROY, M. H. *Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities.* **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 2459–69, 2000. Disponível: [10.1016/S1352-2310\(99\)00417-3](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00417-3). Acesso em: 28 jun. 2020

DOTSE, S. et al. **Particulate Matter and Black Carbon Concentration Levels in Ashaiman , a Semi-Urban Area of Ghana, 2008.** v. 4, p. 20–25, 2012.(s.l)

DRWAL, E.; AGNIESZKA, R.; GREGORASZCZUK, E. L. *Review: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) — Action on placental function and health risks in future life of newborns.* **Toxicology**, v. 411, p. 133–42, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tox.2018.10.003>. Acesso em: 28 ago. 2020.

DU, W. et al. *PAHs emissions from residential biomass burning in real-world cooking stoves in rural China.* **Environmental Pollution**, v. 267, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115592>. Acesso em: 28 ago. 2020.

DURANT, John L. et al. Mutagenicity of C₂₄H₁₄ PAH in human cells expressing CYP1A1, 1999. *Mutation Research* 446. 1–14

ELMES, M.; GASPARON, M. *Sampling and single particle analysis for the chemical characterisation of fine atmospheric particulates: A review.* **Journal of Environmental Management**, 2017b. v. 202, p. 137–50. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.06.067>. Acesso em: 29 jul. 2020.

FARMER PB, SINGH R, KAUR B, SRAM RJ, BINKOVA B, KALINA I, POPOV TA, GARTE S, TAIOLI E, GABELOVA A, CEBULSKA-WASILEWSKA A. Molecular epidemiology studies of carcinogenic environmental pollutants. Effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental pollution on exogenous and oxidative DNA damage. **Mutat Res.** 2003 Nov; 544(2-3):397-402. doi: 10.1016/j.mrrev.2003.09.002. Acesso: 29 jul. 2020.

FANG, G.-C., CHANG, K.-F., LU, C., BAI, H., 2004a. Estimation of PAHs dry deposition and BaP toxic equivalency factors (TEFs) study at Urban, Industry Park and rural sampling sites in central Taiwan. Taichung. **Chemosphere** 55, 787e796.

FENG, B. et al. *PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Beijing: Seasonal variations, sources, and risk assessment.* **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 77, p.11–19, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.12.025>. Acesso em: 29 jul. 2020.

FEILBERG, A., POULSEN, M.W.B., NIELSEN, T., SKOV, H., 2001. Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark. *Atmos. Environ.* 35, 2, 353–366. [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00142-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00142-4)

FERETTI, D. et al. *Risk is in the air': Polycyclic aromatic hydrocarbons, metals and mutagenicity of atmospheric particulate matter in a town of Northern Italy (Respira study)*. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2018. Disponível: <https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2018.11.002>. Acesso em: 04 mar. 2019.

FINLAYSON-PITTS B. J. ;PITTS,JR.,J. N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere Theory, Experiments, and Applications*. **Academic Press**, 2000.

FONTAL, M. et al. *Broad spectrum analysis of polar and apolar organic compounds in submicron atmospheric particles*. *Journal of Chromatography A*, v. 1404, p. 28–38, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2015.05.042>. Acesso em: 5 jun. 2019.

FOREHEAD, H.; HUYNH, N. *Review of modelling air pollution from traffic at street-level - The state of the science*. *Environmental Pollution*, v. 241, p. 775–86, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.019>. Acesso em: 5 jun. 2019.

Gaga, Eftade & Ari, Akif & Akyol, Nesimi & Üzmez, Ö.Ö & Kara, Melik & Chow, Judith & Watson, John & Özel, Emel & Dogeroglu, Tuncay & Odabasi, Mustafa. (2018). Determination of real-world emission factors of trace metals, EC, OC, BTEX, and semivolatile organic compounds (PAHs, PCBs and PCNs) in a rural tunnel in Bilecik, Turkey. *Science of the Total Environment*. 643. 1285-1296. [10.1016/j.scitotenv.2018.06.227](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.227). Acesso em: 5 jun. 2019.

GALARNEAU, E. *Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment*. *Atmospheric Environment*, v. 42, p. 8139–49, 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.025>. Acesso em: 5 jun. 2019.

GALVÃO, E. S. et al. *Trends in analytical techniques applied to particulate matter characterization: A critical review of fundamentals and applications*. *Journal Chemosphere*, v. 199, p. 546–68, 2018. Disponível: [10.1016/j.chemosphere.2018.02.034](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.034). Acesso em: 19 mai. 2020.

GANGWAR, R. S. et al. *Oxidative stress pathways of air pollution mediated toxicity:*

Recent insights. **Redox Biology**, v. 34, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.redox.2020.101545>. Acesso em: 15 set. 2020.

GAO, D. et al. *Ambient particulate matter oxidative potential: Chemical determinants, associated health effects, and strategies for risk management.* **Free Radical Biology and Medicine**, v. 151, p. 7–25, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2020.04.028>. Acesso em: 15 set. 2020.

GAO, S. et al. *Chapter 5 Pollution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in China.* **Developments in Environmental Science**, v. 7, p. 237–87, 2007. Disponível em: [10.1016/S1474-8177\(07\)07005-2](https://doi.org/10.1016/S1474-8177(07)07005-2). Acesso em: 23 jun. 2020.

GBEDDY, G. et al. *Transformation and degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban road surfaces: Influential factors, implications and recommendations.* **Environmental Pollution**, v. 257, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113510>. Acesso em: 23 ago. 2020.

GHOLAMI, F. et al. *Technologies for the nitrogen oxides reduction from flue gas: A review.* **Science of the Total Environment**, v.714, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136712>. Acesso em: 11 nov. 2020.

GIAKISIKLI, G.; ANTHEMIDIS A. N. *Automatic pressure-assisted dual-headspace gas-liquid microextraction. Lab-in-syringe platform for membraneless gas separation of ammonia coupled with fluorimetric sequential injection analysis.* 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.034>. Acesso em: 19 fev. 2020.

GLENCROSS, D. A. et al. *Air pollution and its effects on the immune system.* **Free Radical Biology and Medicine**, v. 151, p. 56–68, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2020.01.179>. Acesso em: 28 jul. 2020.

GRMASHA, R. et al. *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban street dust within three land-uses of Babylon governorate, Iraq: Distribution, sources, and health risk assessment.* **Journal of King Saud University - Engineering Science**, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2020.11.002>. Acesso em: 23 nov. 2020.

GROSSE, Y. et al. *Carcinogenicity of chemicals in industrial and consumer products, food contaminants and flavourings, and water chlorination byproducts.* **The lancet oncology**, v.12, p. 328–29, 2011. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1470-2045\(11\)70088-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1470-2045(11)70088-2). Acesso em: 12 dez. 2020.

GUARIEIRO, A. L.N. et al. *Redox activity and PAH content in size-classified nanoparticles emitted by a diesel engine fuelled with biodiesel and diesel blends*. **Fuel**, v. 116, p. 490–97, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.029>. Acesso em: 12 dez. 2020

HAO, X. et al. 2018. *Characterization and carcinogenic risk assessment of polycyclic aromatic and nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in exhaust emission from gasoline passenger cars using on-road measurements in Beijing, China*. In: BARCELÓ, D. (ed.). **Science of the Total Environment**, Holanda, v. 645, p. 347–55. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.113>. Acesso em: 12 dez. 2020

HARRISON, R. M. et al. *Relationship of polycyclic aromatic hydrocarbons with oxy(quinone) and nitro derivatives during air mass transport*. In: BARCELÓ, D. (ed.). **Science of the Total Environment**, Holanda, v. 572, p. 1175–83, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.0300048-9697/>. Acesso em: 31 maio 2019.

HELFAND, W. H.; LAZARUS J.; THEERMAN, P. *Donora, Pennsylvania: An environmental disaster of the 20th century*. **American Journal of Public Health**, v. 91, 2001.

HOPKE, P. et al. *Global review of recent source apportionments for airborne particulate matter*. **Science of the Total Environment**, v. 740, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140091>. Acesso em: 12 dez. 2020

HOU, X. et al. *Inter-annual variability in fine particulate matter pollution over China during 2013–2018: Role of meteorology*. **Atmospheric Environment**, v. 214, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.116842>. Acesso em: 12 dez. 2020

HOWARD, A. J. *Air and Water Pollution*. **Journal of the Forensic Science Society**, ed. 16, p. 181–87, 1976.

HU, J. et al. *Seasonal variation and source apportionment of PAHs in TSP in the atmosphere of Guiyang, Southwest China*. **Atmospheric Research**, v. 118, p. 271–79, 2012. Disponível: DOI: 10.1016 / j.atmosres.2012.07.015. Acesso em: 13 out. 2020.

HUANG, L. et al. *PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons), nitro-PAHs, and hopane and sterane biomarkers in sediments of southern Lake Michigan, USA*. **Science of the Total Environment**, v.487, p. 173–86, 2014. Disponível em:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.131>. Acesso em: 13 out. 2020.

HUANG, WEI YUANXUN ZHANG, YANG ZHANG, LIMIN ZENG, HUABIN DONG, PENG HUO, DONGQING FANG, JAMES J. SCHAUER, Development of an automated sampling-analysis system for simultaneous measurement of reactive oxygen species (ROS) in gas and particle phases: GAC-ROS, ***Atmospheric Environment***, Volume 134, 2016, Pages 18-26, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.03.038>.

IDOWU, O. et al. *Beyond the obvious: Environmental health implications of polar polycyclic aromatic hydrocarbons*. ***Environment International***, v. 123, p. 543–57, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.051>. Acesso em: 13 out. 2020.

IARC - International Agency for Research on Cancer. ***IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. List of Classification(Available on:)***, 2016. Disponível em: <https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol71/mono71.pdf>. Acesso em 13 out. 2020.

IARC, 2010. Bitumens and bitumen emissions, and some N- and S-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks Hum. 103, 1–360. Acesso em 13 out. 2020.

ISIUGO, Kelechi et al. ***Predicting indoor concentrations of black carbon in residential environments***, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.12.053>. Acesso em: 2 jun. 2019.

KAMENS, R. M. et al. *A methodology for modeling the formation and decay of nitro-PAH in the atmosphere*. ***Journal Chemosphere***, v. 28, p. 1623–32, 1994. [10.1016/0045-6535\(94\)90421-9](https://doi.org/10.1016/0045-6535(94)90421-9). Acesso em: 28 nov. 2020.

KAMENS, R.M. et al. *Polynuclear aromatic hydrocarbon degradation by heterogeneous reactions with N₂O₅ on atmospheric particles*. ***Atmospheric Environment***, v. 24, 1161–1173, 1990. Disponível: [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(90\)90081-W](https://doi.org/10.1016/0960-1686(90)90081-W). Acesso em: 28 nov. 2020.

KAMPA, M.; CASTANAS, E. *Human health effects of air pollution*. In: SONNE, C. (coord. ed.) ***Environmental Pollution***.:Elsevier. 2008, v. 151, p. 362–67. Disponível: [doi:10.1016/j.envpol.2007.06.012](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.012). Acesso: 08 nov. 2020.

KARAGULIAN, F. et al. *Contributions to cities' ambient particulate matter (PM): A systematic review of local source contributions at global level*. In: CHAN, C.K. **Atmospheric Environment**. Elsevier, v. 120, p. 475–83. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.087>. Acesso em: 08 nov. 2020.

KATSOYIANNIS, A.; KNUT, B. *Model-based evaluation of the use of polycyclic aromatic hydrocarbons molecular diagnostic ratios as a source identification tool*. **Environmental Pollution**, v.184, p. 488–94, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.028>. Acesso em: 08 nov. 2020.

KELLY, F. J.; FUSSELL, J. C. *Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter*. **Atmospheric Environment**, v. 60, p. 504–26, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.06.039>. Acesso em: 02 fev. 2019

KEYTE, I. J. et al. *Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons – a review*. **Chemical Soc. Rev.**, v. 42, 2013. Disponível: <https://doi.org/10.1039/C3CS60147A>. Acesso em: 02 fev. 2019

KIM, K.; JAHAN, S.A.; KABIR, E.; BROWN, R.J.C. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. In: SCHAUER, J. J. **Environment International**. 2013a, Disponível em: Acesso em: 02 fev. 2019

KIM, K.; JAHAN, S.A.; KABIR, E.; BROWN, R.J.C.; A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. In: SCHAUER, J. J. **Environment International**. 2013b, v. 60, p. 71–80. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2013.07.019>. Acesso em: 22 jun. 2020

KRECL, P. et al. *Modelling urban cyclists' exposure to black carbon particles using high spatiotemporal data: A statistical approach*. **Science of the Total Environment** v. 679, p. 115–25, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.05.043>. Acesso em: 15 jun. 2020

KRECL, P. et al. *Determination of black carbon, PM_{2.5}, particle number and NO_x emission factors from roadside measurements and their implications for emission inventory development*. **Atmospheric Environment**, v. 186, p. 229–40, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.05.042>. Acesso em: 15 jun. 2020

KRUBE, A. et al. *Tutorial review on validation of liquid chromatography-mass spectrometry methods: Part I*. **Analytica Chimica Acta**, v. 870, p. 29–44, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2015.02.017>. Acesso em: 15 jun. 2020

KŘŮMAL, K.; MIKUŠKA, P. *Mass concentrations and lung cancer risk assessment of PAHs bound to PM1 aerosol in six industrial, urban and rural areas in the Czech Republic, Central Europe.* **Atmospheric Pollution Research**, v. 11 p. 401–8, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apr.2019.11.012>. Acesso em: 08 dez. 2020

KUCBEL, M. et al. *Temporal and seasonal variations of black carbon in a highly polluted European city: Apportionment of potential sources and the effect of meteorological conditions.* **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 1178–89, 2017. Disponível: 10.1016/j.jenvman.2017.05.038. Acesso: 15 jun. 2020

LACK, D. A. et al. *Characterizing elemental, equivalent black, and refractory black carbon aerosol particles: A review of techniques, their limitations and uncertainties.* **Analytical and Bioanalytical Chemistry** 406(1), p. 99–122, 2014. Disponível: 10.1007/s00216-013-7402-3. Acesso em: 17 ago. 2020.

LAMICHHANE, S.; KRISHNA, K. C. B.; SARUKKALIGE, R.. *Journal Chemosphere Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption : A review.* **Journal Chemosphere**, v. 148, p. 336–53, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.journalchemosphere.2016.01.036>. Acesso em: 17 ago. 2020.

LENI, Z.; KÜNZI L.; GEISER, M. *Air pollution causing oxidative stress.* In: MANAUTOU, J. E (ed). **Current Opinion in Toxicology**. abr. – jun. 2020, v 20–21, p. 1–8. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cotox.2020.02.006>. Acesso em: 17 nov. 2020

LI, C.K.; KAMENS, R.M.. *The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as sources signatures in receptor modeling,* **Atmos. Environ.** v. 27, p. 523-532, 1993.

LI, R. et al. *Air pollution characteristics in China during 2015–2016: Spatiotemporal variations and key meteorological factors.* **Science of the Total Environment**, v. 648, p.902–15, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.181>. Acesso em: 17 fev. 2020

LI, X. et al. *Particulate matter pollution in Chinese cities: Areal-temporal variations and their relationships with meteorological conditions (2015–2017).* **Environmental Pollution**, v. 246, p. 11–18, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.103>. Acesso em: 17 fev. 2020

LI, Y. J. et al. 2017. *Real-time chemical characterization of atmospheric particulate*

matter in China: A review. In: CHAN, C.K. **Atmospheric Environment**. :Elsevier 2017, v. 158, p. 270 e 304. Disponível em: Acesso em: 17 fev. 2020

LIAO, K.; YU, J. Z. Abundance and sources of benzo[a]pyrene and other PAHs in ambient air in Hong Kong: A review of 20-year measurements (1997–2016). **Journal Chemosphere**, v. 259, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jchemosphere.2020.127518>. Acesso em: 20 dez. 2020.

LI, N. et al. *Particulate air pollutants and asthma: A paradigm for the role of oxidative stress in PM-induced adverse health effects.* **Clinical Immunology**, v. 109, p. 250 – 65, 2015.

LIN, Y. et al. *Concentrations and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrated PAHs (NPAHs) in the atmosphere of North China, and the transformation from PAHs to NPAHs.* **Environmental Pollution**, v. 196, p. 164–70, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2014.10.005>. Acesso em: 17 fev. 2020.

LIU, C. et al. 2018. *Black carbon aggregates: A database for optical properties.* **Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer**, v. 222, p. 170–79. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2018.10.021>. Acesso em: 9 maio 2019.

LIU, H.-Y et at. Uma revisão dos efeitos da matéria particulada no ar nos sintomas e doenças respiratórias de crianças pequenas. **Atmosphere**, v. 9 , p. 150, 2018.

LIU, Y. et al. *Inhalation exposure of traffic police officers to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during the winter in Beijing, China.* **Science of the Total Environment**, v.383, p. 98–105, 2007.

LU, J. et al. **Expansion of city scale, traffic modes, traffic congestion, and air pollution.** *Cities*, v. 108, 2021.

MA, L. et al. *Characterization, sources and risk assessment of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrated PAHs (NPAHs) in Harbin, a cold city in Northern China.* **Journal of Cleaner Production**, v. 264, 2020.

MCGRATH, T. E.; CHAN, W. G.; HAJALIGOL, M. R. Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 66, p. 51–70, 2003.

MACINTYRE, H. L. et al. *Mortality and emergency hospitalizations associated with atmospheric particulate matter episodes across the UK in spring 2014* In: SCHAUER, J. J. **Environment International**. 2016, v. 97, p. 108–16. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2016.07.018>. Acesso em: 17 fev. 2020.

MARINELLO, S.; LOLLI, F.; GAMBERINI, R. 2020. *Roadway tunnels: A critical review of air pollutant concentrations and vehicular emissions*. In: NOLAND, R.B.; **Transportation Research Part D: Transport and Environment**. :Elsevier, 2020, v. 86, art. 102478. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trd.2020.102478>. Acesso em: 12 dez. 2020.

MARINO, F. et al. *Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens*. **Journal Chemosphere**, v. 40, p. 533–37, 2000.

MARTINS, L. D. et al. *The Role of Medium-sized Cities for Global Tropospheric Ozone Levels*. **Energy Procedia**, v. 95, p. 265–71, 2016.

MASIH, J. et al. 2019. *Concentration and sources of fine particulate associated polycyclic aromatic hydrocarbons at two locations in the western coast of India*. **Environmental Technology & Innovation**, v. 13, p. 179–88. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.10.012>. Acesso em: 1 jun. 2019.

MCCORMAC, B. M.; VARNEY, R. **1. Importance of Understanding Air Pollution**. 1971, p. 1–7.

MEHMOOD, T. et al. *Ambient PM_{2.5} and PM₁₀ bound PAHs in Islamabad, Pakistan: Concentration, source and health risk assessment*. **Journal Chemosphere** v. 257, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.journal_chemosphere.2020.127187. Acesso em: 16 dez. 2020.

MESQUITA, S. R. et al. *Differential embryotoxicity of the organic pollutants in rural and urban air particles*. In: SONNE, C. (coord. ed.) **Environmental Pollution**. :Elsevier. 2015, v. 206, p. 535–42. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.08.008>. Acesso em: 17 fev. 2020

MIERSCH, T. et al. *Impact of photochemical ageing on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and oxygenated PAH (Oxy-PAH/OH-PAH) in logwood stove emissions*. **Science of the Total Environment**, v. 686, p. 382–92, 2019.

MILLER, M.. *From particles to patients: Oxidative stress and the cardiovascular effects of air pollution*. **Future Cardiology**, v. 8, p. 577–602, 2012.

MORAKINYO, O.M. et al. *Health Outcomes of Exposure to Biological and Chemical Components of Inhalable and Respirable Particulate Matter*. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2016, ed. 13, p. 592

MOSTERT, M. M.R. et al. *Application of chemometrics to analysis of soil pollutants*. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v. 29, p. 430–45, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2010.02.009>. Acesso em: 17 fev. 2020.

MUNYEZA, C. F. et al. *Development and optimization of a plunger assisted solvent extraction method for polycyclic aromatic hydrocarbons sampled onto multi-channel silicone rubber traps*. *Journal of Chromatography A*, v. 1555, p. 20–29, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.04.053>. Acesso em: 17 fev. 2020.

MURILLO, J. H. et al. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in PM2.5 and PM10 atmospheric particles in the Metropolitan Area of Costa Rica: Sources, temporal and spatial variations*. *Atmospheric Pollution Research*, v. 8, p. 320–27, 2017.

NADALI, A. et al. *Phase distribution and risk assessment of PAHs in ambient air of Hamadan, Iran*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 209, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111807>. Acesso em: 10 jan. 2021.

NASCIMENTO, M. et al. *A rapid low-consuming solvent extraction procedure for simultaneous determination of 34 multiclass pesticides associated to respirable atmospheric particulate matter (PM2.5) by GC–MS*. *Microchemical Journal*, v. 139, p. 424–36, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.03.023>. Acesso em: 15 nov. 2019.

NEFF, J.M., *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Aquatic Environment. Sources, Fates and Biological Effects*. *Applied Science Publication*, London, pp. 1–262, 1979.

NEMERY, B.; HOET, P. H.M.; NEMMAR, A. *The Meuse Valley fog of 1930: An air pollution disaster*. *Lancet*, 2001.

NEWELL, K. et al. *Cardiorespiratory health effects of particulate ambient air pollution exposure in low-income and middle-income countries: a systematic review and meta-analysis*. *The Lancet Planetary Health*, v. 1, p. 360–67, dez 2017. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S2542-5196\(17\)30166-3](http://dx.doi.org/10.1016/S2542-5196(17)30166-3). Acesso em: 17 fev. 2020

NEŽIKOVÁ, B. et al. *Three years of atmospheric concentrations of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygen heterocycles at a central European background site.* **Journal Chemosphere**, 2020.

NIELSON, T., Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons toward nitrating species. **Environmental Science and Technology**, v.18, p.157–163, 1984.

NISBET, I. C. T.; LAGOY, P. K. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). **Regulatory toxicology and pharmacology : RTP**, v. 16, p. 290–300, 1992.

Nt, R G D E R W E. Atmospheric Processes Research, e Meteorological Office. 1996. “4 Atmospheric Chemistry”.

PANDEY, S. K.; KI-HYUN, K; BROWN, R. J. C. *A review of techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air.* **Trends in Analytical Chemistry**, 2011a, v. 30, p. 1716–39. Disponível em: <http://www.elsevier.com/locate/trac>. Acesso em: 2 jun. 2019.

PEREIRA, G.M. et al. *Composição química do aerossol em São Paulo, Brasil: influência no transporte de poluentes.* **Air Qual Atmos Health**, v. 10,457– 468, 2017.

PERRONE, M. G. et al. *Particle size, chemical composition, seasons of the year and urban, rural or remote site origins as determinants of biological effects of particulate matter on pulmonary cells.* In: SONNE, C. (coord. ed.) **Environmental Pollution**. :Elsevier, v. 176, p. 215–27, 2013. Disponível em: Acesso em: 17 fev. 2020.

PIES, Carmen et al. *Journal Chemosphere Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils.* **Journal Chemosphere**, v. 72, p. 1594–1601, 2008.

Pitts, J. N., Jr., T. J. Wallington, H. W. Biermann, and A. M. Winer, “Identification and Measurement of Nitrous Acid in an Indoor Environment,” **Atmos. Environ.**, 19, 763–767 1985 .

PŁOTKA-WASYLKA, J. et al. Miniaturized solid-phase extraction techniques
Dispersive solid-phase extraction
Green analytical chemistry
Immunoaffinity solid-phase extraction
Magnetic solid-phase extraction
Microextraction in a packed syringe
Miniaturized solid-phase extraction
Molecularly-imprinted solid-phase extraction
Solid-phase extraction
Solid-phase microextraction
Stir-bar sorptive extraction. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.026> Acesso em: 17 fev. 2020.

POGORZELEC, M.; PIEKARSKA, K. *Application of semipermeable membrane devices for long-term monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons at various stages of drinking water treatment.* **Science of the Total Environment** 631–632: 1431–39, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.105>. Acesso em: 17 fev. 2020

POOLEY, F. D.; MILAGROS, M. *Composition of Air Pollution Particles.* **Air Pollution and Health**, 1999, p. 619–34.

RAJAGOPALAN, S. et al. *Air Pollution and Cardiovascular Disease: JACC State-of-the-Art Review.* **Journal of the American College of Cardiology.** Elsevier, 2018. v. 72, p. 2054–70. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jacc.2018.07.099>. Acesso em: 12 jan. 2019.

RAMOS-CONTRERAS, C. et al. *Determination of atmospheric particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons using subcritical water extraction coupled with membrane microextraction.* **Journal of Chromatography A**, v.1606, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460381>. Acesso em: 17 fev. 2020.

RAVI KIRAN, V. et al. *Long-term observations of black carbon aerosol over a rural location in southern peninsular India: Role of dynamics and meteorology.* **Atmospheric Environment**, v. 189, p. 264–74, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.06.020>. Acesso em: 12 jan. 2019.

RAVINDRA, K. et al. *Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation.* **Atmospheric Environment**, 2008.

RENGARAJAN, T. et al. *Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons with special focus on cancer.* **Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine.** :Elsevier, 2015. v. 5, p. 182–89. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S2221-1691\(15\)30003-4](http://dx.doi.org/10.1016/S2221-1691(15)30003-4). Acesso em: 12 jan. 2019.

RIBANI, M. et al. **27 Quim. Nova validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos**, 2004.

RINGUET, J. A. A. et al. *Reactivity of polycyclic aromatic compounds (PAHs, NPAHs and OPAHs) adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants.* **Ambiente atmosférico**, v. 61, p.15 – 22, 2012.

ROY, R. et al. *Particulate matter bound polycyclic aromatic hydrocarbons: Toxicity and health risk assessment of exposed inhabitants*. **Atmospheric Environment**, v. 210, p. 47–57, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.04.034>. Acesso em: 16 set. 2020.

SABINO, F. C. et al. HPA e Nitro-HPA em Ambiente Semifechado Impactado por Emissão da Combustão de Diesel/Biodiesel (B5) Orbital: **Electron. J. Chem.** V.7, p. 245-252, 2015.

SALVI, S. *Health effects of ambient air pollution in children*. In: FITZGERALD, D. (ed) **Paediatric Respiratory Reviews**. :Elsevier, 2007, v. 8, p. 275–80.

SANCHEZ, K. A. et al. 2020a. Urban policy interventions to reduce traffic emissions and traffic-related air pollution: Protocol for a systematic evidence map. In: SCHAUER, J. J. **Environment International**. :Elsevier, jun. 2019, v. 142.

SANTOS, A. G. et al. *A simple, comprehensive, and miniaturized solvent extraction method for determination of particulate-phase polycyclic aromatic compounds in air*. **Journal of Chromatography A**, v. 1435, p. 6–17, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.018>. Acesso em: 12 jan. 2019.

SCHRAUFNAGEL, D. E. et al. *Air Pollution and Noncommunicable Diseases A Review by the Forum of International Respiratory Societies*. Environmental Committee ,Part 1 : The Damaging Effects of Air Pollution. **Journal CHEST**, 2018, v. 155, p. 409–16. Disponível em: doi: 10.1016 / j.chest.2018.10.042. Acesso em: 12 jan. 2019.

SEINFELD, John H., PANDIS N., *Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change*, 2. ed. Spyros, 2006.

SHAH, A. N. et al. *Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon emissions from diesel engine retrofitted with selective catalytic reduction and continuously regenerating trap*. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, p. 1449–56, 2012. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60974-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60974-1). Acesso em: 12 jan. 2019.

SHEN, G. et al. *Can Coronene and/or Benzo(a)pyrene/Coronene ratio act as unique markers for vehicle emission?* **Environmental Pollution**, v. 184, p. 650–53, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.020>. Acesso em: 12 jan.

2019.

SHIRMOHAMMADI, F. et al. *Oxidative potential of on-road fine particulate matter (MP2.5) measured on major freeways of Los Angeles, CA, and a 10-year comparison with earlier roadside studies*. In: SCHAUER, J. J. (ed.) **Atmospheric Environment**. :Elsevier, jan. 2017, v. 148, p. 102–14. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.10.042>. Acesso em: 12 fev. 2020

SIMKHOVICH, B. Z., et al. *Air Pollution and Cardiovascular Injury. Epidemiology, Toxicology, and Mechanisms*. **Journal of the American College of Cardiology**. Elsevier, 2018. v. 52, p. 719–26

ŠIMKO, P. **Safety Analysis of Foods of Animal Origin Polycyclic aromatic hydrocarbons**. Pergamon Press Ltd., 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-507751-4.50037-9>. Acesso em: 13 mai. 2019

SINGH, L.; TRIPTI, A. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in diet: Concern for public health*. **Trends in Food Science and Technology**, v. 79, p. 160–70, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.07.017>. Acesso em: 12 mai. 2019

SIVARETHINAMOHAN, R. et al. *Impact of air pollution in health and socio-economic aspects: Review on future approach*. In: BLAND, S. **Materials Today: Proceedings**. Elsevier, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.540>. Acesso em: 21 out. 2020

ŠKRBIĆ, B. et al. *Seasonal occurrence and cancer risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust from the Novi Sad city, Serbia*. **Science of the Total Environment**, v. 647, p. 191–203, 2019.

SOUSA, E.T. et al. **Direct determination of quinones in fine atmospheric particulate matter by GC-MS**, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2014.07.013>. Acesso em: 12 maio 2019.

SOUZA, K. F. et al. *Diurnal and nocturnal measurements of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH compounds in atmospheric particulate matter of a sugar cane burning region*. In: CHAN, C.K. **Atmospheric Environment**. :Elsevier. 2014, v. 83, p 193-201. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.11.007>. Acesso em: 6 jun. 2019.

SOKHI, R. S. *An integrated multi-model approach for air quality assessment: Development and evaluation of the OSCAR Air Quality Assessment System*.

Environmental Modelling & Software, v. 23, p. 268-281, 2008.

SUBIA B.; KUNDU, J.; KUNDU, S. C. ***We are IntechOpen, the world 's leading publisher of Open Access books Built by scientists, for scientists TOP 1 %.*** v. 524, p. 141–57, 2010.

SUN, C. et al. *Advances in analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in various matrices.* ***TrAC - Trends in Analytical Chemistry***, v. 127, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115878>. Acesso em: 12 dez. 2020

TAVARES JUNIOR, M. et al. *Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel engine in a bus station, Londrina, Brazil.* ***Atmospheric Environment***, v. 38 p. 5039–5044, 2004.

TANG, N. et al. *Factors affecting atmospheric 1-, 2-nitropyrenes and 2-nitrofluoranthene in winter at Noto peninsula, a remote background site, Japan.* ***Journal Chemosphere***, v. 107, p. 324–30, 2014. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/journal_chemosphere.2013.12.077. Acesso em: 12 jan. 2019

TARGINO, A. C. et al. *Hotspots of black carbon and PM_{2.5} in an urban area and relationships to traffic characteristics.* ***Environmental Pollution***, v. 218, p. 475–86], 2016.

TARGINO, A. C. et al. *Local and regional contributions to black carbon aerosols in a mid-sized city in southern Brazil.* ***Aerosol and Air Quality Research***, v. 16, p. 125–37, 2016.

TARGINO, A. C. et al. *Spatial variability of on-bicycle black carbon concentrations in the megacity of São Paulo: A pilot study.* ***Environmental Pollution***, v. 242, p. 539–43, 2018.

TATUM, A. J.; SHAPIRO, G. G. *The effects of outdoor air pollution and tobacco smoke on asthma.* ***Immunology and Allergy Clinics of North America***, 2005, v. 25, p.15–30.

THEPNUAN, D. et al. *Simultaneous determination of carcinogenic PAHs and levoglucosan bound to PM_{2.5} for assessment of health risk and pollution sources during a smoke haze period.* ***Journal Chemosphere***, v. 257, 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1016/journal_chemosphere.2020.127154. Acesso em: 12 dez. 2020

TIWARI, S. et al. *Diurnal and seasonal variations of black carbon and PM 2.5 over New Delhi, India: Influence of meteorology Anthropogenic emissions Wind speed Visibility Atmospheric boundary layer*. **Atmospheric Research**, v. 125–126, p. 50–62, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2013.01.011>. Acesso em: 21 maio 2019.

TOBISZEWSKI, M.; NAMIEŚNIK, J. *PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources*. **Environmental Pollution**, v. 162, p.110–19, 2012a.

TOMAZ, S. et al. *One-year study of polycyclic aromatic compounds at an urban site in Grenoble (France), p. Seasonal variations, gas/particle partitioning and cancer risk estimation*. **Science of the Total Environment**, v. 565, p.1071–83, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.137>. Acesso em: 12 jan. 2019

TOMAZ, S. et al. *Sources and atmospheric chemistry of oxy-and nitro-PAHs in the ambient air of Grenoble (France)*. **Atmospheric Environment**, v. 161, p. 144–54, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.04.042>. Acesso em: 16 jul. 2019.

VANE, C. et al. *An overview of research and development themes in the measurement and occurrences of polyaromatic hydrocarbons in dusts and particulates*. **Journal of Hazardous Materials**, 2018.

WALGRAEVE, C. et al. 2010. *Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence*. **Atmospheric Environment**. Disponível em: <http://www.envoc.ugent.be>. Acesso em: 12 maio 2019.

WANG, C. et al. *Sources-specific carcinogenicity and mutagenicity of PM2.5-bound PAHs in Beijing, China: Variations of contributions under diverse anthropogenic activities*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 183, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109552>. Acesso em: 12 jan. 2020

WANG, G. et al. *Seasonal exposure to PM2.5-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and estimated lifetime risk of cancer: A pilot study*. **Science of the Total Environment**, v. 702, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135056>. Acesso em: 12 dez. 2020.

WANG, Mengjing et al. 2020. *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor environments are still imposing carcinogenic risk*. **Journal of Hazardous Materials**. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124531>. Acesso em: 12 dez.

2020

WEI, Tingting; MENG, Tang. Biological effects of airborne fine particulate matter (PM_{2.5}) exposure on pulmonary immune system. In: ***Environmental Toxicology and Pharmacology*** **60**. 2018, p. 195–201. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2018.04.004>. Acesso em: 12 jan. 2019

WILLIAMS, P.; HORNE, P. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, p. 31–39 1995.

WILSON, W. E. et al. ***Monitoring of particulate matter outdoors***. Chemosphere, 2002, v. 49, p. 1009–43.

WHO. ***Air quality guidelines for Europe***. WHO Reg. Publ. Eur. Ser. No. 91 Second Edi. 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02986808>. Acesso em: 12 jan. 2019.

WNOROWSKI, A.; CHARLAND, J. P. *Profiling quinones in ambient air samples collected from the Athabasca region (Canada)*. ***Journal Chemosphere***, v. 189, p. 55–66, 2017. Disponível em: <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>. Acesso em: 12 maio 2019.

WU, Y. et al. *Using diagnostic ratios to characterize sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Great Lakes atmosphere*. ***Science of the Total Environment***, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143240>. Acesso em: 20 dez. 2020.

XING, X. et al. *Characterization and source identification of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in urban, suburban, and rural ambient air, central China during summer harvest*. ***Ecotoxicology and Environmental Safety***, v. 191, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110219>. Acesso em: 20 dez. 2020

YADAV, I. C. et al. *Concentrations, sources and health risk of nitrated- and oxygenated-polycyclic aromatic hydrocarbon in urban indoor air and dust from four cities of Nepal*. ***Science of the Total Environment***, v. 643, p. 1013–23, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.265>. Acesso em: 12 jan. 2019

YAMINEVA, Y.; LIU, Z. ***Cleaning the air, protecting the climate: Policy, legal and institutional nexus to reduce black carbon emissions in China***. 2019. Disponível

em: <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2019.01.016>. Acesso em: 18 maio 2019.

YAN, D. et al. *Characteristics, sources and health risk assessment of airborne particulate PAHs in Chinese cities: A review*. **Environmental Pollution**, v. 248, p. 804–14, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.02.068>. Acesso em: 12 jan. 2020

YANG, L., Franco, V., Mock, P., Kolke, R., Zhang, S., Wu, Y., et al., 2015. Experimental assessment of NO_x emissions from 73 Euro 6 diesel passenger cars. **Environ. Sci. Technol.** 49 (24), 14409e14415.

YANG, Q. et al. *Effects of fine particulate matter on the ocular surface: An in vitro and in vivo study*. **Biomedicine and Pharmacotherapy**, v. 117, p. 0–7, 2019.

YANG, W.; OMAYE, S. T. *Air pollutants, oxidative stress and human health*. *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, v. 674, p. 45–54, 2009.

YU, Y. et al. *Risk of human exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: A case study in Beijing, China*. **Environmental Pollution**, v. 205, p.70–77, 2015.

YUNKER, M. B. et al. <Yunker-2002-PAHs in the Fraser R.pdf>. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 489–515, 2002.

ZALAKEVICIUTE, R. et al. *Quantifying decade-long effects of fuel and traffic regulations on urban ambient PM_{2.5} pollution in a mid-size South American city*. **Atmospheric Pollution Research**, 2018, v. 9, p. 66–75.

ZHANG, X.Y., Zhuang, G.S., Guo, J.H., Yin, K.D., Zhang, P., 2007. Characterization of aerosol over the northern South China Sea during two cruises in 2003. **Atmospheric Environment** 41, 7821e7836.

ZHANG, L. et al. *Characteristics of air pollutants inside and outside a primary school classroom in Beijing and respiratory health impact on children*. **Environmental Pollution**, 2019 v. 255. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113147>.

ZHANG, W. et al. *Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall*. v. 153, p. 594–601, 2008.

ZHANG, Y.; TAO, S. *Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic*

hydrocarbons (PAHs) for 2004. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 812–19, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.10.050>. Acesso em: 12 jan. 2019.

ZHAO, T. et al. *PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives (nitrated-PAHs and oxygenated-PAHs) in a road tunnel located in Qingdao, China: Characteristics, sources and emission factors*. **Science of the Total Environment**, v. 720, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137521>. Acesso em: 05 dez. 2020.

ZHENG, Xuan et al. *Characteristics of black carbon emissions from in-use light-duty passenger vehicles*. **Environmental Pollution**, 2017, v. 231, p. 348–56.

ZHONG, J. et al. *Relatively weak meteorological feedback effect on PM_{2.5} mass change in Winter 2017/18 in the Beijing area: Observational evidence and machine-learning estimations*. **Science of the Total Environment**, v. 664, p. 140–47, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.420>.

ZORAN, M. A. et al. *Assessing the relationship between surface levels of PM_{2.5} and PM₁₀ particulate matter impact on COVID-19 in Milan, Italy*. **Science of the Total Environment**, v. 738, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139825>.

ANEXOS

ANEXO 1 - Tabela 1: Íons selecionados e tempos de retenção obtidos para os HPA, nitro-HPA e quinonas

| Compostos | Quantificação (m/z) | Íon (m/z) | TR (min) | Compostos | Quantificação (m/z) | Íon (m/z) | TR (min) |
|-------------------------|------------------------|--------------|-------------|-----------------------------|------------------------|--------------|-------------|
| HPA | | | | 1-Methyl-4-nitronaphthalene | 187 | 115 | 8,01 |
| Naphtalene | 128 | 127 | 5,47 | 2-Nitronaphthalene | 173 | 127 | 8,12 |
| Acenaphthylene | 152 | 151 | 6,90 | 2-Nitrobiphenyl | 199 | 152 | 9,76 |
| Acenaphtene | 153 | 152 | 7,09 | 1-Methyl-5-nitronaphthalene | 187 | 115 | 8,68 |
| Fluorene | 176 | 174 | 7,65 | 1-Methyl6-nitronaphthalene | 187 | 115 | 9,11 |
| Phenathrene | 178 | 176 | 9,49 | 2-Methyl-4-nitronaphthalene | 187 | 115 | 9,35 |
| Anthracene | 178 | 176 | 9,61 | 3-Nitrobiphenyl | 199 | 152 | 9,77 |
| Fluoranthene | 202 | 201 | 13,68 | 4-Nitrobiphenyl | 199 | 152 | 10,15 |
| Pyrene-d10* | 212 | 106 | 14,48 | 5-Nitroacenaphthene | 199 | 152 | 12,75 |
| Pyrene | 202 | 201 | 14,61 | 2-Nitrofluorene | 165 | 211 | 14,43 |
| Benzo[a]anthracene | 228 | 114 | 20,38 | 2-Nitrophenanthrene | 223 | 165 | 15,00 |
| Chrysene | 228 | 113 | 20,55 | 3-Nitrophenanthrene | 223 | 165 | 16,26 |
| Benzo[b]fluoranthene | 252 | 126 | 25,25 | 9-Nitrophenanthrene | 223 | 165 | 17,06 |
| Benzo[a]pyrene | 252 | 126 | 26,55 | 2-Nitroanthracene | 223 | 176 | 17,51 |
| Indeno[1,2,3,c,d]pyrene | 276 | 138 | 31,04 | 9-Nitroanthracene | 223 | 176 | 17,85 |
| Dibenzo[a,h]anthracene | 278 | 139 | 31,13 | 2-Nitrofluoranthene | 247 | 201 | 21,80 |
| Benzo[ghi]perylene | 276 | 138 | 31,56 | 3-Nitrofluoranthene | 247 | 201 | 21,89 |
| Coronene | 300 | 150 | 36,24 | 1-Nitropyrene | 247 | 201 | 22,16 |
| Quinonas | | | | 2-Nitropyrene | 247 | 201 | 22,77 |
| 1,4 benzoquinona | 108 | 110 | 3,47 | 4-Nitropyrene | 247 | 201 | 23,11 |
| 1,4-Naphtoquinone | 158 | 130 | 6,66 | 7-Nitrobenz[a]anthracene | 215 | 273 | 25,76 |
| 1,2-Naphtoquinone | 130 | 158 | 7,83 | 6-Nitrochrysene | 215 | 273 | 27,05 |
| 10-Anthraquinone | 208 | 180 | 12,03 | 3-Nitrobenzanthrone | 245 | 275 | 27,30 |
| 9,10-Phenantraquinone | 180 | 208 | 18,26 | 6-Nitrobenzo[a]pyrene | 267 | 297 | 31,21 |
| Nitro-HPA | | | | 1-Nitrobenzo[e]pyrene | 267 | 297 | 31,46 |
| 1-Nitronaphthalene | 173 | 127 | 7,83 | 3-Nitrobenzo[e]pyrene | 267 | 297 | 33,13 |

ANEXO 2 - Tabela 2. Exatidão e quantificação dos HPAs, nitro-HPAs e Quinonas em NIST SRM1649b poeira urbana

| HPAs | Adição padrão * | | | Nitro – HPAs | | | |
|-------------------------|-----------------------|------------------------------------------|------------------|--------------------------|------------------------------------------|------------------|-----|
| | $\mu\text{g L}^{-1}$ | Valor encontrado $\mu\text{g L}^{-1}$ | Recuperação % | Adição padrão* | Valor encontrado $\mu\text{g L}^{-1}$ | Recuperação % | |
| naftaleno | 25.0 | 22.4 | 90 | 1-nitronaftaleno | 432 | 388 | 90 |
| acenaftileno | 25.0 | 19.2 | 77 | 1-metil-4-nitronaftaleno | 213 | 175 | 82 |
| acenafteno | 25.0 | 27.3 | 109 | 2-nitronaftaleno | 210 | 225 | 107 |
| fluoreno d10** | 25.0 | 20.7 | 83 | 2-nitrobifenil | 200. | 180 | 90 |
| fluoreno | 25.0 | 22.0 | 88 | 1-metil-5-nitronaftaleno | 255 | 238 | 93 |
| pireno d10** | 25.0 | 23.9 | 96 | 1-metil-6-nitronaftaleno | 420 | 411 | 98 |
| | Valor certificado | Valor encontrado | Recuperação | 2-metil-4-nitronaftaleno | 261 | 231 | 88 |
| | mg kg^{-1} | mg kg^{-1} | % | 3-nitrobifenil | 282 | 267 | 95 |
| fenantreno | 3.94 | 4.43 | 113 | 4-nitrobifenil | 245 | 233 | 95 |
| antraceno | 0.40 | 0.44 | 103 | 5-nitroacenafteno | 247 | 200 | 81 |
| fluoranteno | 6.14 | 7.11 | 116 | 2-nitrofluoreno | 200 | 191 | 96 |
| pireno | 4.78 | 5.45 | 114 | 2-nitrofenantreno | 287 | 246 | 86 |
| benzo[a]antraceno | 2.09 | 2.10 | 131 | 3-nitrofenantreno | 335 | 265 | 79 |
| chriseno | 3.01 | 3.12 | 106 | 9-nitrofenantreno | 232 | 197 | 85 |
| benzo[b]fluoranteno | 5.99 | 6.44 | 107 | 2-nitroantraceno | 200 | 178 | 89 |
| benzo[k]fluoranteno | 1.75 | 2.53 | 145 | 9-nitroantraceno | 352 | 329 | 93 |
| benzo[a]pireno | 2.47 | 2.32 | 86 | 2-nitrofluoranteno | 317 | 303 | 96 |
| perileno | 0.61 | 0.64 | 105 | 3-nitrofluoranteno | 356 | 305 | 86 |
| indeno[1.2.3 c.d]pireno | 2.96 | 3.35 | 113 | 1-nitropireno | 401 | 377 | 94 |
| dibenzo[a.h]antraceno | 0.29 | 0.25 | 87 | 2-nitropireno | 249 | 197 | 79 |
| benzo[ghi]perileno | 3.94 | 3.88 | 99 | 4-nitropireno | 254 | 189 | 75 |
| coroneno | 2.83 | 3.02 | 107 | 7-nitrobenz[a]antraceno | 369 | 354 | 96 |
| | | | | 6-nitrocriseno | 223 | 202 | 91 |
| Quinonas | Adição padrão* | Valor encontrado | Recuperação | 3-nitrobenzantrona | 255 | 242 | 95 |
| | $\mu\text{g mL}^{-1}$ | $\mu\text{g mL}^{-1}$ | % | 6-nitrobenzo[a]pireno | 265 | 216 | 81 |
| 1,4-benzoquinona | 5.00 | 4.70 | 94 | 1-nitrobenzo[e]pireno | 243 | 207 | 85 |
| 1.4 – naftoquinona | 5.00 | 5.00 | 100 | 3-nitrobenzo[e]pireno | 115 | 102 | 89 |
| 1.2 – naftoquinona | 5.00 | 4.90 | 98 | | | | |
| 9.10 – antraquinona | 5.00 | 4.40 | 88 | | | | |
| 9.10 – fenantraquinona | 5.00 | 5.10 | 102 | | | | |

ANEXO 3 - Padrões e instrumentação

Análise compostos em CG-EM realizadas pelo grupo de pesquisa Química atmosférica (Instituto de Química – USP). A identificação e quantificação dos HPA e seus derivados realizados no Instituto de Química (USP) foi feita por cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas (Agilent, CG 7820A e EM 5975), com monitoramento de íons. Coluna Zebron ZB-PAH, 30m x 0,25 mm x 0,25. Injetor a 310°C, linha de transferência a 300°C, fluxo de gás hélio a 1mL/min.

Padrões externos foram utilizados construção da curva analítica de cada HPA a partir da diluição do padrão inicial em diclorometano. MIX EPA 610 de HPA em metanol/cloreto de metileno (Supelco Inc. Bellefonte, EUA) contendo para serem quantificados nas amostras foram: fenantreno (Fen, $m/z = 178$), antraceno (Ant, $m/z = 178$), fluoranteno (Flt, $m/z = 202$), pireno (Pir, $m/z = 202$), benzo(a)antraceno (BaA, $m/z = 228$), criseno (Cri, $m/z = 228$), benzo(b)fluoranteno (BbF, $m/z = 252$), benzo(k)fluoranteno (BkF, $m/z = 252$), benzo(a)pireno (BaP, $m/z = 252$), indeno(1,2,3- c,d)pireno (InP, $m/z = 276$), dibenzo(a,h)antraceno (DBA, $m/z = 278$), benzo(g,h,i)perileno (BPe, $m/z = 276$) (mix de HPA produzido pela Supelco, EUA), benzo(e)pireno (BeP, $m/z = 252$) (Supelco, EUA) e coroneno (Cor, $m/z = 300$) (Sigma- Aldrich, Alemanha). Os nitro-HPA foram: 9-nitroantraceno (9-NAnt, $m/z = 223$), 9-nitrofenantreno (9-NFen, $m/z = 223$), 3-nitrofenantreno (3-NFen, $m/z = 223$), 2-nitrofenantreno (2-NFen, $m/z = 223$), 2-nitroantraceno (2-NAnt, $m/z = 223$), 3-nitrofluoranteno (3-NFlt, $m/z = 247$), 2-nitrofluoranteno (2-NFlt, $m/z = 247$), 2-nitropireno (2-NPir, $m/z = 247$), 1-nitropireno (1-NPir, $m/z = 247$), 4-nitropirene (4-NPir, $m/z = 247$), 7-nitrobenz(a)antraceno (7-NBaA, $m/z = 245$), 6-nitrocriseno (6-NCri, $m/z = 245$), 3-nitrobenzantrona (3-NBaT, $m/z = 245$) e 6-nitrobenzo(a)pirene (6-NBaP, $m/z = 297$) (mix SRM 2264 e 2265 da NIST, EUA). A faixa de concentração das soluções padrão feitas para a curva analítica dos HPA foi de 25 a 300 ppb. Os padrões individuais dos oxi-HPA (9-fluorenona, $m/z = 180$), (1,2-naftoquinona), 2-metilantraquinona, $m/z = 222$) (Sigma-Aldrich, Alemanha), (9,10-antraquinona $m/z = 180$) (Chem Service, EUA).

Tabela 1: Programa temperatura do forno CG para HPA, nitro e oxi-HPA

| Taxa (°C) | Temperatura | Tempo isoterma (min) |
|-----------|-------------|----------------------|
| Inicial | 70 | 1 |
| 10 | 180 | 5 |
| 3.2 | 280 | 5 |
| 3.5 | 320 | 9 |