



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

SONILDA MARIA TEIXEIRA DA SILVA

**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
ASSOCIADOS AO PM₁₀ NA ATMOSFERA DO RECÔNCAVO
BAIANO: VARIAÇÃO SAZONAL, CARACTERIZAÇÃO DE
FONTES E AVALIAÇÃO DE RISCO**

**Salvador – BA
Março de 2009**

SONILDA MARIA TEIXEIRA DA SILVA

**HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS
ASSOCIADOS AO PM₁₀ NA ATMOSFERA DO RECÔNCAVO
BAIANO: VARIAÇÃO SAZONAL, CARACTERIZAÇÃO DE
FONTES E AVALIAÇÃO DE RISCO**

*Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Federal da
Bahia como parte dos requisitos
para obtenção do título de Doutor
em Química Analítica.*

Orientadora: Prof^a Dra. Tânia Mascarenhas Tavares

Co-orientadora: Prof^a Dra. Magda Beretta

**Salvador – BA
Março de 2009**

TERMO DE APROVAÇÃO

SONILDA MARIA TEIXEIRA DA SILVA

HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS ASSOCIADOS AO PM10 NA
ATMOSFERA DO RECÔNCAVO BAIANO: VARIAÇÃO SAZONAL,
CARACTERIZAÇÃO DE FONTES E AVALIAÇÃO DE RISCO

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

Profa. Dra. Ana Flávia Locateli Godoi *Ana Flávia Locateli Godoi*
Doutorado em Química, Araraquara. Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
(UNESP)
Universidade Federal do Paraná

Prof. Dr. Carlos Celso do Amaral e Silva *CC do Amaral e Silva*
Livre-Docência. Universidade de São Paulo (USP)
Universidade de São Paulo

Prof. Dr. Jorge Mauricio David *Jorge Mauricio David*
Doutorado em Química Orgânica, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Magda Beretta *Magda Beretta*
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Tânia Mascarenhas Tavares – Orientadora *Tânia Mascarenhas Tavares*
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Profa. Dra. Vânia Palmeira Campos *Vânia P. Campos*
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 27 de março de 2009.

Dedico este trabalho aos meus pais, os grandes responsáveis pela minha existência e ao meu marido sempre presente e paciente. Ainda que cem anos viva, jamais conseguirei agradecer o bastante pelo amor e compreensão que me têm dedicado.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela LUZ que ilumina a minha VIDA.

A Prof. Dra. Tânia Tavares, por confiar na minha capacidade de realizar este trabalho.

A Prof. Dra. Magda Beretta pela amizade fraterna e por estar sempre, mesmo de longe, participando dos meus acertos e tropeços, me incentivando a prosseguir.

A minha família, marido, filhas e netos pelo sacrifício de ter que me dividir sempre com o trabalho.

A minha grande FAMÍLIA que, com sua alegria, reabasteceu a minha alma de energia nos poucos momentos em que pude lhes dedicar a minha presença nas reuniões familiares.

As amigas Angela e Livinha pelo apoio e palavras de encorajamento nas horas mais necessárias.

Ao amigo Eagles pela pronta disposição em ajudar a todos colocando ao nosso dispor a sua mente brilhante, o meu mais sincero agradecimento.

Ao amigo Fernando Mota, pelo auxílio precioso junto ao GC/MS.

Ao amigo, companheiro de caminhada, Aurélio, pela ajuda inestimável nas coletas de campo.

A Simone pela presteza e compreensão nos momentos mais estressantes dessa jornada, muito obrigada.

Ao companheiro de trabalho mais incansável e dedicado, Jorge Vitório, toda a minha gratidão.

Aos amigos do LAQUAM, por todos os papos furados na hora do café e todas as gargalhadas relaxantes que demos juntos.

Às Secretarias de Meio Ambiente das cidades de Candeias e Madre de Deus pela viabilização das coletas em dependências públicas.

Às Obras Assistenciais de Irmã Dulce pela concessão do espaço para coleta no Largo de Roma em Salvador.

Ao Projeto Tamar pela disponibilização das suas instalações para a coleta em Arembepe. Enfim, agradeço a todos que torceram pelo sucesso deste trabalho e que contribuíram de uma forma ou de outra para a sua realização.

*“Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte, não temeria mal algum,
porque tu estás comigo; a tua vara e o teu cajado me consolam.”*

Salmo 23

ABSTRACT

PM₁₀ samples from Reconcavo Baiano (RB) and from a control station (Arembepe) were collected from August 2007 to April 2008 using high volume air sampler. The concentrations of the sixteen's US EPA priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were measured by means of 24 h samplings for 5 to 6 consecutive days during two sampling campaigns at the three sites in the northern and northeast part of the Todos os Santos bay and at Arembepe, a control site. Microwave-assisted extraction (MAE) was used for the fast recovery of PAHs from glass fiber filters (GFFs) in 10 min with minimum solvent consumption prior to their analysis with gas chromatography/mass spectrometry with mass detector (GC/MS/MS). The sum of the $\Sigma 16$ PAHs concentrations ranged from 0,036 (at control site) to 108 ng m⁻³ (near a petroleum refinery and carbon components industry), with a seasonal variation (winter/summer ratio) in the range 0,2-306. The potentially carcinogenic PAHs represents 53-74 % of the PAHs concentrations in the RB sites. The dominant PAHs were high molecular weight ones, including Fluoranthene to Benzo(ghi)perylene, which represents 90-99 % of the total concentrations in the RB. At Candeias the higher winter PAHs concentrations were probably caused by local emission stationary sources. The source identification of PAHs in airborne particulates was performed by principal component analysis (PCA) in combination with molecular diagnostic ratios. At RB region, vehicular and industrial emissions were identified as main contributors of particle-associated PAHs. The concentrations of benzo(a)pyrene equivalent (BaP_{eq}) were estimated using the toxic equivalency factors (TEFs) suggested by Nisbet and LaGoy (1992) with values from 0.1 to 22 ng m⁻³. The high BaP equivalent concentration of 5-and 6-rings PAHs even in the ambient air is an alarming signal for harmfulness to human health and environmental quality in RB region, mainly in Candeias and Madre de Deus.

Keywords: PAHs, PM₁₀, microwave assisted extraction, PCA.

RESUMO

Amostras de material particulado (PM_{10}) foram coletadas no Recôncavo Baiano (RB) e em uma estação controle (Arembepe), de Agosto de 2007 a Abril de 2008, utilizando um amostrador de grandes volumes. Foram medidas as concentrações dos 16 HPAs classificados como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA), em duas campanhas de amostragem intensivas, nas estações chuvosa e seca, pelo período de 24 h durante 5-6 dias consecutivos, nos três sítios localizados na parte norte e nordeste da Baía de Todos os Santos (BTS) e em Arembepe (litoral norte da Bahia) tomado como sítio controle. Os filtros de fibra de vidro foram extraídos por microondas (MAE) utilizando um protocolo otimizado no qual a extração ocorreu em 10 min e consumiu 20 mL de DCM/acetona (1:1) antes da análise por cromatografia a gás/espectrometria de massas com detector de massas (GC/MS/MS). O somatório das concentrações médias dos 16 HPAs variou de $0,036 \text{ ng m}^{-3}$ (Arembepe) a 108 ng m^{-3} (próximo a refinaria de petróleo e indústria de eletrodos de Carbono), apresentando uma variação sazonal (razão inverno/verão) na faixa de 0,2-306. Os HPAs potencialmente carcinogênicos representaram 53-74% da concentração total nos sítios do RB. Os HPAs predominantes foram os de alta massa molecular, do Fluoranteno ao Benzo(ghi)perileno, representando 90-99 % do total de HPAs no RB. Em Candeias as concentrações elevadas encontradas no inverno foram provavelmente causadas por emissões locais de fontes estacionárias. Para facilitar a identificação das fontes de HPAs no PM_{10} foi aplicada a análise de componentes principais (PCA) juntamente com o estudo das razões diagnósticas entre HPAs específicos. Na região estudada as emissões veiculares e industriais foram as principais contribuintes para os HPAs associados ao PM_{10} . As concentrações de benzo(a)pireno equivalente (BaP_{eq}) foram estimadas usando a relação de fatores de equivalência tóxica (TEFs) com valores de 0,1 a 22 ng m^{-3} . Concentrações elevadas de BaP_{eq} para os HPAs de 5 a 6 anéis no ar ambiente alertam para uma situação de aumento de riscos para a saúde humana e para a qualidade ambiental na região do RB, principalmente em Candeias e Madre de Deus.

Palavras-chave: HPAs, PM_{10} , extração assistida por microondas, PCA

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Características das partículas atmosféricas de acordo com o seu tamanho	21
Figura 2.	Pirossíntese de HPAs a partir do etano.....	23
Figura3.	Formas de deposição de partículas no trato respiratório humano	32
Figura 4.	Impactador em Cascata Berner com 6 estágios	49
Figura 5.	Mapa com as estações de coleta	67
Figura 6.	Amostrador de alto volume (Hivol) para coleta de PM ₁₀	69
Figura 7.	Fotos da amostragem em cada um dos sítios de coleta.....	70
Figura 8.	Fluxograma do procedimento analítico utilizado.....	76
Figura 9.	Gráfico de Pareto indicando as variáveis mais significativas e os seus níveis ótimos.....	85
Figura 10.	Perfil de distribuição dos HPAs em função do número de anéis.....	100
Figura 11a.	Contribuição relativa dos compostos individuais e espécies carcinogênicas para o somatório de HPAs medidos em Arembepe e Largo de Roma nos períodos de coleta.....	103
Figura 11b.	Contribuição relativa dos compostos individuais e espécies carcinogênicas para o somatório de HPAs medidos em Candeias e Madre de Deus nos períodos de coleta.....	104
Figura 12.	Distribuição das concentrações de HPAs (ng m ⁻³) para cada dia de coleta em função da DV predominante.....	112
Figura 13.	Variação sazonal dos 16 HPAs no PM ₁₀ na estação Candeias.	124
Figura 14.	Variação sazonal dos 16 HPAs no PM ₁₀ na estação Madre de Deus.....	125
Figura 15.	Variação sazonal dos 16 HPAs no PM ₁₀ na estação Salvador..	125
Figura 16.	Concentração total dos 16 HPAs em termos de BaP _{eq} e valor guia para BaP de acordo com a Diretiva 107/2004/EU..	127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Estruturas e propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários	25
Tabela 2.	Razões entre HPAs específicos e respectivas fontes de emissão	36
Tabela 3.	Tempos de residência atmosférica calculados para reações em fase gasosa de alguns HPAs presentes em emissões automotivas com radicais OH [*] , NO ₃ [*] e ozônio	40
Tabela 4.	Padrões de Qualidade para Material Particulado.....	44
Tabela 5.	Legislação ou diretrizes destinadas a limitar as concentrações de HPAs no ar ambiente em alguns países europeus.....	45
Tabela 6.	Propriedades físicas de adsorventes usados na pré-concentração de HPAs na fase gasosa.....	51
Tabela 7.	Constantes físicas e fatores de dissipação para alguns solventes usados em MAE	59
Tabela 8.	Trabalhos reportados na literatura onde HPAs foram extraídos por microondas.....	61
Tabela 9	Comparação entre as técnicas de extração tradicionais e modernas	62
Tabela10.	Informações sobre os sítios de amostragem	67
Tabela 11a.	Dados meteorológicos médios e ΣHPAs diários medidos nos sítios de amostragem em Arembepe (AR) e Largo de Roma (LR).....	72
Tabela 11b.	Dados meteorológicos médios e ΣHPAs diários medidos nos sítios de amostragem em Candeia e Madre de Deus	73
Tabela 12.	Simbologia adotada e limites de detecção do método (LDM, ng m ⁻³) para os 16 HPAs prioritários no PM ₁₀	79
Tabela 13.	Variáveis e arranjo das corridas experimentais usando planejamento fatorial completo.....	84
Tabela 14.	ANOVA com resumo dos resultados experimentais.....	85
Tabela 15.	Concentrações médias±sd (n=3), recuperações e erro (%) obtidos na validação do método MAE para HPAs em PM ₁₀ usando o SRM-1649a da NIST (µg g ⁻¹).....	88
Tabela 16a.	Teste-t: em par para médias de recuperação da extração do NIST-1649a por MAE E US.....	89
Tabela 16b.	Teste-t: em par para médias de recuperação da extração do NIST-1649a por MAE E SOX.....	90
Tabela 17.	Concentrações média, mínima e máxima do ΣHPAs e BaP _{eq} (ng m ⁻³) em Arembepe (AR-estação controle), 2007 ..	93
Tabela 18.	Concentrações média, mínima e máxima do ΣHPAs e BaP _{eq} (ng m ⁻³) em Salvador-Largo de Roma (LR), 2007/2008.....	94
Tabela 19.	Concentrações média, mínima e máxima do ΣHPAs e BaP _{eq} (ng m ⁻³) em Candeias-Malembá (CA), 2007/2008 individuais, HPA total e variáveis meteorológicas em Madre de Deus,2007/2008.....	95

Tabela 20.	Concentrações média, mínima e máxima do Σ HPAs e BaP _{eq} (ng m ⁻³) em Madre de Deus (MD), 2007/2008	96
Tabela 21.	Concentração média do Σ HPAs prioritários em PM ₁₀ quantificados em diferentes países e neste estudo (ng m ⁻³)...	99
Tabela 22.	Contribuição média (%) dos HPAs individuais, do Σ BMM, do Σ AMM e Σ 6HPA _{Carc.} em relação ao total em cada sítio de coleta nas duas campanhas.....	100
Tabela 23	Coeficientes de correlação de Pearson entre os HPAs individuais, HPA total e variáveis meteorológicas em Areembepe (AR), 2007.....	108
Tabela 24.	Coeficientes de correlação de Pearson entre os HPAs individuais, HPA total e variáveis meteorológicas em Salvador (LR), 2007/2008.....	109
Tabela 25.	Coeficientes de correlação de Pearson entre os HPAs individuais HPA total e variáveis meteorológicas em Madre de Deus, 2007/2008	110
Tabela 26.	Coeficientes de correlação de Pearson entre os HPAs individuais, HPA total e variáveis meteorológicas em Candeias, 2007/2008.....	111
Tabela 27.	Razões diagnósticas de HPAs atribuídos a fontes específicas.....	116
Tabela 28.	Análise de fator das concentrações dos 16 HPAs em Salvador (LR), nas duas campanhas de amostragem, 2007/2008.....	118
Tabela 29.	Análise de fator das concentrações dos 16 HPAs em Candeias, 2007/2008.....	119
Tabela 30.	Análise de fator das concentrações dos 16 HPAs em Madre de Deus, 2007/2008.....	121
Tabela 31.	Razão Chuvoso/Seco entre as concentrações médias de HPAs no PM ₁₀ coletados nas estações AR, LR, CA e MD, 2007/2008.....	123

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACE	Acenafteno
ACEN	Acenaftileno
AMM	Alta Massa Molecular
AOAC	Association of Analytical Communities
AR	Arembepe
ASE	Acelerated Solvent Extraction
BaA	Benzo(a)antraceno
BaP	Benzo(a)pireno
BbF	Benzo(b)fluoranteno
BeP	Benzo(e)pireno
BghiP	Benzo(ghi)perileno
BkF	Benzo(k)fluoranteno
BMM	Baixa Massa Molecular
BTS	Baía de Todos os Santos
CA	Candeias
CEN	Comitê Europeu de Normalização
CIA	Centro Industrial de Aratu
GC/MS/MS	Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massa com detector de massa
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COPEC	Complexo Petroquímico de Camaçari
COS	Composto orgânico semivolátil
COV	Composto orgânico volátil
CRI	Criseno
DaA	Dibenzo(a,h)antraceno
DETRAN/BA	Departamento Estadual de Trânsito da Bahia
EC	European Commission (Comissão Européia)
FEN	Fenantreno
FLT	Fluoranteno
FMAE	Focused Microwave Assisted Extraction (Extração Assistida por Microondas Focalizada)
HIVOL	High Volume Sampler (Amostrador de alto volume)
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
IARC	International Agency for Research on Cancer (Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer)
IND	Indeno(1,2,3-cd)pireno
IPCS	International Programme on Chemical Safety (Programa Internacional em Segurança Química)
LAQUAM	Laboratório de Química Analítica Ambiental
LR	Largo de Roma
MAE	Microwave Assisted Extraction (Extração Assistida por Microondas)
MD	Madre de Deus
NAAQS	National Ambient Air Quality Standards

NAF	Naftaleno
NEPM	National Environment Protection Measurement
NIST	National Institute of Standards and Technology
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PAN	Peróxi Acetil Nitrato
PCA	Principal Component Analysis
PCB	Polychlorinated Biphenyl (Bifenila Policlorada)
PCDD	Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxin
PCDF	Dibenzofuran
PLE	Pressurized Liquid Extraction (Extração Líquida Pressurizada)
PM	Particulate matter (Material particulado)
PM ₁₀	Material particulado com diâmetro menor ou igual a 10 µm
PM _{2,5}	Material particulado com diâmetro menor ou igual a 2,5 µm
POG	Polymer-Coated Glass
POP	Poluente orgânico persistente
PTFE	Polytetrafluorethylene
PUF	Poliuretane foam (Espuma de Poliuretano)
PY	Pireno
RB	Recôncavo Baiano
RLAM	Refinaria Landulpho Alves-Mataripe
SFC	Supercritical Fluid Chromatography
SFE	Supercritical Fluid Extraction
SOX	Soxhlet
SPMD	Semi permeable membrane device
TEF	Toxic Equivalence Factors (Fator de Equivalência Tóxica)
TEMADRE	Terminal Marítimo de Madre de Deus
TSP	Total suspended particulate (particulado total em suspensão)
UPM	Urban Particulate Material
US	Ultrasom
USDHHS	United States Department of Health and Human Services
USEPA	United States Environmental Protection Agency (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
WHO (OMS)	World Health Organization (Organização Mundial de Saúde)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1. Motivação.....	17
1.2. Objetivos.....	19
2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS.....	20
2.1. Material Particulado: fontes, distribuição e remoção.....	20
2.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	22
2.2.1. Fontes de HPAs para o meio ambiente.....	26
2.2.2. Destino ambiental dos HPAs.....	28
2.2.3. Exposição humana e riscos associados ao PM ₁₀ e HPAs.....	30
2.2.4. Identificação de fontes de HPAs.....	34
2.2.5. Processos de deposição de HPAs associados ao PM.....	37
2.2.6. Processos químicos de remoção de HPAs atmosféricos.....	38
2.2.7. Avaliação de risco à saúde.....	41
2.2.8. Padrões de Qualidade do ar para PM ₁₀ e HPAs.....	42
2.2.9. Amostragem de HPAs atmosféricos.....	46
2.2.9.1. Amostragem ativa.....	46
2.2.9.2. Amostragem passiva.....	48
2.2.10. Meios de coleta de HPAs na fase gasosa.....	49
2.2.11. Meios de coleta de HPAs na fase particulada.....	52
2.3. Formação de artefatos de amostragem.....	53
2.4. Metodologia Analítica.....	54
2.4.1. Métodos de extração de HPAs.....	54
2.4.1.1. Extração por Fluido Supercrítico.....	56
2.4.1.2. Extração Líquida Pressurizada.....	56
2.4.1.3. Extração Assistida por Microondas.....	57
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	63
3.1. Caracterização da área estudada.....	63
3.1.1. Escolha e descrição dos sítios de amostragem	64
3.2. Protocolo de amostragem.....	67
3.2.1. Equipamento e procedimento de coleta.....	67
3.3. Parâmetros meteorológicos monitorados.....	70

3.4. Protocolo de análise das amostras de PM ₁₀	74
3.4.1. Reagentes e Solventes.....	74
3.4.2. Extração assistida por microondas.....	74
3.4.3. Análise dos extratos.....	77
3.4.4. Controle de Qualidade das análises.....	77
3.4.5. Otimização da técnica de extração assistida por microondas.....	80
3.4.5.1. Escolha do solvente.....	80
3.4.5.2. Volume do solvente.....	81
3.4.5.3. Temperatura de extração.....	81
3.4.5.4. Tempo de extração.....	82
3.4.6. Desenho Experimental.....	82
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	84
4.1. Otimização do método MAE.....	84
4.2. Validação do método MAE e comparação com US e SOX.....	87
4.3. Concentrações de HPAs prioritários nos sítios de amostragem.....	90
4.4. Correlações das concentrações dos HPAs com as variáveis meteorológicas.....	105
4.5. Identificação de fontes de emissão.....	113
4.5.1. Razões diagnósticas de HPAs para identificação de fontes.....	113
4.5.2. Análise de Componentes Principais (PCA).....	117
4.6. Variação sazonal de HPAs no PM ₁₀	123
4.7. Avaliação de risco e considerações toxicológicas.....	126
5. CONCLUSÃO.....	129
6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	130
REFERÊNCIAS.....	131
APÊNDICES.....	149

1. INTRODUÇÃO

A poluição constitui um dos principais problemas ambientais em nossa sociedade. Segundo a OMS (Organização Mundial da Saúde), 4-8 % das mortes ocorridas anualmente em todo o mundo estão relacionadas com a poluição do ar (Kathuria, 2002) onde as principais fontes estão associadas a atividades antropogênicas. O desenvolvimento de tecnologias de controle de poluentes é de vital importância para a resolução dos problemas ambientais da atualidade com vistas a melhorar a qualidade de vida neste e nos próximos séculos promovendo um ambiente mais saudável.

Na atmosfera, o material particulado (PM) ou aerossol¹ atmosférico exerce forte influência sobre o clima e a química atmosférica, além de afetar perigosamente a saúde humana (Dockery *et al.*, 1992; Finlayson-Pitts e Pitts, 1997). A influência sobre o clima é determinada pela interação das partículas atmosféricas com a radiação solar através de sua absorção ou reflexão (Charlson *et al.*, 1992) ou servindo como núcleo de condensação de nuvens (Novakov e Penner, 1993).

A exposição humana a contaminantes atmosféricos ocorre a cada segundo de cada dia e em todos os pontos do espaço onde uma pessoa respira. Estudos epidemiológicos conduzidos por todo o mundo têm mostrado que a exposição de longo prazo ao material particulado atmosférico, especialmente às frações mais finas, pode provocar efeitos adversos à saúde, como doenças cardiovasculares, insuficiência respiratória crônica e câncer (Pope *et al.*, 2002). O aumento de problemas respiratórios e sua relação com partículas em suspensão é um assunto relevante, dado o grande número de pessoas que está exposto ao particulado atmosférico (Dockery *et al.*, 1993).

¹ Aerossol designa as suspensões relativamente estáveis de partículas sólidas ou gotículas dispersas num gás com dimensões inferiores a 100 µm, mas tamanhos superiores aos das moléculas individualizadas (Renoux e Boulard, 1998).

PM pode ser emitido diretamente para a atmosfera (PM primário), ou formado na atmosfera pela conversão gás-partícula (PM secundário). PM primário e seus precursores são liberados por um grande número de fontes e podem ser transformados na atmosfera. A identificação das principais fontes de PM no ambiente é a primeira etapa para o efetivo e eficiente controle do mesmo. A natureza do PM pode ser inorgânica, orgânica ou uma mistura destes sendo que os compostos orgânicos representam 10-40 % da sua massa total. PM orgânico primário é emitido por fontes naturais e antropogênicas, incluindo exaustão de motores a diesel e gasolina, cozimento de alimentos, fumaça de cigarro, poeira de estrada, pneus e detritos da degradação da vegetação (López *et al.*, 2005).

Muitos compostos aromáticos, comumente identificados em partículas atmosféricas, são suspeitos agentes genotóxicos e carcinogênicos, e alguns deles podem também causar efeitos agudos à saúde humana (WHO, 1983; EC 2001). Uma dessas famílias de compostos orgânicos é a dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), que são poluentes ambientais ubíquos, alguns deles conhecidos por seu potencial mutagênico, carcinogênico e tóxico (Finlayson-Pitts e Pitts Jr., 2000; IARC, 1987; Durant *et al.*, 1998; Armstrong *et al.*, 2004). Essas razões fazem dos HPAs poluentes de grande interesse na fase particulada, e objeto de considerável atenção (Park *et al.*, 2001; Schauer *et al.*, 2003), sendo identificados e quantificados há várias décadas no material particulado atmosférico em todo o mundo. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (US EPA) classificou 16 HPAs não substituídos como poluentes prioritários baseados em dados científicos que evidenciaram sua toxicidade ambiental ou humana.

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) estão presentes na natureza nos diferentes compartimentos ambientais devido a processos naturais - incêndios florestais, atividades vulcânicas, concentração microbiana, e reatividade de outras substâncias naturais- e a atividades antrópicas. Nesse último caso, os HPAs se formam por combustão incompleta de compostos orgânicos a elevadas temperaturas incluindo carvão, óleo combustível, gasolina, incineração de resíduos, queima de florestas e por derramamento de petróleo cru ou de refinados que contenham HPAs. Em termos de distribuição global a queima de combustível fóssil, particularmente do óleo combustível, é a maior fonte. Em termos locais, e relacionados à exposição humana, esses compostos também estão presentes no

fumo, no uso de fogão a lenha e nos alimentos assados, defumados e fritos (Kazerouni *et al.*, 2001).

No caso específico de ambientes marinho-costeiros, onde se situa a área desse estudo, as maiores fontes de HPAs estão relacionadas ao transporte terrestre na zona costeira, às atividades sempre crescentes de transporte marítimo, a exploração e beneficiamento de petróleo, além dos freqüentes vazamentos e derramamentos de petróleo, cujo teor de HPAs ultrapassa os 30 % quando se trata de petróleos pesados (Tavares, 2008).

1.1. Motivação

Estudos epidemiológicos têm evidenciado a associação entre a exposição a HPAs no ar e o aumento do risco de câncer de pulmão. Existe em todo o mundo uma preocupação crescente quanto aos níveis aos quais as populações estão expostas. Os efeitos desses compostos sobre a saúde humana impulsionam as pesquisas científicas em todo o mundo na busca de entendimento sobre as concentrações presentes no ar e suas fontes emissoras.

Dentre os principais emissores de HPAs, uma refinaria de petróleo e um terminal marítimo de carga e descarga de petróleo e derivados, entre muitos outros, compõem o cenário que representa a região denominada de Recôncavo Baiano, no Estado da Bahia. Cercado pela maior baía em extensão do país, a Baía de Todos os Santos (BTS), o Recôncavo Baiano (RB) sofre os impactos de inúmeras atividades antropogênicas desenvolvidas às margens da BTS e no seu interior. O LAQUAM (Laboratório de Química Analítica Ambiental) desenvolve estudos nessa área, principalmente na sua porção norte e nordeste, onde se localizam a Refinaria Landulpho Alves (RLAM) e o terminal de carga e descarga (TEMADRE) dentre muitas outras indústrias que compõem o Centro Industrial de Aratu (CIA) e o Complexo Petroquímico de Camaçari (COPEC).

Assim, em 1994-95 o LAQUAM, em parceria com a Petrobras, realizou um estudo pioneiro para investigar o perfil químico da BTS e terras circundantes, com o objetivo

de avaliar o impacto das atividades petrolíferas sobre o ambiente na sua parte norte e nordeste. Dessa forma, foi feito um levantamento amplo, onde foram investigados o ar, os sedimentos e a biota comestível para uma série de substâncias, dentre elas, os HPAs.

Nessa época, foram constatadas elevadas concentrações de HPAs individuais na fase gasosa e na fase particulada. Apenas a fase gasosa foi analisada por GC/MS/MS. No caso da fase particulada os HPAs foram determinados por Espectrofluorimetria (técnica recomendada pela UNEP em caso de levantamentos preliminares de baixo custo) como HPA total. Essa técnica é considerada semiquantitativa e fornece falsos positivos porque vários outros compostos fluorescem na mesma faixa de comprimento de onda dos HPAs. Portanto, os dados gerados para o material particulado por essa técnica careciam de confiabilidade.

Os resultados deste estudo ainda indicavam desaconselhado o consumo continuado de 88% dos pescados das regiões N e NE da BTS (Bandeira, 1999), de acordo com o limite de ingestão recomendado pela OMS. Posteriormente, em 2001, através de outro estudo, os HPAs foram analisados individualmente por cromatografia de gás, onde ficou evidenciado que, com as medidas tomadas pela Petrobrás após 1995, o percentual dos pescados representando risco foi reduzido para 46% a 83% a depender do pescado (Oliveira, 2003). Ademais, havia evidências de que os HPAs presentes nos sedimentos e pescados provinham de diferentes origens, não apenas de derramamentos, mas também de combustão, possivelmente emitidas para a atmosfera.

No caso de HPAs no ar, o estudo de 1994-95, antes das medidas de redução da Petrobrás, indicava evidente a contaminação de alguns sítios, como a cidade de Candeias, onde alguns HPAs individuais foram determinados apenas na fase gasosa atmosférica com concentrações que variaram de 0,049 a 1,894 ng m⁻³ no verão (Beretta, 2000). Nenhum estudo foi feito posteriormente. Um estudo complementar e aprofundado do ar ambiente nessa área se fazia necessário para avaliação de risco da população exposta, também para subsidiar a construção de cenários futuros e propostas de prevenção/remediação associados à expansão da indústria brasileira de petróleo.

1.1. Objetivos

O objetivo deste trabalho foi determinar as concentrações e caracterizar os perfis dos 16 HPAs, denominados poluentes prioritários pela EPA, presentes no material particulado de tamanho aerodinâmico menor ou igual a 10 μm (PM_{10}) no entorno da Baía de Todos os Santos (BTS), região sujeita a diferentes influências, tais como, atividades de produção e refino de petróleo, incluindo emissões de tráfego da cidade de Salvador. Espera-se que os resultados obtidos forneçam uma base de referência em nível local e que possam contribuir para ações regulatórias para a melhoria da qualidade do ar no Recôncavo Baiano.

Outro objetivo desta pesquisa foi a otimização de um método de extração utilizando a energia de microondas, e sua intercalibração com os métodos tradicionais (Soxhlet e Ultrassom), com o fim específico de minimizar tempo e consumo de solventes nos processos de extração de amostras sólidas, levando conseqüentemente a uma redução do custo das análises e menor geração de resíduos.

2. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS

2.1. Material Particulado (PM): fontes, distribuição e remoção

Dentre os poluentes atmosféricos mais comuns, o material particulado é o mais intensamente investigado através de estudos epidemiológicos e toxicológicos. Os aerossóis são partículas sólidas ou líquidas de tamanho, características físicas e composição química variada em suspensão num gás. As partículas do aerossol atmosférico são constituídas por uma mistura de origem primária (emitidas diretamente da fonte) e secundária (originadas da transformação gás-partícula). Com tamanhos que variam de nanômetros a dezenas de micrômetros de diâmetro, as partículas do aerossol são naturalmente divididas em duas modas de tamanho: a moda das partículas finas, com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 μm e a moda das partículas grossas, maiores que 2,5 μm (Seinfeld e Pandis, 1998).

Em 1973, Whitby iniciou a representação das distribuições por tamanho em gráficos com eixos logarítmicos e introduziu os termos *moda de nucleação* (0,001-0,1 μm), *moda de acumulação* (0,1-1 μm) e *moda grossa ou de sedimentação* (>1 μm), na tentativa de relacionar o tamanho das partículas com os correspondentes processos de formação. Assim, na moda de nucleação incluem-se os aerossóis que resultam da conversão gás-partícula, a moda de acumulação é formada por coagulação e condensação heterogênea e a moda de sedimentação engloba as partículas produzidas por processos mecânicos (Seinfeld e Pandis, 1998) (**Figura 1**).

A moda grossa é geralmente constituída por partículas primárias, formadas a partir de processos mecânicos, como ressuspensão de poeira do solo pelos ventos, sal marinho, cinzas de processos de combustão e emissões biogênicas naturais. A moda fina contém partículas primárias geradas por processos de combustão por indústrias, veículos e partículas secundárias, provenientes da formação de partículas na atmosfera a partir de gases como, por exemplo, a formação de sulfatos a partir do SO_2 (Seinfeld e Pandis, 1998).

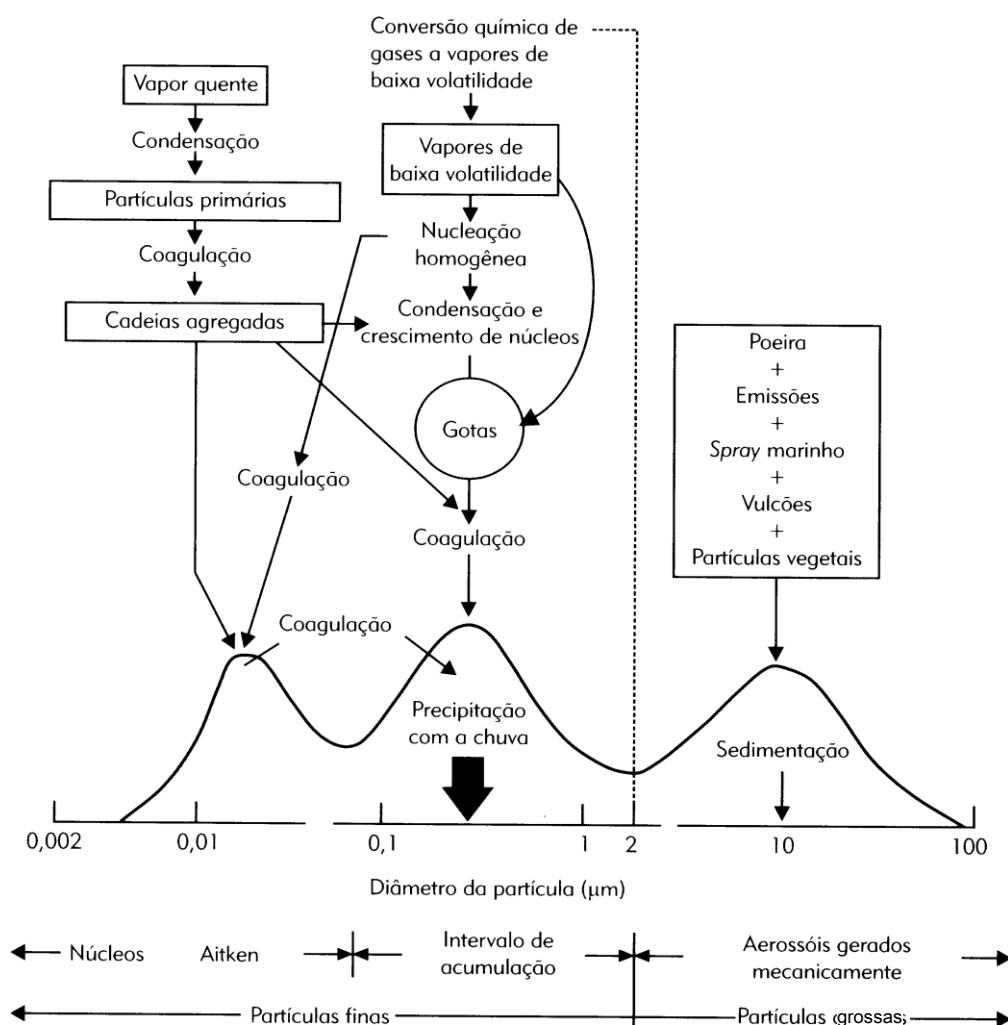


Figura 1: Características das partículas atmosféricas de acordo com o seu tamanho (adaptado de Brasseur *et al.*, 1999).

Os estudos epidemiológicos focalizam geralmente o material particulado com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10 µm (PM₁₀) e, mais recentemente tem evidenciado o PM_{2,5} devido à sua correlação com várias doenças respiratórias e cardíacas (Goldberg *et al.*, 2001; Janssen *et al.*, 2002; Han *et al.*, 2006).

O PM tem a sua origem em uma variedade de fontes, que inclui, mas não se restringem ao tráfego, indústrias, comércio, aquecimento e cozimento doméstico. Entre eles o particulado relacionado ao tráfego tem sido mais intensivamente estudado por duas razões. Uma é devida às evidências de que o particulado gerado por processos de combustão, em particular as emissões de diesel, apresentam efeitos adversos à saúde mais potentes do que os processos de não combustão

(Laden *et al.*, 2000; Janssen *et al.*, 2002). Outra razão é que as emissões geradas pelo tráfego foram estimadas em mais de 50 % do total de emissão de material particulado em áreas urbanas de países altamente industrializados (Wróbel *et al.*, 2000). Em Londres, mais que 80 % do material particulado são provenientes do tráfego rodoviário. Em Atenas, Grécia, a contribuição do tráfego rodoviário para o total de $PM_{2,5}$ é estimada em 66,5%. Além disso, em muitas cidades de países em desenvolvimento enfrentam-se sérios problemas com as emissões de material particulado oriundo do tráfego (Kulkarni e Patil, 1999; Yang, 2002; Wang *et al.*, 2003). Em 1996, a emissão de poluentes originados do tráfego veicular na Malásia foi estimada em 82 % das emissões totais (Afroz *et al.*, 2003).

A poluição por material particulado atmosférico é mais séria nos países em desenvolvimento do que nos países desenvolvidos, especialmente naqueles onde o processo de industrialização se deu ou está acontecendo de forma rápida e desordenada.

2.2. Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

HPAs constituem uma grande classe de compostos orgânicos, que consistem da fusão de dois ou mais anéis aromáticos formados apenas por átomos de Carbono e Hidrogênio. Podem ser sintetizados a partir de hidrocarbonetos saturados quando submetidos a condições deficientes em oxigênio. Existem dois mecanismos que podem explicar a formação de HPAs-a pirossíntese e a pirólise. Hidrocarbonetos de baixa massa molecular formam HPAs por pirossíntese em temperaturas acima de 500 °C. Nessas condições as ligações C-H e C-C são quebradas com a conseqüente formação de radicais livres. A combinação desses radicais leva à formação de acetileno que em seguida condensa na forma de anéis aromáticos resistentes à degradação térmica. A **Figura 2** ilustra a formação desses anéis a partir do etano (Manahan, 1994).

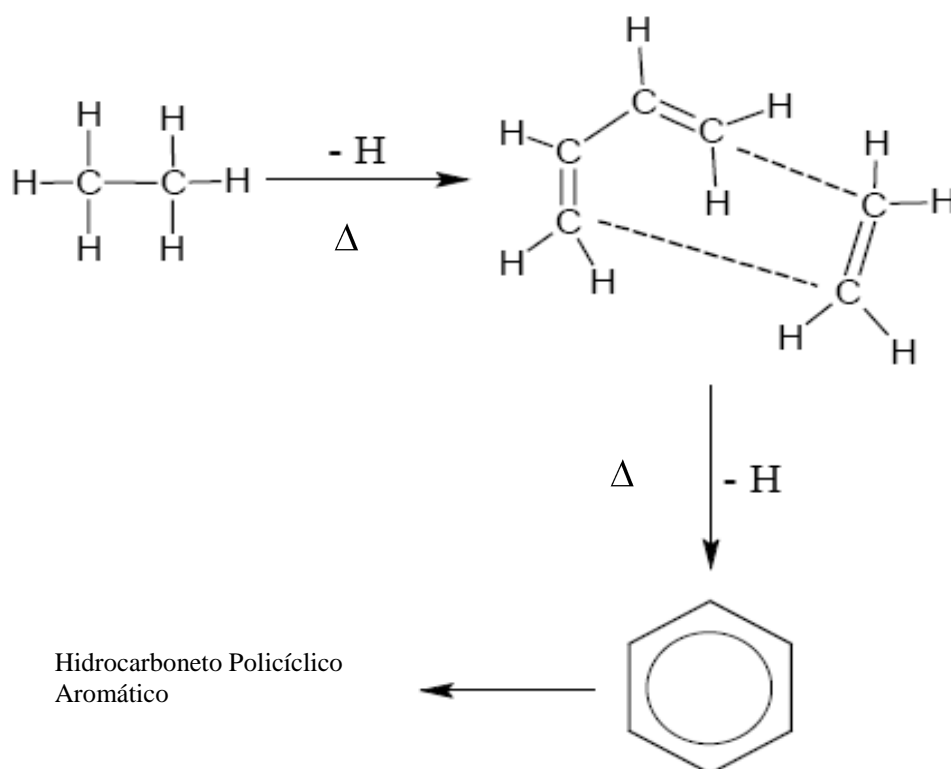


Figura 2. Pirossíntese de HPAs a partir do etano

As propriedades físicas e químicas dos HPAs são determinadas por seus sistemas de elétrons pi conjugados, e dependem do número de anéis aromáticos e da massa molecular do composto. Na **Tabela 1** listam-se as estruturas e algumas propriedades físico-químicas dos 16 HPAs classificados como prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA, 1985) com base em dados científicos que evidenciaram a toxicidade ambiental e humana desses compostos. O comportamento ambiental e bioquímico dos HPAs é determinado por suas propriedades físico-químicas e, particularmente, com relação ao compartimento atmosférico, a pressão de vapor e a constante de Henry são importantes para esse entendimento. A volatilidade dos HPAs diminui com o aumento da massa molecular, logo os compostos de baixa massa molecular além de mais voláteis, apresentam maiores pressões de vapor e constantes de Henry do que os de alta massa molar (Tabela 1). Dessa forma, os HPAs atmosféricos, encontram-se distribuídos entre a fase gasosa e o material particulado. A concentração de cada componente em cada fase é função de sua volatilidade e afinidade pelas superfícies das partículas

atmosféricas. O HPA de menor massa molecular é o Naftaleno, constituído por dois anéis e que é encontrado predominantemente na fase vapor da atmosfera. HPAs de 3 a 5 anéis podem ser encontrados na atmosfera tanto na fase vapor como na particulada. Já os compostos contendo 5 ou mais anéis tendem a ser sólidos adsorvidos sobre outras partículas na atmosfera. Assim, a pressão de vapor e a constante de Henry são as propriedades determinantes do transporte e distribuição dos HPAs na atmosfera, o que explica segundo alguns autores, a ocorrência desses compostos em concentrações consideráveis em regiões remotas e distantes de centros urbanos e industriais (Fernandez *et al.*, 2003; Macdonald *et al.*, 2005).

Os mecanismos de associação dos HPAs nos aerossóis incluem processos de adsorção e absorção. A variação da afinidade por adsorção e absorção do HPA na fase particulada é baseada na dependência dos tamanhos das partículas e em suas características físicas e composição química (Venkataraman *et al.*, 1999).

Em partículas ultrafinas ($0 - 0,1 \mu\text{m}$) há predominância do processo de adsorção devido à maior área superficial das partículas. Nas partículas finas ($0,1 - 2 \mu\text{m}$) além da adsorção, ocorre absorção devido à maior quantidade de massa orgânica. Já nas partículas grossas ($2 - 10 \mu\text{m}$) há disponibilidade de multicamadas adsortivas (Venkataraman *et al.*, 1999). Em geral, a distribuição de compostos de altas pressões de vapor é favorecida nas partículas maiores, enquanto que a distribuição de compostos de baixas pressões de vapor favorece as partículas menores (Vasconcellos *et al.*, 1998; Offenbergl *et al.*, 2002).

Tabela 1. Estruturas e propriedades físico-químicas dos 16 HPAs prioritários (a)

Composto (nº de anéis)	Estrutura	Massa molar (g mol ⁻¹)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vapor (Pa, a 25°C)	Constante de Henry (Kpa m ³ mol ⁻¹ , a 25°C)	Solubilidade em água a 25°C (µg L ⁻¹)
Naftaleno (2)		128,2	81	217,9	10,4	4,89.10 ⁻²	3,17.10 ⁴
Acenaftileno (3)		152,2	92-93	265-275	8,9.10 ⁻¹	1,14.10 ⁻³	-
Acenafteno (3)		154,2	95	279	2,9.10 ⁻¹	1,48.10 ⁻²	3,93.10 ³
Fluoreno (3)		166,2	115-116	295	8,0.10 ⁻²	1,01.10 ⁻²	1,98.10 ³
Fenantreno (3)		178,2	100,5	340	1,6.10 ⁻²	3,98.10 ⁻³	1,29.10 ³
Antraceno (3)		178,2	216,4	342	8,0.10 ⁻⁴	7,3.10 ⁻²	73
Fluoranteno (4)		202,3	108,8	375	1,2.10 ⁻³	6,5.10 ⁻⁴	260
Pireno (4)		202,3	150,4	393	6,0.10 ⁻⁴	1.1.10 ⁻³	135
B(a)antraceno (4)		228,3	160,7	400	2,8.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻⁴ (b)	14
Criseno (4)		228,3	253,8	448	8,4.10 ⁻⁵ (20°C)	1,1.10 ⁻⁴ (b)	2
B(b)fluoranteno (5)		252,3	168,3	481	6,7.10 ⁻⁵ (20°C)	5,1.10 ⁻⁵	1,2
B(k)fluoranteno (5)		252,3	215,7	480	1,3.10 ⁻⁸ (20°C)	4,4.10 ⁻⁵ (20°C)	0,76
B(a)pireno (5)		252,3	178,1	496	7,3.10 ⁻⁷	3,4.10 ⁻⁵	3,8
Dibenzo(a,h)antraceno (5)		278,4	266,6	524	1,3.10 ⁻⁸ (20°C)	7,0.10 ⁻⁶	0,5 (27°C)
Indeno(1,2,3-cd)pireno (6)		276,3	163,6	536	1,3.10 ⁻⁸ (20°C)	2,9.10 ⁻⁵ (20°C)	62
B(g,h,i)perileno (6)		276,3	278,3	545	1,4.10 ⁻⁸	2,7.10 ⁻⁵ (20°C)	0,26

(a) Tabela adaptada do IPCS, 1998. (b) dados extraídos de USDHHS, 1994

2.2.1. Fontes de HPAs para o meio ambiente

Os HPAs podem ser encontrados em diversos compartimentos ambientais: no ar, em águas superficiais, em sedimentos, no solo, nos alimentos e nos tecidos lipídicos dos organismos terrestres e aquáticos. Sua ubiquidade deve-se a emissões de uma ampla variedade de fontes de combustão que inclui motores a gasolina e diesel, queima de biomassa agrícola e de florestas e queima de madeira (Finlayson-Pitts e Pitts, 2000; EC, 2001) e atividades industriais incluindo refinarias e petroquímicas (Macdonald *et al.*, 2005). Concentrações ambientais de PAHs variam de acordo com os padrões de emissão (Masplet *et al.*, 1986), composição do ar e parâmetros meteorológicos como temperatura, direção do vento e radiação solar.

Fontes de emissões naturais de HPAs na atmosfera incluem as provenientes de incêndios florestais e dos vulcões. As fontes de emissões antropogênicas incluem a combustão e a produção industriais. Apenas alguns HPAs são produzidos para uso comercial, tais como naftaleno, fluoreno, antraceno, fenantreno, fluoranteno e pireno. Estima-se que as emissões para a atmosfera durante a produção destes HPAs não sejam significativas. Naftaleno, usado como repelente de traças, em virtude da sua alta pressão de vapor, é o único HPA que é liberado diretamente para a atmosfera durante a sua utilização.

HPAs são contaminantes ambientais de amplo alcance e alguns deles são comprovados ou suspeitos de possuírem atividade carcinogênica (IARC, 1983). Dentre esses, o Benzo(a)pireno (5 anéis), é o mais conhecido e investigado em todo o mundo por seu potencial carcinogênico. Embora centenas de HPAs tenham sido identificados nas partículas atmosféricas (Lee *et al.*, 1976), informações toxicológicas e/ou de exposição estão disponíveis somente para 33 compostos.

A queima de combustível fóssil em processos industriais, motores de automóveis, sistemas de aquecimento domésticos (com carvão mineral ou gás butano), incineração de resíduos domésticos e industriais, fumaça de cigarros, refinarias de petróleo, emissões de foto copiadoras ao lado de várias fontes naturais, incluindo a queima de biomassa em florestas e erupções vulcânicas são consideradas emissoras de HPAs (Wise *et al.*, 1993; Peltonen *et al.*, 1995; Lopes *et al.*, 1996; Vasconcellos *et al.*, 1998; Netto *et al.*, 2000).

As emissões atmosféricas antropogênicas originam-se da transformação de carvão, de produtos petrolíferos e da combustão incompleta durante processos industriais, como a produção de alumínio e incineração. A combustão incompleta nos veículos a motor, o aquecimento doméstico, e os incêndios florestais são fontes importantes de HPAs na atmosfera. Durante o resfriamento dos gases emitidos por processos de combustão, HPAs são incorporados nas partículas através de processos de condensação e adsorção (Broddin *et al.*, 1980).

Na atmosfera, os HPAs são distribuídos entre as fases gasosa e particulada estando as espécies de 5 e 6 anéis comumente associadas com partículas (Ravindra *et al.*, 2008). Muitos HPAs emitidos para a atmosfera são formados durante a combustão incompleta de material orgânico (Richter e Howard, 2000); portanto, atividades antropogênicas como indústria, aquecimento residencial, geração de energia e o uso de veículos motorizados são as principais fontes de HPAs associados ao material particulado atmosférico.

Os mecanismos de remoção de HPAs da atmosfera incluem processos físicos (deposição seca e úmida), distribuição gás-partícula e fotodegradação (fotólise e/ou fotooxidação). Existe um consenso de que a fotodegradação é o principal mecanismo de *breakdown* para HPAs de 4-6 anéis no aerossol ambiente (Finlayson-Pitts e Pitts, 2000). Outro fenômeno importante é a partição entre as fases gás e partícula que determina a perda de HPAs de 2-4 anéis no material particulado. Velocidades de reação, mecanismos e produtos do fenômeno total dependem não somente do nível de oxidantes, intensidade de radiação e estrutura específica do HPA, mas também das propriedades físicas e químicas de superfície das partículas, sobre/nas quais o HPA está. No entanto, o potencial carcinogênico do material particulado não necessariamente acompanha o decaimento dos HPAs carcinogênicos conhecidos porque a oxidação atmosférica desses compostos pode resultar na formação de cetonas policíclicas aromáticas e quinonas que podem ser mais perigosos para a saúde do que os HPAs originais.

2.2.2. Destino Ambiental dos HPAs

A atmosfera exerce um importante papel no transporte, deposição e distribuição de compostos nela dispersos. A deposição atmosférica é uma fonte significativa desses poluentes para a superfície de lagos, estuários e áreas oceânicas, especialmente para as águas à jusante de áreas urbanas e industrializadas (Golomb *et al.*, 1997; Park *et al.*, 2001). Devido à estabilidade química/microbiológica, baixa solubilidade em água, propriedades lipofílicas e pressão de vapor, os HPAs estão globalmente distribuídos na atmosfera e podem acumular-se nos sistemas aquáticos e terrestres (Park *et al.*, 2001).

O combustível queimado em áreas metropolitanas produz material particulado atmosférico (fuligem e cinzas) sobre os quais os HPAs são adsorvidos. Esses aerossóis são transportados pelos ventos para longas distâncias, em função do diâmetro de suas partículas. Aerossóis de pequeno tamanho ($<1 \mu\text{m}$), não são eficientemente removidos pelos processos de deposição seca e úmida, permanecendo por mais tempo na atmosfera e, conseqüentemente, constituem a maior parte dos HPAs presentes em sedimentos remotos, marinho e lacustre. Aerossóis atmosféricos de diâmetros maiores ($>5 \mu\text{m}$) têm velocidades de deposição gravitacional significantes, sendo assim eficientemente removidos da atmosfera por precipitação e depositados nas proximidades de suas fontes (Sheu *et al.*, 1997; Jaward *et al.*, 2004).

O transporte atmosférico e a conseqüente remoção de substâncias por deposição ou transformação influenciam a distribuição das mesmas entre as fases gasosa e particulada, assim como os tempos de residência dos compostos associados ao material particulado atmosférico, que são da ordem de dias e depende do tamanho da partícula (Junge, 1977; Cereceda-Balic *et al.*, 2002).

Na atmosfera, a distribuição dos HPAs entre partículas e gás depende da volatilidade do composto, que diminui com o aumento da massa molecular, e outros fatores como as concentrações do aerossol atmosférico (Baek *et al.*, 1991). A volatilidade destes compostos possibilita a sua presença tanto em forma de vapor como em associação a partículas facilitando o seu transporte por longa distância.

Assim como acontece com outros poluentes, uma vez redistribuídos entre as fases gás e partícula, os HPAs podem ser degradados por fotólise direta e/ou indireta e depositados por via úmida ou seca. Quando depositados, podem ser re-volatilizados e transportados a longas distâncias e depositados novamente em solos e águas superficiais longe de suas fontes de emissão.

Desta forma, o destino ambiental dos HPAs depende, em parte, de sua distribuição entre as fases gás e partícula. Alguns dos fatores que afetam a distribuição de HPA entre gás e partícula são: a variação da temperatura ambiente, a natureza do aerossol e a menor intensidade das reações atmosféricas durante os meses de Inverno, o que pode levar a maiores concentrações de HPAs associados a partículas atmosféricas. distribuição global é, portanto, o resultado de emissões locais e regionais (incluindo as re-emissões de compartimentos ambientais), aliadas aos processos de transporte horizontal e vertical, e influenciados pelas propriedades físicas e químicas dos compostos (Jaward *et al.*, 2004).

Benzo(a)pireno (BaP) é considerado como marcador do total de HPA carcinogênico (EC, 2001). A Comissão Europeia fixou um valor alvo anual de 1 ng m^{-3} para BaP no ar ambiente. Meias-vidas na atmosfera de carcinógenos potentes variam de 200 min para BaP a >300 dias para B(b)fluoranteno (BbF) e > 800 dias para Indeno(123-cd)pireno (IND). As meias-vidas apresentam uma relação inversa com a reatividade do composto (Finlayson-Pitts e Pitts, 2000). Logo, sob certas condições, como por exemplo, altos níveis de oxidantes em dias de verão espera-se que as concentrações de BaP declinem muito mais rápido no ar ambiente do que as do BbF e IND. Portanto, o uso das concentrações de BaP sozinho como indicador representativo das concentrações de HPAs carcinogênicos em PM_{10} de ambientes contaminados pode levar a uma falsa avaliação (Saarnio *et al.*, 2008).

2.2.3. Exposição Humana e riscos associados ao PM₁₀ e HPAs

Estudos epidemiológicos em várias partes do mundo, sobre a exposição humana ao material particulado ambiental, estabeleceram claramente correlação estatisticamente significativa entre os níveis de partículas finas (0,1-2 µm) e os efeitos das mesmas sobre a saúde. O mais conhecido deles é o *Estudo das Seis Cidades*, realizado nos Estados Unidos, que estabeleceu conexões entre os impactos sobre a saúde e a exposição humana a partículas (Dockery *et al.*, 1992; Dockery *et al.*, 1993; Villeneuve *et al.*, 2002). Na Europa, outros estudos têm encontrado similares associações entre a redução da função pulmonar, o aumento da mortalidade para pacientes com doenças pré-existentes do coração e pulmão, e a poluição por partículas finas e ultrafinas (Kennedy, 2007).

Contaminantes atmosféricos associados à fase particulada entram no corpo humano predominantemente através do sistema respiratório onde ocorrem os seus efeitos imediatos mais importantes. A intensidade desses efeitos depende do grau de penetração da partícula no sistema respiratório e da toxicidade dos poluentes.

Considerando-se que, diariamente, cerca de 12 m³ (15 Kg) de ar são inalados pela maioria dos indivíduos, quantidade essa que pode variar com a idade e o nível de atividade de cada pessoa, é de se esperar que a qualidade da respiração afete o funcionamento do metabolismo celular do organismo e, portanto, a saúde do indivíduo (Braun *et al.*, 2003).

A extensão da penetração no trato respiratório é determinada pelo tamanho da partícula. Esta dependência é um resultado das características anatômicas do sistema respiratório humano representado na Figura 3, a qual relaciona as áreas do trato respiratório afetadas pelo material particulado fracionado por tamanho, assim como o tipo de deposição que ocorre em cada uma.

O sistema respiratório é classificado em: vias aéreas superiores (cavidade nasal, faringe e traquéia) e vias aéreas inferiores (brônquios e pulmões). A traquéia bifurca-se dentro dos brônquios direito e esquerdo os quais por sua vez, subdividem-se no mínimo 20 vezes em unidades menores, os bronquíolos, localizados na parte mais profunda dos pulmões. Os bronquíolos terminam em aproximadamente 3 milhões de

unidades de ar, denominadas alvéolos. Os alvéolos são as unidades funcionais do pulmão.

As partículas com diâmetros menores do que 5,0 μm podem escapar dos mecanismos de defesa do trato respiratório superior e entrar nos pulmões. As que estão na faixa de tamanho de 0,5 a 5,0 μm podem ser depositadas nos bronquíolos, mas poucas alcançam os alvéolos. Tais partículas são usualmente removidas em poucas horas pelos cílios, estruturas capilares que compõem as paredes dos brônquios e bronquíolos. O movimento ondulatório dos cílios tem como efeito movimentar a mucosa, empurrando as partículas para a faringe onde podem ser expectoradas. O mecanismo de sedimentação é responsável pela deposição de partículas com diâmetro aproximado de 0,5 a 1,0 μm , e primariamente ocorre nos bronquíolos e espaços alveolares onde os condutos são pequenos e a velocidade do ar é baixa (Seinfeld, 1986). Partículas menores que 0,5 μm ficam suspensas no ar inalado e atingem a zona alveolar do pulmão, onde podem ser prontamente absorvidas. A área da superfície da zona alveolar é grande (50 a 100 m^2). A velocidade do fluxo sanguíneo é alta; e o sangue está muito próximo do ar alveolar (a cerca de 10 μm de distância) o que favorece as trocas gasosas, por difusão, entre o oxigênio dos alvéolos e o CO_2 do sangue (Klaassen, 1996).

Todos estes fatores influenciam a extensão da absorção. Os aerossóis atravessam as membranas celulares alveolares por difusão passiva em proporção à sua solubilidade lipídica. Os mecanismos para remoção e absorção da matéria particulada (geralmente < 1 μm de diâmetro) do alvéolo não são claramente definidos e são menos eficientes do que os que removem partículas da árvore traqueobrônquica. Aparentemente, existem três processos funcionais. O primeiro é a remoção física; as partículas depositadas na camada líquida dos alvéolos são consideradas como sendo aspiradas para o sistema mucociliar da árvore traqueobrônquica. O segundo é a fagocitose, feita geralmente por fagócitos mononucleares ou macrófagos alveolares. O terceiro é pela absorção para o sistema linfático. As partículas podem permanecer no tecido linfático por longos períodos e, por este motivo, o tecido linfático foi chamado de reservatório de poeira dos pulmões (Klaassen, 1996).

Em geral, a remoção de partículas dos alvéolos é relativamente pouco eficiente. Apenas 20 % desse material são removidos durante o primeiro dia após a deposição. O que fica por mais de 24 horas geralmente é removido muito

lentamente. A taxa desta remoção pode ser prevista pela solubilidade da substância nos líquidos pulmonares. Os compostos menos solúveis são removidos mais lentamente. Tal remoção aparentemente se deve à dissolução e à absorção para o sangue. Algumas partículas podem permanecer nos alvéolos indefinidamente se as células que as fagocitam proliferarem e se unirem à rede reticular para formar uma placa ou nódulo de poeira alveolar (Klaassen, 1996). Neste caso o mecanismo responsável é a difusão.

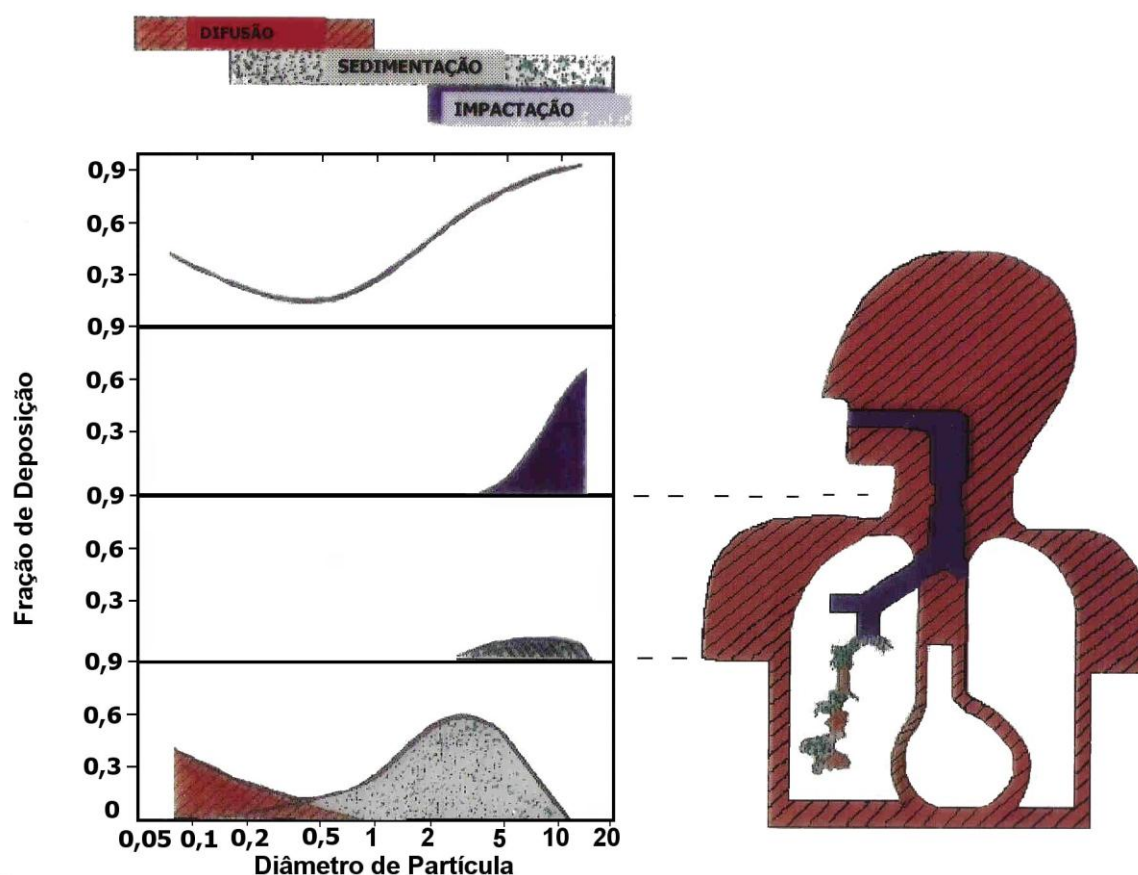


Figura 3: Formas de deposição de partículas no trato respiratório humano

Efeito desenvolvido ao longo de um período de exposição, como câncer, pode ser consequência da exposição crônica a partículas inaláveis (PM_{10}) e respiráveis ($PM_{2,5}$) contaminadas por misturas ambientais carcinogênicas. Por isso, devido a seu impacto potencial à saúde, PM_{10} (material particulado com diâmetro $< 10 \mu m$)

tem sido amplamente estudado para avaliar e regular a qualidade do ar (Cincinelli *et al.*, 2003).

As características, as fontes e os efeitos potenciais à saúde de partículas grandes (ou grossas, > 2,5-10 μm) e partículas pequenas (ou finas, < 2,5 μm) são muito diferentes. As partículas finas não apenas penetram nos pulmões, mas também são responsabilizadas pelo aumento de doenças respiratórias e mutagênicas (Fang *et al.*, 2005). As partículas finas contêm concentrações mais altas de HPAs por unidade de massa do que as partículas grossas. Portanto, HPAs associados ao particulado fino são considerados uma ameaça potencial à saúde humana e as suas concentrações devem ser constantemente monitoradas, principalmente em áreas urbanas (Chetwittachan *et al.*, 2002). Tsai *et al.* (2002) encontrou que a maior parte dos HPAs na fase gasosa foi constituído por congêneres de baixa massa molecular, considerados de menor potencial carcinogênico, enquanto que a fase particulada foi constituída predominantemente dos homólogos de alta massa molecular e tidos como mais carcinogênicos. Compostos de alta massa molecular estão primariamente associados a partículas e são normalmente removidos por deposição seca enquanto os de baixa massa molecular são encontrados na fase gasosa e são sujeitos à transformação ou remoção por degradação fotoquímica. O tamanho da partícula também pode afetar a remoção de HPAs durante o transporte atmosférico (Odabasi *et al.*, 1999).

Entre os poluentes orgânicos adsorvidos nas partículas inaláveis e respiráveis, os HPAs são conhecidos ou suspeitos de serem mutagênicos e/ou carcinogênicos para humanos (Baek *et al.*, 1991; Smith e Harrison, 1996; Adonis *et al.*, 2003). Está bem estabelecido que a exposição a HPAs e seus derivados pode representar um alto risco para a saúde humana (IARC, 1991; Smith e Harrison, 1996; IPCS, 1998). Mais de 100 HPAs já foram identificados em partículas atmosféricas e muitos deles são freqüentemente encontrados no ar de cidades altamente poluídas (Kuo *et al.*, 1998; Adonis *et al.*, 2003).

O risco associado com a exposição humana aos HPAs atmosféricos é mais alto nas cidades, considerando a densidade da população (Caricchia *et al.*, 1999; Fang *et al.*, 2004). Apesar da drástica redução da poluição urbana por particulado, em conseqüência da substituição do carvão por óleo ou gás natural para

aquecimento doméstico, o crescimento da população e do tráfego veicular tem contribuído para reforçar a poluição urbana por material particulado. Além disso, as partículas produzidas pelos carros são menores que aquelas produzidas na queima de carvão, sendo encontradas na fração respirável (Manoli *et al.*, 2002; Fang *et al.*, 2004).

Na prática o material particulado tem fornecido muita informação sobre os HPAs mais pesados, mas tem deixado os componentes mais leves, na fase gasosa, negligenciados. Embora esses compostos mais leves apresentem menor potencial carcinogênico/mutagênico, eles são mais abundantes na atmosfera urbana e podem reagir com outros poluentes (O_3 e NO_x) formando derivados mais tóxicos (Park *et al.*, 2001).

Fenantreno, fluoranteno e pireno embora sejam não carcinogênicos, ao contrário do benzo(a)pireno, dão origem, por ataque de radical, a alguns nitro-HPAs e lactonas de nitro-HPAs responsáveis por grande parte da atividade mutagênica dos extratos de particulado atmosférico (Greenberg, 1999; Possanzini *et al.*, 2004).

Naftalenos e metilnaftalenos não carcinogênicos que alcançam concentrações de 2 a 3 ordens de grandeza superiores às das congêneres mais pesados, são parcialmente convertidos na atmosfera em derivados nitrados. A essas últimas espécies, por sua vez, está associada grande parte da atividade mutagênica da fase gasosa (Gupta *et al.*, 1996; Arey, 1998; Possanzini *et al.*, 2004).

2.2.4. Identificação de fontes de HPAs

A identificação das fontes de emissão de HPAs para a atmosfera é importante para subsidiar a implementação de estratégias de controle desses poluentes. No entanto, a presença de misturas complexas de poluentes no ambiente em decorrência do elevado número de processos de produção e de transporte, tornam às vezes, difícil a associação desses compostos com suas fontes específicas. Dos métodos utilizados para indicar a origem dos HPAs em estudos atmosféricos, o dos índices moleculares baseados nas razões entre as concentrações de compostos

individuais tem sido o mais usado. Esses HPAs são denominados marcadores, traçadores ou assinaturas de fontes.

Razões diagnósticas moleculares podem ser usadas para identificar contribuições de fontes como emissões de combustão e biogênicas (Alves *et al.*, 2001; Caricchia *et al.*, 1999; Gogou *et al.*, 1996; Kavouras *et al.*, 1999; Pio *et al.*, 2001; Cereceda-Balic *et al.*, 2002; Sienna *et al.*, 2005).

Li e Kamens (1993) caracterizaram assinaturas de HPAs para três fontes de combustão: combustão residencial de madeira, emissões da combustão de gasolina e emissões da combustão de diesel.

Khalili *et al.* (1995) determinaram a composição química (impressão digital de fonte) das principais fontes de HPAs atmosféricos na área metropolitana de Chicago de 1990 a 1992. Eles mediram 92 % de HPAs de 2-3 anéis em amostras de PM tomadas em túnel de auto-estrada, 65 % em motores a diesel, 74 % em motores a gasolina, 99 % em forno de coque e 80 % em combustão de madeira.

Os seguintes HPAs individuais ou grupos de HPAs foram indicados como marcadores de fonte na literatura:

- a) Predomínio de Criseno e Benzo(k)fluoranteno sugere fonte de combustão de carvão (Khalili *et al.*, 1995; Smith e Harrison, 1998; Ravindra *et al.*, 2008).
- b) Níveis significativamente mais altos de Benzo(ghi)perileno, Coroneno e Fenantreno foram considerados indicativos de emissões veiculares (Ravindra *et al.*, 2006).
- c) Fenantreno, Fluoranteno e Pireno são associados com partículas de sal o qual parece adsorver as emissões de HPAs voláteis de emissões veiculares (Harrison *et al.*, 1996).
- d) Pireno, Fluoranteno e Fenantreno apresentam níveis razoavelmente altos em emissões de incineradores (Smith e Harrison, 1998; Ravindra *et al.*, 2006).
- e) Combustão de óleo está associada com altas concentrações de HPAs mais voláteis como Fluoreno, Fluoranteno e Pireno, ao lado de níveis moderados de compostos de massa molecular mais elevada como Benzo(b)fluoranteno e Indeno(123-cd)pireno (Harrison *et al.*, 1996; Ravindra *et al.*, 2006).

Em ambientes urbanos, os processos de combustão são fontes significantes de poluição do ar (Lee *et al.*, 1995). A identificação das principais fontes de emissão responsáveis por efeitos adversos à saúde tem sido o alvo das pesquisas realizadas por todo o mundo. Medidas de HPAs atmosféricos em ambiente urbano de várias cidades têm sido reportadas (Odabasi *et al.*, 1999; Schnelle-Kreis *et al.*, 2001; Manoli *et al.*, 2004; Marr *et al.*, 2004; Park e Kim, 2005). O perfil dos HPAs associados ao material particulado atmosférico é alterado significativamente em função de suas fontes de emissão (Li e Kamens, 1993; Khalili *et al.*, 1995; DeMartinis *et al.*, 2002). Algumas razões de concentração entre HPAs associados às suas prováveis fontes de emissão são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2: Razões entre HPAs específicos e respectivas fontes de emissão (extraída de De Martinis *et al.*, 2002).

Razões	Emissões de gasolina	Emissões de diesel	Emissões de carros	Tráfego veicular	Combustão de madeira
Ind/BghiP	-	-	-	0,39 ^e	-
BghiP/Ind	3,5 ^a	1,1 ^a	-	-	0,8 ^a
Cri/BeP	2,5 ^a	1,6 ^a	-	-	2,4 ^a
BaA/BaP	0,5 ^a	1,0 ^a	-	-	1,0 ^a
BaP/BghiP	1,25 ^c	-	0,2-0,6 ^b	1,3 ^d ; 0,4 ^c	-
Pir/BaP	1,5 ^c	11 ^c	2-6 ^b	-	-

^aLi e Kamens (1993).

^bBarale *et al.* (1991).

^cMasclat *et al.* (1986).

^dLee *et al.* (1995).

^eValerio e Pala (1991)

Estes dados devem ser cuidadosamente comparados, uma vez que as medidas são realizadas freqüentemente por diferentes procedimentos experimentais. O tempo de amostragem é um dos parâmetros a ser considerado. Por exemplo, a razão Benzo(a)pireno/Benzo(ghi)perileno (BaP/BghiP) é alterada

quando o período de amostragem é longo, uma vez que as meias-vidas de BaP e BghiP são, respectivamente, 1,9 e 4,2 horas. Além disso, a natureza química do HPA pode ser afetada por variáveis meteorológicas, como temperatura, umidade relativa e intensidade da luz solar que podem favorecer a ocorrência de processos de fotodegradação durante a amostragem (DeMartinis *et al.*, 2002). Outro fator que pode dificultar a avaliação da origem dos HPAs é a presença de múltiplas fontes de emissão de poluentes. Nesses casos a utilização de técnicas estatísticas de análise multivariada apresenta-se como útil ferramenta para promover uma avaliação de fonte mais segura, como tem sido visto nos trabalhos de muitos autores (Harrison *et al.*, 1996; Simcik *et al.*, 1999; Bourotte *et al.*, 2005; da Rocha *et al.*, 2009).

2.2.5. Processos de deposição de HPAs associados ao PM

Compostos naturais e antropogênicos são removidos da atmosfera e depositados na superfície terrestre por processos físicos e químicos que dependem das condições meteorológicas e da presença e reatividade química de outros poluentes. Os processos físicos de remoção de HPAs da atmosfera compreendem a deposição seca e a deposição úmida que são dependentes das características físicas e do tamanho das partículas, como visto anteriormente.

Vários mecanismos de transporte influenciam o processo de deposição seca, tais como difusão turbulenta, precipitação, sedimentação, difusão Browniana, interceptação e migração inercial (Seinfeld e Pandis, 1998). Partículas grandes ($D > 10 \mu\text{m}$) são transportadas principalmente por sedimentação; portanto, os HPAs associados a essas partículas tendem a se depositar nas proximidades de centros urbanos. No caso das partículas pequenas ($D < 1 \mu\text{m}$) que se comportam como gases, freqüentemente elas são transportadas e depositadas distante dos centros urbanos onde são originadas (Baek *et al.*, 1991).

Na vizinhança de áreas urbana/industrial, a deposição seca predomina; em áreas mais remotas, predomina a deposição úmida (Golomb *et al.*, 1997). O processo de deposição úmida interfere na remoção de HPAs atmosféricos tanto na fase gasosa como na particulada. Já foi provado que a intensidade das chuvas correlaciona-se

significativamente com o coeficiente de remoção de HPAs da atmosfera (Dickhut e Gustafson, 1995).

2.2.6. Processos químicos de remoção de HPAs atmosféricos

Os HPAs atmosféricos estão normalmente adsorvidos em aerossóis submicrométricos resultando em grande área superficial que permite interações heterogêneas complexas do tipo vapor-partícula. Entre estas se destacam os processos fotoquímicos (reações com O_2 e radicais livres), químicos (reações com HNO_3 , NO_x , H_2SO_4 , PAN, SO_2 , O_3 e radicais livres, etc) ou físicos (adsorção, dessorção e sublimação) (Finlayson-Pitts e Pitts, 1986, 2000). As reações químicas na atmosfera podem ocorrer na fase gasosa (homogênea) ou na fase particulada (heterogênea). Na fase gasosa, ocorrem as seguintes reações (Atkinson, 1988):

- fotólise durante o dia;
- reação com radical hidroxila (OH^\bullet) durante o dia;
- reação com ozônio (O_3) durante o dia e a noite;
- reação com radical nitrato (NO_3^\bullet) gasoso durante a noite.

As espécies gasosas reativas, como radicais OH^\bullet , NO_3^\bullet e O_3 , estão presentes na atmosfera ou durante o dia (radicais OH^\bullet) ou durante a noite (radicais NO_3^\bullet) ou em ambos (O_3 , NO_2^\bullet).

A Tabela 3 fornece os tempos de residência atmosférica para alguns HPAs presentes em emissões gasosas automotivas, como resultado de reações de remoção química troposférica (Atkinson, 1988; Zielinska, 2005). Esses tempos de vida (isto é, o tempo para o composto decair a 37 % da sua concentração original) são calculados a partir da medida das constantes de velocidade da reação correspondente e da concentração média no ambiente da espécie troposférica envolvida, de acordo com a equação para reações de segunda ordem (Finlayson-Pitts e Pitts, 2000):

$t = (k_x[X])^{-1}$, onde k_x é a constante de velocidade da reação e X a concentração média no ambiente das espécies troposféricas envolvidas.

Embora as constantes de velocidade individuais sejam conhecidas com um razoável grau de exatidão, as concentrações troposféricas dessas espécies são muito mais incertas. Por exemplo, as concentrações ambientes de radicais OH^\bullet em qualquer hora e/ou local carregam um fator de incerteza de no mínimo 5, e comumente 10 (Atkinson, 1988). As concentrações troposféricas médias diurnas e anuais de radicais OH^\bullet são mais certas, possivelmente por um fator 2. Por esta razão, os tempos de vida calculados listados na tabela 3 são apenas aproximados e válidos para as concentrações daquelas espécies reativas listadas no rodapé da tabela. Apesar disso, esses dados permitem estimar a contribuição de cada uma dessas reações atmosféricas para a remoção global da maioria dos poluentes atmosféricos (Zielinska, 2005).

HPAs de 2-4 anéis emitidos por motores a diesel são distribuídos entre as fases gás e partícula. Para aqueles presentes na fase gasosa, predominam as reações com radicais OH^\bullet , resultando em tempos de residência atmosférica de poucas horas ou menos (como visto na tabela 3). Reação na fase gasosa durante a noite com radical NO_3^\bullet é de significância menor como um processo de remoção, mas pode ser importante como uma rota de formação de nitro-HPAs de potencial mutagênico (Zielinska *et al.*, 1986; Atkinson e Arey, 1994; Arey, 1998). Além disso, para HPAs, como acenaftileno e acenafteno, a reação com radical NO_3^\bullet pode ser um importante mecanismo de remoção na fase gasosa durante a noite (Zielinska, 2005).

Tabela 3: Tempos de residência atmosférica calculados para alguns HPAs originados por emissões automotivas, em função de reações em fase gasosa com radicais OH^{*}, NO₃^{*} e ozônio (adaptada de Zielinska, 2005).

HPA	Tempo de residência em função de reações com		
	OH ^a	NO ₃ ^b	O ₃ ^c
Naftaleno ^d	6,8 h	1,5 anos	> 80 dias
Acenafteno ^d	1,5 h	1,2 h	> 30 dias
Acenaftileno ^d	1.3 h	6 min	≈ 43 min
Fenantreno ^d	11,2 h	4,6 h	41 dias
Antraceno ^d	8,6 h	-	-
Fluoranteno ^d	~2,9 h	~1 ano	-
Pireno ^d	~2,9 h	~120 dias	-

^apara concentração de radicais OH de $1,6 \times 10^6$ molécula cm^{-3} (média de 12 h) (Prinn et al., 1992)

^bpara concentração de radicais NO₃ de 5×10^8 molécula cm^{-3} (média de 12 h) (Atkinson, 1991)

^cpara concentração de O₃ de 7×10^{11} molécula cm^{-3}

^dpara ângulo solar Zenith de 0°.

Compostos menos voláteis estão preferencialmente associados com o aerossol, sofrendo uma maior interferência em processos de deposição úmida. Os HPAs absorvem radiação UV com comprimento de onda acima de 300 nm, presente no fluxo solar actínico, sendo muitos deles rapidamente foto-oxidados. Este é provavelmente, um dos principais processos de remoção de HPA na atmosfera, juntamente com a deposição úmida. A foto-oxidação ocorre principalmente sobre a superfície do material particulado, sendo a fotodegradação muito dependente da natureza do substrato sobre os quais estão adsorvidos (fuligem, *black carbon*, sílica gel, alumina, etc) (Zielinska, 2005). A decomposição destes compostos na atmosfera é função de parâmetros físicos (umidade, intensidade de radiação, tamanho da partícula) e da presença e concentração de espécies químicas reativas (NO_x, O₃, OH^{*}, etc).

2.2.7. Avaliação de risco à saúde

A avaliação do risco devido à exposição por inalação baseia-se nas concentrações atmosféricas dos poluentes resultantes de estudos epidemiológicos. A avaliação do risco ambiental associada com a inalação de HPAs é freqüentemente estimada em termos da concentração de Benzo(a)pireno (BaP) no ar (Menichini, 1999). O BaP é usado porque apresenta alto potencial carcinogênico e está, em geral, presente no ar ambiente. No entanto, BaP é apenas um dos muitos compostos carcinogênicos presentes na atmosfera, e as pessoas estão expostas à mistura e não a um único composto. Portanto, a utilização do BaP em detrimento dos outros HPAs resulta numa avaliação inadequada do risco da mistura de HPAs. O desenvolvimento e estabelecimento de fatores de equivalência tóxica (TEFs) tenta superar a desvantagem dessa aproximação. TEFs comparam a toxicidade relativa de HPAs individuais ao BaP (o mais carcinogênico) ao qual é atribuído o valor unitário. As concentrações individuais de cada HPA são então convertidas a equivalentes de BaP (BaP_{eq}) com base nos seus TEFs. Dos vários TEFs estabelecidos, os de Nisbet e LaGoy (1992) parecem refletir com exatidão o conhecimento disponível sobre a potência tóxica relativa dos HPAs individuais. Em seus estudos baseados nos TEFs em diferentes ambientes ocupacionais e na atmosfera, Petry *et al.* (1996) e Castellano *et al.* (2003) mostraram que a contribuição da potência carcinogênica de BaP sozinho está na faixa de 27-67 % da atividade carcinogênica das diferentes misturas de HPAs. Eles concluíram que a prática da avaliação de risco de misturas de HPAs com base nas concentrações atmosféricas de BaP sem considerar o perfil de variabilidade era válida, apesar de ser subestimada, e que BaP era um bom marcador para avaliar os riscos à saúde relacionados a HPAs (Omar *et al.*, 2006).

2.2.8. Padrões de Qualidade do ar para PM₁₀ e HPAs

Na maioria dos países, as políticas destas emissões têm estado e/ou estão sendo estabelecidas com o objetivo de enfrentar a poluição ambiental. Um dos poluentes legislados na União Européia é o material particulado de tamanho inferior a 10 µm (PM₁₀), com o limite de 50 µg m⁻³ em período de 24h, não podendo ser excedido mais de 35 vezes em um ano e com um limite anual de 40 µg m⁻³ aplicado desde 2005 (Diretiva da Qualidade do Ar 1999/30/CE). Em uma segunda etapa, o limite anual de PM₁₀ será de 20 µg m⁻³ com um limite de 50 µg m⁻³ em 24 h, e não excedidos mais de 7 vezes a partir de 2010 (Diretiva da Qualidade do Ar 1999/30/CE).

Um padrão de qualidade do ar define legalmente as concentrações máximas de um componente atmosférico para garantir a proteção da saúde e do bem estar das pessoas. Padrões de qualidade do ar são baseados em estudos científicos dos efeitos produzidos por poluentes específicos e são estabelecidos em níveis que possam propiciar uma margem de segurança adequada.

A Diretriz do Ar Limpo (Clean Air Act), que foi alterada em 1990, exigiu da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) a fixação de padrões de qualidade do ar para poluentes considerados prejudiciais à saúde pública. Esta Diretriz estabeleceu dois tipos de padrões de qualidade do ar: padrões primários, que fixam limites para proteger a saúde pública, incluindo a saúde de pessoas asmáticas, crianças e idosos. Podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazo, não devendo ser excedidos mais que uma vez ao ano; padrões secundários, que fixam limites para proteger o bem estar público, incluindo proteção contra a diminuição da visibilidade, danos para os animais, agricultura, vegetação e construções. Podem ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo. A Diretriz do Ar Limpo também prevê revisões periódicas dos padrões de qualidade do ar para garantir que eles ofereçam proteção adequada à saúde humana e ao meio ambiente, atualizando-os quando necessário.

Dessa forma, em 1997, a USEPA modificou os seus Padrões Nacionais de Qualidade do Ar Ambiente, estabelecendo limites de concentração média anual e diária para PM_{10} e $PM_{2,5}$. De acordo com os NAAQS (National Ambient Air Quality Standards) dos Estados Unidos, PM_{10} não deve exceder $150 \mu\text{g m}^{-3}$ ao longo de períodos médios de 24 horas ou superior a $50 \mu\text{g m}^{-3}$ em uma base anual e para partículas finas menores que $2,5 \mu\text{m}$, foram fixadas em $65 \mu\text{g m}^{-3}$ durante períodos de 24 h ou $15 \mu\text{g m}^{-3}$ como média anual (US-EPA, 1997). Um dos aspectos interessantes do estudo de PM é aquele baseado na sua composição. O PM pode ser composto e/ou suportado por poluentes tóxicos orgânicos e inorgânicos. De fato, vários estudos relacionados com os efeitos da poluição do ar sobre a saúde têm provado a ligação entre níveis elevados de partículas e as doenças respiratórias e cardíacas (Dockery e Pope, 1993).

Em recente atualização, com base nas últimas informações técnicas e científicas, EPA publicou duas alternativas para o estabelecimento de padrões de $PM_{2,5}$ que ofereçam mais proteção para a saúde humana: a manutenção do padrão anual em $15 \mu\text{g m}^{-3}$ e atualização do padrão de 24 horas dentro da faixa de $25\text{-}35 \mu\text{g m}^{-3}$ ou alteração do padrão anual de $PM_{2,5}$, entre $12\text{-}14 \mu\text{g m}^{-3}$ e para 24 horas entre $30\text{-}40 \mu\text{g m}^{-3}$, devendo um ou outro padrão, ou ambos, apresentarem, como o valor mais baixo, o centro desses intervalos.

Com relação a partículas grossas, a recomendação é que se revise o padrão primário atual de PM_{10} substituindo-o por um indicador de partículas torácicas grossas geralmente encontradas em áreas urbanas as quais não incluem geralmente partículas finas. Este indicador recomendado inclui partículas maiores que $2,5 \mu\text{m}$ e menores que $10 \mu\text{m}$ (expressas como $UPM_{10-2,5}$) em alusão à presença dessas partículas no ambiente urbano. Assim, recomenda-se a consideração de um padrão de 24 horas para $UPM_{10-2,5}$ com um valor entre 50 e $70 \mu\text{g m}^{-3}$ ou 60 e $85 \mu\text{g m}^{-3}$ valores estes abaixo dos quais se encontram 98 ou 99 % respectivamente, dos valores medidos. (USEPA, 2005).

Em 1998, o Conselho Nacional de Proteção Ambiental (NEPC) estabeleceu os primeiros padrões de qualidade do ar da Austrália como parte da Medida de Proteção Ambiental Nacional para a Qualidade do Ar Ambiente (NEPM).

De acordo com a Diretiva 1999/30/EC, de 01 de janeiro de 2001 os Estados-Membro são obrigados a medir as concentrações ambientais de PM₁₀ e PM_{2,5} além de preparar planos de ação para sua redução. Para PM₁₀ o padrão médio anual para 2005 é de 40 µg m⁻³ e para PM_{2,5} o limite anual recomendado pelo Comitê Europeu de Normalização para o mesmo ano, é de 20 µg m⁻³ (CEN, 1997).

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da Resolução CONAMA 03/1990, estabelece os padrões nacionais de qualidade do ar, regulamentando os seguintes parâmetros: partículas totais em suspensão (TSP), fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre (SO₂), monóxido de carbono (CO), ozônio (O₃) e dióxido de nitrogênio (NO₂).

A **Tabela 4** reúne os padrões de qualidade do ar estabelecidos por legislações ambientais de países como Estados Unidos, Austrália e Brasil para o material particulado.

Tabela 4: Padrões de Qualidade para Material Particulado

Poluente	Duração da exposição	Padrões* (µg m ⁻³)	Referência
TSP	Anual/24 horas	80/240	CONAMA-Brasil, 03/1990;
Fumaça	Anual/24 horas	60/150	CONAMA-Brasil, 03/1990;
PM ₁₀	Anual/24 horas	50/150	CONAMA-Brasil, 03/1990; USEPA-NAAQS, 1997; CEN-Europa, 1997; NEPM-Austrália, 1998;
	Anual/24 horas	50/150	
	Anual 24 horas	40 50	
PM _{2,5}	Anual	20	CEN-Europa, 1997; NEPM-Austrália, 1998; USEPA-NAAQS, 2005;
	Anual/24 horas	8/25	
	Anual/24 horas	15/25	
UPM _{10-2,5}	24 horas	50-70 (98 %) 60-85 (99 %)	USEPA-NAAQS, 2005;

*Limites estabelecidos para concentração média anual e diária (24 horas)

Os diferentes valores são definidos em função do tempo de duração da exposição, sendo a de longo prazo associada aos efeitos à saúde humana. Limites para HPAs em ar ambiente não foram fixados pela EPA. No entanto, para exposição ocupacional, OSHA (US-Occupational Safety and Health Administration, 2004) fixou

o limite de exposição permitido para trabalhadores em resinas voláteis de alcatrão em $0,2 \text{ mg m}^{-3}$ para uma jornada média de 8 horas de trabalho diário.

A Organização Mundial de Saúde (WHO) fixou o risco do benzo(a)pireno (BaP, indicador de HPAs) em $8,7 \cdot 10^{-2} (\mu\text{g m}^{-3})$ e não apresenta valores para PM_{10} e $\text{PM}_{2,5}$ devido a insuficiência nas pesquisas (WHO, 2001). No entanto, este é somente um valor recomendado, não tem força de lei.

A **Tabela 5** apresenta as diretrizes estabelecidas por alguns países europeus para limitar as concentrações de HPAs (BaP e FLT) no ar ambiente.

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

País	Padrões de Ar Ambiente	
	Significado dos padrões e referências	Padrões
Bélgica-área flamenga	Valores propostos	BaP (média anual): 1 ng m^{-3} como valor limite 0,5 ng m^{-3} como valor guia 0,1 ng m^{-3} como valor meta
Croácia	Diretrizes	BaP (média anual): 2 ng m^{-3} como valor limite guia 0,1 ng m^{-3} como valor guia recomendado
França	Valores recomendados	BaP (média anual): 0,7 ng m^{-3} como valor limite 0,1 ng m^{-3} como valor guia
Alemanha	Valor meta	BaP: 1,3 ng m^{-3}
Itália	Objetivo de qualidade legal	BaP (média anual em vigor): 1 ng m^{-3}
Holanda	Objetivo de qualidade não-legal	BaP (média anual): 1 ng m^{-3} como valor limite 0,5 ng m^{-3} como valor guia
Suécia	Diretrizes recomendadas	BaP (média anual): 0,1 ng m^{-3} Fluoranteno: 2 ng m^{-3}
Reino Unido	Diretrizes recomendadas	BaP (média anual): 0,25 ng m^{-3}
WHO	Unidade de Risco	BaP: $8,7 \times 10^{-2} [\mu\text{g m}^{-3}]$

2.2.9. Amostragem de HPAs atmosféricos

O estado físico dos HPAs na atmosfera deve ser considerado na seleção do equipamento de amostragem. Compostos com 4 ou mais anéis estão quase exclusivamente adsorvidos no material particulado em suspensão, enquanto os HPAs de massa molecular mais baixa estão parcial ou totalmente presentes na fase vapor (Coutant *et al.*, 1988).

No monitoramento de ar ambiente é prática comum a medida apenas dos HPAs associados às partículas (Menichini, 1992), já que o câncer de pulmão é o principal risco associado com a inalação de tais compostos. Dos HPAs classificados como prováveis ou possíveis carcinógenos humanos, apenas benzo(a)antraceno é encontrado em níveis significantes na fase vapor (Van Vaeck *et al.*, 1984; Coutant *et al.*, 1988).

HPAs e compostos orgânicos semivoláteis com pressão de vapor entre 10^{-4} e 10^{-11} atm à temperatura ambiente, existem no ar como vapor ou adsorvidos em material particulado. A razão da distribuição vapor-partícula é controlada pela pressão de vapor do composto e pela concentração total de partículas em suspensão (Finlayson-Pitts e Pitts, 1986).

2.2.9.1. Amostragem ativa

Os métodos de amostragem ativa requerem o bombeamento do ar através de um meio coletor com a função de reter os analitos. Em monitoramento ambiental a taxa de fluxo de ar usado para amostrar HPAs é de $0,3-1,5 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$, enquanto para estudos de exposição ocupacional as taxas são muito mais baixas.

O PM é geralmente coletado em amostradores de alto volume (Hi-vol), por meio de sucção, com fluxo de $1,1-1,2 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$. Este sistema utiliza um filtro para a retenção do material particulado e, em alguns modelos, um adsorvente para reter os compostos na fase vapor. A diminuição ou o aumento da concentração de compostos semivoláteis sobre o filtro depende da variação da temperatura e da

concentração das espécies químicas, durante a coleta. As perdas podem ocorrer por degradação química ou por volatilização (dessorção) (Lopes e Andrade, 1996).

Outra alternativa é a utilização de um sistema de difusão em tubos de vidro denominados “denuder”. O material particulado e os compostos, em fase vapor, passam através de um sistema de tubos cilíndricos com a parede interna revestida com um adsorvente sólido ou um líquido de alto ponto de ebulição. Neste tipo de amostrador as moléculas do vapor são removidas da corrente de ar pelo processo de difusão, ficando retidas sobre as paredes do denuder. O material particulado difunde mais lentamente, passa através do denuder e é então retido sobre o filtro. Os compostos orgânicos semivoláteis (COS) são parcialmente removidos das partículas pela corrente de ar, sendo coletados na seção do sólido adsorvente. A soma dos COS retidos no filtro e no adsorvente representa o total contido no aerossol atmosférico. A completa remoção de componentes da fase vapor pelo denuder é essencial para o sucesso deste método (Coutant *et al.*, 1988).

Impactadores em cascata são utilizados para medir partículas fracionadas por tamanho, com base no diâmetro aerodinâmico das mesmas (Cecinato *et al.*, 1999; Schnelle-Kreis *et al.*, 2001; Kawanaka *et al.*, 2004). Os do tipo Berner podem apresentar versões com múltiplos estágios com fluxos variáveis. Um problema apresentado por esse tipo de amostrador é o repique de partículas (bounce) sobre o meio coletor, o que leva a uma perda parcial do particulado. Todavia, é possível reduzir o repique das partículas pela otimização das propriedades adesivas da superfície onde elas impactam (Park *et al.*, 1992; Schnelle-Kreis *et al.*, 2001). Alguns tipos de cobertura têm sido estudadas para aplicação em análises de compostos variados, porém nenhuma é adequada para compostos orgânicos semivoláteis, uma vez que tais coberturas possuem alta capacidade de adsorção para gases lipofílicos. Outra alternativa para reduzir o repique é realizar a amostragem em condições de alta umidade relativa na qual partículas submicrométricas contêm água o suficiente para evitar o repique (Schnelle-Kreis *et al.*, 2001).

A **Figura 4** mostra a foto de um impactador em cascata do tipo Berner de 6 estágios (0,06; 0,18; 0,55; 1,7; 4,9; 15 μm).

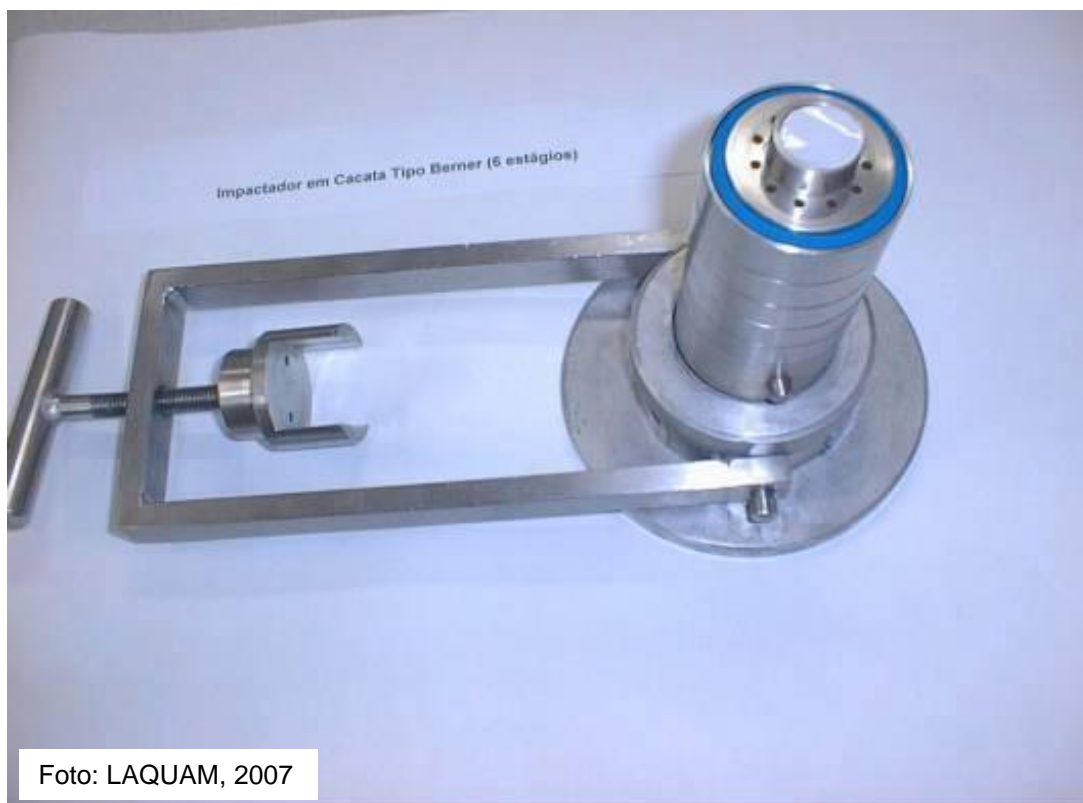


Figura 4: Impactador em Cascata Berner com 6 estágios

2.2.9.2. Amostragem passiva

Vários estudos têm mostrado que amostradores passivos de ar, incluindo dispositivos de membrana semipermeável (SPMDs) (Yusà *et al.*, 2005), amostradores baseados em resinas XAD (Wania *et al.*, 2003), folhas de fibra de vidro cobertas com triestearina (Müller *et al.*, 2000), amostradores de vidro cobertos com polímero (POGs) e amostradores baseados em polietileno (Bartkow *et al.*, 2004) são ferramentas úteis na amostragem de compostos orgânicos semivoláteis (HPAs, PCBs, PCDDs, PCDFs e vários pesticidas). A grande vantagem dos amostradores passivos em relação aos ativos deve-se ao fato de que eles acumulam os analitos por difusão dispensando qualquer tipo de energia para a sua operação.

Modelos matematicamente simples são usados para descrever o processo de acumulação dos analitos no amostrador. De maneira muito simples, os amostradores passivos são tratados como compartimentos únicos e a acumulação

dos poluentes no amostrador é o resultado do equilíbrio entre os processos de absorção e de eliminação (Bartkow *et al.*, 2005).

SPMDs têm sido usados com frequência cada vez maior na investigação de contaminantes ambientais lipofílicos apolares usando amostragem passiva. O SPMD consiste de um filme fino de trioleína pura, selado dentro de um tubo de polietileno de baixa densidade. Esta membrana tem cavidades ou buracos transientes na faixa de 5-10 Å e somente compostos hidrofóbicos de pequena ou moderada massa molecular ($< 600 D_a$) permeiam a membrana. A capacidade dos SPMDs acumularem substâncias hidrofóbicas é geralmente relacionada ao seu coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) e, devido à obtenção de fatores de concentração muito altos, contaminantes hidrofóbicos podem ser analisados mesmo em níveis de ultra-traços, resultando em melhor avaliação da exposição (Yusà *et al.*, 2005).

2.2.10. Meios de coleta de HPAs na fase gasosa

A amostragem ativa de HPAs na fase vapor utiliza comumente filtros impregnados e sólidos adsorventes.

Estudos usando múltiplos filtros, alguns impregnados, simplesmente os utilizam sobrepostos ou em suportes especialmente fabricados para contê-los (König *et al.*, 1980; König *et al.*, 1983; Spitzer e Dannecker, 1983 *apud* Peltonen e Kuljukka, 1995). Cartuchos contendo adsorventes sólidos são também freqüentemente usados. Vários adsorventes sólidos ou líquidos cobrindo suportes que atuam como fases estacionárias têm sido usados, para capturar poluentes na fase vapor. Vários fatores determinam a escolha do adsorvente como eficiência de coleta: capacidade do adsorvente (volume de saturação -“breakthrough”), estabilidade química do adsorvente durante a amostragem, armazenagem e extração, baixo nível de branco, baixa afinidade por vapor d’água e recuperação alta e fácil dos vapores adsorvidos. Para a amostragem de HPAs os adsorventes usados incluem Tenax, XAD-2, espuma de poliuretano (PUF), Florisil, Chromosorb 102 e SepPak-C18 em Porasil (Jackson e Cupps, 1978; Lindgren *et al.*, 1980; Russwurm *et al.*, 1981 *apud*

Peltonen e Kuljukka, 1995). Nos amostradores de alto volume, adsorventes como Porapak Q e S, Chromosorb, Tenax e espuma de poliuretano têm sido usados para coletar compostos orgânicos na fase gasosa (Umstead, 1968; Williams e Dravnieks *et al.*, 1971; Zlatkis *et al.*, 1973; Bidleman e Olney, 1974; Bertsch *et al.*, 1974 *apud* Peltonen e Kuljukka, 1995; Beretta, 2000).

Espuma de poliuretano (PUF) é o mais popular, particularmente para o uso em amostradores de alto volume devido à queda de pressão causada pelo PUF, ao baixo nível de branco conseguido e baixo custo. No entanto, a necessidade de purificação das espumas, geralmente feita através de extração dos PUFs em Soxhlet, torna o seu uso trabalhoso, exige grandes quantidades de solventes e consome muito tempo (24 a 48 horas). Quando se dispõe de um sistema de extração por fluido supercrítico essa questão é minimizada, pois se consegue purificar as espumas rapidamente e com baixo consumo de solventes.

A **Tabela 6** apresenta as propriedades físicas de alguns adsorventes utilizados para pré-concentrar HPAs na fase gasosa.

Tabela 6: Propriedades físicas de adsorventes usados na pré-concentração de HPAs na fase gasosa (Camel e Caude, 1995).

Adsorvente	Composição	Área superficial (m² g⁻¹)	Tamanho médio do poro (Å)	Temperatura limite
Sílica gel	SiO ₂	300-800	20-40	
Alumina	Al ₂ O ₃			
Florisil	Silicato de magnésio			
Tenax				
Tenax GC	Poli(2,6-difenil-p-óxido fenileno)	19-30	720	450
Tenax TA	Poli(2,6-difenil-p-óxido fenileno)	35		300
Tenax GR	Poli(2,6-difenil-p-óxido fenileno) com 23 % de carbono grafitizado			350
Chromosorb				
Chromosorb 102	Copolímero do estireno-divinilbenzeno	300-400	90	250
Chromosorb 104	Copolímero acrilonitrila-divinilbenzeno	100-200	700	250
Chromosorb 106	Poliestireno	700-800	50	225
Porapak				
Porapak P	Copolímero do estireno-divinilbenzeno	100-200	150	250
Porapak Q	Copolímero etilvinilbenzeno-divinilbenzeno	600-800	75	250
Resinas Amberlite				
XAD-2	Copolímero do estireno-divinilbenzeno	290-300	85-90	200
XAD-8	Resina polimetil-metacrilato	140	250	150
Carvão				
Carvão ativo (coco)	Carbono	800-1000	20	220
Carbotrap	Carbono negro grafitizado	100		400
Carbopack B	Carbono negro grafitizado	100	3000	>400
Carbosieve B	Peneira molecular (carbono)	1000		
Carbosieve S-III	Peneira molecular (carbono)	820		400
PUF	Espuma de poliuretano	0,007-0,035		

2.2.11. Meios de coleta de HPAs na fase particulada

Várias técnicas têm sido desenvolvidas e usadas para a amostragem de HPAs no PM em atmosfera interna e externa. O monitoramento ambiental é realizado convencionalmente com amostradores de alto volume providos de filtros sobre os quais a fração particulada contendo os HPAs é fixada. Para a determinação da exposição individual são usados geralmente, equipamentos portáteis de baixo volume para amostragem direta da zona de respiração.

Vários tipos de filtros têm sido usados para coletar HPAs. Dois deles, o de fibra de vidro e o de membrana de prata, têm sido utilizados com mais frequência na amostragem de HPAs atmosféricos com amostradores de alto e baixo volume. O amostrador de alto volume é muito usado em monitoramento ambiental sendo mais usados os filtros de fibra de vidro.

A escolha do filtro de fibra de vidro deve-se a possibilidade de se obter brancos com baixo nível de orgânicos. O pré-tratamento dos filtros de fibra de vidro consiste na queima entre 400-500 °C, mas também se usa pré-extração dos mesmos em uma variedade de solventes. Filtros de fibra de vidro cobertos com PTFE estão em crescente uso como meio coletor para orgânicos. No entanto, uma comparação do filtro de fibra de vidro normal com o coberto com PTFE mostrou que não existem diferenças na amostragem de HPAs em alto volume para amostras de emissões de diesel (Westaway e Faulds, 1982 *apud* Peltonen e Kuljukka, 1995).

Uma comparação do material do filtro usado em amostragem de HPAs de alto volume revelou que filtros de fibra de vidro forneceram concentrações substancialmente mais altas de HPAs de baixa massa molecular quando comparado a filtros de PTFE (Raat *et al.*, 1990 *apud* Furton *et al.*, 1993). As concentrações de HPAs adsorvidos sobre particulados atmosféricos foram negativamente correlacionadas com a temperatura durante a amostragem devido à volatilização, foto-degradação e modificações sazonais das emissões do tráfego urbano (Valério e Pala, 1991 *apud* Furton *et al.*, 1993). Testes de estabilidade durante a estocagem revelaram que HPAs (fluoranteno/ pireno a coroneno) do ar ambiente coletado sobre PTFE/PUF pode ser estocado no escuro em vasos fechados em temperatura

ambiente por até 118 dias sem perdas observáveis (Kloster *et al.*, 1992 *apud* Furton *et al.*, 1993).

2.3. Formação de artefatos de amostragem

Embora seja relativamente fácil determinar a concentração total (fase vapor + partícula) para materiais semivoláteis, a medida exata da concentração média existente em uma fase específica no momento da amostragem é difícil. A determinação de compostos orgânicos particulados (como carbono total ou como espécies semivoláteis individuais) pode estar sujeita a erros positivos devido à adsorção de espécies presentes na fase vapor na entrada do amostrador, por adsorção sobre um meio coletor, usualmente um filtro, assim como sobre o material particulado coletado previamente. Contrariamente, volatilização pode ocorrer após a coleta, resultando em um artefato negativo (Appel, 1993).

Tempo de coleta prolongado é geralmente necessário para a detecção de HPAs atmosféricos, porém, a exposição prolongada das partículas do aerossol altera a sua composição química. Volatilização e/ou transformações químicas e fotoquímicas levam a concentrações subestimadas de HPAs. Aqueles de baixa massa molecular, distribuídos entre partículas e vapor são os mais sujeitos a artefatos de amostragem. Benzo(a)antraceno e benzo(a)pireno podem ser oxidados durante a amostragem, enquanto fenantreno e criseno, compostos mais estáveis, mantêm sua integridade química (De Martinis *et al.*, 2002).

Na amostragem com Hivol a causa mais comum de artefato é blow-off (perdas por volatilização de compostos) e sua extensão é também influenciada por variações da temperatura e umidade ambientes, responsáveis pela manutenção do equilíbrio durante a amostragem.

Vários artefatos podem ocorrer durante a amostragem, como aqueles provocados por blow-off (Van Vaek *et al.*, 1984; Coutant *et al.*, 1988; Hart e Pankow, 1994; Kamens e Coe, 1997 *apud* Possanzini *et al.*, 2004) e por adsorção da fração gasosa sobre partículas já coletadas ou pelo próprio filtro (blow-on) (Hart e Pankow, 1994 *apud* Possanzini *et al.*, 2004).

2.4. Metodologia Analítica

Como a maioria das amostras ambientais contém pequenas quantidades de HPAs, técnicas sofisticadas são requeridas para sua detecção e quantificação. Assim, extração eficiente dos analitos da matriz da amostra é usualmente seguida por uma ou mais etapas de purificação, de forma que a amostra a ser analisada esteja livre tanto quanto possível de impurezas e interferentes. Muitas técnicas de extração e purificação têm sido descritas, validadas e recomendadas, mas nenhuma delas é reconhecida como a melhor para uma dada matriz.

A determinação direta de traços de HPAs e seus derivados por técnicas cromatográficas de alta eficiência ainda é muito difícil. As limitações estão associadas não apenas com a insuficiente sensibilidade destas técnicas, mas com a interferência da matriz. Por esta razão, técnicas de separação e pré-concentração são necessárias. Os métodos de extração de HPAs de amostras de material particulado atmosférico incluem os tradicionais Soxhlet e Ultrassom, e as técnicas mais modernas de extração por fluido supercrítico, assistida por microondas e acelerada por solvente.

No entanto, as análises de HPAs atmosféricos apresentam muitos problemas: as amostras de particulado atmosférico são extremamente complexas e frequentemente contêm diferentes classes de compostos em quantidades variadas; concentrações muito baixas exigem métodos analíticos mais sensíveis os quais não são adequados para grandes quantidades; as amostragens de HPAs atmosféricos comumente utilizam filtros ou adsorventes, que não são apropriados para as espécies mais voláteis e podem ser perdidas antes da detecção e/ou outras espécies não podem ser totalmente extraídas uma vez adsorvidas; forte influência dos contaminantes ambientais, etc.

2.4.1. Métodos de extração de HPAs

Um método de extração ideal deve ser rápido, simples e com baixo custo operacional. Além disso, deve fornecer recuperação quantitativa dos analitos investigados; deve fornecer um extrato pronto para análise sem qualquer etapa adicional de concentração ou fracionamento; e não deve gerar resíduo adicional.

Infelizmente, extrações líquidas estão longe dessa idealidade, requerendo freqüentemente várias horas ou mesmo dias para sua realização, fornecem um extrato diluído (o que obriga a uma etapa de concentração quando se trata da análise de traços) e pode resultar em recuperação não quantitativa dos analitos.

HPAs de amostras ambientais sólidas como particulado atmosférico, solos e sedimentos são tradicionalmente extraídos por extrator Soxhlet (Liu *et al.*, 2005; Abrantes *et al.*, 2004; Vasconcellos *et al.*, 2003; DeMartinis *et al.*, 2002) ou por ultrasonicação (Santos *et al.*, 2004; Zheng *et al.*, 2000; Lodovici *et al.*, 2003; Sisovic *et al.*, 2002; Pereira *et al.*, 2002; Guo *et al.*, 2003; Fernandes *et al.*, 2002; Manoli *et al.*, 2004) usando uma variedade de solventes orgânicos incluindo acetona, benzeno, tolueno, cloreto de metileno, etc. Estes métodos tradicionais são eficientes para muitas amostras; no entanto, a extração por Soxhlet requer grandes volumes de solventes, alto consumo de água, energia e muitas horas de extração, além de exigir pelo menos uma etapa de clean-up para remover as espécies interferentes antes da análise final. A sonicação requer a realização de várias extrações sucessivas. Portanto, as duas técnicas tradicionalmente utilizadas apresentam grandes desvantagens além de levar a inevitáveis perdas dos analitos por conta da extensa manipulação da amostra e da geração de resíduos indesejáveis (Chee *et al.*, 1997a).

Na última década cresceu a demanda por novas técnicas de extração que fossem acessíveis à automação, com tempos de extração e consumo de solventes reduzidos para prevenir a poluição em laboratórios analíticos e reduzir os custos de preparação da amostra (Eskilsson e Björklund, 2000).

Direcionados por esses propósitos, os avanços na preparação da amostra têm resultado em uma variedade de técnicas como MAE - extração assistida por microondas (Camel, 2000), SFE - extração por fluido supercrítico (Smith, 1999) e PLE - extração líquida pressurizada (Björklund e Bowadt, 2000). Estes métodos

modernos têm como característica comum o aumento da eficiência da extração devido ao uso de solventes em altas temperaturas e pressões. Além disso, eles requerem um tempo reduzido de extração, utilizam uma quantidade menor de solvente, permitem extração de várias amostras simultaneamente e podem ser automatizados.

2.4.1.1. Extração com Fluido Supercrítico

A extração por fluido supercrítico (SFE) é uma técnica que tem recebido considerável atenção como uma alternativa aos métodos clássicos. A recuperação de HPAs de soluções aquosas envolve tradicionalmente, extração com solventes orgânicos (hexano, diclorometano, clorofórmio, etc.). SFE tem provado ser uma alternativa poderosa aos métodos de extração líquida convencionalmente usados em análise ambiental. HPAs são extraídos por SFE diretamente de sólidos endógenos, de matrizes líquidas ou de adsorventes sólidos onde estão associados com posterior recuperação (Barnabas *et al.*, 1995; Hawthorne *et al.*, 2000; Luque de Castro e Jiménez-Carmona, 2000). A principal vantagem da SFE é a relativa facilidade com a qual pode ser acoplada a técnicas cromatográficas, particularmente cromatografia gasosa (GC) e cromatografia por fluido supercrítico (SFC). Dióxido de carbono é o fluido primário usado em muitas aplicações de SFE porque ele tem pontos críticos baixos (temperatura crítica-31,3°C, pressão crítica-1070 psi), é atóxico, não inflamável, inodoro, disponível em alta pureza, barato, e elimina os problemas com a disposição de resíduos de solvente. Infelizmente, a natureza apolar do dióxido de carbono impede a sua aplicação para a recuperação de HPAs de alta massa molecular ou aqueles fortemente adsorvidos na matriz ambiental. Fluidos alternativos como N₂O e CHClF₂ (Freon-22) forneceram altas recuperações de HPAs do resíduo de petróleo, quando comparado a CO₂. Alternativamente, o uso de solventes orgânicos modificadores (metanol) ou a derivatização química “in situ” tem melhorado a recuperação de HPAs quando se emprega o CO₂ como fluido supercrítico, (Hawthorne *et al.*, 1992; Furton *et al.*, 1993).

2.4.1.2. Extração Líquida Pressurizada (PLE)

Emprega um sistema fechado com fluxo dirigido que possibilita usar solventes orgânicos convencionais em temperaturas bem acima dos seus pontos de ebulição. Este método é comercializado em versão automatizada ou manual como extração acelerada por solvente (ASE). Uma válvula de restrição garante que o solvente permaneça no estado líquido, porém com o seu poder de solvatação aumentado e a sua viscosidade reduzida conseqüentemente, alcançando altas taxas de difusão. Tanto o modelo estático como o de fluxo dirigido, podem ser usados. Neste último, solvente novo é continuamente introduzido na amostra o que, se por um lado melhora a extração, por outro dilui ainda mais o extrato (Smith *et al.*, 2003). Uma característica essencial do sucesso do sistema é a capacidade para realizar extrações múltiplas e a possibilidade de automação.

2.4.1.3. Extração Assistida por Microondas (MAE)

Dentre as técnicas modernas, MAE tem atraído atenção particular pois permite a extração de analitos de matrizes sólidas com rapidez e eficiência quando comparada às técnicas convencionais (Camel, 2000). Diferente das técnicas clássicas de extração que submetem os solventes às suas temperaturas de ebulição na pressão atmosférica, a energia de microondas aquece as amostras e os solventes em vasos fechados e pressurizados. O resultado disso é uma extração completa em poucos minutos ao contrário dos métodos tradicionais que chegam a consumir até 48 horas, como é o caso da extração por Soxhlet. Além disso, os equipamentos de extração por microondas disponíveis no mercado podem extrair de 10 a 14 amostras simultaneamente, o que torna ainda mais atrativa a utilização dessa técnica. A extração assistida por microondas consiste no aquecimento do solvente extrator em contato com a amostra pela energia das microondas. A partição dos analitos de interesse da matriz para o solvente extrator depende da temperatura e da natureza do solvente.

O princípio do aquecimento por microondas baseia-se no efeito direto das microondas sobre as moléculas por condução iônica e rotação de dipolos. Em algumas aplicações os dois mecanismos ocorrem simultaneamente. A condução iônica é a migração de íons por eletroforese quando um campo elétrico é aplicado. A resistência da solução a este fluxo de íons resulta em fricção e, conseqüentemente, no aquecimento da solução. A rotação de dipolo significa o realinhamento dos dipolos com o campo aplicado. Em 2450 MHz, que é a freqüência usada em sistemas comerciais, os dipolos alinham $4,9 \times 10^9$ vezes por segundo e este movimento molecular forçado resulta em aquecimento (Camel, 2000).

Para aquecer uma amostra por microondas é necessária a presença de um composto dielétrico. Quanto maior a constante dielétrica, maior a liberação de energia térmica e mais rápido se dá o aquecimento em uma dada freqüência. A capacidade de um solvente absorver a energia de microondas e transferi-la, na forma de calor, para outras moléculas depende em parte do fator de dissipação ($\tan \delta$). O fator de dissipação é dado pela seguinte equação (Kingston e Jassie, 1988; Jassie *et al.*, 1997; Dean *et al.*, 1999 *apud* Eskilsson e Björklund, 2000): $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$, onde ϵ'' é a perda dielétrica (uma medida da eficiência de conversão da energia de microondas em calor) e ϵ' é a constante dielétrica (uma medida da polarizabilidade de uma molécula em um campo elétrico). Moléculas polares e soluções iônicas absorvem fortemente a energia de microondas porque elas têm um momento de dipolo permanente que é afetado pelas microondas. Contudo, solventes apolares como hexano não aquecem quando expostos a microondas. Na Tabela 7 são mostrados alguns parâmetros físicos, incluindo constantes dielétricas e fatores de dissipação, para os solventes usados em mais de 90 % das aplicações.

Em vasos fechados, o solvente pode ser aquecido bem acima do seu ponto de ebulição, assim aumentando a eficiência da extração e a velocidade do processo. A Tabela 6 também registra valores elevados de temperaturas alcançadas por alguns solventes, em vaso fechado.

Tabela 7: Constantes físicas e fatores de dissipação para alguns solventes usados em MAE (Jassie *et al.*, 1997).

Solvente	Constante Dielétrica ^a	Momento de dipolo ^b	Fator de Dissipação, $\tan \delta$ ($\times 10^{-4}$)	Ponto de Ebulição ^c (°C)	Temperatura em vaso fechado ^d (°C)
Água	78,3	2,3	1570	100	
Acetonitrila	37,5			82	194
Metanol	32,6	2,87	6400	65	151
Etanol	24,3	1,96	2500	78	164
Acetona	20,7			56	164
2-Propanol	19,9	1,66	6700	82	145
Hexano	1,89			69	-e
Hexano:acetona (1:1)				52	156
DCM: acetona (1:1)					161

^aDeterminado a 20 °C.

^bDeterminado a 25°C.

^cDeterminado em 101,4 kPa.

^dDeterminado em 1207 kPa.

^e nenhum aquecimento por microondas

Comparando metanol e água pode-se ver que o metanol tem constante dielétrica mais baixa, porém uma perda dielétrica mais alta do que a água. Isto indica que metanol, comparado à água, tem menor capacidade de obstruir as microondas quando elas o atravessam, conseqüentemente maior capacidade para converter a energia de microondas em calor.

Embora o uso de MAE tenha sido extensivamente investigado para extração de HPAs de amostras ambientais sólidas como solos e sedimentos (Pino *et al.*, 2000; Lopez-Avila *et al.*, 1994; Zhang *et al.*, 2004; Chee *et al.*, 1996; Saim *et al.*, 1997), relativamente poucos estudos foram publicados para extração de HPAs em PM (Barnabas *et al.*, 1995; Piñeiro-Iglesias *et al.*, 2000; Shu *et al.*, 2003a; Chee *et al.*, 1997b; Karthikeyan *et al.*, 2006). Piñeiro-Iglesias *et al.* (2000) avaliaram a aplicabilidade de MAE para a extração de HPAs de partículas atmosféricas e validaram o método usando padrões certificados de particulado urbano (NIST SRM-1648) e de exaustão de diesel (NIST SRM-1650). O procedimento otimizado com a mistura acetona-hexano como solvente em 400 W e 20 minutos obteve recuperações na faixa de 70-103 % para o particulado urbano enquanto as

partículas de diesel apresentaram recuperações mais baixas para os HPAs de alta massa molecular. Shu *et al.* (2003a) publicaram um procedimento de extração assistida por microondas para HPAs em PM ambiente. Seu procedimento otimizado usou uma mistura de tolueno-acetona (95:5) em 150 W por 20 minutos. A recuperação obtida para os HPAs contidos em NIST SRM-1649a variou de 77-116 %. Recentemente, Karthikeyan *et al.* (2006), publicaram um procedimento para a determinação de 16 HPAs por MAE em baixa temperatura. O procedimento otimizado foi validado usando dois diferentes SRMs (1648 e 1649a) e amostras de filtros fortificados. A aplicação da técnica proposta foi demonstrada pela extração e análise de HPAs em amostras reais.

A aplicação da energia de microondas para a preparação de uma amostra pode ser realizada de duas formas: em sistemas fechados (extração assistida por microondas pressurizada, MAE) e em sistemas abertos sob pressão atmosférica (extração assistida por microondas focalizada, comumente indicada pela sigla FMAE). Muitos estudos têm empregado FMAE (Letellier *et al.*, 1999; Budzinski *et al.*, 1999; Shu *et al.*, 2000, 2003a, 2003b;) e MAE (Lopez-Avila *et al.*, 1994; Lopez-Avila *et al.*, 1995; Wang *et al.*, 1999; Ericsson e Colmsjö, 2002) para extrair HPAs de amostras de solo, sedimento e matrizes biológicas. No entanto, poucos autores aplicaram MAE para extrair HPAs de amostras atmosféricas (Chee *et al.*, 1997b), estando as avaliações neste sentido restritas a análises de materiais padrão de referência de particulado atmosférico como pode ser visto na **Tabela 8** onde estão listadas as aplicações de MAE, em vaso fechado, para a extração de HPAs.

Uma das principais vantagens do uso de MAE é a redução do tempo de extração. Isto pode ser atribuído à diferença no desempenho do aquecimento empregado pela técnica de microondas e o aquecimento convencional. No aquecimento convencional um período finito de tempo é necessário para aquecer o recipiente antes do calor ser transferido para a solução, enquanto as microondas aquecem a solução diretamente, mantendo o gradiente de temperatura mínimo e acelerando a velocidade do aquecimento. Adicionalmente MAE permite uma redução significativa no consumo de solventes orgânicos assim como a possibilidade de extrair múltiplas amostras uma vez que os instrumentos disponíveis no mercado são capazes de extrair até 14 amostras simultaneamente. Além disso, a extração pode ser realizada com solventes não clorados que são menos perigosos

que os solventes clorados usados em métodos tradicionais (Villar *et al.*, 2004). Conseqüentemente, MAE é uma alternativa atrativa às técnicas de extração convencionais. Como pode ser visto na tabela 8 abaixo a técnica de MAE ainda é pouco explorada para a extração de PM em amostras reais.

Tabela 8: Trabalhos reportados na literatura onde HPAs foram extraídos por microondas

Matriz/Padrão de Referência	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo de Extração (min)	Recuperação (%)	Referência
Padrão de referência, solos e sedimentos	Hexano-Acetona (1:1)	115	10	65-115	[1]
Sedimento	Hexano-Acetona (1:9)	110	10	83,3-117,4	[2]
Padrão de referência e sedimentos	Hexano-Acetona (1:1)	115	5	73,5-136,8	[3]
Sedimento de referência e particulado atmosférico	Hexano-Acetona (1:1)	115	10	73,5-105	[4]
Solo contaminado	Acetona	120	20	75-105	[5]
Padrão de referência	Hexano-Acetona (1:1)	-	20	96,4-103	[6]
Padrão de referência e PM _{2,5}	Hexano-Acetona (1:1)	50-55	20	79-125	[7]

[1]- Lopez-Avila *et al.*, 1994. [2]- Zhang *et al.*, 2004. [3]- Chee *et al.*, 1996. [4]- Chee *et al.*, 1997b. [5]- Saim *et al.*, 1997. [6]- Piñeiro-Iglesias *et al.*, 2000. [7]-Karthikeyan *et al.*, 2006.

Vários estudos fizeram a comparação de MAE com outras técnicas de extração. A **Tabela 9** resume as técnicas de extração mais comuns para matrizes sólidas e apresenta suas vantagens e desvantagens. Como pode ser notado na referida tabela, o processo de cleanup é uma desvantagem comum a todas as técnicas de extração comparadas.

Tabela 9: Comparação entre as técnicas de extração tradicionais e modernas

Técnica	Tempo de extração	Quantidade de amostra	Volume de solvente (Resíduo gerado)	Vantagens	Desvantagens
Soxhlet	3 – 48 horas	1 – 30 g	100– 500 mL	Não requer filtração, baixo investimento	Longo tempo de extração, grande volume de solvente, etapa de clean-up necessária.
US	10 – 60 min	1 – 30 g	30 – 200 mL	Extrações múltiplas, baixo investimento	Grande volume de solvente, etapa de clean-up e extrações sucessivas podem ser necessárias
MAE	3 – 30 min	1 – 10 g	10 – 40 mL	Rapidez, extrações múltiplas, baixo consumo de solvente, temperaturas elevadas, investimento moderado	Solvente capaz de absorver microondas, clean-up, tempo de espera para resfriamento do vaso de extração.
FMAE	10 – 60 min	1 – 30 g	10 – 150 mL	Rapidez, baixo consumo de solvente, investimento moderado	Solvente capaz de absorver microondas, clean-up, tempo de espera para resfriamento do vaso de extração
PLE	5 – 30 min	1 – 30 g	10-100 mL	Rapidez, baixo consumo de solvente, altas temperaturas, não requer filtração, sistemas automatizados	Cleanup necessário, alto investimento
SFE	10 – 60 min	1 – 5 g	2–5 mL (trap sólido) 5–20 mL (trap líquido)	Rapidez, volume mínimo de solvente, temperaturas elevadas, dispensa clean-up/filtração, sistemas automatizados, extratos concentrados, relativamente seletivo quanto a interferentes da matriz.	Muitos parâmetros para otimizar, especialmente o recolhimento do analito, alto investimento.

US- Ultrassom
MAE- Extração Assistida por Microondas
FMAE- Extração Assistida por Microondas Focalizada

SFE- Extração por Fluido Supercrítico
PLE- Extração Líquida Pressurizada

3. MATERIAL e MÉTODOS

3.1. Caracterização da área estudada

O Recôncavo Baiano compreende a Baía de Todos os Santos–BTS (a maior do Brasil com 1.052 Km²) e as terras ao seu redor situadas entre os paralelos 12° 33' - 13° 10' S e os meridianos 38° 00' – 39° 00' W. A circulação atmosférica na BTS obedece ao padrão do Nordeste brasileiro, que sofre a interferência predominante dos alísios provenientes do anticiclone semifixo do Atlântico Sul (correntes de Este), durante quase todo o ano. Atuam ainda, a convergência intertropical – CIT (correntes de Norte), a massa equatorial continental – mEc (correntes de Oeste), que no entanto atinge a área de forma enfraquecida e as frentes polares (correntes de Sul), responsáveis pela chegada das frentes frias e mudanças significativas nas condições do tempo (CRA, 2004).

Os municípios do entorno da BTS podem ser divididos em dois grupos distintos. No primeiro grupo, incluem-se as cidades históricas, de grande importância econômica na época do Brasil-Colônia, que atualmente encontram-se em processo de estagnação econômica: Cachoeira, São Félix, Maragogipe, Muritiba, Jaguaripe, Santo Amaro, Itaparica e Vera Cruz. No segundo grupo, estão os municípios cuja dinâmica sócio-econômica atual encontra-se relacionada com o ciclo da industrialização: Candeias, São Francisco do Conde, Madre de Deus, Simões Filho (CRA, 2004).

O Recôncavo Baiano (RB) apresenta os mais elevados índices de densidade demográfica do Estado. Cerca de 3,0 milhões de habitantes vivem nas cercanias de um parque industrial fundamentado na indústria química e petroquímica, além da indústria de celulose e de extração e beneficiamento de minerais. Ao norte e nordeste da BTS mais de 300 indústrias estão instaladas, incluindo a Refinaria Landulpho Alves (RLAM) em Mataripe no município de São Francisco do Conde desde 1950 e dois pólos industriais, o Centro Industrial de Aratu (CIA) desde os anos 60 e o Complexo Petroquímico de Camaçari (COPEC) desde os anos 70. Um grande terminal marítimo (TEMADRE) no município de Madre de Deus, instalado em 1957, funciona como o principal ponto de escoamento da produção da refinaria de

Mataripe para abastecer as regiões Norte e Nordeste do país com seus derivados. Além do TEMADRE, os portos de Salvador e Aratu, a Base Naval de Aratu, os terminais da USIBA (Usina Siderúrgica da Bahia) e o Terminal Químico de Aratu (TEQUIMAR) sustentam uma intensa atividade portuária na BTS. Portanto, a BTS possivelmente é a maior receptora da carga de compostos químicos atmosféricos resultantes das atividades antropogênicas do Recôncavo Baiano segundo Tavares e Campos (1997).

As massas de ar provêm preponderantemente do Oceano Atlântico, através dos ventos alísios de sudeste e leste, de grande penetração no continente. Dentro do padrão típico de circulação atmosférica do Recôncavo, os períodos de calmaria ocorrem geralmente na madrugada, quando os poluentes emitidos não se dispersam, permanecendo nas áreas acima das próprias fontes emissoras. No início da manhã os ventos amenos que sopram principalmente do leste e nordeste transportam a carga emitida na madrugada pelo pólo petroquímico e CIA para o norte do Recôncavo e para a BTS. Durante o dia, quando os componentes eólicos do sudeste também sopram, os poluentes aéreos de Salvador, inclusive os resultantes do tráfego veicular, são carregados para a baía. Dessa forma, as substâncias atmosféricas emitidas ao norte são levadas pelos ventos para as cidades e vilas localizadas a noroeste da baía, como São Sebastião do Passé e Lamarão do Passé sendo em parte captadas pelas bacias dos rios Subaé e Paraguaçu e daí drenadas ao seu destino final nas águas da BTS

3.1.1. Escolha e descrição dos sítios de amostragem

Neste trabalho, foram escolhidas estações de coleta com três características diferentes, situadas em terras do RB, sendo uma delas Salvador, a capital da Bahia, de natureza urbana, Candeias e Madre de Deus de características urbana e industrial por estarem sob a influência das atividades da Refinaria Landulpho Alves (RLAM) e de outras fontes. Para efeito de comparação uma área controle foi também investigada e para isso foi escolhida a estação situada em Arembepe no litoral norte da Bahia, distante 30 Km de Salvador. A escolha dessas estações foi

guiada por resultados anteriores, no caso de Candeias; em Madre de Deus pela proximidade das atividades de extração e refino de petróleo e o possível impacto dessas atividades sobre a saúde de sua população; e, finalmente em Salvador por se tratar de uma área urbana típica, com uma população de cerca de 2,9 milhões de pessoas expostas aos riscos da poluição do ar pelas emissões do crescente volume de tráfego veicular. Por fim, como referência de sítio não contaminado foi escolhida a estação Arembepe, por estar sujeita principalmente, às massas de ar oriundas do Atlântico.

Salvador – o ponto de coleta ficou no Largo de Roma, na parte baixa da cidade de Salvador localizada a sudeste da BTS com 2.892.625 habitantes (IBGE, 2007) sob a influência de intenso tráfego composto por 628.649 veículos registrados movidos a álcool, gasolina, diesel e gás natural (DETRAN/BA, 2009). A área amostrada situa-se em uma zona de estagnação dos ventos determinada pela topografia local que pode favorecer o acúmulo de poluentes atmosféricos.

Madre de Deus- município localizado na Região Metropolitana de Salvador, com uma população recenseada em 2007 de 15.432 habitantes. Localizado em uma ilha, dentro da Baía de Todos os Santos, sua ligação com o continente se dá através dos municípios de Candeias e São Francisco do Conde. Apenas 100 metros a separam do continente e uma ponte foi construída no final dos anos cinquenta com a criação do terminal marítimo da Petrobrás. Com a maré baixa é possível atravessar a pé de um lado para outro. Além do terminal marítimo da Petrobrás, outras atividades são a pesca artesanal e o turismo pois trata-se da praia mais próxima da região. É uma região marcada por fortes agressões ecológicas, oriundas da indústria petrolífera, sendo marcantes na história do município os derramamentos de petróleo de 1992 e 1999. O ponto escolhido estava situado em área residencial, porém muito próxima às atividades portuárias do terminal marítimo da Petrobras (TEMADRE), de inúmeros parques de estocagem de derivados de petróleo e da refinaria Landulpho Alves. O amostrador foi instalado na sede de uma escola da rede pública (Colégio Estadual Professor Magalhães Neto) em uma varanda a cerca de 6 m do nível da rua.

Candeias- com o sexto maior PIB do estado da Bahia tem suas atividades econômicas girando em torno de um consolidado parque industrial, um dos mais importantes portos do Brasil, o Porto de Aratu, além de fazer parte do Centro

Industrial de Aratu, e estar próxima (cerca de 5 Km) a segunda maior refinaria do país, a Refinaria Landulfo Alves - Mataripe (RLAM). Sua população segundo o censo do IBGE de 2007 era de 78.655 habitantes. Fica a beira da BR-324 e se liga com a mesma pela BA-522.

Arembepe- A localidade fica situada no início da Costa dos Coqueiros, no Litoral Norte da Bahia. Ainda apresenta uma natureza exuberante, que alia áreas de proteção ambiental (APAs) a diversidades de praias e ecossistemas.

A **Figura 5** mostra o mapa com a localização dos pontos de coleta e a **Tabela 10** fornece informações básicas sobre as duas campanhas realizadas.

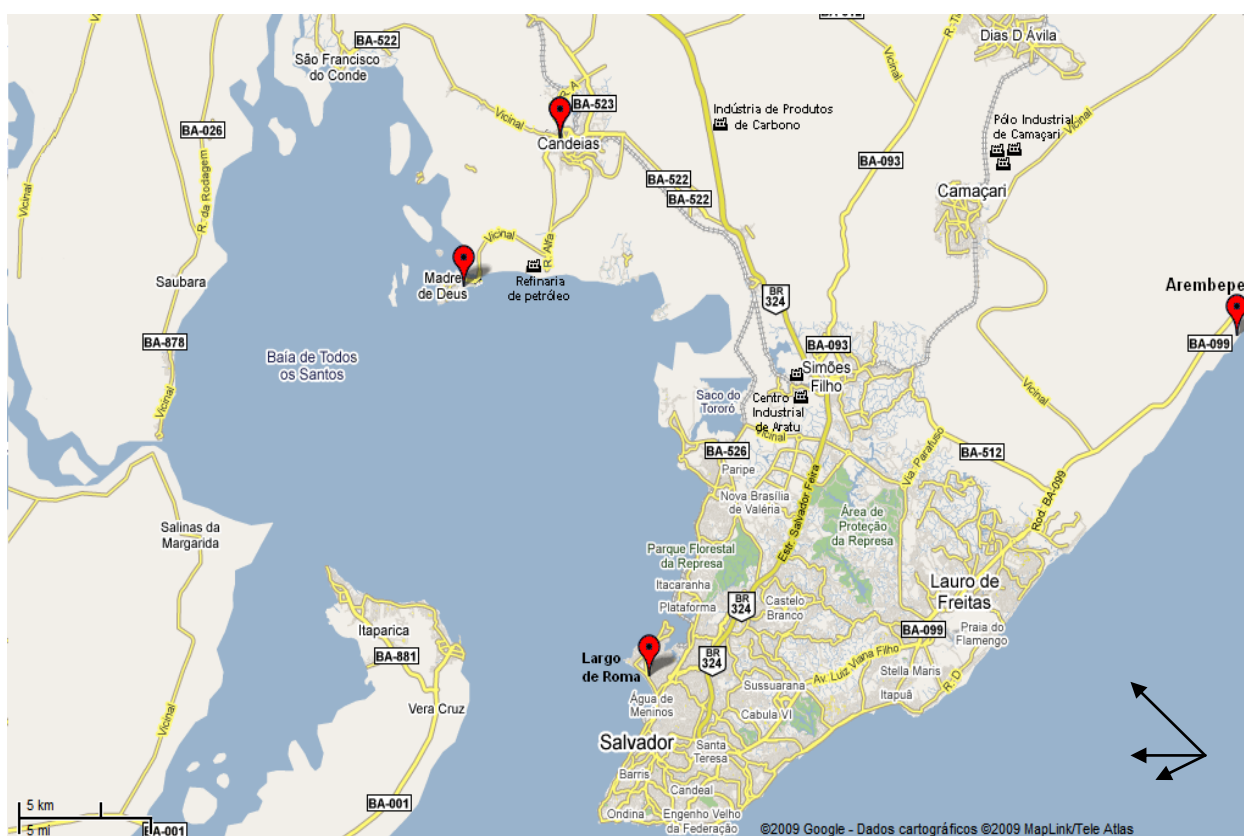


Figura 5: Mapa com as estações de coleta

Tabela 10: Informações sobre os sítios de amostragem

Sítio de amostragem	Localização	Períodos de coleta	Fontes locais de emissão de PM ₁₀
Arembepe-Projeto Tamar	12°76'S, 38°17'W	01-06/09/2007	Spray marinho
		09-14/11/2007	
Salvador-Largo de Roma	12°94'S, 38°51'W	02-07/08/2007	Tráfego veicular, spray marinho
		11-16/01/2008	
Candeias-Malembá	12°68'S, 38°55'W	05-10/12/2007	Tráfego, indústrias
		15-21/04/2008	
Madre de Deus-Centro	12°74'S, 38°61'W	13-19/12/2007	Tráfego, indústrias
		09-14/04/2008	

3.2. Protocolo de amostragem

3.2.1. Equipamento e procedimento de coleta

As amostras de material particulado atmosférico inalável (PM₁₀) foram coletadas por 24 horas durante 5-6 dias consecutivos incluindo os finais de semana, com um amostrador de alto volume (Hi-vol PM₁₀, Energética, Brasil) equipado com uma cabeça tamanho-seletiva e operando com um fluxo médio de 1,13 m³ min⁻¹ (±10%). As amostras de PM₁₀ foram coletadas sobre filtros de fibra de vidro (área superficial de 20 cm x 25 cm e retenção de partículas com diâmetro acima de 0,3 µm) que foram previamente aquecidos a 400°C durante 4 horas para remover umidade e impurezas orgânicas. Após o resfriamento os filtros foram embalados em papel alumínio descontaminado e estocados até a hora da coleta. Quarenta e duas amostras de PM₁₀ foram coletadas em duas campanhas intensivas compreendidas entre agosto de 2007 e abril de 2008 com um período médio de amostragem de 24

horas, nas quatro estações citadas acima. A vazão média e o volume de ar amostrado para cada coleta de 24 horas foi de $68 \text{ m}^3/\text{h}$ e 1632 m^3 , respectivamente. Os filtros eram recolhidos diariamente e conduzidos ao laboratório onde ficavam estocados, por 15 dias no máximo, em freezer (-30°C) até serem analisados. O amostrador foi calibrado antes de cada campanha de amostragem usando um Calibrador Padrão de Vazão (CPV) e um manômetro de coluna d'água.

A cabeça PM_{10} Andersen é dotada de um conjunto de boqueiras que aceleram o ar para dentro de uma câmara de impactação, onde partículas maiores que $10 \mu\text{m}$ ficam retidas. A fração de ar com partículas menores que $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) é carregada para fora da câmara e dirigida para um filtro de fibra de vidro, onde ficam retidas as partículas. Visto que a velocidade do ar é crítica para a manutenção do ponto de corte de $10 \mu\text{m}$, é importante então manter-se a vazão correta de $1,13 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ ($\pm 10\%$) em condições reais de temperatura e pressão, propiciando um ponto de corte de $(10 \pm 5\%) \mu\text{m}$.

A **Figura 6** apresenta o amostrador de alto volume usado com corte de 10 μm na entrada do ar ambiente contendo as partículas amostradas.

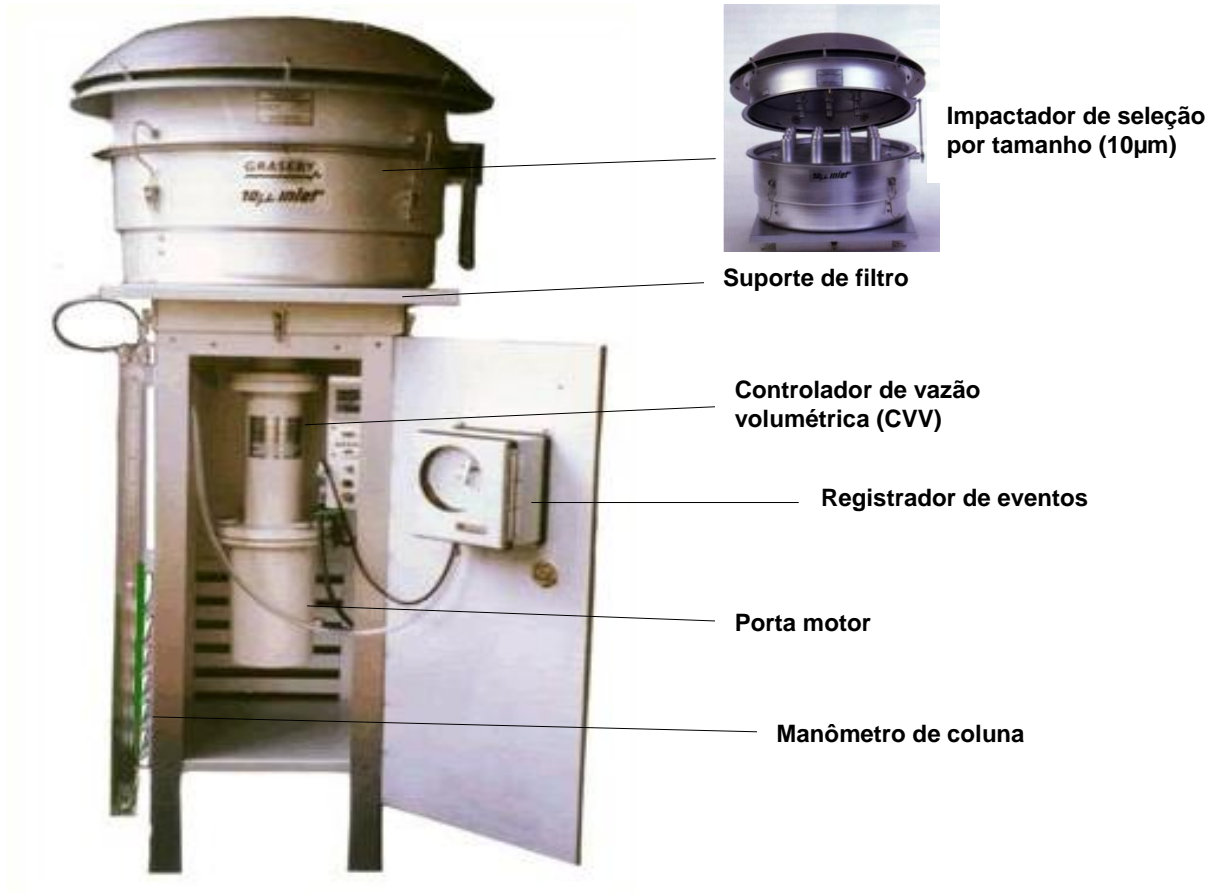


Figura 6: Amostrador de alto volume (Hivol) para coleta de PM_{10}

A **Figura 7** apresenta as fotos do Hivol em coleta nos quatro locais amostrados.



Figura 7: Fotos da amostragem em cada um dos sítios de coleta

3.3. Parâmetros meteorológicos monitorados

As **Tabelas 11a** e **11b** contêm as informações sobre as condições meteorológicas observadas durante a amostragem do PM_{10} em cada sítio de coleta nas duas campanhas, além das concentrações diárias da soma dos 16 HPAs (Σ HPA). Os dados da meteorologia foram fornecidos pela empresa contratada pela Petrobras (EcoSoft Consultoria e Softwares Ambientais Ltda) para operar e manter a Rede Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar (RAMQAr) – Petrobrás UN-RLAM que é composta por 7 estações totalmente automatizadas que medem 24

horas por dia as concentrações de poluentes da atmosfera e condições meteorológicas de superfície. Foram usados os dados da estação meteorológica mais próxima do ponto amostrado em Candeias e Madre de Deus. Em Arembépe, os dados foram fornecidos pela estação meteorológica oficial instalada ao lado do Projeto Tamar, local da coleta e em Salvador pela estação meteorológica oficial instalada no bairro de Ondina, ambas fazendo parte da rede do INMET (Instituto Nacional de Meteorologia).

Os valores apresentados correspondem à média diária para os parâmetros medidos, exceto para a direção dos ventos que indica a direção predominante no período de 24 horas e para a precipitação que corresponde ao volume diário de chuva.

Tabela 11a. Dados meteorológicos médios e Σ HPAs diários medidos nos sítios de amostragem em Arembepe (AR) e Largo de Roma (LR)

Data	Temperatura (°C)	Velocidade do Vento (m s ⁻¹)	Direção predominante do vento /(graus)	Umidade Relativa (%)	Precipitação (mm)
AR					
01-02/09/2007	24,8	7,1	SE/142	70,0	0,0
02-03/09/2007	25,0	6,8	SE/140	70,0	0,0
03-04/09/2007	25,1	9,0	SE/129	71,0	0,0
04-05/09/2007	24,7	10,6	SE/130	74,0	0,2
05-06/09/2007	24,3	9,5	SE/125	75,0	2,4
09-10/11/2007	25,0	5,2	SE/104	73,0	0,0
10-11/11/2007	25,5	7,0	NE/87	78,2	2,6
11-12/11/2007	25,8	8,4	NE/78	79,4	0,0
12-13/11/2007	25,6	8,9	NE/87	81,8	0,0
13-14/11/2007	25,5	6,6	SE/120	75,9	0,0
LR					
02-03/08/2007	23,2	2,9	SE/147	97,1	3,0
03-04/08/2007	23,8	2,9	SE/128	93,3	0,8
04-05/08/2007	23,7	2,0	SE/142	89,3	1,0
05-06/08/2007	24,1	2,4	SE/123	96,7	0,2
06-07/08/2007	23,9	2,3	SE/132	98,8	3,0
11-12/01/2008	26,6	2,6	NE/80	87,0	0,0
12-13/01/2008	26,9	2,4	NE/80	85,0	0,0
13-14/01/2008	26,7	2,1	NE/60	86,7	0,0
14-15/01/2008	26,7	1,4	SE/120	88,9	0,5
15-16/01/2008	27,0	3,1	NE/80	88,6	0,0

Tabela 11b. Dados meteorológicos médios e Σ HPAs diários medidos nos sítios de amostragem em Candeias (CA) e Madre de Deus (MD)

Data	Temperatura (°C)	Velocidade do Vento (m s ⁻¹)	Direção predominante do vento /(graus)	Umidade Relativa (%)	Precipitação (mm)
CA					
05-06/12/2007	26,8	3,6	NE/84	72,0	0,0
06-07/12/2007	26,9	4,5	NE/48	68,7	0,0
07-08/12/2007	26,9	4,7	NE/74	70,9	0,0
08-09/12/2007	27,2	4,5	SE/100	70,7	0,0
09-10/12/2007	25,0	4,4	SE/100	79,1	2,98
15-16/04/2008	27,1	2,7	SE/124	77,3	0,0
16-17/04/2008	26,5	2,8	SE/122	77,1	2,6
17-18/04/2008	26,5	2,8	SE/124	78,1	0,83
18-19/04/2008	26,0	2,6	SE/135	73,7	1,14
19-20/04/2008	25,4	2,6	SE/114	77,7	1,25
20-21/04/2008	26,4	2,5	SE/122	75,0	1,23
MD					
13-14/12/2007	27,4	2,4	SE/128	71,2	0,0
14-15/12/2007	28,2	2,4	SE/119	70,8	0,0
15-16/12/2007	29,1	2,7	NE/78	70,6	0,0
16-17/12/2007	27,6	2,4	NW/351	76,7	5,7
17-18/12/2007	27,2	2,2	NE/23	78,9	0,0
18-19/12/2007	26,7	2,7	NE/45	79,4	0,0
09-10/04/2008	28,3	1,9	SE/130	76,3	0,9
10-11/04/2008	28,2	2,1	SE/167	74,7	0,0
11-12/04/2008	28,4	1,9	SE/94	73,9	0,0
12-13/04/2008	29,2	1,8	NW/336	72,7	0,0
13-14/04/2008	29,3	1,8	NW/348	73,0	0,0

3.4. Protocolo de análise das amostras de PM₁₀

3.4.1. Reagentes e Solventes

Todos os solventes utilizados foram testados através de brancos para verificação da sua pureza. Foram utilizados n-hexano e diclorometano grau pesticida e acetona PA fornecidos por J. T. Baker. A acetona foi bidestilada para assegurar a ausência de traços dos analitos investigados. A mistura padrão de 16 HPAs prioritários e os padrões deuterados foram fornecidos por Absolute Standards, Inc. (Hamden, CT). O material padrão de referência certificado constituído por poeira urbana (NIST SRM-1649a), usado para validação do método, foi adquirido de National Institute of Standards and Technology (NIST, Gaithersburg, MD, USA). Os filtros de fibra de vidro utilizados na amostragem foram fornecidos por Energética, Brasil.

3.4.2. Extração assistida por microondas

Após a coleta os filtros foram embalados em papel alumínio para protegê-los da luz (para evitar degradação fotoquímica) e conduzidos ao laboratório sob refrigeração onde permaneceram estocados no freezer (- 30° C) para evitar a volatilização dos compostos de baixa massa molecular por, no máximo, 15 dias. O material particulado contido nos filtros foi submetido a uma extração assistida por microondas (MAE) realizada em um equipamento de extração (MARS X, CEM, Matthews, NC, USA), equipado com um sistema de segurança capaz de detectar vazamentos de solvente e com um sensor para controle da temperatura. O MARS X tem capacidade para extrair até 14 amostras em vasos de Teflon de 100 mL ao mesmo tempo, sob as mesmas condições de temperatura e pressão. A quarta parte de cada filtro foi cortada em pequenos pedaços e transferida para o vaso de extração do MARS X ao qual se acrescentou 50 µL de uma solução de padrões deuterados (Acenaftileno d₈ e Fluoreno d₁₀) a 10 µg mL⁻¹ (para determinar as eficiências de recuperação dos analitos). Em seguida, foram adicionados 20 mL da

mistura de solventes extratores (DCM: acetona, 1:1) aos vasos permitindo um tempo de equilíbrio entre os filtros e os solventes antes da extração para garantir a sua total imersão. As condições da extração foram previamente otimizadas através de um planejamento experimental no qual foram avaliados o tipo de solvente, a temperatura e o tempo de extração que forneceram a melhor recuperação de HPAs presentes em uma amostra de material padrão de referência, constituído por poeira urbana (NIST SRM-1649a). A potência de irradiação nesse equipamento é dependente do número de vasos a ser extraído e varia de 300 a 1200 W. A temperatura e o tempo ideal foram, respectivamente, 80° C e 10 minutos. Após a extração os vasos foram resfriados até a temperatura ambiente antes de serem abertos e o sobrenadante transferido quantitativamente para um balão de fundo redondo de 100 mL. O extrato foi então submetido à redução de volume (aproximadamente 1 mL) por rota-evaporação em um banho de água na temperatura ambiente, para minimizar a perda dos HPAs de menor massa molecular. Em seguida os extratos foram purificados em cartuchos de extração em fase sólida (SPE- C₁₈) contendo 1000 mg. A eluição foi realizada sob pressão atmosférica com 30 mL de DCM: n-hexano, 1:1 e o eluato, recolhido em outro balão de 100 mL, levado ao rotavapor para concentrar a um volume de cerca de 1 mL. Após essa etapa de concentração, o extrato foi finalmente transferido para um vial âmbar de 1,8 mL e levado à quase secura em corrente de nitrogênio ultrapuro.

A **Figura 8** apresenta o fluxograma ilustrativo do procedimento analítico utilizado.

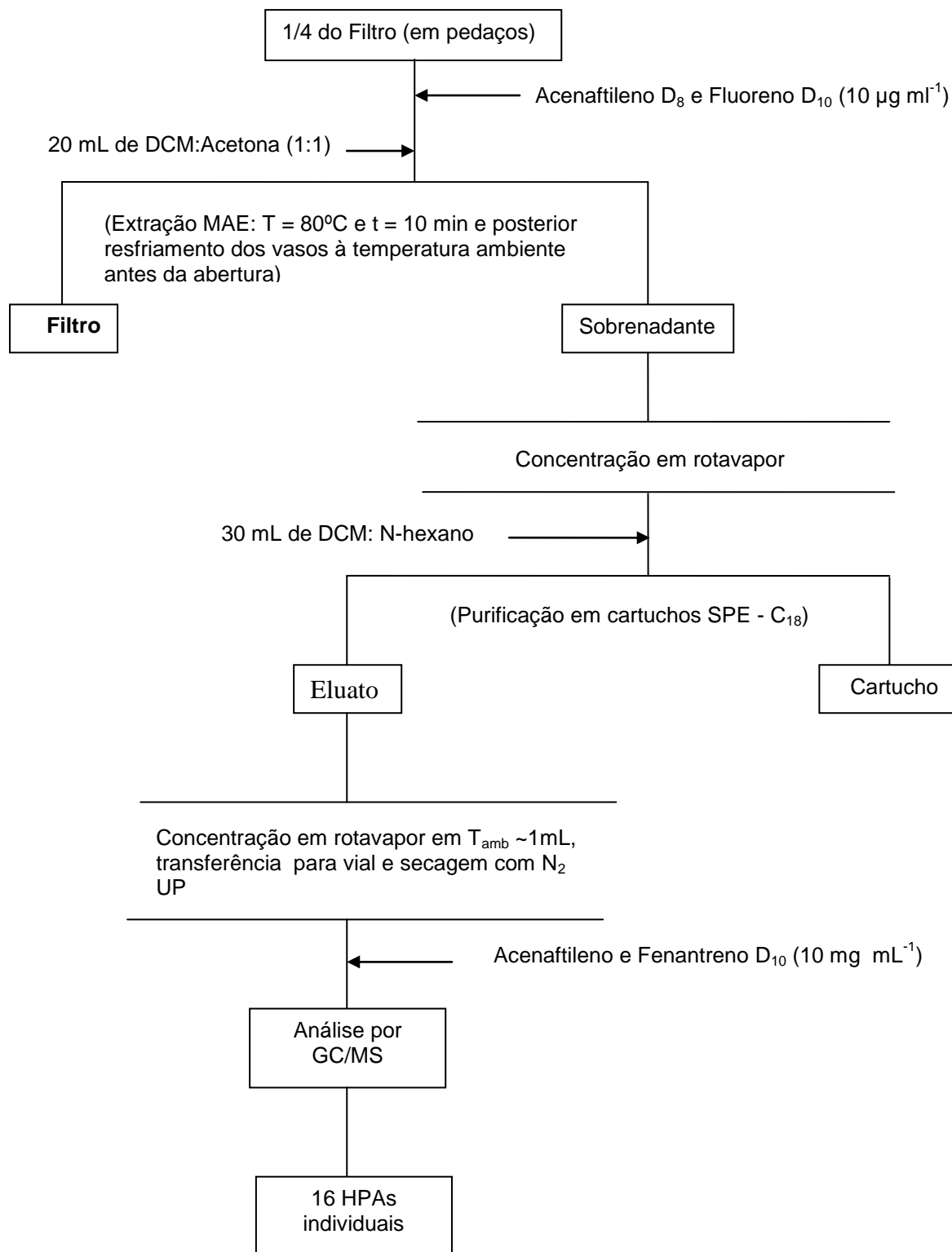


Figura 8. Fluxograma do procedimento analítico utilizado

3.4.3. Análise dos extratos

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás, modelo 3600 da Varian, acoplado a um espectrômetro de massas do tipo Ion-trap, também da Varian (modelo 2000), dotado de detector MS/MS e amostrador automático, modelo 8200. A coluna capilar utilizada foi uma DB-5 (5 % fenil 95 % metil silicona) com 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,25 μm . As injeções de 1 μL foram conduzidas sem divisão de fluxo com uma programação de temperatura da coluna de 40°C a 200 °C numa taxa de 12°C min^{-1} e de 200°C a 280°C numa taxa de 4°C min^{-1} e de 280°C a 320°C numa taxa de 10°C min^{-1} , sendo mantida nessa temperatura por 4,67 min, perfazendo um total de 42 min por corrida. O detector foi operado no modo de impactação de elétrons com energia de 70 eV. O gás de arraste utilizado foi o hélio com fluxo de 2,0 mL min^{-1} . O injetor e a interface foram mantidos na temperatura de 300 °C. Os dados dos espectros de massas foram adquiridos no modo SIM (monitoramento do íon selecionado, de melhor sensibilidade), sendo monitorados os íons primários e secundários dos 16 HPAs prioritários listados pela USEPA.

Os HPAs encontrados nas amostras de PM_{10} foram quantificados através da relação de áreas com padrões internos, levando-se em conta o fator de resposta calculado para cada hidrocarboneto a partir da análise de mistura padrão dos 16 aromáticos policíclicos. Os padrões internos utilizados foram o Acenafteno- d_{10} e Fenantreno- d_{10} em solução a 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$, os quais foram adicionados aos extratos secos momentos antes da injeção no sistema cromatográfico. A diluição final dos extratos foi de 300 μL , sendo 50 μL da solução de padrões internos e 250 μL de isooctano.

3.4.4. Controle de Qualidade das análises

Para cada estação de coleta um branco de campo foi analisado pelo mesmo procedimento usado para as amostras para checar contaminação durante a

amostragem, o transporte e a estocagem. O branco de campo consistia em um filtro tratado como os demais, porém não exposto ao material particulado atmosférico e que permanecia no local de coleta durante todo o período de amostragem. Brancos de solventes e brancos de solventes fortificados com padrões também foram analisados. Os principais contaminantes encontrados foram os ésteres ftalatos e, entre os HPAs, o Naftaleno foi o mais detectado no branco do filtro. Os ftalatos não interferem na quantificação dos analitos de interesse, mas os HPAs detectados foram subtraídos das amostras em todos os casos. A recuperação média dos *surrogates* variou de 65-74 % e de 76-89 % (a menor faixa para o Acenaftileno-d₈ e a maior para o Fluoreno-d₁₀). A recuperação do padrão *surrogate* é um indicador da eficiência de processos analíticos complexos que exigem um número elevado de manipulações (extrações, fracionamento, etc.), porém não devem ser usados nos cálculos de recuperação dos analitos, uma vez que, na maior parte das vezes, eles se encontram fortemente associados à matriz da amostra, sendo, portanto, extraídos em menor proporção que os padrões adicionados (Burford *et al.*, 1993 apud Simpson *et al.*, 1995). Os valores de concentração dos HPAs reportados neste trabalho não foram corrigidos pela recuperação obtida para os padrões *surrogates* adicionados às amostras antes da extração. Quando a recuperação do *surrogate* era < 50 % ou > 150 %, a extração da amostra era repetida.

Curvas de calibração para cada HPA foram traçadas a partir da injeção de soluções contendo os padrões internos deuterados e a mistura dos 16 HPAs em seis níveis de concentração na faixa de 0,01-1,0 µg.

Limites de detecção do método (LDM) foram determinados a partir da injeção de sete replicatas de uma solução de padrões contendo os analitos de interesse em concentração igual a 3 vezes o limite de detecção instrumental do GC/MS (10 ng para HPAs). Os valores encontrados correspondem a 3 vezes o desvio padrão das replicatas divididos pela média do volume de ar amostrado e pode ser visto na **Tabela 12** ao lado das siglas atribuídas a cada HPA neste trabalho. Hong e colaboradores (2007) determinaram valores de LDM entre 0,00037 ng m⁻³ (DaA) e 0,00502 ng m⁻³ (ACE) por GC/MS na mesma ordem de grandeza dos obtidos neste trabalho.

Tabela 12. Simbologia adotada e limites de detecção do método (LDM, ng m⁻³) para os 16 HPAs prioritários no PM₁₀

HPA	Símbolo adotado	LDM
Naftaleno	NAF	0,0002
Acenaftileno	ACEN	0,0005
Acenafteno	ACE	0,0001
Fluoreno	FLU	0,0002
Fenantreno	FEN	0,0005
Antraceno	ANT	0,0009
Fluoranteno	FLT	0,0005
Pireno	PY	0,0006
Benzo(a)antraceno	BaA	0,0014
Criseno	CRI	0,0002
Benzo(b)fluoranteno	BbF	0,0012
Benzo(k)fluoranteno	BkF	0,0017
Benzo(a)pireno	BaP	0,0021
Indeno[1,2,3-cd]pireno	IND	0,0009
Dibenzo(a,h)antraceno	DaA	0,0005
Benzo(ghi)perileno	BghiP	0,0009

3.4.4. Otimização da técnica de extração assistida por microondas (MAE)

A otimização dos parâmetros utilizados na extração assistida por microondas é geralmente efetuada para cada tipo de aplicação e pelo uso do desenho fatorial ou ortogonal. Os parâmetros mais estudados são o tipo e o volume de solvente, a temperatura e o tempo de extração.

O objetivo principal dessa otimização foi definir os melhores parâmetros que aplicados na preparação das amostras de material particulado atmosférico fornecessem resultados o mais próximo possível daqueles obtidos por técnicas convencionais de extração como Ultrasom e Soxhlet, porém com economia significativa de solvente e de tempo.

3.4.5.1. Escolha do solvente

A escolha do solvente é fundamental para a otimização do processo de extração. A seleção do mais apropriado deve considerar a capacidade de absorção das microondas, a interação com a matriz e a solubilidade dos analitos em cada solvente. O solvente deve ter alta seletividade pelos analitos de interesse e nenhuma pelos componentes da matriz. O solvente também deve ser compatível com o método analítico usado até a etapa final do processo. É comum o uso de uma mistura de solventes constituída por hexano-acetona (1:1). Apesar do hexano não absorver a energia de microondas, em associação com a acetona o aquecimento ocorre em poucos segundos. A eficiência dessa mistura na extração de HPAs de solos e sedimentos, com recuperações similares às obtidas com diclorometano, foi reportada por vários autores (Lopez-Avila *et al.*, 1994; Lopez-Avila *et al.*, 1996; Chee *et al.*, 1996).

Como a absorção de microondas ocorre devido à reorientação dos dipolos permanentes pelo campo elétrico, a quantidade de energia absorvida é proporcional à constante dielétrica (ϵ') do solvente. Na prática, na maioria das vezes, a absorção é também proporcional à polaridade do solvente. Além da absorção da energia, o

solvente deve ser capaz de converter esta energia em calor, logo a eficiência do processo de conversão depende do fator de perda dielétrica (ϵ''). A eficiência global do aquecimento é então expressa pelo fator de dissipação ($\tan \delta$) que vem a ser a razão entre a perda dielétrica e a constante dielétrica.

3.4.5.2. Volume do solvente

A quantidade de solvente necessário para extrair componentes de interesse em uma amostra varia de 10 a 30 mL. Em alguns casos o volume pode ser um parâmetro importante para a eficiência da extração. O volume do solvente deve ser o suficiente para garantir a completa imersão da amostra. Extração de hidrocarbonetos de amostras de sedimentos na faixa de 1- 15 g foi realizada com volumes de solvente entre 10 e 30 mL (Vázquez-Blanco *et al.*, 2000). Segundo conclusão deste trabalho, a proporção da amostra na solução de extração não deve exceder 30-34 % (m:v). Em geral, nas técnicas de extração convencionais, quanto maior o volume do solvente (em extrações sucessivas) maior a recuperação dos analitos, mas em MAE aumentar o volume pode significar uma menor recuperação, como já verificado por vários grupos de pesquisa. Chee *et al.* (1996) verificaram este efeito ao extraírem HPAs de 5 g de sedimento, quando aumentaram o volume de solvente de 30 para 45 mL.

3.4.5.3. Temperatura de extração

Esse é o parâmetro mais investigado em MAE o que não surpreende dado que a temperatura é um fator de importante contribuição para o aumento da recuperação em todas as técnicas de extração. Quando MAE é conduzida em vasos fechados, a temperatura pode chegar bem acima do ponto de ebulição do solvente. Essas elevadas temperaturas resultam na melhoria das eficiências de extração, já que a dessorção dos analitos dos sítios ativos na matriz aumentam. Adicionalmente, os solventes em temperaturas elevadas têm maior capacidade para solubilizar os

analitos, uma vez que a tensão superficial e a viscosidade dos mesmos diminuem com o aumento da temperatura, o que melhora o contato com a amostra e a penetração na matriz. No entanto, essa maior penetração na matriz pode favorecer a extração de componentes indesejáveis diminuindo assim a seletividade do processo de extração. Portanto, a otimização da temperatura em MAE deve refletir o compromisso entre a eficiência da extração e a seletividade. Em alguns casos, o aumento da temperatura pode ser prejudicial para a extração, devido à degradação de analitos de interesse. HPAs e hidrocarbonetos do petróleo foram extraídos de solos e sedimentos com temperatura otimizada de 115°C (Chee *et al.*, 1996, 1997a).

3.4.5.4. Tempo de extração

O tempo de extração em MAE é geralmente muito curto quando comparado ao de técnicas convencionais. Frequentemente 10 minutos são suficientes como pode ser visto na extração de poluentes orgânicos realizada por Lopez-Avila *et al.* (1994) e Chee *et al.* (1996).

3.4.6. Desenho Experimental

Para otimizar os parâmetros para a extração assistida por microondas (MAE), foi aplicado um planejamento fatorial completo no qual foram avaliados as variáveis: temperatura (Fator 1), tempo de extração (Fator 2) e solvente de extração (Fator 3) em dois níveis cada uma. As misturas de solventes, DCM:acetona e n-hexano:acetona foram selecionadas para investigar a influência sobre a recuperação de 16 HPAs do padrão certificado NIST 1649a. Os valores fixados para os níveis das variáveis e suas interações em cada experimento estão destacados na Tabela 13. Após a realização dos 8 experimentos realizados em duplicatas randomizadas (Tabela 13), as variáveis mais importantes foram identificadas pela análise de variância (ANOVA) (Tabela 14). A seleção dos níveis para cada variável foi baseada nas condições usadas em trabalhos publicados, embora a maioria seja referida a

solos e sedimentos. Recentemente, Karthikeyan *et al.* (2006) otimizaram e validaram um método MAE para análise de HPAs em material particulado real e também em materiais de referência quando obtiveram recuperações quantitativas em uma temperatura relativamente baixa (50-55°C) com uma mistura de hexano: acetona (1:1) como solvente de extração. Embora na literatura predomine o uso da mistura hexano:acetona, neste trabalho foi adicionalmente testada a mistura DCM:acetona (1:1), por ser o DCM o solvente tradicionalmente usado para a extração de HPAs pelo grupo de pesquisa do LAQUAM. No caso da variável temperatura, foram selecionados os níveis 80 e 100°C, visando recuperar o maior número dos compostos mais voláteis, reduziram-se os valores em relação aos mais utilizados na literatura. Quanto ao tempo de extração, foram selecionados os níveis 10 e 20 minutos por ser esta a faixa de tempo que apresenta os melhores resultados na literatura. O volume não foi considerado como uma variável, dado que está bem estabelecido nos trabalhos de otimização de MAE que 20-30 mL são suficientes para a extração. Neste trabalho foi fixado o volume de 20 mL que era suficiente para manter a fração do filtro carregado com o PM₁₀ ou a massa do material de referência, completamente imersos. A potência do microondas não foi otimizada pois no modelo utilizado ela é fixada de acordo com o número de amostras a ser extraídas. As recuperações médias foram usadas como respostas para o cálculo das recuperações dos HPAs com concentrações certificadas no material de referência NIST 1649a. Deste, extraiu-se 0,1 g em vasos de teflon por microondas após a observação de um tempo de equilíbrio de 10 minutos, seguindo o desenho experimental na **Tabela 13**.

Tabela 13. Variáveis e arranjo das corridas experimentais usando planejamento fatorial completo

Experi- mentos	(1) Solvente	(2) T(°C)	(1x2)	(3) t(min)	(1x3)	(2x3)	(1x2x3)	Recupera- ção média (%)
1	DCM/ACET	80		10				90,08
2	DCM/ACET	80		20				73,39
3	DCM/ACET	100		10				84,11
4	DCM/ACET	100		20				81,46
5	n-HEX/ACET	80		10				58,96
6	n-HEX/ACET	80		20				75,43
7	n-HEX/ACET	100		10				69,63
8	n-HEX/ACET	100		20				56,55

4. RESULTADOS e DISCUSSÃO

4.1. Otimização do método MAE

Após a realização dos experimentos e a obtenção das recuperações médias, de acordo com a Tabela 12, uma tabela ANOVA foi construída com os parâmetros que sumarizam a otimização. Pode-se ver na **Tabela 14** que o fator 3 (solvente de extração), o fator 2 (tempo) e as interações, exceto entre a temperatura e o solvente, são estatisticamente significantes no nível de confiança de 95 % ($p < 0,05$).

Tabela 14. ANOVA com resumo dos resultados experimentais

	Fator	SS	df	MS	F	p
(1)	Temperatura (°C)	6,212	1	6,2118	1,8227	0,248330
(2)	Tempo (min)	42,374	1	42,3738	12,4334	0,024316
(3)	Solvente	781,243	1	781,2427	229,2337	0,000111
	(1)x(2)	40,119	1	40,1192	11,7719	0,026511
	(1)x(3)	17,733	1	17,7332	5,2033	0,084686
	(2)x(3)	86,071	1	86,0709	25,2551	0,007357
	(1)x(2)x(3)	316,609	1	316,6087	92,8999	0,000648
	Erro	13,632	4	3,4081		
	Total SS	1320,527	11			

SS=soma dos quadrados; df=grau de liberdade; MS=média dos quadrados
O valor crítico de F é 7,71 ($p < 0,05$)

É importante salientar que ao aplicar o planejamento fatorial, algum parâmetro pode aparecer como não estatisticamente significativo durante o exercício de otimização, como aconteceu nesse trabalho com a temperatura. No entanto, isso

não significa que a temperatura não seja importante para as recuperações dos HPAs na extração por microondas. A significância estatística total independe da amplitude da faixa dos níveis selecionados para cada fator, isto é, os valores podem ser próximos ou distantes entre si. Em seu trabalho de otimização para a extração de hidrocarbonetos do petróleo utilizando o método MAE, Chee *et al.* (1997a) enfatizam que é necessário experiência prévia para a identificação dos fatores e de seus níveis apropriados, o que normalmente é uma questão particular de cada caso. Os níveis do fator temperatura selecionados nesse trabalho, levaram em consideração estudos anteriores de extração de sedimentos por MAE realizados no Laquam.

A **Figura 9** mostra o gráfico de Pareto que, além de indicar o fator mais importante, também aponta os níveis ótimos para cada variável. Portanto, as condições otimizadas para MAE (DCM:acetona, 1:1, como solvente, T= 80°C e t= 10 min) foram aplicadas na extração das amostras de PM₁₀ e do padrão NIST 1649a para validar o método.

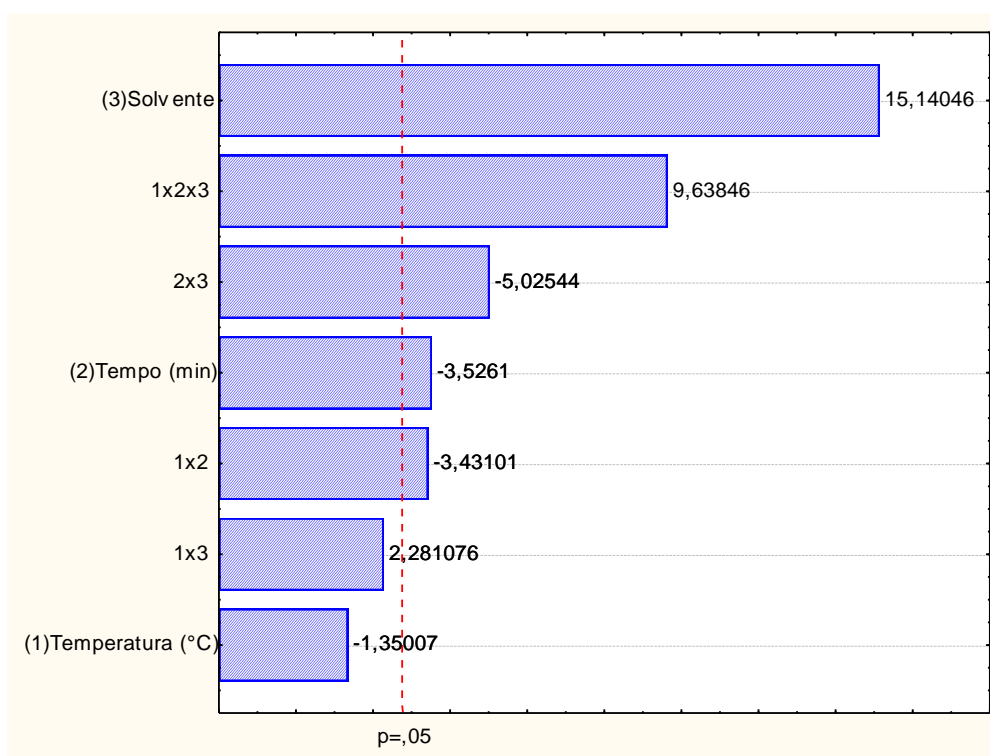


Figura 9. Gráfico de Pareto indicando as variáveis mais significativas e os seus níveis ótimos

4.2. Validação do método MAE e comparação com US e SOX

Para validar o método de extração otimizado foi utilizado o material de referência certificado constituído por poeira urbana (NIST-1649a). O material de referência também foi extraído pelos métodos tradicionais de Ultrassom (US) e Soxhlet (SOX) e para fins de comparação foi investigada a significância estatística entre eles usando o teste t-pareado.

Foram pesados cerca de 10 mg do padrão certificado que foi extraído em triplicata por MAE, US e SOX e analisados por GC/MS usando a mesma mistura de solventes (DCM: acetona, 1:1) otimizada para MAE. A extração por US foi realizada em 3 etapas sucessivas, cada uma com 30 mL de solvente e por 10 minutos de sonicação e por SOX com 300 mL de solvente e 20 horas de refluxo. Todos os procedimentos posteriores à extração foram idênticos aos anteriormente descritos na seção Material e Métodos.

A **Tabela 15** apresenta os valores certificados e as concentrações obtidas para os 13 HPAs extraídos de NIST-1649a por MAE, US e SOX.

Os resultados obtidos por MAE para o material certificado NIST-1649a mostrados na referida tabela apresentam boa concordância com os valores certificados e a variação das recuperações, de 84 % (FEN) a 102 % (BaP), estão dentro da faixa aceita pela AOAC (Association of Analytical Communities) no intervalo de 80-115 %.

Tabela 15. Concentrações médias \pm s (n=3), recuperações e erro (%) obtidos na validação do método MAE para HPAs em PM₁₀ usando o SRM-1649a da NIST ($\mu\text{g g}^{-1}$)

HPAs	MAE REC (Erro, %)	US REC (Erro, %)	SOX REC (Erro, %)	Concentração certificada ou de referência*
FLU	0,22 \pm 0,030 94,7 (4,3)	0,21 \pm 0,030 89,4 (8,7)	0,19 \pm 0,044 81,1 (17)	0,23 \pm 0,05 ⁺
FEN	3,5 \pm 0,26 83,8 (16)	2,4 \pm 0,50 57,0 (43)	3,7 \pm 0,84 88,1 (12)	4,14 \pm 0,37
ANT	0,38 \pm 0,017 87,3 (13)	0,30 \pm 0,064 69,4 (31)	0,27 \pm 0,014 63,2 (38)	0,432 \pm 0,082
FLT	6,0 \pm 0,60 93,3 (6,7)	6,0 \pm 0,85 92,8 (7,1)	6,0 \pm 1,5 92,9 (7,1)	6,45 \pm 0,18
PY	5,1 \pm 0,34 95,6 (4,3)	4,0 \pm 0,59 76,2 (24)	4,7 \pm 0,80 89,1 (11)	5,29 \pm 0,25
BaA	2,2 \pm 0,17 99,2 (0,82)	2,6 \pm 0,15 117 (16)	1,7 \pm 0,29 74,9 (25)	2,208 \pm 0,073
CRI	2,7 \pm 0,40 88,2 (12)	2,0 \pm 0,21 63,9 (0,36)	3,8 \pm 0,017 123 (23)	3,049 \pm 0,060
BbF	5,8 \pm 0,22 89,3 (11)	5,3 \pm 0,42 82,2 (22)	6,1 \pm 0,99 94,2 (5,7)	6,45 \pm 0,64
BkF	1,5 \pm 0,046 80,6 (19)	1,5 \pm 0,064 80,3 (19)	1,4 \pm 0,41 72,3 (28)	1,913 \pm 0,031
BaP	2,5 \pm 0,32 101,6 (1,6)	1,4 \pm 0,25 56 (44)	1,9 \pm 0,37 74,3 (26)	2,509 \pm 0,087
IND	3,0 \pm 0,60 95,6 (4,4)	1,8 \pm 0,10 56,6 (43)	2,5 \pm 0,38 78,8 (21)	3,18 \pm 0,72
DaA	0,238 \pm 0,013 82,6 (17)	0,23 \pm 0,0010 79,0 (20)	0,19 \pm 0,064 64,6 (34)	0,288 \pm 0,023
BghiP	3,4 \pm 0,30 83,9 (16)	2,6 \pm 0,035 65,6 (34)	3,3 \pm 0,65 83,0 (17)	4,01 \pm 0,91

Analisando as **Tabelas 16a e 16b** com os resultados estatísticos verifica-se que a comparação entre as recuperações médias obtidas no método MAE e US, fornece um valor de t (3,1) maior que o t crítico bi-caudal (2,2), logo a hipótese nula (H_0) de que os métodos em questão não são significativamente diferentes é rejeitada. Esse resultado é confirmado pela comparação do valor de p crítico bi-caudal (0,009) com o nível de significância adotado ($p= 0,05$).

Resultado distinto é verificado ao se comparar as recuperações médias obtidas por MAE e SOX. O valor de t calculado (0,49) é menor que o t crítico bi-caudal (2,2), logo a hipótese nula é aceita.

Portanto, o método MAE otimizado fornece resultados comparáveis ao tradicional SOX, para a extração de HPAs do PM_{10} . O método MAE ainda oferece algumas vantagens sobre os métodos clássicos (Soxhlet e sonicação) no que diz respeito ao tempo gasto para a extração se efetivar (10 min) e ao volume de solvente necessário (20 mL). Além disso, reduz-se a zero o consumo de água utilizada no processo de extração por Soxhlet e minimiza-se o gasto de energia elétrica no aquecimento de 24 horas em geral.

Tabela 16a. Teste-t: em par para médias de recuperação de HPAs extraídos do NIST-1649a por MAE E US

	MAE	US
Média	2,810615385	2,333846154
Variância	3,887098256	3,349842308
Observações	13	13
Correlação de Pearson	0,960487705	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	12	
Stat t	3,111989583	
P(T<=t) uni-caudal	0,004493782	
t crítico uni-caudal	1,782287548	
P(T<=t) bi-caudal	0,008987563	
t crítico bi-caudal	2,178812827	

$t_{\text{calc}} > t_{\text{crít bi-caudal}} \Rightarrow H_0$ é rejeitada

Tabela 16b. Teste-t: em par para médias de recuperação de HPAs extraídos do NIST-1649a por MAE E SOX

	MAE	SOX
Média	2,810615385	2,75
Variância	3,887098256	4,23855
Observações	13	13
Correlação de Pearson	0,976838734	
Hipótese da diferença de média	0	
gl	12	
Stat t	0,494127187	
P(T<=t) uni-caudal	0,315068695	
t crítico uni-caudal	1,782287548	
P(T<=t) bi-caudal	0,630137389	
t crítico bi-caudal	2,178812827	

$$t_{\text{calc}} < t_{\text{crít bi-caudal}} \Rightarrow H_0 \text{ é aceita}$$

4.1. Concentrações de HPAs prioritários nos sítios de amostragem

Amostras de material particulado atmosférico com diâmetro de partícula menor ou igual a 10 μm (PM_{10}) foram coletadas por 24 horas durante duas campanhas intensivas de 5-6 dias entre agosto de 2007 e abril de 2008, em três diferentes pontos do Recôncavo Baiano e em uma estação controle no litoral norte da Bahia. As **Tabelas 17-20** apresentam as concentrações médias, mínimas, máximas e em equivalentes de BaP dos 16 HPAs nos quatro sítios de coleta (Arembepe, Salvador-Largo de Roma, Candeias-Malembá e Madre de Deus) em dois períodos distintos. As concentrações diárias para cada local amostrado encontram-se tabeladas nos **Apêndices de A-D**. Para cada estação nas duas campanhas as tabelas também apresentam o somatório das concentrações médias dos 16 HPAs e o somatório em função do número de anéis distribuídos em duas categorias: baixa massa molecular (BMM, contendo HPAs com 2-3 anéis) e alta massa molecular (AMM, contendo HPAs com 4-6 anéis) além do somatório dos seis HPAs considerados carcinogênicos por IARC (2004). Com exceção da estação Arembepe, em todas as demais os 16 HPAs prioritários foram identificados nas

amostras de PM₁₀, com as concentrações mais altas verificadas para os compostos contendo 4-6 anéis (AMM, FLT, PY, BaA, CRI, BbF, BkF, BaP, IND, DaA e BghiP) e baixa pressão de vapor. Os congêneres de baixa massa molecular, contendo 2-3 anéis (BMM, NAF, ACEN, ACE, FLU, FEN e ANT) apresentaram concentrações mais baixas, especialmente os mais voláteis como NAF, ACEN, ACE e FLU que, por estarem preferencialmente presentes na fase gasosa, estão subestimados, uma vez que consideramos apenas a fase particulada neste trabalho.

Em termos individuais, o HPA mais abundante foi o BbF com concentrações variando de 0,12-0,34 ng m⁻³ e 0,20-0,40 ng m⁻³ (Salvador-LR); de 7,6 -51 ng m⁻³ e 0,10-1,1 ng m⁻³ (Candeias) e 0,86-5,2 ng m⁻³ e 0,68-9,6 ng m⁻³ (Madre de Deus), nos períodos chuvoso e seco, respectivamente. Resultados semelhantes foram encontrados por da Rocha *et al.* (2009) em dois sítios na Baía de Todos os Santos no período correspondente a Out/Nov/2004 e Set/Out/2005.

Em seguida, aparece o BghiP com concentrações médias (em ng m⁻³) no período seco-chuvoso da ordem de 0,095-0,13 em Salvador; 0,30-14 em Candeias; 1,3-1,0 em Madre de Deus.

Em Arembepé, as concentrações são mais baixas e o perfil de distribuição dos compostos é diferente quando comparado aos outros locais amostrados no Recôncavo Baiano. Nesta estação foram encontradas concentrações médias para a soma dos 16 HPAs da ordem de 0,036 ng m⁻³ e 0,047 ng m⁻³ para o período chuvoso e seco, respectivamente. Predominaram os HPAs de baixas massas moleculares, notadamente o NAF, ACEN, ACE e FLU, nas duas campanhas, com o NAF em maior concentração no período chuvoso do que no seco.

Como se trata de uma estação teoricamente limpa onde predomina o aporte de massas de ar provindas do Atlântico em mais que 95 % do tempo, por isso tomada como referência, as baixas concentrações de HPAs encontradas em Arembepé devem ser provenientes da queima de óleo diesel nos navios e embarcações de pesca e são transportados pelos ventos que sopram na direção do ponto de coleta.

Verifica-se que, em relação aos níveis médios encontrados para a estação controle (AR), a estação Salvador-LR apresentou valores 20 vezes mais elevados, nos períodos seco e chuvoso; em Candeias o perfil de concentração é semelhante no período seco com 29 vezes mais HPAs que em AR. No entanto, na época das chuvas, em Candeias, verificaram-se valores médios de concentração muito

elevados e variáveis, quando o aumento médio das concentrações de HPAs em relação a Arembepe chegou a 2842 vezes. No caso de Madre de Deus, essa relação é de 183 e 158 vezes nas campanhas realizadas nos períodos seco e chuvoso, respectivamente.

Tabela 17. Concentrações média, mínima e máxima do Σ HPAs e BaP_{eq} ($ng\ m^{-3}$) em Arembepe (AR-estação controle), 2007

HPAs	AREMBEPE									
	Setembro (n=5)					Novembro (n=5)				
	MED \pm Dp	MIN	MÁX	TEF ^a	$BaP_{eq} \times 10^{-4}$	MED \pm Dp	MIN	MÁX	TEF ^a	$BaP_{eq} \times 10^{-4}$
NAF	0,0056 \pm 0,0071	0,00023	0,017	0,001	0,06	0,0054 \pm 0,0076	<0,0002	0,017	0,001	0,05
ACEN	0,0063 \pm 0,0026	0,0024	0,0092	0,001	0,06	0,0040 \pm 0,0033	<0,0005	0,0071	0,001	0,04
ACE	0,0026 \pm 0,0021	<0,0001	0,0056	0,001	0,03	0,0065 \pm 0,0078	<0,0001	0,019	0,001	0,07
FLU	0,0032 \pm 0,0018	0,0019	0,0064	0,001	0,03	0,0059 \pm 0,0037	0,0037	0,012	0,001	0,06
FEN	0,0049 \pm 0,0008	0,0040	0,0059	0,001	0,05	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,001	nc
ANT	0,0033 \pm 0,0024	<0,0009	0,0059	0,01	0,33	0,0025 \pm 0,0022	<0,0009	0,0061	0,01	0,25
FLT	0,0033 \pm 0,0040	<0,0005	0,0094	0,001	0,03	0,0010 \pm 0,0011	<0,0005	0,0025	0,001	0,01
PY	0,0010 \pm 0,0015	<0,0006	0,0038	0,001	0,01	0,0027 \pm 0,0032	<0,0006	0,0071	0,001	0,03
BaA	<0,0014	<0,0014	0,0036	0,1	nc	0,0015 \pm 0,0018	<0,0014	0,0046	0,1	1,5
CRI	0,0011 \pm 0,0010	<0,0002	0,0026	0,01	0,11	0,0012 \pm 0,0026	<0,0002	0,0058	0,01	0,12
BbF	0,0016 \pm 0,0023	<0,0012	0,0056	0,1	1,6	0,0025 \pm 0,0042	<0,0012	0,010	0,1	2,5
BkF	<0,0017	<0,0017	<0,0017	0,1	nc	<0,0017	<0,0017	<0,0017	0,1	nc
BaP	<0,0021	<0,0021	<0,0021	1,0	nc	<0,0021	<0,0021	<0,0021	1,0	nc
IND	0,0031 \pm 0,0060	<0,0009	0,014	0,1	3,1	0,0064 \pm 0,013	<0,0009	0,030	0,1	6,4
DaA	<0,0005	<0,0005	<0,0005	1,0	nc	<0,0005	<0,0005	<0,0005	1,0	nc
BghiP	<0,0009	<0,0009	<0,0009	0,01	nc	0,0081 \pm 0,017	<0,0009	0,038	0,01	0,81
Σ16HPAs	0,036	0,0085	0,089		5,4	0,047	0,0037	0,16		11,8
Σ6HPA_{Carc.}	0,0047	-	0,023		4,7	0,010	-	0,045		10,4
ΣBMM	0,026	0,0085	0,050			0,024	0,0037	0,061		
ΣAMM	0,010	-	0,039			0,023	-	0,10		

^aFatores de equivalência Tóxica de Nisbet e LaGoy (1992).
Dp= desvio padrão.

Σ 6 HPA_{Carc.}=Soma dos 6 HPAs carcinogênicos (IARC, 2004): BaA, BbF, BkF, BaP, DBA e IND.
nc= não calculado. n= número de amostras

Tabela 18. Concentrações média, mínima e máxima do Σ HPAs e BaP_{eq} (ng m⁻³) em Salvador-Largo de Roma (LR), 2007/2008

SALVADOR- LR										
HPAs	Agosto/2007 (n=5)					Janeiro/2008 (n=5)				
	MED±Dp	MIN	MÁX	TEF ^a	BaP _{eq} x 10 ⁻⁴	MED±Dp	MIN	MÁX	TEF ^a	BaP _{eq} x 10 ⁻⁴
NAF	0,012±0,0087	0,0019	0,020	0,001	0,12	0,0065±0,0052	<0,0002	0,014	0,001	0,07
ACEN	0,0053±0,0056	<0,0005	0,012	0,001	0,05	0,0061±0,0034	<0,0005	0,0091	0,001	0,06
ACE	0,0019±0,0021	<0,0001	0,0047	0,001	0,02	0,0012±0,0009	<0,0001	0,0025	0,001	0,01
FLU	0,0044±0,0027	0,00070	0,0078	0,001	0,04	0,0015±0,0021	<0,0002	0,0051	0,001	0,02
FEN	0,038±0,014	0,023	0,060	0,001	0,38	0,043±0,0085	0,032	0,056	0,001	0,4
ANT	0,014±0,0049	0,0091	0,022	0,01	1,4	0,013±0,0016	0,011	0,015	0,01	1,3
FLT	0,041±0,018	0,020	0,067	0,001	0,4	0,040±0,010	0,026	0,053	0,001	0,4
PY	0,044±0,017	0,021	0,063	0,001	0,4	0,043±0,0090	0,035	0,051	0,001	0,4
BaA	0,074±0,049	0,033	0,16	0,1	74	0,057±0,017	0,040	0,081	0,1	57
CRI	0,12±0,073	0,064	0,25	0,01	12	0,12±0,030	0,072	0,15	0,01	12
BbF	0,18±0,090	0,12	0,34	0,1	180	0,27±0,090	0,20	0,40	0,1	270
BkF	0,035±0,015	0,023	0,061	0,1	35	0,065±0,027	0,041	0,10	0,1	65
BaP	0,051±0,021	0,037	0,087	1,0	510	0,071±0,034	0,044	0,12	1,0	710
IND	0,073±0,026	0,054	0,12	0,1	73	0,10±0,043	0,075	0,18	0,1	100
DaA	0,014±0,0091	0,0047	0,013	1,0	140	0,0071±0,0053	<0,0005	0,013	1,0	71
BghiP	0,095±0,019	0,075	0,13	0,01	9,5	0,13±0,041	0,098	0,20	0,01	13
Σ16HPAs	0,80	0,49	1,4		1036	0,97	0,67	1,4		1301
Σ6HPA_{Carc.}	0,43	0,27	0,78		1012	0,57	0,40	0,89		1273
ΣBMM	0,076	0,035	0,11			0,071	0,043	0,10		
ΣAMM	0,73	0,45	1,25			0,90	0,63	1,35		

Tabela 19. Concentrações média, mínima e máxima do Σ HPAs e BaP_{eq} (ng m⁻³) em Candeias-Malembá (CA), 2007/2008

HPAs	CANDEIAS- MALEMBÁ									
	Dezembro/2007 (n=5)					Abril/2008 (n=6)				
	MED±Dp	MIN	MÁX	TEF ^a	BaP _{eq} x 10 ⁻⁴	MED±Dp	MIN	MÁX	TEF ^a	BaP _{eq} x 10 ⁻⁴
NAF	0,020±0,010	0,0047	0,029	0,001	0,2	0,077±0,033	0,054	0,14	0,001	0,77
ACEN	0,0045±0,0038	0,00080	0,0097	0,001	0,04	0,0080±0,0033	0,0040	0,012	0,001	0,08
ACE	0,0061±0,0072	<0,0001	0,017	0,001	0,06	0,016±0,010	<0,0001	0,027	0,001	0,16
FLU	0,035±0,028	0,0087	0,082	0,001	0,35	0,090±0,073	0,0090	0,19	0,001	0,9
FEN	0,066±0,062	0,027	0,18	0,001	0,66	0,24±0,25	0,027	0,72	0,001	2,4
ANT	0,019±0,011	0,0072	0,037	0,01	1,9	0,080±0,051	0,029	0,14	0,01	8,0
FLT	0,060±0,038	0,018	0,12	0,001	0,6	1,3±1,0	0,31	2,9	0,001	13
PY	0,049±0,034	0,020	0,11	0,001	0,49	1,2±0,86	0,29	2,6	0,001	12
BaA	0,040±0,030	0,016	0,092	0,1	40	4,2±2,9	0,74	9,2	0,1	4200
CRI	0,10±0,045	0,056	0,17	0,01	10	21±19	3,5	58	0,01	2100
BbF	0,37±0,40	0,10	1,1	0,1	370	28±17	7,6	51	0,1	28000
BkF	0,060±0,059	0,025	0,16	0,1	60	6,7±4,9	1,6	13	0,1	6700
BaP	0,032±0,017	0,019	0,060	1,0	320	9,8±7,9	1,7	23	1,0	98000
IND	0,19±0,20	0,059	0,54	0,1	190	15±12	2,1	31	0,1	15000
DaA	0,10±0,18	0,017	0,42	1,0	1000	6,6±5,1	1,1	14	1,0	66000
BghiP	0,30±0,47	0,065	1,1	0,01	30	14±10	2,4	29	0,01	1400
Σ16HPAs	1,4	0,44	4,2		2024	108	21,5	235		221437
Σ6HPA_{Carc.}	0,79	0,24	2,4		1980	70	14,8	141		217900
ΣBMM	0,15	0,048	0,35			0,51	0,12	1,2		
ΣAMM	1,3	0,39	3,8			107,8	21,3	234		

Tabela 20. Concentrações média, mínima e máxima do Σ HPAs e BaP_{eq} (ng m⁻³) em Madre de Deus (MD), 2007/2008.

MADRE DE DEUS										
HPAs	Dezembro/2007 (n=6)					Abril/2008 (n=5)				
	MED±Dp	MIN	MÁX	TEF ^a	BaP _{eq} x 10 ⁻⁴	MED±Dp	MIN	MÁX	TEF ^a	BaP _{eq} x 10 ⁻⁴
NAF	0,0095±0,0083	0,0025	0,025	0,001	0,1	0,020±0,0074	0,0074	0,026	0,001	0,2
ACEN	0,00080±0,0011	<0,0005	0,0030	0,001	0,01	0,0057±0,0022	0,0037	0,0091	0,001	0,06
ACE	0,0036±0,0024	0,0012	0,0079	0,001	0,04	0,012±0,0080	<0,0001	0,019	0,001	0,12
FLU	0,030±0,018	0,0086	0,056	0,001	0,3	0,026±0,027	<0,0002	0,064	0,001	0,26
FEN	0,048±0,046	0,0064	0,14	0,001	0,48	0,050±0,013	0,031	0,065	0,001	0,5
ANT	0,020±0,0096	0,014	0,039	0,01	2,0	0,020±0,0032	0,017	0,026	0,01	2,0
FLT	0,19±0,34	0,042	0,9	0,001	1,9	0,073±0,025	0,048	0,11	0,001	0,73
PY	0,18±0,32	0,031	0,83	0,001	1,8	0,062±0,024	0,029	0,087	0,001	0,62
BaA	0,32±0,62	0,033	1,6	0,1	320	0,078±0,030	0,053	0,12	0,1	78
CRI	1,2±2,2	0,15	5,7	0,01	120	0,30±0,11	0,21	0,48	0,01	300
BbF	2,7±3,4	0,68	9,6	0,1	2700	2,4±1,7	0,86	5,2	0,1	2400
BkF	0,46±0,57	0,064	1,6	0,1	460	0,44±0,30	0,16	0,94	0,1	440
BaP	0,48±0,75	0,044	2,0	1,0	4800	0,16±0,065	0,10	0,23	1,0	1600
IND	1,4±1,7	0,34	4,7	0,1	1400	1,0±0,66	0,36	2,1	0,1	1000
DaA	0,47±0,67	0,072	1,8	1,0	4700	0,32±0,26	0,080	0,75	1,0	3200
BghiP	1,3±1,5	0,32	4,0	0,01	130	1,0±0,58	0,40	2,0	0,01	100
Σ16HPAs	8,8	1,8	33		14637	6,0	2,4	12,2		9122
Σ6HPA_{Carc.}	5,4	1,2	21		14380	4,4	1,6	9,3		8718
ΣBMM	0,11	0,033	0,27			0,13	0,059	0,21		
ΣAMM	8,7	1,8	32,7			5,8	2,3	12		

Com concentrações dos compostos individuais variando de $< LD- 0,40 \text{ ng m}^{-3}$ e o Σ HPAs na faixa de $0,49-1,4 \text{ ng m}^{-3}$, a estação Largo de Roma em Salvador, de natureza urbana e naturalmente impactada pelo crescente volume de tráfego veicular, apresenta valores 29-295 vezes mais baixos do que os encontrados na área urbana de Nanjing, China, onde as concentrações variaram de $14,4 - 413 \text{ ng m}^{-3}$ (Wang *et al.*, 2006). Comparando os resultados atuais com aqueles pretéritos obtidos em 1995 por Beretta (2000) nesta estação ($25,8 \text{ ng m}^{-3}$), verifica-se uma redução de aproximadamente 18 vezes na concentração atual considerando o limite superior. Vale ressaltar que a determinação realizada por Beretta refere-se à concentração de HPA total por análise fluorimétrica, que é considerada semiquantitativa e sujeita a um grande número de interferentes que fluorescem na mesma faixa de comprimento de onda dos HPAs.

Na **Tabela 21** estão listados os somatórios das concentrações médias de HPAs presentes no PM_{10} em várias localidades do Brasil e do mundo.

Verifica-se que o somatório das concentrações dos HPAs encontrados em Candeias no período chuvoso, supera em 1 a 33 vezes as concentrações encontradas em Nanjing, China (86 ng m^{-3} , Wang *et al.*, 2006), Nápoles, Itália (39 ng m^{-3} , Caricchia *et al.*, 1999) e no porto de Aratu, Bahia ($3,3 \text{ ng m}^{-3}$, da Rocha *et al.*, 2009). Dentre todas as estações amostradas, Candeias foi a que apresentou os valores mais elevados de HPAs individuais no período chuvoso, em situação considerada anômala, visto que tal concentração foi 100 vezes maior que a obtida no período seco. Em 1995 Beretta (2000), encontrou nessa estação concentração de HPA total no inverno igual a $30,7 \text{ ng m}^{-3}$ detectados por análise fluorimétrica. O resultado atual é mais de 3 vezes superior ao de 1995. Já naquela época suspeitava-se de que a origem dessa poluição fosse a ressuspensão de passivo ambiental constituído por partículas de carbono emitidas no passado por uma empresa de produtos de Carbono (Compainha de Carbonos Coloidais-CCC) instalada em Candeias por mais de 20 anos e que se encontrava na época desativada. Neste trabalho imputamos a origem dessa contaminação a UCAR-Produtos de Carbono S/A. A UCAR é uma empresa multinacional pertencente ao grupo americano GrafTech International Ltda, localizada na Rodovia BA-522, km 7, Distrito Industrial de Candeias, onde, desde 1968, opera a única unidade existente na América do Sul, destinada à fabricação de eletrodos de grafita e seus respectivos pinos de conexão cônicos, utilizados em indústrias siderúrgicas e em fundições, bem como blocos

catódicos de carbono e grafita, usados em indústrias produtoras de alumínio primário (Queiroz Filho, 2005).

Originalmente denominada White Martins Nordeste, a empresa obteve a sua primeira Licença de Operação em 1985, renovada em 1992 em favor da White Martins Produtos de Carbono S.A., em decorrência da alteração de razão social efetivada em abril de 1989. A partir de 1992, exibindo nova razão social, a empresa passou a denominar-se UCAR. Com licença de operação concedida pelo órgão ambiental baiano (CRA) a empresa opera condicionada ao controle de efluentes líquidos, emissões atmosféricas e resíduos sólidos, com o objetivo de minimizar impactos negativos ao meio ambiente (Queiroz Filho, 2005).

Queiroz Filho (2005), em sua pesquisa sobre a minimização de resíduos de pós de carbono, revela que o processo de fabricação desenvolvido na fábrica da UCAR, envolve a utilização de matérias primas e insumos de natureza carbonácea sob a forma granulada ou em partículas, dentre eles o coque de petróleo, piche, carvão antracito eletricamente calcinado e coque metalúrgico.

Em Madre de Deus os valores encontrados para a soma dos 16 HPAs, 8,8 e 6,0 ng m⁻³ com pequena variação entre os períodos seco e chuvoso, indicam uma influência constante das atividades desenvolvidas na Refinaria de Petróleo situada em Mataripe nas proximidades de Madre de Deus e do terminal de carga e descarga de petróleo localizado neste município na vizinhança de sua área urbana.

Tabela 21. Concentração média do Σ HPAs prioritários em PM_{10} quantificados em diferentes países e neste estudo ($ng\ m^{-3}$).

Local	Σ HPAs Média \pm dp (min-máx)	Tempo de coleta (h) (nº de compostos)	Referência
Nápoles, Itália, área urbana 1996-1997	39 (1,8-131)	24 (15)	Caricchia <i>et al.</i> , 1999
Nanjing, China, área urbana, 2001/2002	86 (14,4-413)	8 (15)	Wang <i>et al.</i> , 2006
KUALA Lumpur, Malaysia Área urbana Nov/1998 a Jan/1999	6,28 \pm 4,35 (0,03-1,35)	24 (17)	Omar <i>et al.</i> , 2002
Santiago, Chile, área metropolitana Jul/2000 Set a Out/2000	33,7 (13,93-59,98) 7,61 (2,97-11,58)	24 24 (17)	Sienra <i>et al.</i> , 2005
Rio Grande do Sul, Brasil Região de Candiota Nov/2001 a Nov/2002	5,85 (0,184-52,5)	24 (13)	Dallarosa <i>et al.</i> , 2005b
São Paulo Área urbana Fev-Mai/1994	95,5 (0,2-12,8)	24 (17)	De Martinis <i>et al.</i> , 2002
Bahia, Brasil Porto de Aratu, Out-Nov/2004 Estação da Lapa, Jul/2005	3,3 (1,37-6,01) 12,23 (2,48-40,6)	24 Até 24 (16)	da Rocha <i>et al.</i> , 2009
Arembepe, controle Set/2007 Nov/2007	0,036 \pm 0,040 (0,0085-0,089) 0,047 \pm 0,016 (0,0037-0,16)	24 24 (16)	Este estudo
Salvador- Largo de Roma, urbana Ago/2007 Jan/2008	0,80 \pm 0,30 (0,49-1,4) 0,97 \pm 0,34 (0,67-1,4)	24 24 (16)	Este estudo
Candeias-Malembá, urbana/ industrial Dez/2007 Abr/2008	1,4 \pm 1,5 (0,44-4,2) 108 \pm 75,8 (21,5-235)	24 24 (16)	Este estudo
Madre de Deus, urbana/industrial Dez/2007 Abr/2008	8,8 \pm 12 (1,8-33) 6,0 \pm 3,7 (2,4-12)	24 24 (16)	Este estudo

A **Tabela 22** apresenta a contribuição média dos HPAs individuais em relação ao total para cada sítio de coleta nas duas campanhas. Os resultados revelaram que os HPAs de alta massa molecular representaram a fração principal (90-99 %) do total de HPAs no PM₁₀ em todas as estações, exceto na estação Areembepe, onde predominaram os HPAs de baixa massa molecular (51- 72 %).

Tabela 22: Contribuição média (%) dos HPAs individuais, do Σ BMM, do Σ AMM e Σ 6HPA_{Carc.} em relação ao total em cada sítio de coleta nas duas campanhas.

HPAs	AR ^a	AR ^b	LR ^a	LR ^b	CA ^a	CA ^b	MD ^a	MD ^b
NAF	16	11	1,5	0,7	0,07	1,4	0,3	0,1
ACEN	18	8,3	0,7	0,6	0,007	0,3	0,1	0,01
ACE	7,2	14	0,2	0,1	0,02	0,4	0,2	0,04
FLU	8,9	12	0,5	0,2	0,08	2,4	0,4	0,3
FEN	14	nc	4,7	4,4	0,2	4,6	0,8	0,5
ANT	9,2	5,2	1,7	1,3	0,07	1,3	0,3	0,2
FLT	9,2	2,1	5,1	4,1	1,2	4,1	1,2	2,2
PY	2,8	5,6	5,5	4,4	1,1	3,4	1,0	2,0
BaA	nc	3,1	9,2	5,9	3,9	2,8	1,3	3,6
CRI	3,1	2,5	15	12,4	19	6,9	5,0	14
BbF	4,4	5,2	22	28	26	26	40	31
BkF	nc	nc	4,4	6,7	6,2	4,1	7,3	5,2
BaP	nc	nc	6,4	7,3	9,1	2,2	2,7	5,4
IND	8,6	13	9,1	10	14	13	17	16
DaA	nc	nc	1,7	0,7	6,1	6,9	5,3	5,3
BghiP	nc	17	11,8	13,4	13	21	17	15
ΣBMM	72	51	9	7	0,5	10	2	1
ΣAMM	28	49	91	93	99,5	90	98	99
Σ6 HPA_{Carc.}	13	22	53	59	65	55	74	66

^acampanha do período chuvoso

^bcampanha do período seco

nc = não calculado

O perfil de distribuição dos HPAs nas categorias AMM e BMM pode ser visto abaixo (**Figura 10**) para as estações amostradas.

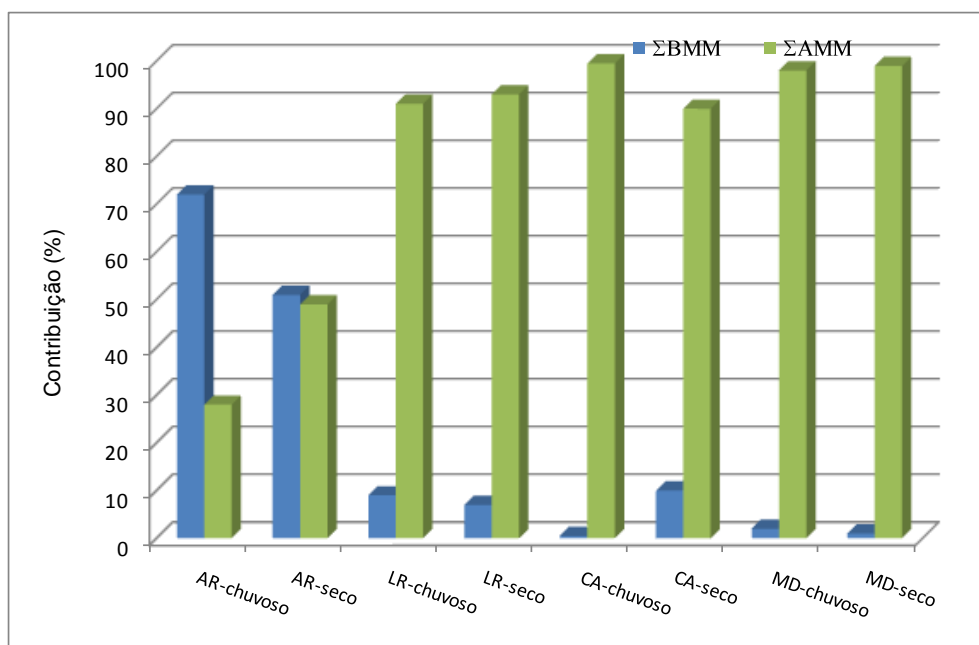


Figura 10. Perfil de distribuição dos HPAs em função do número de anéis

Nota-se, na figura acima, que a contribuição do somatório das concentrações dos HPAs de baixa massa molecular (BMM) é, em geral, pouco mais alta no período chuvoso do que no seco, com exceção de Candeias. É esperado que, em regiões tropicais, onde as temperaturas variam de 23 – 33°C, os HPAs de 3-4 anéis evaporem durante a coleta do material particulado por causa das altas volatilidades desses compostos.

Quando comparada aos sítios investigados na área do Recôncavo, Arembepe apresenta-se com um perfil completamente diverso, com a predominância de HPAs de baixa massa molecular e em concentrações muito mais baixas. Como o local sofre a ação constante do spray marinho, é possível que os HPAs de baixa massa molecular sejam adsorvidos nessa superfície e trazidos de longas distâncias.

As **Figuras 11a** e **11b** mostram as contribuições relativas dos HPAs carcinogênicos e não carcinogênicos quantificados em cada sítio de coleta no Recôncavo Baiano e Arembepe em cada campanha. Observa-se que as maiores contribuições para o total dos 6 carcinogênicos foram das espécies BbF, IND e BaP e entre os não carcinogênicos, BghiP e CRI foram os principais contribuintes. BbF, IND e BghiP também foram encontrados como compostos predominantes em São Paulo

(DeMartinis *et al.*, 2002; Vasconcelos *et al.*, 2003; Bourotte *et al.*, 2005), no Rio de Janeiro (Azevedo *et al.*, 1999) e em Porto Alegre (Dallarosa *et al.*, 2005a). Nos três sítios investigados no RB, os compostos carcinogênicos representaram a principal fração do total de HPAs quantificados no PM₁₀ com valores percentuais entre 53 e 74 % (o menor para Salvador e o maior para Madre de Deus, ambos no período chuvoso).

Na **Figura 11a** verificam-se as contribuições relativas dos HPAs carcinogênicos e não carcinogênicos quantificados em Arembepe e Largo de Roma em cada campanha. Observa-se na figura abaixo que no Largo de Roma (Salvador), o perfil de distribuição dos HPAs é similar nos dois períodos de coleta, tanto para as espécies carcinogênicas como para as não carcinogênicas. Tal similaridade é indicativa de uma constância ao longo do tempo na emissão desses compostos.

Em relação aos HPAs carcinogênicos, apenas BbF e IND no período chuvoso e BaA, BbF e IND no seco foram quantificados.

Em Candeias e Madre de Deus (**Figura 11b**) a contribuição das espécies carcinogênicas é maior na estação chuvosa do que na estação seca, porém em Madre de Deus, esta é maior do que em Candeias, indicando diferença nas fontes de emissão. No entanto, em Candeias a diferença entre os dois períodos de coleta é extrema e indica uma provável emissão antropogênica de natureza não sazonal de fonte estacionária. De acordo com Queiroz Filho (2005), o processo de fabricação de eletrodos de grafita e blocos catódicos desenvolvido na UCAR, utiliza matérias primas e insumos de natureza carbonácea que são constantemente movimentados através de pás carregadeiras, caçambas, correias transportadoras e elevadores de canecas, contribuindo para a geração de resíduos de pós. Até 2003, era pequena a quantidade de material sistematicamente reutilizado no processo ou reciclado externamente, em comparação com o volume descartado em aterro interno.

Portanto, as concentrações elevadas encontradas no inverno podem ter sido provenientes da movimentação do material carbonáceo nos pátios da fábrica ou de ressuspensão de resíduos aterrados. A intensificação do fenômeno no período das chuvas pode ser explicada pela menor velocidade média dos ventos no período de coleta o que favoreceu a deposição nas proximidades da fonte de emissão (o ponto de coleta em Candeias foi localizado a cerca de 10 Km da UCAR).

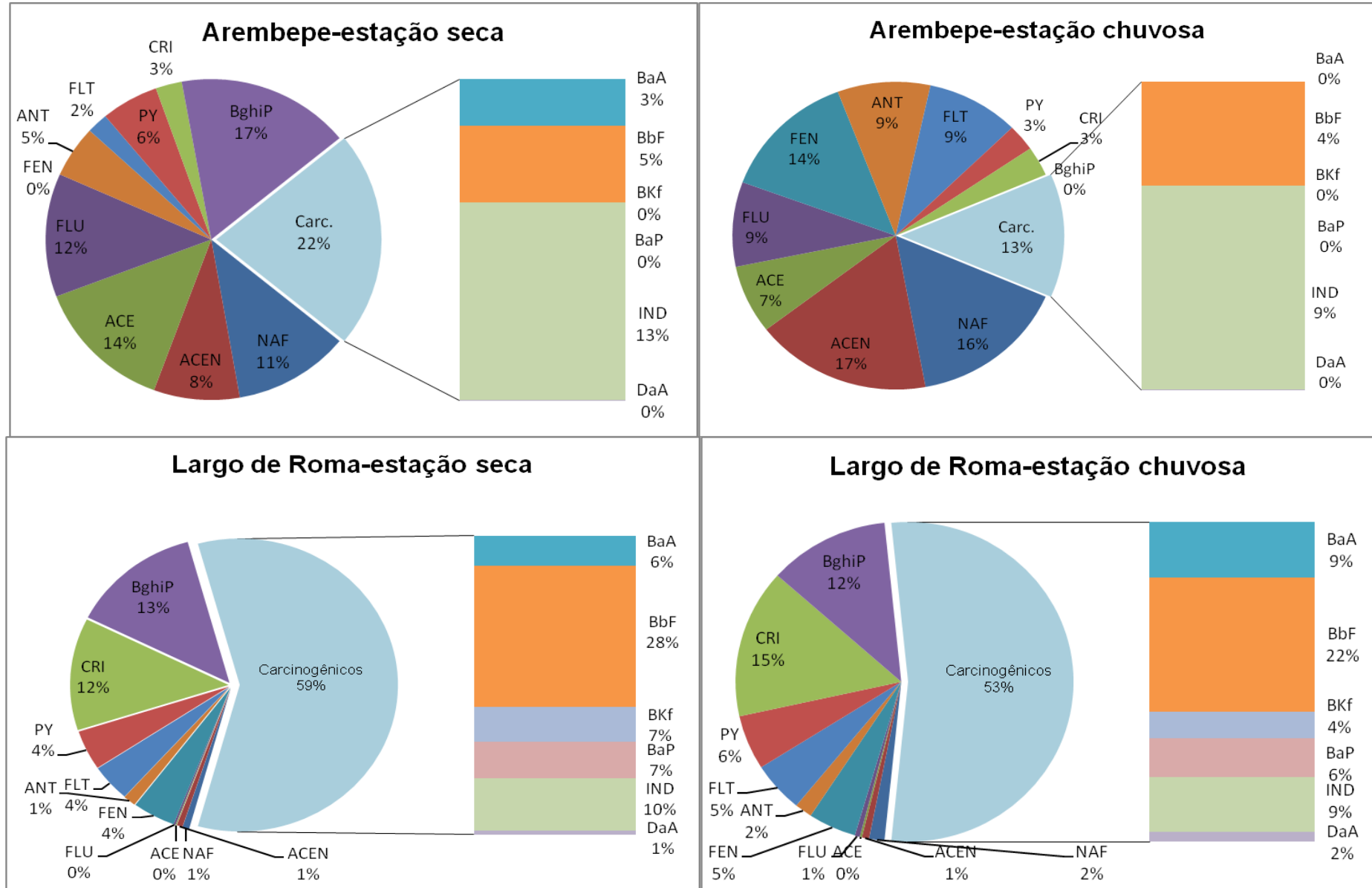


Figura 11a. Contribuição relativa dos compostos individuais e espécies carcinogênicas para o somatório de HPAs medidos em Arembepe e Largo de Roma nos períodos de coleta

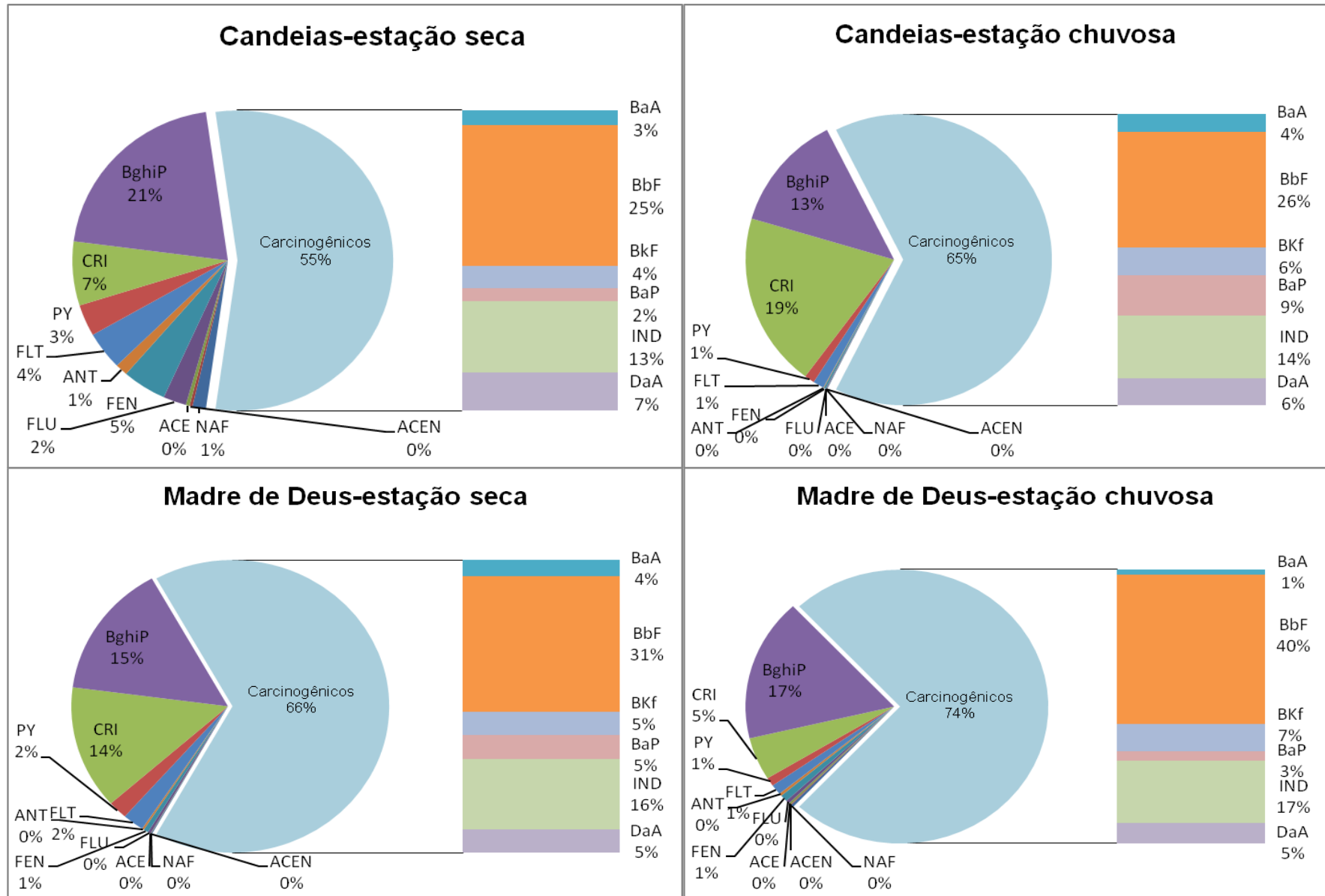


Figura 11b. Contribuição relativa dos compostos individuais e espécies carcinogênicas para o somatório de HPAs medidos em Candeias e Madre de Deus nos períodos de coleta

4.3. Correlações das concentrações dos HPAs com as variáveis meteorológicas

Parâmetros meteorológicos como temperatura (T), velocidade do vento (VV), umidade relativa (UR) e direção do vento (DV), podem afetar as concentrações dos HPAs (Park *et al.*, 2002; Chang *et al.*, 2006; Ravindra *et al.*, 2006). Para verificar a possível influência das variáveis meteorológicas durante o período de amostragem sobre as concentrações dos HPAs, foi aplicado um tratamento estatístico, obtendo-se os coeficientes de correlação de Pearson entre eles. As **Tabelas 23, 24, 25, e 26** mostram os coeficientes calculados entre os 16 HPAs individuais, o total de HPAs e as variáveis meteorológicas, temperatura, umidade relativa, velocidade e direção dos ventos para cada local amostrado.

Uma avaliação dessas tabelas revela a ausência de correlação significativa no nível de 95 ou 99 % entre os Σ HPAs e a temperatura, indicando comportamento não sazonal desses compostos nos locais amostrados. Esse resultado era esperado nesta região uma vez que as temperaturas médias no Recôncavo Baiano sofrem variação insignificante durante todo o ano. Nos países europeus, onde as estações climáticas são marcadamente definidas, o comportamento sazonal dos HPAs tem sido indicado por inúmeros autores (Hien *et al.*, 2007; Fang *et al.*, 2005; Guo *et al.*, 2003). Sabe-se que atividades sazonais como o uso de combustíveis fósseis para o aquecimento doméstico no inverno e o decaimento de HPAs no ambiente por conta de reações fotoquímicas no verão, são as principais causas de variações sazonais nesses países. Considerando os HPAs individualmente, verifica-se correlação negativa e significativa no nível de 99 % entre FEN e a temperatura ($r = -0,828$) somente na estação Arembepe indicando que para os compostos presentes na fase gasosa, quanto maior for a temperatura menor será a concentração (Park *et al.*, 2002).

Como esperado, a maioria dos HPAs não apresentou correlações significativas com a umidade relativa do ar, visto que a variação desse parâmetro é mínima como no caso da temperatura. Correlações positivas com a umidade relativa ocorreram em Candeias com NAF ($r = 0,609$) e no Largo de Roma com FLU ($r = 0,757$) no nível de 95 % de confiança. Correlações negativas com UR foram constatadas ainda em Madre de Deus com BghiP ($r = -0,618$) e em Arembepe com FEN ($r = -0,700$) e ANT ($r = -0,697$). Umidade relativa alta no período chuvoso exerce o efeito de aumentar a

deposição de HPAs emitidos na fase gasosa sobre o material particulado, aumentando a concentração desses compostos no PM_{10} (Gustafson e Dickhut, 1997). Fontes de combustão, como a veicular e de processos de incineração foram apontadas por Harrison *et al.* (1996) como positivamente correlacionadas com a umidade relativa.

Nota-se, em relação à velocidade dos ventos, uma correlação negativa e significativa no nível de 95 % de confiança com ANT, PY, BaA, CRI e BbF em Areembepe, o que também é refletido no Σ HPAs ($r = -0,634$). A diminuição nas concentrações desses HPAs é consequência do aumento na velocidade dos ventos no período chuvoso cujo efeito favorece a deposição no solo daqueles constituídos por mais de 4 anéis. No entanto, não se pode concluir sobre a origem desses compostos, pois as concentrações aí encontradas foram, em sua maioria, ou muito baixas ou abaixo do limite de detecção do método.

Situação contrária acontece em Candeias onde 12 HPAs apresentaram correlação significativa e negativa com a velocidade dos ventos, apontando para uma provável influência de fontes locais onde ventos fortes dissipam os poluentes e ventos fracos (baixa velocidade) favorecem o aumento da poluição. Resultados semelhantes foram encontrados em Calcutá, Índia (Karar e Gupta, 2006) e em Zaragoza, Espanha (Callén *et al.*, 2008). Observa-se que as menores concentrações de HPAs em Candeias foram encontradas no período seco quando a velocidade média dos ventos foi de $4,34 \text{ m s}^{-1}$ com uma faixa de $3,6$ a $4,7 \text{ m s}^{-1}$. Velocidade do vento aumentada pode diminuir as concentrações de HPAs na atmosfera devido ao efeito dispersante das massas de ar, como constatado por Tan *et al.* (2006) em Guangzhou, China. Efeito contrário é verificado no período chuvoso quando as correlações negativas e significativas encontradas para os HPAs de alta massa molecular apontam para uma fonte de emissão estacionária (UCAR) local situada na direção predominante dos ventos (SE), situação em que a acumulação desses poluentes foi favorecida pela menor velocidade dos ventos no referido período de coleta.

Em Candeias o vento predominante vem da direção sudeste (SE), e carrega consigo a carga de poluentes do pólo petroquímico de Camaçari e do Centro Industrial de Aratu (CIA), distantes, 50 e 30 Km da cidade, respectivamente. No entanto, as correlações negativas calculadas apontam para uma forte influência local,

que pode ser constatada nas altas concentrações obtidas na segunda campanha intensiva de coleta no mês de abril de 2008. Com valores médios 100 vezes mais elevados ficou evidente a contaminação pontual e esporádica de uma fonte local a cerca de 10 Km do ponto de amostragem, uma fábrica de eletrodos de carbono que funciona na cidade.

Em Madre de Deus, correlações negativas e significantes para ACEN ($r = -0,816$) e ACE ($r = -0,715$) com a velocidade do vento, são explicadas pelo aumento nas concentrações desses compostos em função da conversão gás-partícula favorecida pela maior umidade relativa no período chuvoso e pela menor velocidade dos ventos. Coeficientes de correlação altos e significativos foram encontrados entre os compostos de alta massa molecular e o somatório dos HPAs confirmando o predomínio dos mesmos nas amostras de PM_{10} coletadas no Recôncavo Baiano. No entanto, cabe lembrar que a baixa concentração dos compostos de baixa massa molecular e alta pressão de vapor, não significa que estão ausentes do ambiente investigado. Muito pelo contrário, tais compostos estão subestimados nesse trabalho, uma vez que apenas a fase particulada foi coletada e eles estão presentes predominantemente na fase gasosa.

Como visto, os parâmetros meteorológicos influenciam de forma geral as variações das concentrações dos HPAs individuais em maior ou menor extensão. Nesse estudo, dentre os parâmetros que exerceram alguma influência estão a umidade relativa, velocidade e direção dos ventos e a precipitação.

Tabela 23. ^aCoeficientes de correlação de Pearson entre os HPAs individuais, HPA total e variáveis meteorológicas em Arembepé (AR), 2007

	NAF	ACEN	ACE	FLU	FEN	ANT	FLT	PY	BaA	CRI	BbF	BaP	IND	BghiP	ΣHPA	Tmédia	UR	V V	DV	Precip.
NAF	1,000																			
ACEN	0,490	1,000																		
ACE	0,512	0,090	1,000																	
FLU	0,701	0,061	0,716	1,000																
FEN	-0,027	0,447	-0,331	-0,438	1,000															
ANT	-0,234	-0,194	-0,468	-0,230	0,179	1,000														
FLT	-0,041	-0,333	-0,160	-0,204	0,294	0,487	1,000													
PY	-0,132	-0,666	-0,324	0,124	-0,362	0,558	0,148	1,000												
BaA	0,132	-0,302	-0,282	0,108	-0,100	0,639	0,195	0,792	1,000											
CRI	-0,266	-0,286	-0,258	-0,106	0,009	0,705	-0,026	0,647	0,793	1,000										
BbF	-0,349	-0,296	-0,180	-0,118	-0,092	0,708	-0,069	0,569	0,649	0,957	1,000									
BaP	-0,273	-0,566	-0,130	-0,021	-0,331	0,510	-0,026	0,730	0,790	0,890	0,870	1,000								
IND	-0,343	-0,343	-0,176	-0,105	-0,130	0,690	-0,063	0,603	0,681	0,963	0,997	0,905	1,000							
BghiP	-0,273	-0,566	-0,130	-0,021	-0,331	0,510	-0,026	0,730	0,790	0,890	0,870	1,000	0,905	1,000						
ΣHPA	0,149	-0,245	0,133	0,299	-0,174	0,604	0,047	0,621	0,826	0,869	0,840	0,845	0,855	0,845	1,000					
Tmédia	0,180	-0,152	0,352	0,484	-0,828	-0,139	-0,054	0,059	-0,144	-0,338	-0,214	-0,098	-0,200	-0,098	-0,096	1,000				
UR	0,099	-0,144	0,513	0,567	-0,700	-0,697	-0,550	-0,119	-0,395	-0,425	-0,355	-0,159	-0,331	-0,159	-0,276	0,634	1,000			
V V	0,027	0,261	0,139	-0,105	0,375	-0,651	-0,084	-0,711	-0,662	-0,634	-0,614	-0,574	-0,619	-0,574	-0,634	-0,252	0,229	1,000		
DV	0,157	0,456	-0,256	-0,451	0,834	0,319	0,341	-0,229	0,108	0,143	0,065	-0,153	0,033	-0,153	0,066	-0,734	-0,876	0,056	1,000	
Precip.	-0,400	-0,368	-0,216	-0,152	0,087	-0,310	-0,144	0,187	-0,258	-0,169	-0,248	-0,175	-0,241	-0,175	-0,416	-0,254	0,236	0,135	-0,188	1,000

^aOs números em negrito estão associados com correlação significativa no nível de 0,01 e em vermelho no nível de 0,05

Tabela 24. ^aCoefficientes de correlação de Pearson entre os HPAs individuais, HPA total e variáveis meteorológicas em Salvador (LR), 2007/2008

	NAF	ACEN	ACE	FLU	FEN	ANT	FLT	PY	BaA	CRI	BbF	BkF	BaP	IND	DaA	BghiP	ΣHPA	Tmédia	UR	V V	DV	Precip.	
NAF	1,000																						
ACEN	-0,514	1,000																					
ACE	-0,078	0,220	1,000																				
FLU	-0,092	-0,045	-0,228	1,000																			
FEN	-0,147	0,188	-0,587	0,112	1,000																		
ANT	-0,309	0,625	0,034	0,470	0,287	1,000																	
FLT	-0,025	0,177	-0,606	0,373	0,942	0,414	1,000																
PY	-0,166	0,349	-0,433	0,584	0,762	0,670	0,867	1,000															
BaA	0,266	0,116	-0,419	0,338	0,809	0,363	0,901	0,780	1,000														
CRI	0,170	0,071	-0,417	0,296	0,888	0,351	0,930	0,808	0,961	1,000													
BbF	-0,001	0,126	-0,465	-0,251	0,828	0,198	0,686	0,577	0,611	0,705	1,000												
BkF	-0,151	0,231	-0,346	-0,409	0,710	0,155	0,519	0,445	0,407	0,508	0,960	1,000											
BaP	-0,067	0,184	-0,393	-0,218	0,794	0,216	0,676	0,591	0,589	0,661	0,964	0,956	1,000										
IND	-0,059	0,032	-0,507	-0,366	0,763	-0,024	0,599	0,379	0,486	0,548	0,918	0,923	0,939	1,000									
DaA	0,605	-0,277	-0,229	0,154	0,478	-0,055	0,573	0,424	0,801	0,727	0,464	0,289	0,499	0,442	1,000								
BghiP	-0,158	0,066	-0,545	-0,425	0,683	-0,065	0,494	0,278	0,341	0,394	0,855	0,897	0,872	0,976	0,278	1,000							
ΣHPA	0,028	0,143	-0,514	-0,077	0,916	0,255	0,836	0,697	0,780	0,839	0,964	0,880	0,951	0,896	0,604	0,807	1,000						
Tmédia	-0,302	0,012	-0,282	-0,596	0,261	-0,300	-0,028	-0,132	-0,251	-0,069	0,457	0,559	0,331	0,445	-0,392	0,534	0,268	1,000					
UR	0,241	0,032	-0,209	0,757	0,210	0,329	0,506	0,512	0,595	0,444	-0,153	-0,324	-0,052	-0,151	0,546	-0,251	0,095	-0,820	1,000				
V V	-0,055	0,464	0,254	0,235	-0,223	0,270	-0,086	0,002	-0,109	-0,137	-0,513	-0,536	-0,553	-0,653	-0,392	-0,652	-0,451	-0,188	0,223	1,000			
DV	0,190	0,113	0,122	0,364	-0,072	0,316	0,150	0,145	0,320	0,111	-0,194	-0,245	-0,028	-0,069	0,438	-0,119	-0,016	-0,876	0,744	-0,067	1,000		
Precip.	0,174	0,240	-0,100	0,625	0,308	0,688	0,535	0,602	0,702	0,562	0,079	-0,096	0,099	-0,049	0,491	-0,146	0,268	-0,721	0,772	0,114	0,717	1,000	

^a Os números em negrito estão associados com correlação significativa no nível de 0,01 e em vermelho no nível de 0,05

Tabela 25. ^aCoeficientes de correlação de Pearson entre os HPAs individuais, HPA total e variáveis meteorológicas em Madre de Deus, 2007/2008

	NAF	ACEN	ACE	FLU	FEN	ANT	FLT	PY	BaA	CRI	BbF	BkF	BaP	IND	DaA	BghiP	ΣHPA	Tmédia	UR	V V	DV	Precip.	
NAF	1,000																						
ACEN	0,458	1,000																					
ACE	0,456	0,645	1,000																				
FLU	0,552	-0,236	0,383	1,000																			
FEN	-0,262	-0,112	0,139	-0,131	1,000																		
ANT	-0,271	-0,148	0,104	-0,092	0,967	1,000																	
FLT	-0,352	-0,287	0,064	0,047	0,893	0,886	1,000																
PY	-0,363	-0,303	0,037	0,038	0,889	0,886	0,999	1,000															
BaA	-0,371	-0,315	0,035	0,060	0,860	0,866	0,996	0,998	1,000														
CRI	-0,368	-0,327	0,028	0,078	0,840	0,849	0,993	0,995	0,999	1,000													
BbF	-0,178	-0,274	0,211	0,262	0,807	0,812	0,895	0,896	0,898	0,900	1,000												
BkF	-0,132	-0,259	0,240	0,298	0,778	0,788	0,859	0,861	0,864	0,866	0,996	1,000											
BaP	-0,367	-0,355	-0,002	0,099	0,803	0,831	0,971	0,977	0,987	0,990	0,915	0,890	1,000										
IND	-0,244	-0,333	0,137	0,252	0,761	0,776	0,906	0,911	0,920	0,926	0,989	0,982	0,949	1,000									
DaA	-0,236	-0,318	0,156	0,249	0,783	0,794	0,916	0,920	0,927	0,931	0,992	0,985	0,950	0,999	1,000								
BghiP	-0,216	-0,310	0,147	0,257	0,743	0,761	0,883	0,889	0,899	0,905	0,988	0,986	0,935	0,998	0,996	1,000							
ΣHPA	-0,261	-0,312	0,134	0,203	0,822	0,832	0,949	0,952	0,956	0,959	0,985	0,971	0,970	0,993	0,996	0,986	1,000						
Tmédia	0,353	0,397	0,547	0,217	-0,225	-0,241	-0,264	-0,274	-0,265	-0,256	0,026	0,080	-0,234	-0,013	-0,021	0,023	-0,077	1,000					
UR	0,080	0,159	-0,165	-0,247	-0,167	-0,219	-0,344	-0,351	-0,382	-0,401	-0,556	-0,590	-0,462	-0,593	-0,571	-0,618	-0,530	-0,655	1,000				
V V	-0,573	-0,816	-0,715	-0,033	-0,050	0,034	0,144	0,155	0,178	0,190	-0,034	-0,069	0,193	0,048	0,031	0,012	0,059	-0,525	0,047	1,000			
DV	0,508	0,214	0,516	0,390	-0,016	-0,180	-0,069	-0,086	-0,096	-0,096	0,089	0,127	-0,120	0,042	0,051	0,055	0,016	0,495	-0,203	-0,470	1,000		
Precip.	0,396	-0,276	-0,120	0,428	-0,182	-0,275	-0,113	-0,120	-0,127	-0,123	-0,238	-0,242	-0,167	-0,223	-0,215	-0,242	-0,202	-0,212	0,247	0,188	0,504	1,000	

^a Os números em negro estão associados com correlação significativa no nível de 0,01 e em vermelho no nível de 0,05

Tabela 26. ^aCoeficientes de correlação de Pearson entre os HPAs individuais, HPA total e variáveis meteorológicas em Candeias, 2007/2008

	NAF	ACEN	ACE	FLU	FEN	ANT	FLT	PY	BaA	CRI	BbF	BkF	BaP	IND	DaA	BghiP	ΣHPA	Tmédia	UR	V V	DV	Precip.	
NAF	1,000																						
ACEN	0,155	1,000																					
ACE	0,059	0,499	1,000																				
FLU	0,166	0,032	0,175	1,000																			
FEN	0,256	0,361	0,689	-0,159	1,000																		
ANT	0,233	0,645	0,805	0,012	0,832	1,000																	
FLT	0,312	0,579	0,727	0,027	0,892	0,975	1,000																
PY	0,340	0,570	0,684	0,105	0,889	0,944	0,986	1,000															
BaA	0,287	0,609	0,812	0,179	0,586	0,869	0,808	0,742	1,000														
CRI	0,208	0,685	0,339	0,362	0,282	0,651	0,615	0,663	0,505	1,000													
BbF	0,317	0,737	0,538	0,378	0,304	0,747	0,672	0,672	0,781	0,903	1,000												
BkF	0,251	0,761	0,555	0,210	0,371	0,811	0,730	0,706	0,811	0,881	0,978	1,000											
BaP	0,221	0,744	0,453	0,297	0,270	0,724	0,649	0,650	0,690	0,951	0,977	0,978	1,000										
IND	0,210	0,755	0,511	0,260	0,285	0,753	0,664	0,647	0,760	0,904	0,982	0,994	0,992	1,000									
DaA	0,224	0,759	0,525	0,269	0,308	0,766	0,680	0,666	0,766	0,910	0,986	0,995	0,992	0,999	1,000								
BghiP	0,228	0,751	0,515	0,291	0,283	0,748	0,661	0,648	0,751	0,914	0,984	0,990	0,994	0,998	0,999	1,000							
ΣHPA	0,257	0,752	0,514	0,319	0,333	0,768	0,698	0,700	0,742	0,942	0,989	0,986	0,996	0,992	0,995	0,994	1,000						
Tmédia	0,051	-0,199	-0,532	-0,375	-0,094	-0,186	-0,078	-0,095	-0,145	-0,225	-0,229	-0,168	-0,210	-0,205	-0,216	-0,242	-0,222	1,000					
UR	0,609	0,347	0,576	0,233	0,288	0,354	0,282	0,277	0,462	0,163	0,381	0,312	0,255	0,289	0,305	0,310	0,303	-0,620	1,000				
V V	-0,713	-0,464	-0,560	-0,443	-0,470	-0,646	-0,670	-0,696	-0,673	-0,609	-0,723	-0,657	-0,634	-0,628	-0,644	-0,648	-0,680	0,196	-0,587	1,000			
DV	0,710	0,743	0,470	0,322	0,420	0,598	0,596	0,625	0,592	0,640	0,723	0,670	0,660	0,650	0,666	0,668	0,693	-0,288	0,712	-0,820	1,000		
Precip.	-0,003	0,513	0,772	-0,024	0,397	0,569	0,421	0,363	0,562	0,278	0,438	0,474	0,405	0,461	0,468	0,470	0,431	-0,770	0,690	-0,240	0,418	1,000	

^a Os números em negro estão associados com correlação significativa no nível de 0,01 e em vermelho no nível de 0,05

Para melhor visualizar a influência da direção dos ventos sobre as concentrações dos HPAs, a **Figura 12** mostra a distribuição do seu total para cada dia de amostragem em função da direção dos ventos predominantes. Observa-se que na área estudada predominam os ventos Sudeste, inclusive na estação controle.

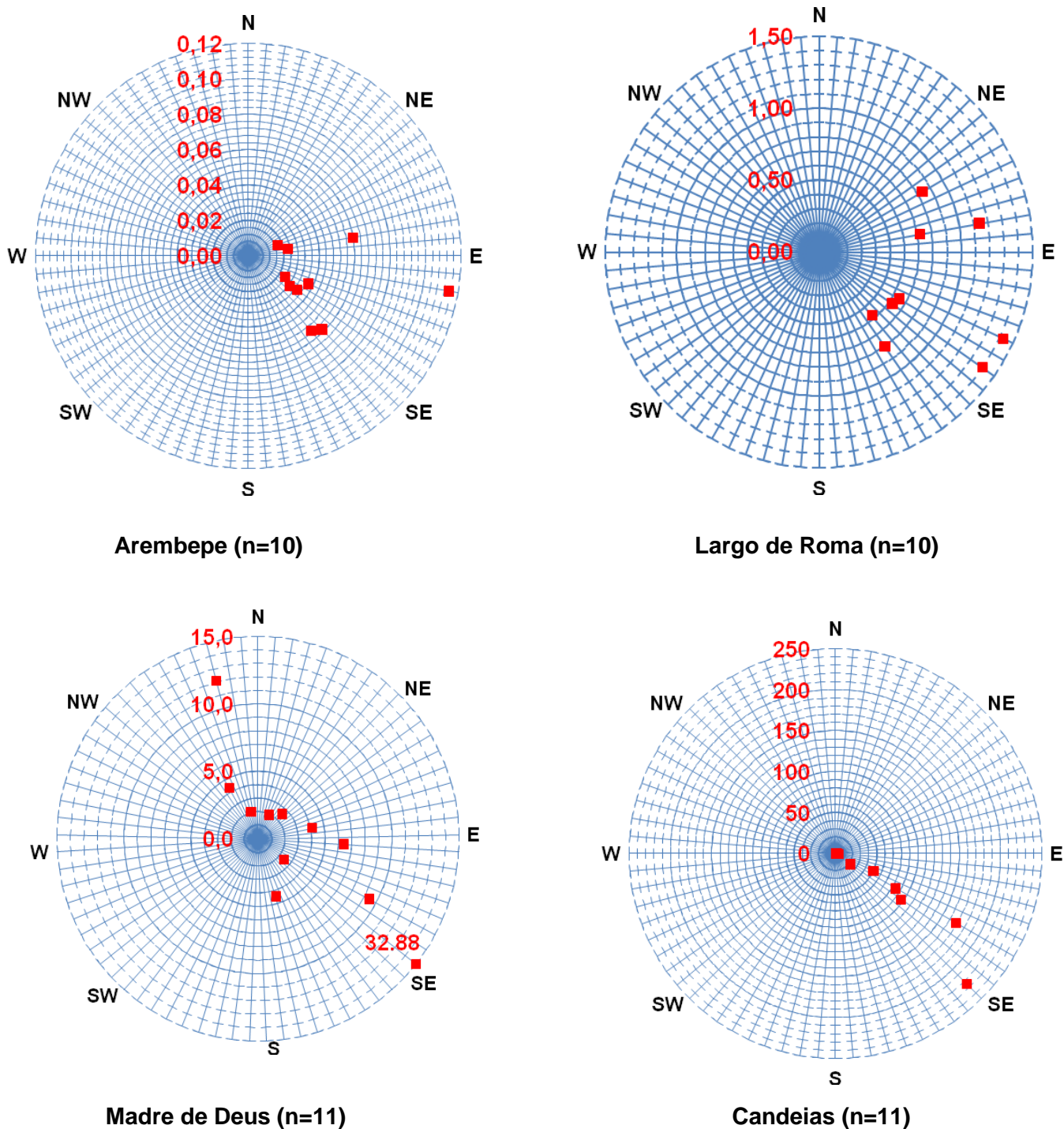


Figura 12. Distribuição das concentrações de HPAs (ng m^{-3}) para cada dia de coleta em função da direção dos ventos predominantes.

4.1. Identificação de Fontes de Emissão

As concentrações de um contaminante/poluinte em amostras de ar ambiente podem ser consideradas como sendo a composição de suas emissões por várias fontes locais combinadas com a contribuição de áreas distantes, além dos produtos secundários. No caso dos HPAs, as razões diagnósticas e PCA (Análise de Componentes Principais) são as técnicas mais usadas para identificar e caracterizar as fontes de emissão.

4.1.1. Razões diagnósticas de HPAs para identificação de fonte

Razões diagnósticas de HPAs específicos foram usadas em vários trabalhos para caracterizar as fontes de emissão de HPAs na atmosfera (Kavouras *et al.*, 2001; Zhang *et al.*, 2005; Li e Kamens, 1993; Guo *et al.*, 2003; Vasconcellos *et al.*, 2003). Diferentes perfis e padrões de distribuição de HPAs individuais são característicos de diferentes fontes de poluição: FEN, FLT e PY são característicos da combustão de carvão; BaP e FLT são traçadores da combustão de madeira; BghiP e IND para combustíveis veiculares e FLT, PY, BbF e BkF indicam veículos pesados a diesel; FEN, FLT e, especialmente PY, incineradores (Kulkarni e Venkataraman, 2000). Khalili *et al.* (1995) identificou os HPAs ANT, FEN, FLT, PY, BaA e CRI como marcadores de combustão de carvão e ANT, FEN, FLT e PY de combustão de madeira.

A partir dos escores obtidos na correlação de Pearson verifica-se que na estação Largo de Roma os HPAs mais pesados apresentaram fortes correlações entre FEN, FLT, PY, BaA, CRI, BbF, BkF, BaP e IND com $0,76 < r < 0,94$ que podem ser atribuídas a emissões de gasolina e diesel. Em Madre de Deus, ocorre o maior número de HPAs correlacionados entre si (do FEN ao BghiP com correlações fortes e os maiores escores no nível de confiança de 99 %). Tais correlações podem ser atribuídas a emissões industriais, incluindo emissões de refinaria de petróleo e /ou emissões de gasolina e diesel. Na estação Candeias distinguem-se dois grupos de correlações. Um deles apresenta correlações entre os compostos mais voláteis ACEN e ACE e os mais pesados com $0,61 < r < 0,76$, indicando uma origem comum desses

compostos. O outro grupo de correlações moderada a forte entre FEN e os demais HPAs com $0,61 < r < 0,99$ pode ter a sua origem em emissões de fontes estacionárias e/ou emissões veiculares de diesel.

Razões diagnósticas de HPAs são geralmente um meio efetivo para a identificação preliminar das fontes, mas devem ser usadas com cautela, pois algumas delas variam em diferentes ambientes devido à reatividade de alguns HPAs, como a foto-decomposição de BaP, por exemplo (Odabasi *et al.*, 1999; Fang *et al.*, 2006). A **Tabela 27** lista as razões diagnósticas de diferentes fontes de emissão obtidas neste trabalho e em vários outros realizados em todo o mundo. Valores da razão $IND/(IND+BghiP)$ na faixa de 0,35-0,7 foram indicados para emissões de diesel (Kavouras *et al.*, 2001). Razões de $FLT/(FLT+PY)$ maiores que 0,5 também foram indicadas para emissão de diesel, enquanto os valores $<0,5$ foram indicados como emissões de gasolina (Rogge *et al.*, 1993; Fang *et al.*, 2004). Khalili *et al.* (1995) e Guo *et al.* (2003) encontraram valores para a razão $BaP/(BaP+CRI)$ igual a 0,49 e 0,73 para máquinas a diesel e gasolina, respectivamente. Valores mais elevados para a razão BbF/BkF indicam a presença de emissões de diesel. A razão $BaP/BghiP >0,6$ indica a presença de emissões de tráfego e contribuição de outras fontes de HPAs (Park *et al.*, 2002). Caricchia *et al.* (1999) reportou que a razão $IND/BghiP$ para máquinas a gasolina é cerca de 0,4, enquanto a razão para máquinas a diesel é aproximadamente 1,0. A média dos valores desta razão para os 3 sítios de coleta ficou acima de 1,0, em concordância com emissões de diesel. Os valores calculados para a razão $BaP/BghiP$ revelam que as principais fontes de emissão na área estudada, com exceção da estação Arebbepe, onde as razões não puderam ser calculadas por estarem abaixo do limite de detecção, originam-se do tráfego veicular, uma vez que encontram-se na faixa de valores típicos de exaustão veicular (0,3-0,8) segundo Simcik *et al.* (1999). Outras razões confirmam essa constatação, como mostra a tabela a seguir.

Como pode ser notado na **Tabela 27** e no texto acima, são muitas as razões diagnósticas e os marcadores indicativos de fontes. Uma simples verificação da literatura a esse respeito pode promover alguma incerteza devido ao fato de que comumente ocorre sobreposição entre eles, tornando difícil a indicação da fonte de emissão. Para fazer associações de marcadores de fonte com razoável grau de certeza, foram usadas ferramentas estatísticas como correlações de Pearson

(Tabelas 23-26) e análise de componentes principais (PCA) ao lado das razões diagnósticas para inferir as fontes de emissão predominantes nos sítios amostrados.

Tabela 27. Razões diagnósticas de HPAs atribuídos a fontes específicas

Fontes	FLT/(FLT+PY)	IND/(IND+BghiP)	BaP/BghiP	BaA/(BaA+CRI)	BaA/BaP	BaA/CRI	PY/BaP	BbF+BkF/BghiP	FLT/PY	BghiP/IND
Combustão de carvão			0,9-6,6 ^a			1,0-1,2 ^{b,c}			1,4 ^{a,b,c}	1,1 ^{a,b,c}
Combustão de madeira	0,7 ⁱ	0,58-0,69 ^{b,g}		0,48-0,54 ^{b,g}	1,0 ^h	0,7-0,9 ⁱ	0,7 ^d		1,0 ^{b,g}	
Emissões veiculares	0,4-0,5 ^f	0,18-0,40 ^f	0,3-0,8 ⁱ			0,4-0,6 ^j		0,20-1,72 ^{a,f}		1,0-2,7 ^{a,f}
Produção de carvão/coque			5,1 ^{d,i}			0,6 ⁱ 0,70 ^d				
Exaustão de Gasolina	0,4±0,08 ^j	0,18 ^f	0,3-0,4 ^c	0,37 ^{b,e,i}	0,5 ^h	0,28-1,2 ⁱ	0,9±0,4 ^d	0,33 ^h	<1,0 ^{e,i}	3,5-3,8 ⁱ
Exaustão de Diesel	0,6-0,7 ⁱ	0,35-0,7 ^f	0,5-0,8 ⁱ	0,45 ^{e,h}	1,0 ^h	0,17-0,36 ⁱ	0,8±0,9 ^d	1,6 ^{e,h}		1,1-1,2 ^{e,h}
Refino de petróleo			0,65-1,7 ^a							
Este estudo										
LR	0,48±0,04	0,43±0,03	0,53±0,13	0,34±0,03	1,11±0,37	0,53±0,08	0,78±0,24	2,40±0,57	0,93±0,15	1,32±0,15
CA	0,53±0,04	0,49±0,06	0,48±0,25	0,23±0,08	0,85±0,52	0,31±0,13	0,78±0,80	2,55±0,71	1,15±0,21	1,09±0,37
MD	0,53±0,05	0,51±0,02	0,23±0,11	0,20±0,03	0,54±0,16	0,25±0,05	0,45±0,26	2,63±0,35	1,16±0,22	0,97±0,08

^aDaisey *et al.* (1979); ^bGschwend e Hites (1981); ^cMasclat *et al.* (1987); ^dKhalili *et al.* (1995); ^eRogge *et al.* (1993); ^fKavouras *et al.* (1999); ^gLee *et al.* (1982); ^hLi e Kamens (1993); ⁱSimcik *et al.* (1999); ^jSicre *et al.* (1987)

4.3.1. Análise de Componentes Principais (PCA)

Adicionalmente ao uso das razões diagnósticas entre HPAs específicos, foi aplicada a análise de componentes principais (PCA) usando o método VARIMAX para extrair e rotacionar os fatores comuns, com a finalidade de identificar as principais fontes emissoras de HPAs em cada sítio de amostragem.

A análise dos componentes principais foi aplicada sobre os resultados das concentrações dos HPAs obtidos nos sítios de amostragem utilizando o programa Statistica 8.0 (Statsoft, Inc., Tulsa, OK, USA, 2008), exceto para Areembepe devido ao alto índice de amostras com concentrações abaixo do limite de detecção do método.

O princípio da PCA é transformar o conjunto original dos dados em um conjunto menor de combinações lineares que represente a maior parte da variância original desses dados. O objetivo principal desta análise é a redução do número de variáveis mantendo a informação original tanto quanto possível. Assim, variáveis com características similares podem ser agrupadas em fatores (Fang *et al.*, 2004; Khalili *et al.*, 1995). Neste estudo, o agrupamento de fontes foi determinado usando PCA com rotação Varimax e retenção dos componentes principais com autovalores >1 a partir do conjunto de dados de concentrações dos HPAs.

As **Tabelas 28, 29 e 30** apresentam os resultados das análises de fatores para as concentrações dos 16 HPAs prioritários nos sítios amostrados em Salvador (Largo de Roma), Candeias e Madre de Deus, respectivamente. Após a rotação Varimax, foram retidos três fatores que explicam ao todo 85,2, 88,0 e 93,3 %, respectivamente, da variabilidade dos dados. A carga fatorial “*factor loadings*” correlaciona as variáveis e representa as informações mais importantes sobre as quais se baseia a interpretação dos fatores. Como a extração dos fatores é feita sucessivamente, o primeiro fator é mais correlacionado com as variáveis do que o segundo fator, cada um deles representando o máximo quanto possível da variância remanescente.

Tabela 28. Análise de fator das concentrações dos 16 HPAs em Salvador (LR), nas duas campanhas de amostragem, 2007/2008.

HPA	Fator 1	Fator 2	Fator 3
NAF			-0,83
ACEN			0,83
ACE	-0,39	-0,44	
FLU	-0,58	0,68	
FEN	0,64	0,69	
ANT		0,53	0,70
FLT	0,41	0,88	
PY		0,89	0,34
BaA		0,91	
CRI	0,38	0,88	
BbF	0,89	0,40	
BkF	0,94		
BaP	0,88	0,39	
IND	0,96		
DaA			
BghiP	0,96	0,65	-0,58
Autovalores	8,26	2,97	2,41
Variabilidade (%)	51,6	18,6	15,0
Acumulada (%)	51,6	70,2	85,2
Origem	Veicular(gasolina/diesel)	Veicular(diesel/GNV)	Estacionária

Valores com módulos menores que 0,30 foram omitidos; valores com módulos > 0,70 estão em negrito.

Em Salvador os fatores 1 e 2 representam juntos 70,2 % da variância total dos dados, apresentando no fator 1 BbF, BkF, BaP, IND e BghiP com cargas elevadas (0,88-0,96) como mostra a **Tabela 28**. BbF, BkF e IND são identificados como marcadores de emissões veiculares de motores a diesel (Kavouras *et al.*, 2001; Khalili *et al.*, 1995; Park *et al.*, 2002; Guo *et al.*, 2003). Já o BghiP é indicado como um HPA característico de emissões de veículos com motores a gasolina (Bourotte *et al.*, 2005), enquanto BaP é conhecido como marcador de emissões tanto de diesel quanto de gasolina (Daisey *et al.*, 1979). Portanto, o fator 1 foi relacionado a emissões veiculares a diesel e gasolina indistintamente.

Representando 18,6 % da variabilidade dos dados, o fator 2 mostra altas cargas para FLT, PY, BaA e CRI com valores variando de 0,83-0,91. Estes compostos, todos com 4 anéis aromáticos têm sido relacionados a emissões de diesel (Smith e Harrison, 1996; Bourotte *et al.*, 2005), além de também serem associados a combustão de gás natural (Rogge *et al.*, 1993; Khalili *et al.*, 1995; Simcik *et al.*, 1999;

Kulkarni e Venkataraman, 2000). A similaridade dos valores das cargas verificadas para os fatores 1 e 2 indicam que os HPAs são originados de uma fonte comum. Dessa forma o fator 2 foi indicado como marcador de fonte da combustão de diesel e gás natural oriundos do tráfego veicular no Largo de Roma em Salvador.

O fator 3 explica 15 % da variabilidade do conjunto de dados de Salvador com NAF e ACEN com cargas iguais em módulo. Tais compostos predominam na fase gasosa e podem ser atribuídos a emissões de postos de combustíveis.

Como nenhuma correlação significativa nos níveis de confiança pré-estabelecidos foi constatada entre a temperatura e as concentrações de HPAs em Salvador, concluiu-se que a influência mais evidente é a do tráfego veicular no local, resultante das emissões de diesel, gasolina e gás natural, com uma influência moderada de fontes estacionárias, presumivelmente dos postos de abastecimento de combustíveis.

A **Tabela 29** fornece os resultados da PCA aplicada ao conjunto de dados obtidos em Candeias.

Tabela 29. Análise de fator das concentrações dos 16 HPAs em Candeias, 2007/2008

HPA	Fator 1	Fator 2	Fator 3
NAF			0,77
ACEN	0,74	0,35	
ACE	0,32	0,75	
FLU			0,71
FEN		0,98	
ANT	0,54	0,84	
FLT	0,43	0,88	
PY	0,42	0,85	
BaA	0,57	0,67	
CRI	0,89		
BbF	0,91	0,30	
BkF	0,91	0,38	
BaP	0,95		
IND	0,95		
DaA	0,94	0,30	
BghiP	0,94		
Autovalores	10,7	2,28	1,08
Variabilidade (%)	67,0	14,3	6,75
Acumulada (%)	67,0	81,3	88,0
Origem	Veicular(gasolina) /estacionária	Veicular(diesel)	Industrial

Nesse sítio, o fator 1 representa 67 % da variabilidade dos dados com as altas cargas destacadas para CRI, BbF, BkF, BaP IND, DaA e BghiP. Guo *et al.* (2003) apontam BaA, BaP, BbF, BghiP e IND como marcadores de emissões de gasolina. Khalili *et al.* (1995) sugere que FLT e PY com cargas elevadas de BbF e BkF indicam fonte veicular movida a diesel. De acordo com Daisey *et al.* (1986), espécies voláteis como FLT e compostos de alta massa molecular como IND, provavelmente ocorrem juntos na combustão de óleo lubrificante, que pode ser emitido por fontes industriais. Além disso, ainda no fator 1, altas cargas de CRI e BbF além da carga moderada de ACEN também indicam que fontes estacionárias podem afetar os níveis de HPAs em Candeias (Yang *et al.*, 1998; Kulkarni e Venkataraman, 2000). Já o fator 2 com altas cargas de FEN ANT, FLT e PY, e cargas moderadas para ACE e BaA explica 14,3 % da variância dos dados. Emissões de diesel apresentam altas cargas para FEN, ANT, FLT e PY (Caricchia *et al.*, 1999; Yang *et al.*, 1998; Omar *et al.*, 2002).

A presença de HPAs de baixa massa molecular (NAF e FLU), que predominam na fase gasosa, no fator 3 com cargas relativamente altas, explica apenas 6,75 % da variância dos dados de concentração de HPAs em Candeias. No caso do NAF suas concentrações foram positiva e significativamente correlacionadas com a umidade relativa do ar e com a direção dos ventos além de se correlacionar negativamente com a velocidade dos ventos. Portanto, NAF pode ter sido transportado a partir do CIA, do COPEC ou da UCAR PRODUTOS DE CARBONO S/A, cuja matéria-prima é o coque de petróleo, situados na direção dos ventos de sudeste e nordeste. Quanto ao FLU nenhuma correlação significativa com os parâmetros meteorológicos medidos foi constatada. Khalili *et al.* (1995) indicou o FLU como o HPA dominante nas emissões de fornos de coque de Chicago. O fator 3 foi, dessa forma, relacionado a fontes industriais.

Em seguida a **Tabela 30** apresenta os 3 principais fatores extraídos pela PCA para as concentrações dos HPAs quantificados em Madre de Deus.

No fator 1 os HPAs FEN, ANT, FLT, PY, BaA, CRI, BbF, BkF, BaP, IND, DaA e BghiP, apresentam-se com cargas elevadas (0,89-0,97) e correspondem pelos dados da

literatura a emissões de diesel, gasolina, querosene, gás natural, emissões de incineradores, etc. Esses compostos foram altamente correlacionados entre si, indicando a origem comum dos mesmos. O sítio de coleta em Madre de Deus, apesar de estar situado em área residencial, conta em suas vizinhanças com um terminal marítimo de carga e descarga de petróleo e derivados e uma refinaria que processa aproximadamente 300 mil barris de petróleo por dia. Portanto, o fator 1 explica 70 % dos dados obtidos em Madre de Deus e representa as emissões da refinaria e do terminal marítimo além das emissões do tráfego. O fator 2 apresenta cargas altas e negativas de ACEN e ACE explicando 14,2 % da variância das concentrações dos HPAs determinados em Madre de Deus. O ACEN tem sido identificado como em emissões de incineradores (Ravindra *et al.*, 2006), combustão de carvão, produção de coque e combustão de madeira (Khalili *et al.*, 1995; Lee *et al.*, 2005).

O fator 3, como em Candeias pode estar representando emissões de coque, uma vez que Madre de Deus foi o sítio onde houve maior variação na direção dos ventos, com eventos de ventos sudeste, nordeste e noroeste. A UCAR e o COPEC estão situados na direção dos ventos nordeste e o CIA na direção sudeste, portanto o fator 3 pode estar relacionado a emissões industriais.

Tabela 30. Análise de fator das concentrações dos 16 HPAs em Madre de Deus, 2007/2008

HPA	Fator 1	Fator 2	Fator 3
NAF		-0,57	0,61
ACEN		-0,92	
ACE		-0,85	0,32
FLU			0,97
FEN	0,89		
ANT	0,90		
FLT	0,97		
PY	0,97		
BaA	0,97		
CRI	0,97		
BbF	0,97		
BkF	0,95		
BaP	0,97		
IND	0,96		
DaA	0,97		
BghiP	0,95		
Autovalores	11,2	2,26	1,45
Variabilidade (%)	70,0	14,2	9,1
Acumulada (%)	70,0	84,2	93,3

Origem	Veicular(gasolina) /estacionária	Estacionária	Industrial
--------	-------------------------------------	--------------	------------

No Brasil, a poluição urbana do ar pode ser considerada de natureza predominantemente veicular, embora se acreditasse até a década de 80 que fosse industrial. Somente após a metade dos anos 80 algumas medidas indicaram que as emissões veiculares eram as fontes mais relevantes nas grandes cidades (Corrêa e Arbilla, 2006). Se, por um lado, as emissões veiculares foram minimizadas em função da tecnologia empregada nas máquinas, da qualidade do combustível e do uso de catalisadores, por outro, o crescente número de automóveis e os conseqüentes engarrafamentos exercem o efeito contrário.

A poluição veicular tem várias fontes como emissões dos escapamentos dos carros, dos tanques de combustíveis durante o abastecimento, do óleo do cárter, dos pneus e dos freios. Em 2004, a contribuição veicular para a poluição do ar foi estimada em 77 % no Rio de Janeiro (FEEMA, 2004), 98 % em São Paulo (CETESB, 2004) e 95 % em Porto Alegre (Melchior *et al.*, 1997). Um estudo realizado por Faiz *et al.* (1995) indicou que os automóveis são a principal fonte de poluição na Cidade do México, Santiago e Caracas.

De modo geral, nos três sítios amostrados no RB, as principais fontes de HPAs para o PM₁₀ parecem ser o intenso tráfego veicular com uma variedade de combustíveis utilizados no abastecimento de veículos leves e pesados, como o diesel, a gasolina e o gás natural. Ao lado do tráfego, influenciando principalmente a qualidade do ar da cidade de Salvador, aparece com importância similar a atividade industrial do CIA, COPEC e RLAM como as influências mais significativas nas cidades de Candeias e Madre de Deus.

4.1. Variação sazonal de HPAs no PM₁₀

A **Tabela 31** mostra as razões entre os períodos Chuvoso/Seco das concentrações médias de HPAs determinados no PM₁₀. Nota-se na tabela abaixo que, com exceção de Candeias, as razões dos compostos de alta massa molecular (AMM) tendem a um valor menor que 1, indicando o período seco como aquele que apresenta as maiores concentrações. Resultados semelhantes foram encontrados por Beretta (2000) para HPAs totais no material particulado, medidos por Fluorimetria em Madre de Deus, com concentrações da ordem de 28,1 ng m⁻³ no verão e 0,04 ng m⁻³ no inverno e em Candeias (verão- 6,3 e inverno- 30,7 ng m⁻³, respectivamente).

Tabela 31. Razão Chuvoso/Seco entre as concentrações médias de HPAs no PM₁₀ coletados nas estações AR, LR, CA e MD, 2007/2008.

HPAs	AR	LR	CA	MD
Naftaleno	1,2	1,7	3,9	2,0
Acenaftileno	1,5	0,8	1,6	7,5
Acenafteno	0,4	2,0	2,7	3,0
Fluoreno	0,5	2,0	2,6	0,9
Fenantreno	nd	0,9	3,7	1,0
Antraceno	1,0	1,1	4,2	1,0
Fluoranteno	3,0	1,0	22	0,4
Pireno	0,3	1,0	24	0,3
B(a) antraceno	nd	1,3	105	0,2
Criseno	1,0	1,1	202	0,2
B(b)fluoranteno	0,7	0,7	75	0,9
B(k)fluoranteno	nd	0,5	112	1,0
B(a)pireno	nd	0,7	306	0,3
Indeno(123-cd)pireno	0,5	0,7	79	0,7
Dibenzo(ah)antraceno	nd	2,0	64	0,7
B(ghi)perileno	nd	0,7	46	0,8

A distribuição sazonal de HPAs associados ao PM é controlada pela combinação de fatores de emissão, condições de dispersão e mecanismos químicos (Caricchia *et al.*, 1999; Menichini *et al.*, 1999). Este balanço depende da importância relativa dos processos de degradação e das fontes de emissão.

As razões Chuvoso/Seco para o total de HPAs nos locais amostrados foi igual a 0,80 em Arembepe, 0,80 no Largo de Roma, 0,68 em Madre de Deus e 77 em Candeias.

As **Figuras 13, 14 e 15** mostram a distribuição dos 16 HPAs nas duas campanhas de coleta em Candeias, Madre de Deus e Salvador (LR), respectivamente.

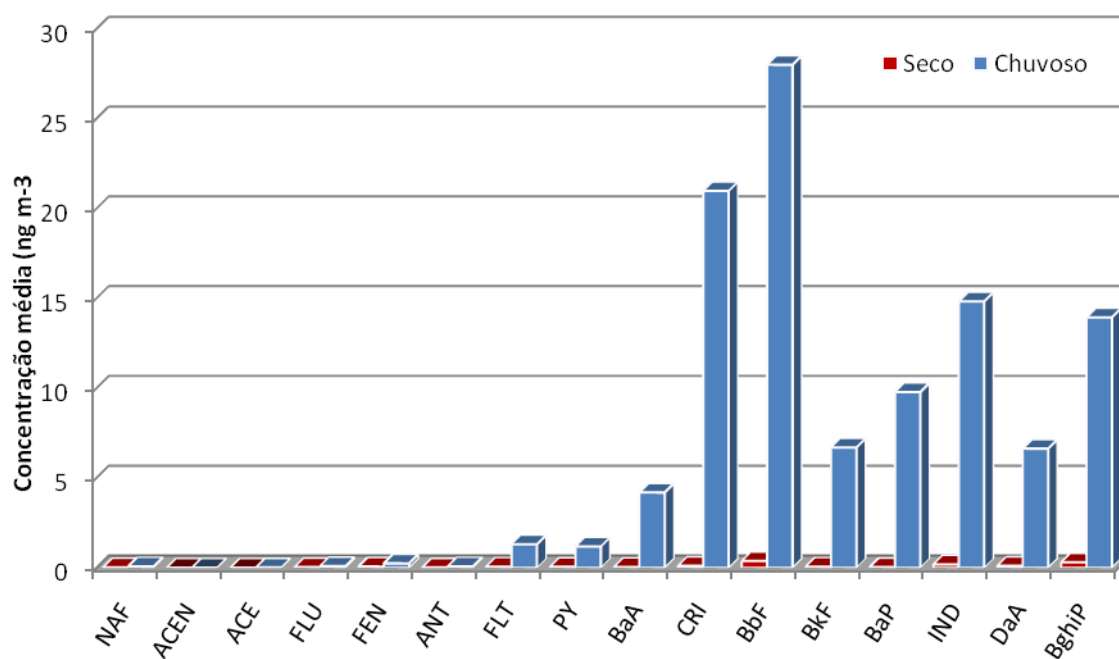


Figura 13. Variação sazonal dos 16 HPAs no PM₁₀ na estação Candeias

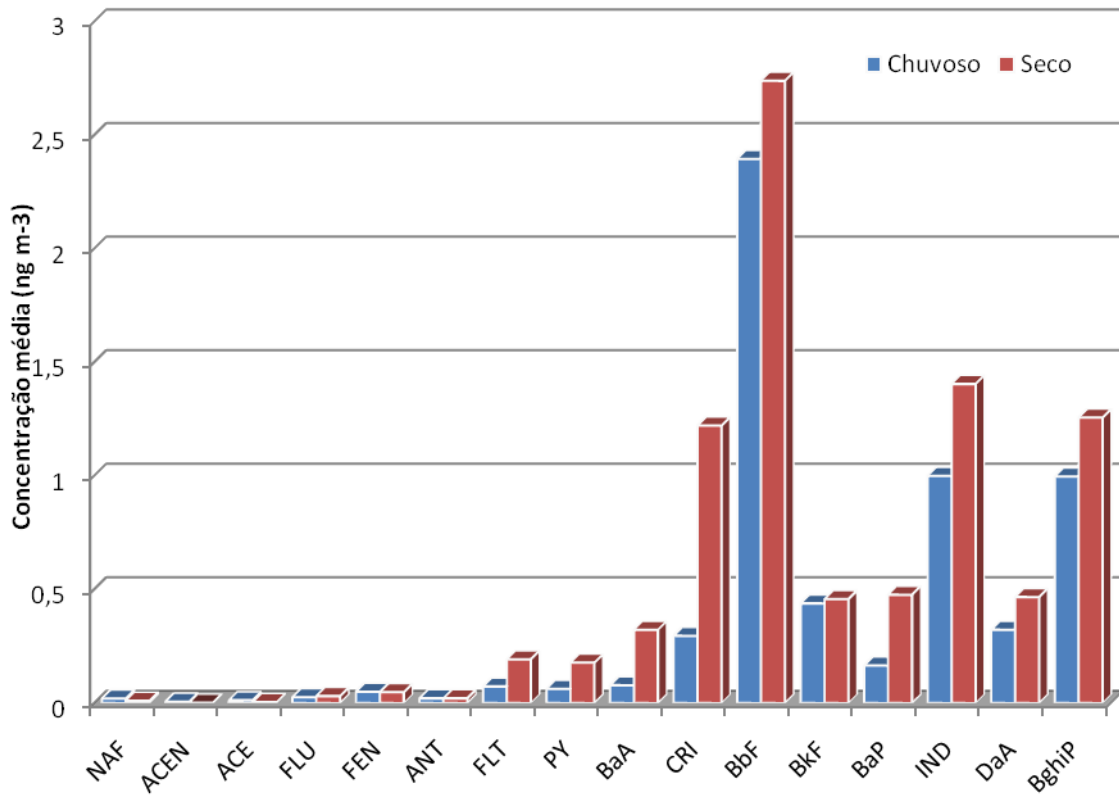


Figura 14. Variação sazonal dos 16 HPAs no PM_{10} na estação Madre de Deus

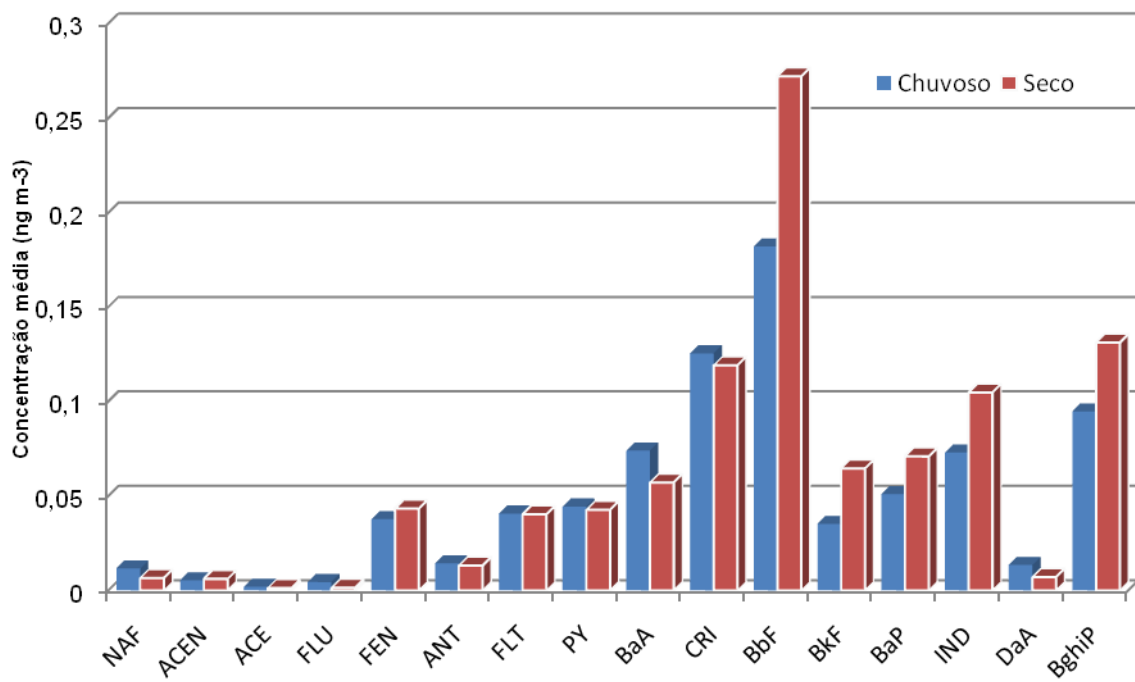


Figura 15. Variação sazonal dos 16 HPAs no PM_{10} na estação Savalador (LR)

4.1. Avaliação de risco e considerações toxicológicas

O benzo(a)pireno (BaP) é considerado um poderoso mutágeno, frequentemente usado como indicador de HPAs e considerado pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 1987) como um bom indicador para avaliar a carcinogenicidade dos HPAs em geral (DeMartinis et al., 2002). As concentrações de BaP ficaram abaixo do LD em Arembepé nas duas campanhas de amostragem. No Largo de Roma (Salvador), BaP ficou na faixa de 0,037 a 0,087 ng m⁻³ no período chuvoso e 0,044 a 0,12 ng m⁻³ no período seco, com valores médios de 0,051 ± 0,021 ng m⁻³ e 0,071 ± 0,034 ng m⁻³, respectivamente. Em Candeias as concentrações de BaP variaram de 0,019 a 23 ng m⁻³ com valores médios para o tempo seco e para o chuvoso da ordem de 0,032 ± 0,017 ng m⁻³ e 9,8 ± 7,9 ng m⁻³, respectivamente. Nota-se que a concentração média de BaP encontrada em Candeias no período chuvoso excede em quase 10 vezes o limite estabelecido para amostras de PM₁₀ pela Diretiva 107/2004 da União Europeia que é da ordem de 1,0 ng m⁻³.

Ocorre, porém, que BaP sofre degradação fotoquímica na presença de luz solar e de oxidantes. Por isso, a sua concentração apenas não fornece uma confiável indicação do risco representado pela mistura de HPAs. Se somente o BaP for tomado como representativo da atividade carcinogênica dos HPAs, corre-se o risco de subestimar o caráter carcinogênico dos mesmos sob determinadas condições. Por isso as concentrações dos 16 HPAs foram também determinadas em termos de equivalentes de BaP (BaP_{eq}), para melhor caracterizar o potencial carcinogênico de cada amostra (Tabelas 16-19). A potência carcinogênica da exposição a misturas de HPAs pode ser estimada através da soma das concentrações individuais expressas em equivalentes de BaP. Para calcular o BaP_{eq}, é necessário usar os fatores de equivalência tóxica (TEF-Toxic Equivalency Factors) para cada espécie em relação ao potencial carcinogênico do BaP. BaP_{eq} é calculado de acordo com a seguinte fórmula:

BaP_{eq} (ng m⁻³) = Σ TEF_i HPA_i, onde TEF_i é o fator de equivalência tóxica para cada HPA e HPA_i é a concentração individual de cada composto.

Dentre as poucas propostas disponíveis na literatura sobre esses fatores adotamos neste trabalho os TEFs listados por Nisbet e LaGoy (1992), considerados por Petry *et al.* (1996) como a melhor reflexão do atual estado do conhecimento sobre o potencial tóxico de HPAs individuais em relação ao BaP.

A soma das concentrações médias expressas em equivalentes de BaP variaram de $5,4 \times 10^{-4}$ a 22 ng m^{-3} nos locais amostrados nas duas campanhas de coleta (**Figura 16**). Nos estudos de Petry *et al.* (1996) foram encontrados valores para a soma das concentrações em equivalentes de BaP da ordem de $0,96 \text{ ng m}^{-3}$ para amostras de ar ambiente em Zurique, Suíça, valor este superado pelo encontrado em Salvador no período seco ($1,3 \text{ ng m}^{-3}$).

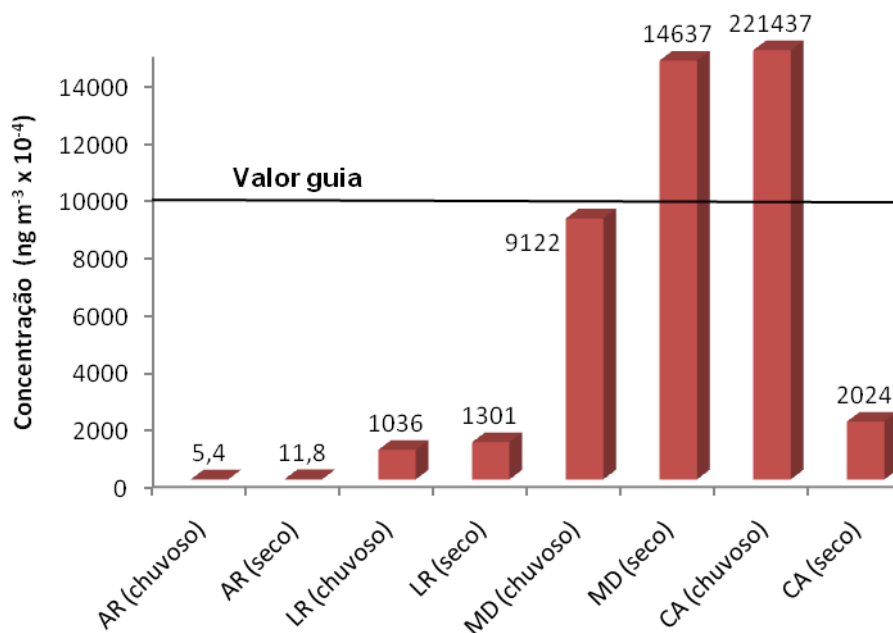


Figura 16. Concentração total dos 16 HPAs em termos de BaP_{eq} e valor guia para BaP de acordo com a Diretiva 107/2004/UE

Verifica-se que a contribuição do BaP (em BaP_{eq}) para a atividade carcinogênica total foi de 49,2 % e 54,6 % em Salvador, no inverno e no verão, respectivamente. Em Candeias essa contribuição foi de 15,8 % no verão e 44,2 % no inverno. Em Madre de Deus, BaP contribuiu com 32,8 % no verão e 17,5 % no inverno para o total da atividade carcinogênica das amostras coletadas. Com

exceção de Candeias, observa-se que o conteúdo de BaP foi maior no verão, seguindo a tendência dos HPAs de alta massa molecular.

Com exceção de Salvador no verão, fica evidente que não apenas BaP responde pelo potencial carcinogênico das amostras analisadas neste trabalho. Outros HPAs, como BbF (22-40 %), BghiP (12-21 %), CRI (5,0-19 %), IND (9,1-17 %), BkF (4,1-7,3 %) e DaA (0,7-6,9 %), contribuíram para a carcinogenicidade total de HPAs na região do Recôncavo Baiano amostrada. Cabe lembrar que novas pesquisas indicaram que a potência carcinogênica do DaA é 10 vezes maior que a do BaP (Okona-Mensah *et al.*, 2005). Portanto, o caráter carcinogênico das amostras de ar do RB pode estar subestimado.

Em Candeias, no período chuvoso, as espécies carcinogênicas (BaA, BbF, BkF, BaP, DaA e IND) contribuíram com 65 % da concentração do total de HPAs medidos.

5. Conclusões

- 1- O método de extração de HPAs do material particulado atmosférico adotado neste trabalho (MAE) mostrou-se uma alternativa mais rápida e econômica aos métodos tradicionais, Soxhlet e Ultrassom, para esta matriz.
- 2- Arembepe, estação tomada como “back ground” em função do aporte das massas de ar do Atlântico, revelou-se vulnerável ao impacto de HPAs emitidos por navios e barcos e transportados pela ação dos ventos sudeste. Com concentrações mais baixas quando comparadas aos sítios de coleta influenciados por atividades industriais e petrolíferas da região norte da BTS, Arembepe é beneficiada pelo efeito “purificador” exercido pelo spray marinho que limpa a atmosfera ao adsorver esses compostos sobre a superfície de suas partículas.
- 3- Apresentando múltiplas fontes de emissão, a origem dos HPAs no Recôncavo Baiano, foi indicada através da interpretação de razões diagnósticas e análise de componentes principais, apontando o tráfego veicular, indústrias, refinaria e terminal marítimo, como as principais fontes emissoras desses compostos.
- 4- A distribuição espacial dos HPAs no PM_{10} apresentou uma tendência de maiores concentrações em Candeias e Madre de Deus, situadas ao norte da BTS, em função da proximidade da UCAR e da RLAM e a jusante dos ventos predominantes que carregam as emissões do Complexo Petroquímico de Camaçari (COPEC).
- 5- Concentrações do $\Sigma 16$ HPAs foram mais altas no período seco do que no chuvoso, exceto em Candeias, onde a soma das concentrações do período chuvoso superou as do período seco em mais de 77 vezes, indicando uma fonte de poluição industrial próxima ao ponto de coleta e favorecida pelas condições meteorológicas. Os HPAs dominantes em cada período foram aqueles de alta massa molecular, exceto em Arembepe.

- 6- Concentrações totais em termos de BaP_{eq} foram mais elevados em Candeias e Madre de Deus, alertando para os riscos a que a população desses municípios está exposta

6. Sugestões de Trabalhos Futuros

Em virtude da grande variabilidade encontrada para as concentrações dos HPAs em Candeias ao longo das duas campanhas de coleta, sugere-se que se implemente um programa de monitoramento de longo prazo nessa cidade a fim de identificar com segurança as fontes poluidoras a fim de estabelecer medidas de abatimento.

Recomenda-se também que medidas futuras determinem a distribuição desses compostos entre a fase gasosa e a partícula, pois apenas a medida do particulado subestima os compostos mais voláteis com 2-3 anéis aromáticos que prevalecem na fase gasosa. Tais compostos apesar de não serem considerados carcinogênicos podem gerar derivados oxigenados e nitrados de alta carcinogenicidade, representando um grave risco à saúde.

REFERÊNCIAS

- ABRANTES, R. de; Assunção, J. V. de ; Pesquero, C. R. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from light-duty diesel vehicles exhaust. *Atmospheric Environment*, 38: 1631-1640, **2004**.
- ADONIS, M.; Martínez, V.; Riquelme, R.; Ancic, P.; González, G.; Tapia, R.; Castro, M.; Lucas, D.; Berthou, F.; Gil, L. Susceptibility and exposure biomarkers in people exposed to PAHs from diesel exhaust. *Toxicology Letters*, 144: 3-15, **2003**.
- AFROZ, R.; Hassan, M. N.; Ibrahim, N. A. Review of air pollution and health impacts in Malaysia. *Environmental Research*, 92: 71-77, **2003**.
- ALVES, C.; Pio, C.; Duarte, A. Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. *Atmospheric Environment*, 35: 5485-5496, **2001**.
- APPEL, B. R. Sampling of Selected Labile Atmospheric Pollutants. In: *Measurement Challenges in Atmospheric Chemistry*. Edited by Leonard Newman, American Chemical Society, Washington, DC, **1993**.
- AREY, J. Atmospheric reactions of PAHs including formation of nitroarenes. Neilson A. H., editor. *The handbook of environmental chemistry, PAHs and related compounds*, vol. 3 (Part I). Berlin/Heidelberg, Germany: Springer, p. 347-385, **1998**.
- ARMSTRONG, B.; Hutchinson, E.; Unwin, J.; Fletcher, T. Lung cancer risk after exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review and meta-analysis. *Environmental Health Perspectives*, 112: 70-978, **2004**.
- ATKINSON, R. Atmospheric transformations of automotive emissions. In: Watson A. Y.; Bates R. R.; Kennedy, D., editors. *Air pollution, the automobile, and public health*. Washington, DC: National Academy Press, p. 99-132, **1988**.
- ATKINSON, R. Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review. *Atmospheric Environment*, 24A: 1-41, **1990**.
- ATKINSON, R.; Arey, J. Atmospheric Chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. *Environmental Health Perspectives*, 102 (Suppl. 4): 117-126, **1994**.
- AZEVEDO, D. A.; Moreira, L. S.; Siqueira, D. S. Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. *Atmospheric Environment*, 33: 4987-5001, **1999**.
- BAEK, S. O.; Field, R. A.; Goldstone, M. E.; Kirk, P. W.; Lester, J. N.; Perry R. A review of polycyclic aromatic hydrocarbons- sources, fate and behaviour. *Water, Air and Soil Pollution*, 60: 279-300, **1991**.

BANDEIRA, A. C. C. Determinação de n-alcanos e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em fauna da Baía de Todos os Santos. Dissertação de mestrado em Química Analítica, Instituto de Química, UFBA, Salvador, 111 p., **1999**.

BARNABAS, I. J.; Dean, J. R.; Tomlinson, W. R.; Owen, S. P. Experimental Design Approach for the Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soil Using Supercritical Carbon Dioxide *Analytical Chemistry*, 67: 2064-2069, **1995**.

BARTKOW, M. E.; Hawker, D. W.; Kennedy, K. E.; Müller, J. F. Characterizing uptake kinetics of PAHs from the air using polyethylene-based passive air samplers of multiple surface area-to-volume ratios. *Environment Science and Technology*, 38: 2701-2706, **2004**.

BARTKOW, M. E.; Booij, K.; Kennedy, K. E.; Müller, J. F.; Hawker, D. W. Passive air sampling theory for semivolatile organic compounds. *Chemosphere*, 60: 170-176, **2005**.

BERETTA, M. Adequação de Protocolo Analítico para Hidrocarbonetos Petrogênicos na Atmosfera do Recôncavo Baiano. Tese de Doutorado em Química Analítica, Instituto de Química, UFBA, Salvador, 185 p., **2000**.

BJÖRKLUND, E. and Bowadt, T. N-S. Pressurised liquid extraction of persistent organic pollutants in environmental analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, 19: 434-445, **2000**.

BOUROTTE, C.; Forti, M-C.; Taniguchi, S.; Bicego, M. C.; Lotufo, P. A. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39: 3799-3811, **2005**.

BRASSEUR, G. P.; Orlando, J. J.; Tyndall, G. S. *Atmospheric Chemistry and Global Change*, p.119, Oxford University Press, Inc., New York, **1999**.

BRAUN, S.; Appel, L. G.; Schmal, M. A poluição gerada por máquinas de combustão interna movidas à diesel-a questão dos particulados, estratégias atuais para a redução e controle das emissões e tendências futuras. *Química Nova*, 27: 472-482, **2003**.

BRODDIN, G.; Cautreels, W.; Van Cauwenberghe, K. On the aliphatic and polyaromatic hydrocarbons levels in urban and background aerosols from Belgium and the Netherlands. *Atmospheric Environment*, 14: 895-910, **1980**.

BUDZINSKI, H.; Letellier, M.; Garrigues, P.; Le Menach, K. Optimisation of the microwave-assisted extraction in open cell of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils and sediments: study of moisture effect. *Journal of Chromatography A*, 837: 187-200, **1999**.

CALLÉN, M. S.; de la Cruz, M. T.; López, J. M.; Murillo, R.; Navarro, M. V.; Mastral, A. M. Some inferences on the mechanism of atmospheric gas/particle partitioning of

polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at Zaragoza (Spain). *Chemosphere*, 73: 1357-1365, **2008**.

CAMEL, V. and Caude, M. Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air. *Journal of Chromatography A*, 710: 3-19, **1995**.

CAMEL, V. Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples. *Trends Anal. Chem.*, 19: 229-248, **2000**.

CARICCHIA, A. M.; Chiavarini, S.; Pezza, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment*, 33: 3731-3738, **1999**.

CASTELLANO, A. V.; Cancio, J. L.; Alemán, P. S.; Rodríguez, J. S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air particles in the city of Las Palmas de Gran Canaria. *Environment International*, 29: 475-480, **2003**.

CECINATO, A.; Marino, F.; Di Filippo, P.; Lepore, L.; Possanzini, M. Distribution of n-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons and nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particulates. *Journal of Chromatography A*, 846: 255-264, **1999**.

CEN- European Committee of Normalisation. Air quality-field test procedure to demonstrate reference equivalence of sampling methods for the MP₁₀ fraction of suspended particulate matter (SPM), Brussels, **1997**.

CERECEDA-BALIC, F.; Kleist, E.; Prast, H.; Schlimper, H.; Engel, H.; Günther, K. Description and evaluation of a sampling system for long-time monitoring of PAHs wet deposition. *Chemosphere*, 49: 331-340, **2002**.

CETESB. 2004. Air Quality Report of São Paulo State, 2003. São Paulo, Brasil.

CHANG, K. F.; Fang, G. C.; Chen, J. C.; Wu, Y. S. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Asia: a review from 1999 to 2004. *Environmental Pollution*, 142: 388-396, **2006**.

CHARLSON, R. J.; Schwartz, S. E.; Hales, J. M.; Cess, R. D.; Coakley, J. A.; Hansen, J. E.; Hofmann, D. J. Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science*, 255: 423-429, **1992**.

CHEE, K. K.; Wong, M. K.; Lee, H. K. Optimization of microwave-assisted solvent extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments using a microwave extraction system with high-performance liquid chromatography-fluorescence detection and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 723: 259-271, **1996**.

CHEE, K. K.; Wong, M. K.; Lee, H. K. Optimization of the microwave-assisted solvent extraction of petroleum hydrocarbons in marine sediment and soil. *Environmental Monitoring and Assessment*, 44: 587-603, **1997a**.

CHEE, K. K.; Wong, M. K.; Lee, H. K. Microwave-assisted solvent extraction of air particulates for the determination of PAHs. *Environmental Monitoring and Assessment*, 44: 391-403, **1997b**.

CHETWITTAYACHAN, T.; Shimazaki, D.; Yamamoto, K. A comparison of temporal variation of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (pPAHs) concentration in different urban environments: Tokyo, Japan, and Bangkok, Thailand. *Atmospheric Environment*, 36: 2027-2037, **2002**.

CINCINELLI, A.; Mandorlo, S.; Dickhut, R. M.; Lepri, L. Particulate organic compounds in the atmosphere surrounding an industrialised area of Prato (Italy). *Atmospheric Environment*, 37: 3125-3133, **2003**.

CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA 03/90. Disponível on-line em: www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html.

CORRÊA, S. M. e Arbilla, G. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmospheric Environment*, 40: 6821-6826, **2006**.

COUTANT, R.; Brown, L.; Chuang, J. C.; Riggan, R. M.; Lewis, R. G. Phase distribution and artifact formation in ambient air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, 22: 403-409, **1988**.

CRA- Centro de Recursos Ambientais, Secretaria de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Governo do Estado da Bahia. Diagnóstico da concentração de metais pesados e hidrocarbonetos de petróleo nos sedimentos e biota da Baía de Todos os Santos, Volume I-Characterização Geral da BTS, **2004**.

DALLAROSA, J. B.; Mônico, J. G.; Teixeira, E. C.; Stefens, J. L.; Wiegand, F. Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39: 1609-1625, **2005a**.

DALLAROSA, J. B.; Teixeira, E. C.; Pires, M.; Fachel, J. Study of the profile of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles (PM₁₀) using multivariate methods. *Atmospheric Environment*, 39: 6587-6596, **2005b**.

da ROCHA, G. O.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A. P.; Vasconcellos, P. C.; Oliveira, F. S.; Carvalho, L. S.; Conceição, L. S.; de Andrade, J. B. Quantification and source identification of atmospheric particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and their dry deposition fluxes at three sites in Salvador basin, Brazil, impacted by mobile and stationary sources. *Journal Brazilian of Chemical Society*, 20: 680-692, **2009**.

DAISEY, J. M.; Leyko, M. A.; Kneip, T. J. Source identification and allocation of polynuclear aromatic hydrocarbon compounds in the New York city aerosol: methods and applications. In: Jones, P. W., Leber, P. (Eds.), *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons*. Ann Arbor, pp. 201-215, **1979**.

DAISEY, J. M.; Cheney, J. L.; Liroy, P. J. Profiles of organic particulate emissions from air pollution sources-status and needs for receptors source apportionment modelling. *Journal of the Air and Pollution Control Association*, 36: 17-33, **1986**.

DeMARTINIS, B. S.; Okamoto, R. A.; Kado, N. Y.; Gundel, L. A.; Carvalho, L. R. F. Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM₁₀ collected in São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment*, 36: 307-314, **2002**.

DETRAN- Departamento Estadual de Trânsito da Bahia, Fevereiro de **2009**. Disponível on-line em: www.detran.ba.gov.br. Acesso em fev. 2009.

DICKHUT, R. M.; Gustafson, K, E. *Environmental Science and Technology*, 29, 1518-1525, **1995**.

DOCKERY, D. W.; Schwartz, J.; Spengler, J. D. Air pollution and daily mortality: associations with particulates and acid aerosols. *Environmental Research*, 59: 362-373, **1992**.

DOCKERY, D. W.; Pope, C. A. I.; Xu, X.; Spengler, J. D.; Ware, J. H; Fay M. E.; Ferris, B. G. J.; Speizer, F. E. *New England Journal of Medicine*, 329: 1753-1759, **1993**.

DURANT, J. L.; Lafleur, A. L.; Plummer, E. F.; Taghizadeh, K.; Busby Jr., W. F.; Thilly, W. G. Human lymphoblast mutagens in urban airborne particles. *Environmental Science of Technology*, 32: 1894-1906, **1998**.

ERICSSON, M.; Colmsjö, A. Dynamic microwave-assisted extraction coupled on-line with solid-phase extraction: determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment and soil. *Journal of Chromatography A*, 964: 11-20, **2002**.

ESKILSSON, C. S.; Björklund, E. Analytical-scale microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography A*, 902: 227-250, **2000**.

EUROPEAN COMMISSION (EC) Working Group on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Ambient air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Position paper. EC/DG Environment, **2001**.

FAIZ, A.; Gautam, S.; Burki, E. Air pollution from motor vehicles: issues and option for Latin American countries. *Science of the Total Environment*, 169: 303-310, **1995**.

FANG, G.-C.; Chang, C-N.; Wu, Y-S.; Fu, P. P-C.; Yang, I-L.; Chen, M-H. Characterization, identification of ambient air and road dust polycyclic aromatic hydrocarbons in central Taiwan, Taichung. *Science of the Total Environment*, 327: 135-146, **2004**.

FANG, G-C.; Wu, Y-S.; Chen, J-C.; Fu, P. P-C.; Chang, C-N.; Ho, T-T.; Chen, M-H. Characteristic study of polycyclic aromatic hydrocarbons for fine and coarse particulates at Pastureland near Industrial Park sampling site of central Taiwan. *Chemosphere*, 60: 427-433, **2005**.

FANG, G-C.; Wu, Y-S.; Chen, J-C.; Chang, C-N.; Ho, T-T. Characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbons concentrations and source identification for fine and coarse particulates at Taichung harbor near Taiwan Strait during 2004-2005. *Science of the Total Environment*, 366: 729-738, **2006**.

FEEMA. Atmospheric pollutants sources inventory of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brasil, **2004**.

FERNANDES, M. B.; Brickus, L. S. R.; Moreira, J. C.; Cardoso, J. N. Atmospheric BTX and polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil. *Chemosphere*, 47: 417-425, **2002**.

FERNÁNDEZ, P.; Carrera, G.; Grimalti, J. O.; Ventura, M.; Camarero, L.; Catalan, J.; Nickus, U.; Thies, H.; Psenner, R. Factors governing the atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to remote areas. *Environmental Science & Technology*, 37: 3261- 3267, **2003**.

FINLAYSON-PITTS, B. J. and Pitts Jr., J. N. *Atmospheric Chemistry: fundamentals and experimental techniques*. John Wiley & Sons, New York, **1986**.

FINLAYSON-PITTS, B. J. and Pitts Jr., J. N. *Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles*. *Science*, 276: 1045-1052, **1997**.

FINLAYSON-PITTS, B. J. and Pitts Jr., J. N. *Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications*. Academic Press, San Diego, CA, USA, 969 pp., **2000**.

FURTON, K. G.; Jolly, E.; Pentzke, G. Recent advances in the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerenes. *Journal of Chromatography*, 642: 33-45, **1993**.

GOGOUE, A.; Stratigakis, N.; Kanakidou, M.; Stephanou, E. G. Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Organic Geochemistry*. 25: 79-96, **1996**.

GOLDBERG, M. S.; Burnett R. T.; Bailar, J. C.; Brook, J.; Bonvalot, Y.; Tamblyn, R. The association between daily mortality and ambient air particle pollution in Montreal, Quebec 2 Cause-specific mortality. *Environmental Research, Sect A*, 86: 26-36, **2001**.

GOLOMB, D.; Ryan, D.; Underhill, J.; Wade, T.; Zemba, S. Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts bay – II. Polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, 31: 1361-1368, **1997**.

GREENBERG, A. Chemical and health consequences of particle/vapor partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and their derivatives. In: Lane, D. A. (Ed.), *Gas and Particle Phase Measurements of Atmospheric Organic Compounds*. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, pp. 1-11, **1999**.

GSCHWEND, P. M.; Hites, R. A. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 45: 2359-2367, **1981**.

GUO, H.; Lee, S. C.; Ho, K. F.; Wang, X. M.; Zou, S. C. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 37: 5307-5317, **2003**.

GUPTA, P.; Harger, W. P.; Arey, J. The contribution of nitro- and methylnitronaphthalenes to the vapour phase mutagenicity of ambient air samples. *Atmospheric Environment*, 30: 3157-3166, **1996**.

GUSTAFSON, K. E. and Dickhut, R. M. Particle/gas concentrations and distributions of PAHs in the atmosphere of southern Chesapeake Bay. *Environmental Science and Technology*, 31: 140-147, **1997**.

HAN, X.; Naeher, L. P. A review of traffic-related air pollution exposure assessment studies in the developing world. *Environment International*, 32: 106-120, **2006**.

HARRISON, R. M.; Smith, D. J. T.; Luhana, L. *Environmental Science and Technology*, 30: 825, **1996**.

HAWTHRONE, S. B.; Miller, D. J.; Langenfeld, J. J.; Krieger, M. S. PM-10 high-volume collection and quantitation of semi- and nonvolatile phenols, methoxylated phenols, alkanes, and polycyclic aromatic hydrocarbons from winter urban air and their relationship to wood smoke emissions. *Environmental Science and Technology*, 26: 2251-2262, **1992**.

HAWTHRONE, S. B.; Grabanski, C. B.; Martin, E.; Miller, D. J. Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: recovery, selectivity and effects on sample matrix. *Journal of Chromatography A*, 892: 421-xxx, **2000**.

HIEN, T. T.; Nam, P. P.; Yasuhiro, S.; Takayuki, K.; Norimichi, T.; Hiroshi, B. Comparison of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons and their variability causes in the ambient air in Ho Chi Minh City, Vietnam and Osaka, Japan, during 2005-2006. *Science of the Total Environment*, 382: 70-81, **2007**.

HONG, H.; Yin, H.; Wang, X.; Ye, C. Seasonal variation of PM₁₀ in the atmosphere of Xiamen, China. *Atmospheric Research*, 85: 429-441, **2007**.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). <http://www.ibge.br>, **2007**, (acessado em janeiro de 2007).

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks of Chemicals to Humans, vol. 32, Lyon, France, **1983**.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). Overall Evaluations of Carcinogenicity: An Updating of IARC Monographs volumes 1 to 42. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Supplement 7, Lyon, France, **1987**.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Volumes 43-53, Lyon, France, **1991**.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). <http://www.iarc.fr>, **2004**.

INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY (IPCS): Environmental Health Criteria 202. Selected non-heterocyclic PAHs. World Health Organization (WHO), Geneva, **1998**.

JANSSEN, N. A. H.; Schwartz, J.; Zanobetti, A.; Suh, H. H. Air conditioning and source-specific particles as modifiers of the effect of PM₁₀ on hospital admissions for heart and lung disease. *Environmental Health Perspectives*, 110: 43-49, **2002**.

JASSIE, L.; Revesz, R.; Kierstead, T.; Hasty, E.; Metz, S. in : Kingston, H. M. e Haswell, S. J. (Eds.). *Microwave-enhanced Chemistry*, American Chemical Society, Washington, DC, p. 569, **1997**.

JAWARD, F. M.; Barber, J. L.; Booij, K.; Jones, K. C. Spatial distribution of atmospheric PAHs and PCNs along a north-south Atlantic transect. *Environmental Pollution*, 132: 173- 181, **2004**.

JUNGE, C. E. Basic consideration in the atmosphere as related to the fate of global pollutants in the air and water environments. Wiley, New York, **1977**.

KARAR, K. and Gupta, A. K. Seasonal variations and chemical characterization of ambient PM₁₀ at residential and industrial sites of an urban region of Kolkata (Calcutta), India. *Atmospheric Research*, 81: 36-53, **2006**.

KARTHIKEYAN, S.; Balasubramanian, R.; See, S. W. Optimization and validation of a low temperature microwave-assisted extraction method for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter. *Talanta*, 69: 79-86, **2006**.

KATHURIA, V. Vehicular pollution control in Delhi. *Transport Res. D—Tr E* 7, 373–387, **2002**.

KAWANAKA, Y.; Matsumoto, E.; Sakamoto, K.; Wang, N.; Yun, S.-J. Size distributions of mutagenic compounds and mutagenicity in atmospheric particulate matter collected with a low-pressure cascade impactor. *Atmospheric Environment*, 38: 2125-2132, **2004**.

KAVOURAS, I. G.; Lawrence, J.; Koutrakis, P.; Stephanou, E. G.; Oyola, P. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons In

Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment*, 33: 4977-4986, **1999**.

KAVOURAS, I. G.; Koutrakis, P.; Tsapakis, M.; Lagoudaki, E.; Stephanou, E. G.; Von Baer, D.; Oyola, P. Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. *Environmental Science and Technology*, 35: 2288-2294, **2001**.

KAZEROUNI, N.; Sinha, R.; Hsu, C-H.; Greenberg, A.; Rothman, N. Analysis of 200 food items for benzo(a)pyrene and estimation of its intake in an epidemiologic study. *Food and Chemical Toxicology*, 39: 423-436, **2001**.

KENNEDY, I. M. The health effects of combustion-generated aerosols. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31: 2757-2770, **2007**.

KHALILI, N. R.; Scheff, P. A.; Holsen, T. M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*, 29: 533-542, **1995**.

KLAASSEN, C. D., In: *As bases farmacológicas da terapêutica* (Goodman e Gilman, eds.), cap. 67, McGraw-Hill Interamericana Editores, 9ª edição, **1996**.

KULKARNI, P. e Venkataraman, C. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. *Atmospheric Environment*, 34: 2785-2790, **2000**.

KULKARNI, M. M.; Patil, R. S. Monitoring of daily integrated exposure of outdoor workers to respirable particulate matter in an urban region of India. *Environment Monitoring Assessment*, 56: 129-146, **1999**.

KUO, C.-Y.; Cheng, Y.-W.; Chen, C.-Y.; Lee, H. Correlation between the amounts of polycyclic aromatic hydrocarbons and mutagenicity of airborne particulate samples from Taichung City, Taiwan. *Environmental Research*, section A, 78: 43-49, **1998**.

LADEN, F.; Neas, L. M.; Dockery, D. W.; Schwartz, J. Association of the fine particulate matter from different sources with daily mortality in six US cities. *Environmental Health Perspectives*, 108, 941-947, **2000**.

LEE, M. L.; Novotny, M. V.; Bartle, K.D. Gas chromatography/mass spectrometric and nuclear magnetic resonance determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in airborne particulates. *Analytical Chemistry*, 48: 1566-1572, **1976**.

LEE, M. L.; Vassilaros, D. L.; Later, D. W. Capillary column gas chromatography of environmental polycyclic aromatic compounds. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 11: 251-262, **1982**.

LEE, W. J.; Wang, Y. F.; Lin, T. C.; Chen, Y. Y.; Lin, W. C.; Ku, C. C.; Cheng, J. T. PAH characteristics in ambient air traffic source. *Science of the Total Environment*, 159: 185-200, **1995**.

LEE, R. G. M.; Coleman, P.; Jones, J. L.; Jones, K. C.; Lohmann, R. Emission factors and importance of PCDD/Fs, PCBs, PCNs, PAHs and PM₁₀ from the domestic burning of coal and wood in the UK. *Environmental Science and Technology*, 39:1436-1447, **2005**.

LETELLIER, M.; Budzinski, H.; Bellocq, J.; Connan, J. Focused microwave-assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and alkanes from sediments and source rocks. *Organic Geochemistry*, 30: 1353- 1365, **1999**.

LI, C. K.; Kamens, R. M. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling. *Atmospheric Environment*, 27: 523-532, **1993**.

LIU, Y.; Sklorz, M.; Schnelle-Kreis, J.; Orasche, J.; Ferge, T.; Kettrup, A.; Zimmermann, R. Oxidant denuder sampling for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in ambient aerosol: Evaluation of sampling artefact. *Chemosphere* (article in press), **2005**.

LODOVICI, M.; Venturini, M.; Marini, E.; Grechi, D.; Dolara, P. Polycyclic aromatic hydrocarbons air levels in Florence, Italy, and their correlation with other air pollutants. *Chemosphere*, 50: 377-382, **2003**.

LOPES, W. A.; Andrade, J. B. de., Fontes, Formação, Reatividade e Quantificação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) na atmosfera. *Química Nova*, 19: 497-516, **1996**.

LOPEZ-AVILA, V.; Young, R.; Beckert, W. F. Microwave-assisted extraction of organic compounds from standard reference soils and sediments. *Analytical Chemistry*, 66: 1097-1106, **1994**.

LOPEZ-AVILA, V.; Young, R.; Benedicto, J.; Ho, P.; Kim, R.; Beckert, W. F. Extraction of organic pollutants from solid samples using microwave energy. *Analytical Chemistry*, 67: 2096-2102, **1995**.

LOPEZ-AVILA, V.; Benedicto, J. Microwave-assisted extraction combined with gas chromatography and enzyme-linked immunosorbent assay. *Trends in Analytical Chemistry*, 15: 334-340, **1996**.

LÓPEZ, J. M.; Callén, M. S.; Murillo, R. M.; García, T.; Navarro, M. V.; de la Cruz, M. T.; Mastral, A. M. Levels of selected metals in ambient air PM₁₀ in an urban site of Zaragoza (Spain). *Environmental Research*, 99: 58-67, **2005**.

LUQUE de CASTRO, M. D. and Jiménez-Carmona, M. M. Where is supercritical fluid extraction going? *Trends in Analytical Chemistry* 19: 223-228, **2000**.

MACDONALD, R. W. ; Harner, T. T.; Fyfe, J. Recent climate change in the arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data. *Science of the Total Environment*, 342: 5-86, **2005**.

MANAHAN, S. E. *Environmental Chemistry*, 6^a ed. Lewis Publisher, New York, **1994**.

MANOLI, E.; Kouras, A.; Samara, C. Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere*, 56: 867-878, **2004**.

MANOLI, E.; Voutsas, D.; Samara, C. Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. *Atmospheric Environment*, 36: 949-961, **2002**.

MARR, L. C.; Grogan, L. A.; Wöhrnschimmel, H.; Molina, L. T.; Molina, M. J.; Smith, T. J.; Garshick, E. Vehicle traffic as a source of particulate polycyclic aromatic hydrocarbon exposure in the Mexico city metropolitan area. *Environmental Science & Technology*, 38: 2584- 2592, **2004**.

MASCLET, P.; Bresson, M. A.; Mouvier, G. Polycyclic aromatic hydrocarbons emitted by power stations, and influence of combustion conditions. *Fuel*, 66: 556-562, **1987**.

MASCLET, P.; Mouvier, G.; Nikolaou, K. Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, 20: 439-446, **1986**.

MELCHIORS, D. J.; Dalávia, D.; Villanova, L. C. Mobile sources emissions estimative for the Metropolitan Region of Porto Alegre. Petrobrás, Brazil, **1997**.

MENICHINI, E. Urban air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons: levels and sources of variability. *The Science of the Total Environment*, 116: 109-135, **1992**.

MENICHINI, E.; Monfredini, F.; Merli, F. The temporal variability of the profile of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air: a study in a medium traffic area in Rome, 1993-1998. *Atmospheric Environment*, 33: 3739-3750, **1999**.

MÜLLER, J. F.; Hawker, D. W.; Connell, D. W.; Komp, P.; McLachlan, M. S. Passive sampling of atmospheric SOCs using tristearin-coated fiberglass sheets. *Atmospheric Environment*, 34: 3525-3534, **2000**.

NETTO, A. D. P.; Moreira, J.C.; Dias, A. E. X. O.; Arbilla, G.; Ferreira, L.F.V.; Oliveira, A. S.; Barek, J. Avaliação da contaminação humana por Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): Uma Revisão Metodológica. *Química Nova*, **23**:765- 773, **2000**.

NISBET, C.; LaGoy, P. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regul Toxicol Pharmacol*, 16: 290-300, **1992**.

NOVAKOV, T. e Penner, J. E. Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation nuclei concentrations. *Nature*, 365: 823-826, **1993**.

ODABASI, M.; Vardar, N.; Sofuoglu, A.; Tasdemir, Y.; Holsen, T. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chicago air. *The Science of the Total Environment*, 227: 57-67, **1999**.

OFFENBERG, J. H. and Baker, J. E. The influence of aerosol size and organic carbon content on gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Atmospheric Environment*, 36: 1205-1220, **2002**.

OKONA-MENSAH, K. B.; Battershill, J.; Boobis, A.; Fielder, R. An approach to investigating the importance of high potency polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the induction of lung cancer by air pollution. *Food and Chemical Toxicology*, 43: 1103-1116, **2005**.

OLIVEIRA, R. Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Biota na Baía de Todos os Santos. Dissertação de Mestrado em Química Analítica, Instituto de Química, UFBA, Salvador, **2003**.

OMAR, N. Y. M. J.; Abas, M. R. B.; Ketuly, K. A.; Tahir, N. M. Concentrations of PAHs in atmospheric particles (PM₁₀) and roadside soil particles collected in Kuala Lumpur, Malaysia. *Atmospheric Environment*, 36: 247-254, **2002**.

OMAR, N. Y. M. J.; Mon, T. C.; Rahman, N. A.; Abas, M. R. B. Distributions and health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric aerosols of Kuala Lumpur, Malaysia. *Science of the Total Environment*, 369: 76-81, **2006**.

PARK, S. S.; Liu, B. Y. H.; Rubow, K. L. Effect of coating thickness on particle bounce in inertial impactors. *Aerosol Science and Technology*, 16: 141-150, **1992**.

PARK, J.-S.; Wade, T. L.; Sweet, S. Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA. *Atmospheric Environment*, 35: 3241-3249, **2001**.

PARK, S. S.; Kim, Y. J.; Kang, C. H. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 36: 2917-2924, **2002**.

PARK, S. S. and Kim, Y. J. Source contributions to fine particulate matter in an urban atmosphere. *Chemosphere*, 59:217-226, **2005**.

PELTONEN, K. and Kuljukka, T. Air sampling and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A*, 710: 93-108, **1995**.

PEREIRA, P. A. de P.; Andrade, J. B. de; Miguel, A. H. Measurements of semivolatile and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in a bus station and an urban tunnel in Salvador, Brazil. *Journal of Environmental Monitoring*, 4: 558-561, **2002**.

PETRY, T.; Schmid, P.; Schlatter, C. The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Chemosphere*, 32: 639-648, **1996**.

PIÑEIRO-IGLESIAS, M.; López-Mahía, P.; Vázquez-Blanco, E.; Muniategui-Lorenzo, S.; Prada-Rodríguez, D.; Fernández- Fernández, E. Microwave assisted extraction of

polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric particulate samples. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 367: 29-34, **2000**.

PINO, V.; Ayala, J. H.; Afonso, A. M.; González, V. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments by high-performance liquid chromatography after microwave-assisted extraction with micellar media. *Journal of Chromatography A*, 869: 515-522, **2000**.

PIO, C.; Alves, C.; Duarte, A. Organic components of aerosols in a forested area of central Greece. *Atmospheric Environment*, 35: 389-401, **2001**.

POPE, C.; Burnet, R.; Thun, M. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA*, 287: 1132-1141, **2002**.

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

QUEIROZ FILHO, S. J. de. Minimização de resíduos de pós de carbono na UCAR Produtos de Carbono S.A., em Candeias – BA. Dissertação de Mestrado em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo, Escola Politécnica, UFBA, Salvador, 138 p., **2005**.

RAVINDRA, K.; Bencs, L.; Wauters, E.; Hoog, J. de; Deutsch, F.; Roeckens, E.; Bleux, N.; Berghmans, P.; Grieken, R. V. Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment*, 40: 771-785, **2006**.

RAVINDRA, K.; Sokhi, R.; Grieken R. V. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42: 2895-2921, **2008**.

RICHTER, H.; Howard, J. B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot- a review of chemical reaction pathways. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 26: 565-608, **2000**.

ROGGE, W. F.; Hildemann, L.; Mazurek, M. A.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T. Sources of fine organic aerosol: 2. Non-catalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology*, 27: 636-651, **1993**.

SAARNIO, K.; Sillanpää, M.; Hillamo, R.; Sandell, E.; Pennanen, A. S.; Salonen, R. O. Polycyclic aromatic hydrocarbons in size-segregated particulate matter from six urban sites in Europe. *Atmospheric Environment*, doi: 10.1016/j.atmosenv.2008.09.022, **2008**.

SAIM, N.; Dean, J. R.; Abdullah, Md. P.; Zakaria, Z. Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil using Soxhlet extraction, pressurised and atmospheric microwave-assisted extraction, supercritical fluid extraction and accelerated solvent extraction. *Journal of Chromatography A*, 791: 361-366, **1997**.

SANTOS, C. Y. M.; Azevedo, D. A.; Aquino Neto, F. R. Atmospheric distribution of organic compounds from urban áreas near a coal-fired power station. *Atmospheric Environment*, 38: 1247-1257, **2004**.

SCHAUER, C.; Niessner, R.; Pöschl, U. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter: decadal and seasonal trends, chemical degradation, and sampling artifacts. *Environmental Science & Technology*, 37: 2861-2868, **2003**.

SCHNELLE-KREIS, J.; Gebefügi, I.; Welzl, G.; Jaensch, T.; Kettrup, A. Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. *Atmospheric Environment*, 35: S71-S81, **2001**.

SEINFELD, J. H. *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, John Wiley & Sons, New York, 729 p., **1986**.

SEINFELD, J. H.; Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change*, John Wiley & Sons, New York, U.S.A., **1998**.

SHEU, H-L.; Lee, W-J.; Lin, S. J.; Fang, G-C.; Chang, H-C.; You, W-C. Particle-bound PAH content in ambient air. *Environmental Pollution*, 96: 369- 382, **1997**.

SHU, Y. Y.; Lao, R. C.; Chiu, C. H.; Turle, R. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment reference materials by microwave-assisted extraction. *Chemosphere*, 41: 1709-1716, **2000**.

SHU, Y. Y.; Tey, S. Y.; Wu, D. K. S. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles using open-vessel focused microwave-assisted extraction. *Analytica Chimica Acta*, 495: 99-108, **2003a**.

SHU, Y. Y.; Lai, T. L.; Lin, H.-S.; Yang, T. C.; Chang, C.-P. Study of factors affecting on the extraction efficiency of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils using open-vessel focused microwave–assisted extraction. *Chemosphere*, 52: 1667-1676, **2003b**.

SICRE, M. A.; Marty, J. C.; Saliot, A.; Aparicio, X.; Grimalti, J.; Albaigés, J. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmospheric Environment*, 21: 2247-2259, **1987**.

SIENRA, M. R.; Rosazza, N. G.; Préndez, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter. *Atmospheric Research*, 75: 267-281, **2005**.

SIMCIK, M. F.; Eisenreich, S. J.; Lioy, P. J. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment*, 33: 5071-5079, **1999**.

SIMPSON, C. D.; CULLEN, W. R.; QUINLAN, K. B.; REIMER, K. J. Methodology for the determination of priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments. *Chemosphere*, 31(9): 4143-4155, **1995**.

SISOVIC, A.; Skrbec, A.; Vadjic, V.; Kalinic, N.; Hrsak, J. PAH levels and profiles in the suspended particulate matter in Zagreb through four seasons. *Environmental Monitoring and Assessment*, 74: 217-224, **2002**.

SMITH, D. J. T.; Harrison, R. M. Concentrations, trends and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbons in the U. K. atmosphere. *Atmospheric Environment*, 30: 2513-2525, **1996**.

SMITH, D. J. T.; Harrison, R. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles. In: Harrison, R. M.; Van Grieken, R. (Eds.), *Atmospheric Particles*. Wiley, **1998**.

SMITH, R. M. Supercritical fluids in separation science-the dreams, the reality and the future. *Journal of chromatography A*, 856: 83-115, **1999**.

SMITH, R. M. Before the injection - modern methods of sample preparation for separation techniques. *Journal of chromatography A*, 1000: 3-27, **2003**.

TAN, J-H.; Bi, X-H.; Duan, J-C.; ARN, K. A.; Sheng, G-Y.; Fu, J-M. Seasonal variation of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM10 in Guangzhou, China. *Atmospheric Research*, 80: 250-262, **2006**.

TAVARES, T. M. e CAMPOS, V. P. Ambiente Atmosférico, in: Baía de Todos os Santos, Diagnóstico Sócio Ambiental e Subsídios para a Gestão. Salvador: Germen/UFBA- NIMA, cap. 2 e 6, **1997**.

TAVARES, T. M. Caminhos ambientais e riscos dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no Recôncavo Baiano sob influência da Petrobrás HPAs na BTS. Relatório Técnico Final, 37 p., **2008**.

TSAI, P. J.; Shieh, H. Y.; Lee, W. J.; Lai, S. O. Characterization of PAHs in the atmosphere of carbon black manufacturing workplaces. *Journal of Hazard Mater*, A91: 25-42, **2002**.

UNITED STATES DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES (USDHHS). Public Health Service- Agency for Toxic Substances and Disease Registry, "Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons"; Prepared by Clement International Corporation- Draft for public comment- Update, 287 p., **1994**.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Evaluation and estimation of potential carcinogenic risks of polynuclear aromatic hydrocarbons. Carcinogen Assessment Group, Office of Health and Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington DC, **1985**.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Office of Air & Radiation, Office of Air Quality Planning and Standards. EPA's revised Particulate Matter Standards, **1997**.

USEPA- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Final staff paper for particulate matter, **2005**. Disponível on-line em: http://www.epa.gov/ttn/naaqs/standards/pm/s_pm_cr_sp.html. Acesso em nov. 2005.

VAN VAECK, L.; Van Cauwenberghe, K.; Janssens, J. The gas-particle distribution of organic aerosol constituents-measurement of the volatilization artifact in hi-vol cascade impactor sampling. *Atmospheric Environment*, 18: 417-430, **1984**.

VASCONCELLOS, P. C.; Artaxo, P. E.; Ciccioli, P.; Cecinato, A.; Brancaleoni, E.; Frattoni, M. Determinação dos hidrocarbonetos saturados e policíclicos aromáticos presentes no material particulado da atmosfera Amazônica. *Química Nova*, 21: 385-393, **1998**.

VASCONCELLOS, P. C.; Zacarias, D.; Pires, M. A. F.; Pool, C. S.; Carvalho, L. R. F. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo City, Brazil. *Atmospheric Environment*, 37: 3009-3018, **2003**.

VÁZQUEZ-BLANCO, E.; López-Mahía, P.; Muniategui-Lorenzo, S.; Prada-Rodríguez, D.; Fernández-Fernández, E. Optimization of microwave-assisted extraction of hydrocarbons in marine sediments: comparison with the Soxhlet extraction method. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 366: 283-288, **2000**.

VENKATARAMAN, C.; Thomas, S.; Kulkarni, P. Size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons- gas/particle partitioning to urban aerosols. *Journal of Aerosol Science*, 30: 759-770, **1999**.

VILLAR, P.; Callejón, M.; Alonso, E.; Jiménez, J. C.; Guiraúm, A. Optimization and validation of a new method of analysis for polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge by liquid chromatography after microwave assisted extraction. *Analytica Chimica Acta*, 524: 295-304, **2004**.

VILLENEUVE, P. J.; Goldberg, M. S.; Krewski, D.; Burnett, R. T.; Chen, Y. Fine particulate air pollution and all-cause mortality within the Harvard Six-Cities Study: variations in risk by period of exposure. *Annals of Epidemiology*, 12: 568-576, **2002**.

WANG, Z.; Fingas, M.; Shu, Y. Y.; Sigouin, L.; Landriault, M.; Lambert, P.; Turpin, R.; Campagna, P.; Mullin, J. Quantitative characterization of PAHs in burn residue and soot samples and differentiation of pyrogenic PAHs from petrogenic PAHs- the 1994 mobile burn study. *Environmental Science & Technology*, 33: 3100-3109, **1999**.

WANG, G.; Wang, H.; Yu, Y.; Gao, S.; Feng, J.; Gao, S. Chemical characterization of water-soluble components of PM₁₀ and PM_{2.5} atmospheric aerosols in five locations of Nanjing, China. *Atmospheric Environment*, 37: 2893-2902, **2003**.

WANG, G.; Huang, L.; Zhao, X.; Niu, H.; Dai, Z. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons of atmospheric aerosols in five locations of Nanjing urban area, China. *Atmospheric Research*, 81: 54-66, **2006**.

WANIA, F.; Shen, L.; Lei, Y. D.; Teixeira, C.; Muir, D. C. G. Development and calibration of a resin-based passive sampling system for monitoring persistent organic pollutants in the atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 37: 1352-1359, **2003**.

WHO- World Health Organization. Evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, Polynuclear Aromatic Compounds, Part I, chemical environmental and experimental data, 32. International Agency for Research on Cancer, p. 477, **1983**.

WHO- World Health Organization. Polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs). In: Air quality guidelines for Europe. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe, p. 105-117, **1987**.

WHO- World Health Organization. Guidelines for air quality. Geneva, **2001**.

WISE, Stephen A.; SANDER, Lane C.; MAY, Willie E. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons by liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, 642: 329-349, **1993**.

WRÓBEL, A.; Rokita, E.; Maenhaut, W. Transport of traffic-related aerosols in urban areas. *Science of Total Environment*, 257: 199-211, **2000**.

YANG, H. H.; Lee, W. J.; Chen, S. J.; Lai, S. O.; PAH emission from various industrial stacks. *Journal of Hazardous Mater*, 60: 159-174, **1998**.

YANG, K. L. Spatial and seasonal variation of PM₁₀ mass concentrations in Taiwan. *Atmospheric Environment*, 36: 3403-3411, **2002**.

YUSÀ, V.; Pastor, A.; de la Guardia, M. Microwave-assisted extraction of OCPs, PCBs and PAHs concentrated by semi-permeable membrane devices (SPMDs). *Analytica Chimica Acta*, 540: 355-366, **2005**.

ZHANG, J.; Cai, L.; Yuan, D.; Chen, M. Distribution and sources of polynuclear aromatic hydrocarbons in mangrove surficial sediments of Deep Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, 49: 479-486, **2004**.

ZHANG, X. L.; Tao, S.; Liu, W. X. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: a multimedia approach. *Environmental Science and Technology*, 39: 9109-9114, **2005**.

ZHENG, M.; Fang, M.; Wang, F.; To, K. L. Characterization of the solvent extractable organic compounds in PM_{2.5} aerosols in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 34: 2691-2702, **2000**.

ZIELINSKA, B.; Arey, J.; Atkinson, R.; Ramdahl, T.; Winer, A. M.; Pitts Jr., J. N. Reaction of dinitrogen pentoxide with fluoranthene. *Journal of the American Chemical Society*, 108: 4126-4132, **1986**.

ZIELINSKA, B. Atmospheric transformation of diesel emissions. *Experimental and Toxicologic Pathology*, 57: 31-42, **2005**.

APÊNDICE A

Concentrações diárias de HPAs (ng m^{-3}) em Areembepe, no período seco -2007

Compostos	F1	F2	F3	F4	F5	Média
NAF	<0,0002	<0,0002	<0,0002	0,017	0,010	0,0054
ACEN	<0,0005	0,00056	0,0061	0,0061	0,0071	0,0040
ACE	0,0024	0,0017	<0,0001	0,019	0,0097	0,0065
FLU	0,0044	0,0051	0,0037	0,012	0,0041	0,0059
FEN	<0,0005	<0,0005	<0,0005	0,00049	<0,0005	<0,0005
ANT	0,0061	0,0028	0,0022	<0,0009	0,00097	0,0025
FLT	0,0019	0,0025	0,00024	<0,0005	<0,0005	0,0010
PY	0,0071	0,0051	0,00049	0,00049	0,00024	0,0027
BaA	0,0046	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014	0,0015
CRI	0,0058	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	0,0012
BbF	0,010	<0,0012	<0,0012	<0,0012	<0,0012	0,0025
BkF	<0,0017	<0,0017	<0,0017	<0,0017	<0,0017	<0,0017
BaP	0,0019	<0,0021	<0,0021	<0,0021	<0,0021	<0,0021
IND	0,030	<0,0009	<0,0009	<0,0009	<0,0009	0,0064
DaA	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
BghiP	0,038	<0,0009	<0,0009	<0,0009	<0,0009	0,0081
Σ HPA	0,11	0,018	0,013	0,055	0,032	0,047

Concentrações diárias de HPAs (ng m^{-3}) em Areembepe, no período chuvoso -2007

Compostos	F1	F2	F3	F4	F5	Média
NAF	0,0016	0,017	0,0012	0,0077	0,00023	0,0056
ACEN	0,0092	0,0078	0,0024	0,0068	0,0056	0,0063
ACE	0,0026	<0,0001	0,0056	0,0016	0,0030	0,0026
FLU	0,0028	0,0064	0,0019	0,0026	0,0023	0,0032
FEN	0,0056	0,0047	0,0042	0,0040	0,0059	0,0049
ANT	0,0059	0,0049	0,0040	0,0012	<0,0009	0,0033
FLT	0,0014	0,0052	0,0094	<0,0005	<0,0005	0,0033
PY	<0,0006	0,0038	<0,0006	<0,0006	<0,0006	0,0010
BaA	<0,0014	0,0035	<0,0014	<0,0014	<0,0014	<0,0014
CRI	0,0026	0,0014	<0,0002	<0,0002	0,0012	0,0011
BbF	0,0056	<0,0012	<0,0012	<0,0012	<0,0012	0,0016
BkF	<0,0017	<0,0017	<0,0017	<0,0017	<0,0017	<0,0017
BaP	<0,0021	<0,0021	<0,0021	<0,0021	<0,0021	<0,0021
IND	0,014	<0,0009	<0,0009	<0,0009	<0,0009	0,0031
DaA	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005	<0,0005
BghiP	<0,0009	<0,0009	<0,0009	<0,0009	<0,0009	<0,0009
Σ HPA	0,051	0,055	0,029	0,024	0,018	0,036

APÊNDICE B

Concentrações diárias de HPAs (ng m⁻³) em Salvador-LR, no período chuvoso -2007

Compostos	F1	F2	F3	F4	F5	Média
NAF	0,0026	0,0019	0,019	0,015	0,020	0,012
ACEN	0,012	0,010	<0,0005	<0,0005	0,0037	0,0053
ACE	0,0014	0,0047	0,0035	<0,0001	<0,0001	0,0019
FLU	0,0078	0,0031	0,00070	0,0054	0,0051	0,0044
FEN	0,039	0,035	0,023	0,032	0,060	0,038
ANT	0,022	0,013	0,012	0,0091	0,015	0,014
FLT	0,046	0,034	0,020	0,036	0,067	0,041
PY	0,061	0,039	0,021	0,040	0,063	0,044
BaA	0,075	0,056	0,033	0,049	0,16	0,074
CRI	0,12	0,10	0,064	0,086	0,25	0,12
BbF	0,18	0,12	0,14	0,13	0,34	0,18
BkF	0,036	0,027	0,029	0,023	0,061	0,035
BaP	0,050	0,040	0,037	0,041	0,087	0,051
IND	0,056	0,054	0,067	0,070	0,12	0,073
DaA	0,0047	0,0089	0,012	0,013	0,029	0,014
BghiP	0,085	0,075	0,091	0,097	0,13	0,095
ΣHPA	0,80	0,62	0,58	0,65	1,4	0,80

Concentrações diárias de HPAs (ng m⁻³) em Salvador-LR, no período seco -2008

Compostos	F1	F2	F3	F4	F5	Média
NAF	0,014	0,0089	0,0033	<0,0002	0,0066	0,0065
ACEN	0,0091	0,0076	0,00026	0,0071	0,0064	0,0061
ACE	0,0025	0,0015	0,0015	<0,0001	0,00049	0,0012
FLU	<0,0002	<0,0002	0,0051	0,00074	0,0012	0,0015
FEN	0,042	0,032	0,041	0,056	0,044	0,043
ANT	0,015	0,011	0,013	0,014	0,013	0,013
FLT	0,041	0,026	0,038	0,053	0,043	0,040
PY	0,050	0,031	0,047	0,051	0,035	0,043
BaA	0,067	0,040	0,047	0,081	0,050	0,057
CRI	0,14	0,072	0,13	0,15	0,11	0,12
BbF	0,34	0,20	0,23	0,40	0,20	0,27
BkF	0,084	0,048	0,048	0,10	0,041	0,065
BaP	0,093	0,044	0,054	0,12	0,044	0,071
IND	0,11	0,077	0,075	0,18	0,084	0,10
DaA	0,012	0,0044	0,0054	0,013	0,00049	0,0071
BghiP	0,13	0,11	0,098	0,20	0,12	0,13
ΣHPA	1,1	0,72	0,83	1,4	0,79	0,97

APÊNDICE C

Concentrações diárias de HPAs (ng m⁻³) em Candeias, no período seco -2007

Compostos	F1	F2	F3	F4	F5	Média
NAF	0,015	0,0047	0,025	0,029	0,026	0,020
ACEN	0,0045	0,0010	0,00075	0,0097	0,0067	0,0045
ACE	0,010	0,0035	<0,0001	<0,0001	0,017	0,0061
FLU	0,037	0,020	0,082	0,025	0,0087	0,035
FEN	0,051	0,042	0,027	0,032	0,18	0,066
ANT	0,021	0,017	0,013	0,0072	0,037	0,019
FLT	0,063	0,059	0,040	0,018	0,12	0,060
PY	0,045	0,048	0,027	0,020	0,11	0,049
BaA	0,035	0,030	0,027	0,016	0,092	0,040
CRI	0,11	0,11	0,072	0,056	0,17	0,10
BbF	0,27	0,24	0,18	0,10	1,1	0,37
BkF	0,040	0,032	0,025	0,039	0,17	0,060
BaP	0,019	0,037	0,021	0,025	0,060	0,032
IND	0,11	0,15	0,078	0,059	0,54	0,19
DaA	0,021	0,031	0,017	0,028	0,42	0,10
BghiP	0,095	0,13	0,077	0,065	1,1	0,30
ΣHPA	0,95	0,95	0,71	0,53	4,2	1,4

Concentrações diárias de HPAs (ng m⁻³) em Candeias, no período chuvoso -2008

Compostos	F1	F2	F3	F4	F5	F6	Média
NAF	0,14	0,054	0,074	0,055	0,070	0,065	0,077
ACEN	0,0040	0,011	0,0080	0,012	0,0045	0,0080	0,0080
ACE	<0,0001	0,02740	0,01494	0,00996	0,01689	0,02640	0,016
FLU	0,0090	0,013	0,14	0,11	0,19	0,066	0,090
FEN	0,16	0,32	0,10	0,12	0,027	0,72	0,24
ANT	0,030	0,14	0,051	0,093	0,029	0,14	0,080
FLT	0,57	2,1	0,61	1,4	0,31	2,9	1,3
PY	0,53	1,5	0,71	1,5	0,29	2,6	1,2
BaA	0,74	9,2	4,2	2,9	3,0	5,2	4,2
CRI	3,5	21	17	58	7,2	20	21
BbF	7,6	43	30	51	16	19	28
BkF	1,6	13	5,6	13	2,3	5,2	6,7
BaP	1,7	16	8,1	23	4,1	6,4	9,8
IND	2,1	27	13	31	6,3	9,2	15
DaA	1,1	12	5,8	14	2,9	4,5	6,6
BghiP	2,4	24	12	29	7,4	8,8	14
ΣHPA	22	169	97	225	50	85	108

APÊNDICE D

Concentrações diárias de HPAs (ng m^{-3}) em Madre de Deus, no período seco -2007

Compostos	F1	F2	F3	F4	F5	F6	Média
NAF	0,0036	0,011	0,0067	0,025	0,0074	0,0025	0,0095
ACEN	0,00030	<0,0005	<0,0005	0,00051	0,0030	0,00049	0,00080
ACE	0,0079	0,0022	0,0032	0,0048	0,0020	0,0012	0,0036
FLU	0,030	0,045	0,030	0,056	0,012	0,0086	0,030
FEN	0,14	0,0064	0,026	0,030	0,034	0,054	0,048
ANT	0,039	0,014	0,017	0,014	0,016	0,023	0,020
FLT	0,89	0,048	0,042	0,052	0,053	0,063	0,19
PY	0,83	0,062	0,031	0,041	0,046	0,059	0,18
BaA	1,6	0,16	0,055	0,037	0,033	0,072	0,32
CRI	5,7	0,76	0,30	0,19	0,15	0,21	1,2
BbF	9,6	3,0	1,5	0,68	0,72	0,97	2,7
BkF	1,6	0,57	0,25	0,12	0,064	0,16	0,46
BaP	2,0	0,52	0,14	0,055	0,044	0,13	0,48
IND	4,7	1,8	0,79	0,34	0,34	0,38	1,4
DaA	1,8	0,59	0,21	0,072	0,072	0,083	0,47
BghiP	4,0	1,8	0,72	0,32	0,32	0,35	1,2
Σ HPA	33	9,4	4,1	2,0	1,9	2,6	8,8

Concentrações diárias de HPAs (ng m^{-3}) em Madre de Deus, no período chuvoso -2008

Compostos	F1	F2	F3	F4	F5	Média
NAF	0,025	0,020	0,020	0,0074	0,026	0,020
ACEN	0,0091	0,0052	0,0040	0,0067	0,0037	0,0057
ACE	0,019	<0,0001	0,0077	0,014	0,018	0,012
FLU	0,038	<0,0002	0,026	<0,0002	0,064	0,026
FEN	0,031	0,048	0,065	0,048	0,056	0,050
ANT	0,018	0,020	0,026	0,017	0,020	0,020
FLT	0,048	0,054	0,087	0,067	0,11	0,073
PY	0,029	0,054	0,087	0,055	0,086	0,062
BaA	0,053	0,056	0,098	0,063	0,12	0,078
CRI	0,24	0,25	0,30	0,21	0,48	0,30
BbF	0,85	1,7	2,6	1,6	5,2	2,4
BkF	0,16	0,31	0,49	0,30	0,94	0,43
BaP	0,099	0,16	0,23	0,10	0,23	0,17
IND	0,36	0,75	1,0	0,76	2,1	1,0
DaA	0,079	0,20	0,34	0,23	0,75	0,32
BghiP	0,40	0,81	1,0	0,78	1,9	1,0
Σ HPA	2,5	4,5	6,4	4,3	12	6,0