

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA
DE MINAS GERAIS

RYAN THAIRYK SILVA DE JESUS

Otimização de método CG-EM/SIM para determinação de HPAs

ITAJUBÁ, Janeiro 2020

Ryan Thairyk Silva de Jesus

Otimização de método CG-EM/SIM para determinação de HPAs

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química Analítica
Orientador: Prof. Dr. Flávio Soares Silva

ITAJUBÁ, Janeiro 2020

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, meu Senhor e salvador, que durante todo o curso me concedeu sabedoria e força para que eu não desistisse.

A meus pais por todo esforço despendido para que hoje esse momento pudesse se realizar, por todo carinho e amor. Agradeço a cada ensinamento e palavras que foram nos momentos mais difíceis incentivando a continuar. A toda minha família eu agradeço por todo apoio.

A meu orientador que não mediu esforços para a conclusão da pesquisa, além de ter me dado todo suporte compartilhando seus conhecimentos.

Aos meus amigos da igreja Assembleia de Deus Missão- Itajubá MG que durante todo tempo não cessaram suas orações ao meu favor.

À Agência de fomento, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida e suporte financeiro.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOD	Profundidade óptica de aerossol
CG-EM	Cromatografo a gás acoplado à espectrometria de massas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
HPA	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
IHE	Instituto de Efeitos na Saúde
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
MP	Material Particulado
NIOSH	Instituto Nacional de Saúde e Segurança Ocupacional
OMS	Organização Mundial da Saúde
ppb	Partes por bilhão
ppm	Partes por milhão
SCAN	Corrente de íons monitorados
SIM	Monitoramento seletivo de íons
US-EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

Resumo

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) compõem uma grande classe de compostos orgânicos, caracterizados por conterem em sua estrutura dois ou mais anéis aromáticos fundidos. O estudo desta classe de compostos se faz necessário por serem encontrados em diversos ambientes e associados aos agravos da saúde humana, atribuído a um potencial tóxico, podendo levar a mutagênese e/ou carcinogênese de diferentes células. O presente trabalho dedicou-se à otimização e validação de um método cromatográfico para determinação de 16 HPAs em material particulado atmosférico. Foram otimizadas as condições cromatográficas tais quais: temperatura e volume de injeção, vazão do gás de arraste, programação de temperatura do forno cromatográfico e modo de detecção (SIM e SCAN). A otimização foi realizada por meio de planejamentos experimentais com o *software Statistica*[®], a partir do modelo de planejamento fatorial *Box-Behnken*. As melhores condições otimizadas para o sistema CG/EM incluem: temperatura de injeção (300°C), volume de injeção (2,0 µL), injeção no modo *split* (1:10), vazão do gás de arraste (2,0 mL min⁻¹) e rampa de aquecimento (70°C/1 min, aquecimento à 180°C a uma taxa de 10°C min⁻¹ e isoterma de 5 min, novo aquecimento à 240°C a uma taxa de 5°C min⁻¹ e isoterma de 5 min, por fim aquecimento à 300°C a uma taxa de 20°C min⁻¹ e isoterma de 3 min) e modo de detecção seletivo de íons. Avaliou-se a influência de cada parâmetro cromatográfico na resolução dos picos de cada HPA. A validação do método foi realizada seguindo os parâmetros exigidos pela ANVISA e INMETRO, obtendo um tempo corrido de 40 min. O método demonstrou ser seletivo e linear com coeficiente de correlação médio maior que 0,96, como requerido pela ANVISA, preciso e robusto comparando os valores de coeficiente de variação com o que é preconizado pelo INMETRO (CV_{médio} < 20%) e apresentou baixos limites de detecção (LD_{naftaleno}=2,8 mg L⁻¹) e quantificação (LQ_{naftaleno} =8,4 mg L⁻¹)

Palavras-chave: HPAs, Material Particulado Atmosférico, CG/EM, Validação Cromatográfica.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) comprise a large class of organic compounds, characterized by containing two or more fused aromatic rings in their structure. The study of this class of compounds is necessary because they are found in different environments and associated with the degradation of human health, attributed to a toxic potential, which can lead to mutagenesis and/or carcinogenesis of different cells. The present project was dedicated to the optimization and validation of a chromatographic method for the determination of 16 PAHs in atmospheric particulate matter. Chromatographic conditions were optimized such as: temperature and volume of injection, carrier gas flow rates, temperature programming of the chromatographic oven and detection mode (SIM and SCAN). The optimization was performed through experimental planning with the aid of the Statistica® software, based on the Box-Behnken factorial planning model. The conditions optimized for the CG / EM system include: injection temperature (300°C), injection volume (2.0 µL), split mode injection (1:10), carrier gas flow rates ((2,0 mL min⁻¹), heating ramp (70°C/1 min, heating at 180°C at a rate of 10°C min⁻¹ and isotherm of 5 min, new heating at 40°C at a rate of 5°C min⁻¹ and isotherm of 5 min, inally heating at 300°C at a rate of 20°C min⁻¹ and isotherm of 3 min) and selective ion detection mode. It has assessed the influence of each chromatographic parameter on the resolution of the peaks of each HPA. Validation on the method was done following the parameters required by ANVISA and INMETRO (CV_{médio} < 20%), and presented low detection limits (LD_{naftaleno}=2,8 mg L⁻¹) and quantification (LQ_{naftaleno} =8,4 mg L⁻¹).

Keywords: PAHs, Particulate Atmospheric Material, CG/EM, Chromatographic Validation.

Lista de Figuras

Figura 1: Danos à saúde devido à exposição a material particulado (MP). -----	12
Figura 2: Estimativas da Organização Mundial da Saúde (OMS) para as principais causas de morte atribuídas à poluição atmosférica. -----	13
Figura 3: Mortalidade atribuída a MP _{2,5} em 2017 em alguns países. -----	13
Figura 4: Estrutura química dos HPAs, destacados pela NIOSH. As moléculas com asterisco (*) apresentam potencial carcinogênico. -----	15
Figura 8: Exemplos de Oxi e Nitro-HPAs -----	24
Figura 9: Mecanismo de formação de HPAs proposto por KRUGLY et al. -----	25
Figura 10: Ilustração das principais fontes de emissão de HPAs e fatores sazonais envolvidos (Temperatura, vento, etc.) na difusão HPAs no ar atmosférico. -----	26
Figura 11: Estrutura dos 16 principais HPAs destacados pela US-EPA. (C) HPAs indicados pela Agência internacional de pesquisa sobre o câncer com potencial carcinogênico -----	28
Figura 12: Múltiplos mecanismos pelos quais os HPA's causam câncer de pulmão. -----	30
Figura 13: Principais vias de ativação metabólica do BaP para metabolitos de ligação ao DNA -----	31
Figura 14: Número de publicações relacionadas aos HPAs, dados do Web Of Science. -----	32
Figura 15: Gráfico da concentração de publicações por países. -----	33
Figura 16: Diagrama esquemático de um cromatógrafo a gás. -----	37
Figura 17: Colunas mais comuns na cromatografia gasosa -----	39
Figura 18: Cromatógrafo Gasoso empregado nas análises (Agilent 7890A) -----	47
Figura 19: Bomba de amostragem de M.P. -----	50
Figura 20: Pontos de amostragem em Itajubá-MG (estrelas vermelhas): parque industrial (22°42'35"S; 45°48'11"O), BR 459/BR383 (22°42'36"S; 45°94'19"O) e bairro Pinheirinho (22°41'23"S; 45°44'33"O) -----	50
Figura 21: Coleta de MP no cruzamento da rodovia BR 459 com BR 383 -----	52
Figura 22: Cromatograma da injeção do padrão de HPAs, pelo método desenvolvido por Chen et al. (2017) -----	54
Figura 23: Cromatograma da injeção do padrão de HPAs, pelo método desenvolvido por Borillo (2018). -----	54
Figura 24: Superfície de resposta para a otimização das condições de injeção, temperatura do modo de injeção e vazão do gás de arraste. -----	57
Figura 25: Superfície de resposta da resolução dos picos do par Fenantreno/Antraceno, em função da temperatura de injeção e do modo de injeção. -----	57
Figura 26: Cromatograma obtido após a otimização da rampa de aquecimento e das condições de injeção -----	58
Figura 27: Fragmentograma do acenaftileno no modo SCAN, foi selecionado o íon de maior intensidade 152 m/z para fazer o modo SIM -----	58

Figura 28: Cromatograma da solução HPA 18 g mL ⁻¹ e branco do filtro do amostrador -----	59
Figura 29: Curva de linearidade do Acenaftileno no CG/EM. -----	60

Lista de Tabelas

Tabela 1: Estações de monitoramento atmosférico no Brasil.-----	14
Tabela 2: Limites de exposição a HPAs, definidos por órgãos de regulação nacionais-----	17
Tabela 3: Poluentes e concentrações médias nas Diretivas de qualidade do ar da Organização Mundial da Saúde -----	20
Tabela 4: Padrões de qualidade do ar estabelecidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA)-----	21
Tabela 5: Propriedades físico-químicas dos principais HPAs classificados pela US-EPA-----	27
Tabela 6: Principais HPA's considerados pela Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA, 1998) e sua classificação. -----	29
Tabela 7: Parâmetros para validação de métodos analíticos do INMETRO e ANVISA -----	40
Tabela 8: Condições cromatográficas. -----	45
Tabela 9: Concentração certificada e da solução estoque dos HPAs contidos na solução padrão. -----	51
Tabela 10: Descrição dos HPAs identificados pelos métodos de Borillo (2015) e Chen et al. (2017) e seus respectivos íons base. (continua)-----	54
Tabela 11: Planejamento experimental para otimização das condições de injeção cromatográfica -----	46
Tabela 12: Íons pais selecionados de cada HPA, através dos cromatogramas no monitoramento seletivo de íons (modo SIM de detecção). -----	59
Tabela 13: Tempo de retenção dos HPAs no CG/EM -----	60
Tabela 14: Parâmetros da linearidade dos HPAs empregando método no CG/EM-----	61
Tabela 15: Limites de detecção (LD) e de quantificação do CG/EM para os HPAs estudados	62
Tabela 16: Dados do estudo de recuperação dos HPAs por CG/EM. -----	62
Tabela 17: Dados da Precisão do método -----	64
Tabela 18: Dados da análise da robustez do método. Recuperação média e coeficiente de variação dos HPAs após análise por CG/EM. -----	65
Tabela 19: Dados da análise da robustez do método, para os demais HPAs. -----	65

SUMÁRIO

1. Introdução.....	12
2. Revisão Bibliográfica.....	19
2.1 Poluição atmosférica.....	19
2.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs).....	23
2.2.1 Origem.....	24
2.2.2 Propriedades físico-químicas e biológicas.....	27
2.3 Determinação de HPAs.....	32
2.4 Cromatografia à gás.....	36
2.4.1 Parâmetros Cromatográficos.....	37
2.5 Validação de métodos analíticos.....	40
3. OBJETIVOS.....	43
3.1.1 Objetivo geral.....	43
3.1.2 Objetivos específicos.....	43
4. Materiais e métodos.....	44
4.1 Reagentes e materiais.....	44
4.2 Equipamentos.....	44
4.3 Metodologia.....	44
4.3.1 Otimização do método analítico.....	44
4.3.2 Validação do método analítico.....	46
4.3.2 Preparo da solução estoque.....	50
5. Resultados e Discussão.....	52
5.1 Amostragem.....	52
5.2 Otimização do método cromatográfico.....	53
5.2.1 Otimização das condições de injeção do método.....	53
5.3 Validação do método analítico.....	59
5.3.1 Seletividade.....	59
5.3.2 Linearidade.....	60

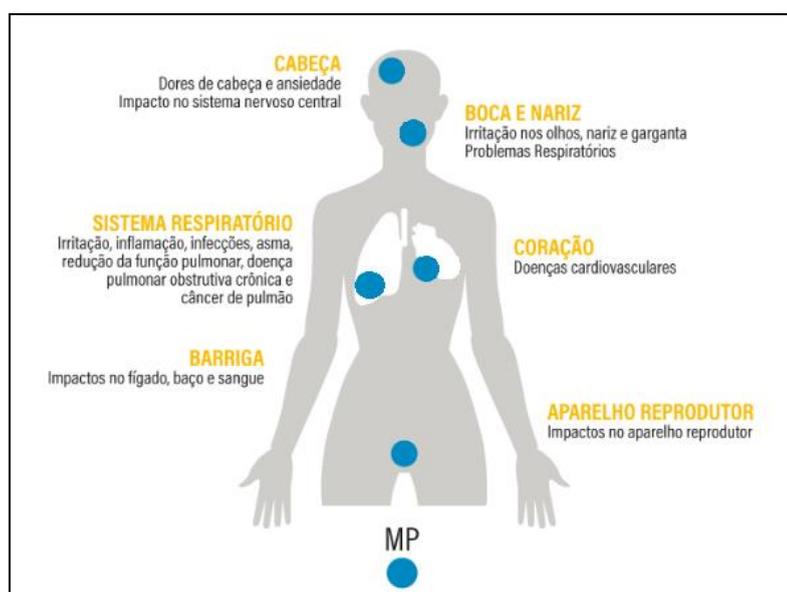
5.3.3 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).....	61
5.3.4 Exatidão.....	62
5.3.5 Precisão.....	63
5.3.6 Robustez.....	64
6 Conclusão.....	67
Referências.....	68
Fundamentos de cromatografia.2006.....	71
ANEXO B – Certificado de análise	85

1. Introdução

Segundo dados da Organização Mundial da Saúde (OMS), anualmente 7 milhões de pessoas são vítimas fatais da poluição atmosférica. Vários estudos relatam os danos à saúde devido a exposição a poluição atmosférica, incluindo doenças pulmonares obstrutivas crônicas, doenças respiratórias agudas, doenças cerebrovasculares, doenças cardíacas isquêmicas, além de cânceres pulmonares (HOWARD et al., 2019; KOOLEN; ROTHENBERG, 2019; STROSNIDER et al., 2019).

Uma das principais substâncias que implica direta e indiretamente em danos à saúde, são os materiais particulados (Figura 1). Os quais são classificados de acordo com os diâmetros das partículas. Os materiais particulados com diâmetro de partícula menor que 2,5 micrômetros ($MP_{2,5}$) são os mais nocivos, tanto que sua regulamentação só veio com a aprovação da Resolução 491 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (Conama), em 19 de novembro de 2018 (BRASIL, 2018). Muito embora não estabelece que o país deve seguir as recomendações da OMS de imediato. A redução das emissões do MP 2,5 será feita em etapas e o documento não estipula datas para que estas sejam concluídas (OLIVEIRA et al., 2019).

Figura 1: Danos à saúde devido à exposição a material particulado (MP).



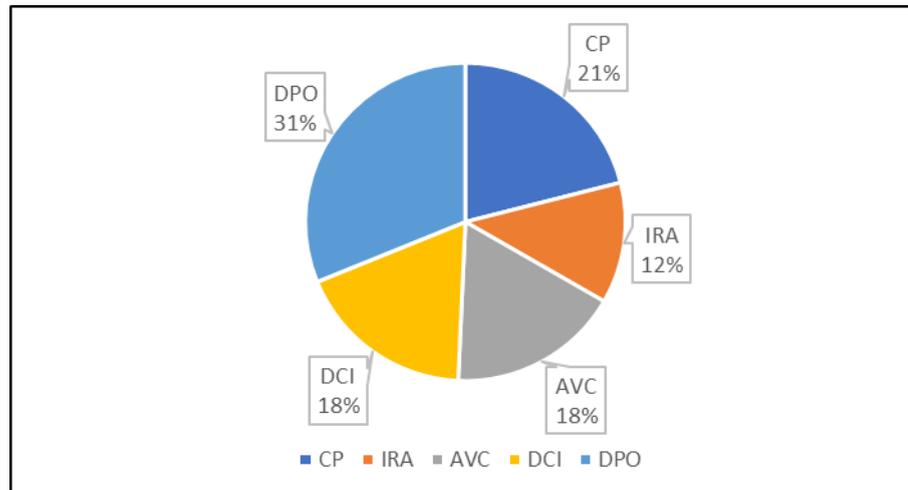
Fonte: Adaptado de OMS (2018)

O material particulado ($MP_{2,5}$) é apontado pela OMS como um dos poluentes mais perigosos para a saúde humana. O seu tamanho micro que é apenas cerca de 3% do

diâmetro de um fio de cabelo, faz com que assim que inspirado, alcance níveis alveolares no sistema respiratório humano (LELIEVELD et al., 2015).

Dados do IHE (Health Effects Institute), relatam que no ano de 2018, um total de 2.937.000 das mortes por poluição atmosférica são implicadas à poluição por material particulado (MP_{2,5}) no mundo (HEI, 2019).

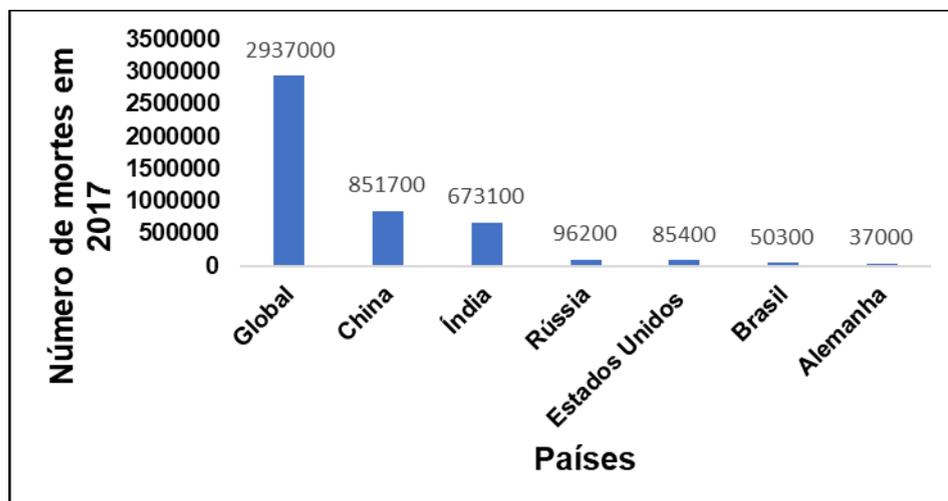
Figura 2: Estimativas da Organização Mundial da Saúde (OMS) para as principais causas de morte atribuídas à poluição atmosférica.



Fonte: Adaptado de OMS (2018)

A Figura 3 traz um gráfico comparando as mortalidades implicadas à MP_{2,5} em diversos países do mundo.

Figura 3: Mortalidade atribuída a MP_{2,5} em 2017 em alguns países.



Fonte: Adaptado de OMS (2018)

Muitos estudos se baseiam em medições da qualidade do ar, concentrando-se principalmente na poluição urbana (LEITE LEIRIAO; EL KHOURI MIRAGLIA, 2019;

LOXHAM; NIEUWENHUIJSEN, 2019; OLIVEIRA et al., 2019; SCHRAUFNAGEL et al., 2019). A química atmosférica têm sido utilizada para explicar as implicações da poluição na saúde, contudo, há dificuldades principalmente no número de estações de monitoramento atmosférico, implicando diretamente na fidedignidade dos dados apresentados (PAZ et al., 2017)(LEITE LEIRIAO; EL KHOURI MIRAGLIA, 2019; LOXHAM; NIEUWENHUIJSEN, 2019; OLIVEIRA et al., 2019). No Brasil, poucos são os centros que fazem o monitoramento da qualidade do ar (Tabela 1), e em alguns casos o monitoramento é falho, o que também dificulta uma análise minuciosa da qualidade do ar e suas implicações.

Tabela 1: Estações de monitoramento atmosférico no Brasil.

Regiões	Total de estações	Estado	Número de estações
Centro-Oeste	8	Goiás	3
		Distrito Federal	4
		Mato Grosso	1
Nordeste	17	Bahia	16
		Sergipe	1
Sudeste	194	Espírito Santo	8
		Minas Gerais	20
		São Paulo	86
		Rio de Janeiro	80
Sul	33	Paraná	13
		Rio Grande do Sul	20

Fonte: Adaptado de Da Silva e Vieira (2017)

Chama a atenção a ausência e insuficiência de estações de monitoramento na região norte/nordeste, onde poucos estados fazem o monitoramento, o que implica no desconhecimento das reais condições da qualidade do ar que os cidadãos dessas regiões, estão expostos. Além disso, segundo relatório do instituto de saúde e sustentabilidade em colaboração com o Ministério Público Federal, na maioria das estações o poluente com maior cobertura é o MP₁₀, em algumas sequer é avaliado poluentes mais nocivos à saúde humana (Instituto Saúde e sustentabilidade, 2019)

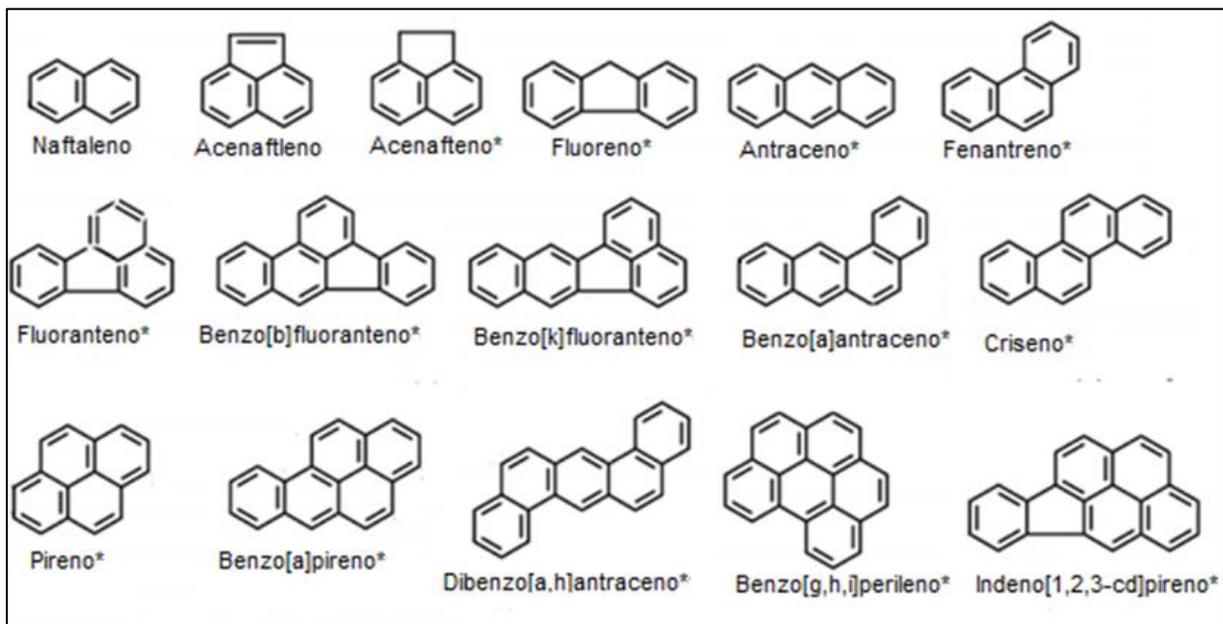
O monitoramento da concentração de material particulado se faz necessário, pois uma vez que feita a coleta, a análise química das amostras de MP, buscando identificar toxidades e as prováveis fontes de emissão.

As fontes de emissão do MP, em geral, se distinguem entre fontes naturais e antropogênicas. Dentre as fontes naturais, erupções vulcânicas e queima espontânea de biomassa são as principais. Enquanto que nas emissões de forma antropogênica temos os processos industriais, combustão incompleta de combustível em veículos automotores, agricultura, combustão de biomassa e poeira levada pelas correntes de ar (LELIEVELD et al., 2015).

O principal problema da inalação deste tipo de material, se dá às substâncias tóxicas adsorvidas em suas superfícies. Uma destas substâncias que adsorvem nas superfícies de materiais particulados, são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), ao qual sua relevância é dada por apresentarem potencial carcinogênico (IARC, 2013).

Os HPAs constituem um grupo de compostos orgânicos, caracterizados por apresentarem em suas estruturas dois ou mais anéis aromáticos interligados (Figura 4). São contaminantes ambientais universais, detectados em várias matrizes (ar, solo, água, alimentos),

Figura 4: Estrutura química dos HPAs, destacados pela NIOSH. As moléculas com asterisco (*) apresentam potencial carcinogênico.



Fonte: Adaptado de IARC (2013)

Os HPAs são formados por meio da combustão de materiais constituídos basicamente dos elementos carbono e hidrogênio, mediante processos como queima de vegetação,

combustão incompleta de combustível em veículos automotores ou até mesmo de processos naturais como as erupções vulcânicas e processos hidrotermais (ABBAS et al., 2018; BAEK et al., 1991). São produzidos também comercialmente para uso industrial como intermediários na produção de policloreto de vinila (PVC), pigmentos, tinturas e em agrotóxicos (POSTER et al., 2006; WHO, 2016).

Alguns HPAs são carcinogênicos e mutagênicos relativamente potentes, seus danos à saúde são agravados por persistirem no ambiente, se bioacumulando (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016). Desta forma, a caracterização dessa classe de compostos vem sendo estudada com o objetivo principal de se avaliar o impacto a saúde, bem como impactos ao meio ambiente (fauna e flora), possibilitando o desenvolvimento de metodologias que visem minimizar este impacto (PARKER; KAISER, 2017; WRIGHT et al., 2018).

A caracterização dos HPAs nas mais diversas matrizes, requer técnicas de análises capazes de identificar e quantificar esses compostos com boa seletividade e precisão, devido à extrema complexidade das amostras com esses analitos. Sendo assim, as técnicas cromatográficas têm sido as mais empregadas, por conseguirem separar com boa seletividade e resolução, além de permitirem o acoplamento a outras técnicas, possibilitando a quantificação precisa destes compostos (ALEGBELEYE; OPEOLU; JACKSON, 2017; KIM et al., 2013).

Dentre os procedimentos químicos analíticos mais utilizados para determinação de HPAs a cromatografia gasosa é a preferida para este tipo de análise, tal escolha pode ser explicada principalmente por essa técnica oferecer um alto poder de resolução, além dos HPAs terem propriedades térmicas compatíveis (RAZA et al., 2018). O uso de colunas capilares contribui e muito para uma boa separação dos analitos, mesmo diante de matrizes como, resíduos industriais, óleos, dentre outros. Mas uma grande vantagem que torna esta técnica mais benquista em comparação à outras técnicas cromatográficas, é similaridade da técnica com as propriedades físico-químicas dos HPAs, sendo estes termicamente estáveis, vaporizáveis (ABBAS et al., 2018).

Um espectrômetro de massas é um dos sistemas que pode ser acoplado à um cromatógrafo gasoso (CG/EM), por ser mais preciso que muitas técnicas de detecção em especial por minimizar interferências de compostos que possuam o mesmo tempo de retenção que os analitos alvos, sendo bem seletiva e precisa, mesmo estes em nível traço,

detectando a fragmentação das moléculas comparando com padrões analíticos e bibliotecas espectrais (SCHMID, 1990).

Certo é que, mesmo com todas as dificuldades que a análise de HPAs apresenta, desde a etapa da amostragem, passando pelo *clean up* da amostra, a escolha da melhor metodologia para a extração dos HPAs, que envolve a escolha de um ou uma mistura de solventes que se adeque às singularidades dos HPAs possibilitando uma melhor extração desses analitos, até o desenvolvimento de métodos instrumentais para determinação; a análise desses compostos é muito importante. A regulamentação de vários países do mundo acerca da emissão de HPAs no meio ambiente, como EUA, alguns países da União Europeia, além de alguns países asiáticos como China e Japão; corrobora com a preocupação que se tem dado à análise dessas substâncias (ABBAS et al., 2018; RAVINDRA; SOKHI; GRIEKEN, 2008).

No Brasil, a presença de HPA's só é regulamentada em solo, água superficiais e óleo de bagaço de oliva pelo CONAMA e ANVISA como descrito na Tabela 2.

Tabela 2: Limites de exposição a HPAs, definidos por órgãos de regulação nacionais.

ÓRGÃO	MATRIZ	COMPOSTO	LIMITE
ANVISA	Óleo de bagaço de oliva	B[a]pireno	2 µg kg ⁻¹
CONAMA	Solo	B[a]pireno	52 ng g ⁻¹
CONAMA	Águas superficiais	B[a]pireno	0,05 µg L ⁻¹

Fonte: Adaptado de Paz et al. (2017)

Diante do contexto apresentado, nota-se a importância dos estudos sobre HPAs, principalmente na avaliação das concentrações desses compostos no ar, com o intuito de auxiliar no desenvolvimento de políticas públicas que visem a minimização dos impactos à saúde gerados por esses tipos de compostos. Observa-se que um grande número de estudos, são desenvolvidos no intuito de determinar e avaliar os impactos da exposição a determinadas concentrações de HPAs. Estes estudos se concentram principalmente nos grandes centros, principalmente pelos altos índices de poluição e um conjunto maior de fontes de emissão de HPAs.

No entanto, vê-se a necessidade cada vez maior da realização de estudos para a determinação e avaliação da concentração de HPAs nas cidades de médio/pequeno porte. Sobretudo, devido ao crescimento do número de fontes de emissão de HPAs nesses

lugares, ocasionado principalmente pelo crescimento das frotas veiculares e crescimento industrial, com a finalidade de preservar a qualidade do ar ambiente, minimizando os impactos à saúde causados pela exposição a esses compostos.

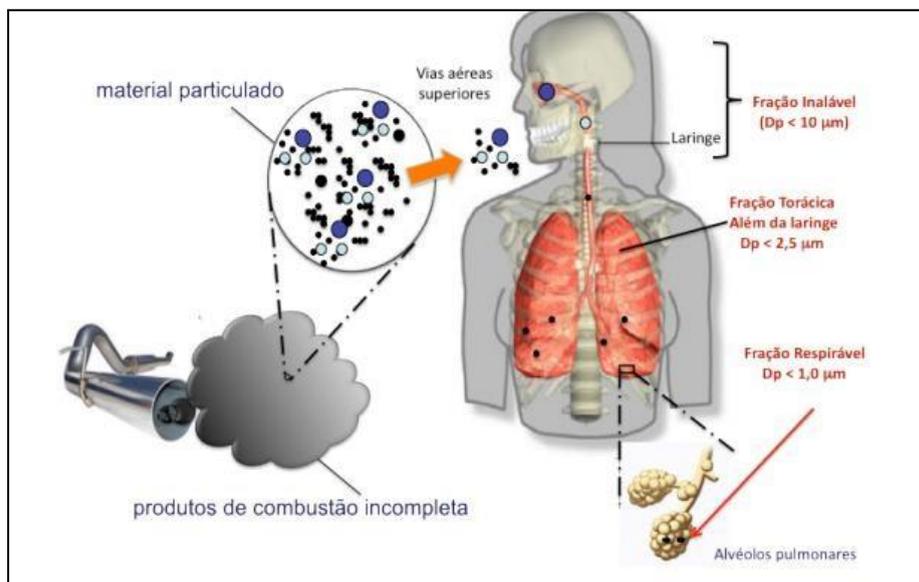
2. Revisão Bibliográfica

2.1 Poluição atmosférica

A poluição atmosférica pode ser descrita como a presença de contaminantes ou de substâncias que poluem a atmosfera e podem ocasionar problemas na saúde humana, no bem-estar ou sejam danosos à fauna e flora (BRASIL, 1990). As principais fontes de poluição atmosférica são as atividades industriais, poluentes emitidos por veículos automotores, além de fontes naturais como queima de biomassa ou até mesmo erupções vulcânicas (DAPPER; SPOHR; ZANINI, 2016).

Os materiais particulados são classificados de acordo com o diâmetro das partículas, ao que também está associado o potencial de danos à saúde. Quanto ao seu tamanho as partículas são separadas em três frações: fração respirável com diâmetro de partícula menor que $1,0 \mu\text{m}$, a fração torácica com diâmetro menor que $2,5 \mu\text{m}$ e a fração inalável com diâmetro menor que $100 \mu\text{m}$ (ACHILLEOS et al., 2017).

Figura 5: Representação das áreas de deposição de material particulado de acordo com o diâmetro de partícula



Fonte: (GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011)

O potencial lesivo do MP está relacionado às substâncias sorvidas em sua superfície, que ao penetrar no organismo humano (Figura 5), desencadeiam reações que levam ao desenvolvimento de patologias. Uma das substâncias que são

encontradas adsorvidas na superfície de MP são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, descritos na literatura como intermediários no desenvolvimento de alguns tumores malignos, principalmente o câncer de pulmão (ALEGBELEYE; OPEOLU; JACKSON, 2017).

Essas partículas são oriundas de diversos processos, hoje alguns dos processos que mais contribuem para emissão de material particulado na atmosfera são a queima incompleta de combustíveis por veículos automotores, principalmente devido ao constante aumento da frota de veículos, além das frequentes queimadas, seja causa de processos antropogênicos ou naturais; e por fim os processos industriais. Dados de 2017 do Sindicato Nacional da Indústria de Componentes para Veículos Automotores (Sindipeças) relatam que no ano em questão circularam no Brasil cerca de 43,4 milhões de automóveis, sendo São Paulo e Minas Gerais os estados com a maior frota, possuindo 36,8% e 10,4% do total, respectivamente (SINDIPEÇAS; ABIPEÇAS, 2018). Só no estado de São Paulo segundo dados estimados para o ano de 2018, 3.891 toneladas de materiais particulados foram emitidos, considerando uma frota de 15,3 milhões de veículos (CETESB,2019).

Diariamente um grande volume de compostos tóxicos são emitidos à atmosfera, seja na forma gasosa ou como partículas, acarretando em complicações a saúde pública. Por esse motivo órgãos de regulamentação do meio ambiente do mundo todo tem tornado mais rigorosos os parâmetros de controle da qualidade do ar. Essas ações se fazem necessárias, para acompanhar o desenvolvimento tecnológico e industrial, permitindo assim um desenvolvimento sustentável, que contribua para uma boa qualidade de vida e ao mesmo tempo sem agredir a natureza (SANTOS et al., 2016).

Tabela 3: Poluentes e concentrações médias nas Diretivas de qualidade do ar da Organização Mundial da Saúde

Poluentes	Concentração média	
	Anual	24 h
PM _{2,5}	10 µg m ⁻³	25 µg m ⁻³
PM ₁₀	20 µg m ⁻³	50 µg m ⁻³
Ozônio (O ₃)	-	100 µg m ⁻³ (média 8h)
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	40 µg m ⁻³	200 µg m ⁻³ (média 1h)

Dióxido de enxofre (SO ₂)	-	20 µg m ⁻³
Monóxido de Carbono (CO)	-	10 mg m ⁻³ (média 8h)

Fonte: OMS, (2010)

No Brasil o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) avalia a qualidade do ar por meio da análise da concentração de materiais particulados, fumaças, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio. A Tabela 4 apresenta os limites de padrões primários permitidos pelo CONAMA para exposição à estes poluentes (BRASIL, 1990).

Tabela 4: Padrões de qualidade do ar estabelecidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA).

Poluente		Concentração diária permitida (µg m ⁻³)	Concentração anual Permitida (µg m ⁻³)
Partículas totais em suspensão		240	80
Fumaça		150	60
Partículas inaláveis		150	50
Dióxido de enxofre (SO₂)		365	80
Monóxido de carbono (CO)		40000 *	10000**
Ozônio (O₃)		160	-
Dióxido de nitrogênio (NO₂)		320*	100

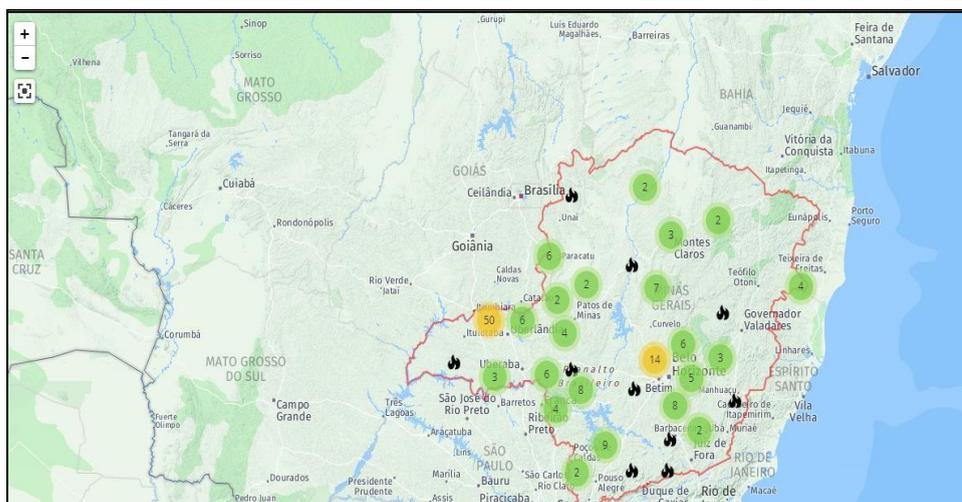
Fonte : Adaptado de (BRASIL, 2018)

* Concentração média de 1 h/ ** Concentração média de 8h

Segundo dados do IBGE para o ano de 2016, a frota de veículos em Itajubá-MG era de 45.687 veículos (BRASIL, 2016). Essa quantidade de veículos emite juntos diariamente toneladas de material particulado, de forma que em Minas Gerais o governo monitora as emissões de materiais particulados (partículas totais em suspensão e partículas inaláveis) oriundas de fontes fixas e móveis, através do Sistema Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SISEMA), que possui estações de monitoramento em alguns municípios, gerando um boletim diário da qualidade do ar. Os Programas de Controle da Poluição do ar por veículos Automotores (PROCONVE) e Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR) estabelecem limites para emissão destes poluentes, visando amenizar os impactos gerados pela presença destes no ar atmosférico.

Em se tratando do material particulado oriundo de queimadas, o monitoramento é feito através do Centro Integrado Multiagências de Coordenação Operacional Nacional (CIMAM), programa criado pelo Governo Federal. O CIMAM, realiza o monitoramento em tempo real de focos de incêndio, que pode ser acompanhado por meio do site Ciman Virtual (Figura 6).

Figura 6: Focos de incêndio no dia 31 de agosto 2018. Mapa interativo do CIMAM virtual.



Fonte: CIMAM virtual

Segundo dados coletados no sistema online do CIMAM, em 2018, 1833 casos de incêndios/queimadas florestais foram combatidos, no período de janeiro a agosto no estado de Minas Gerais. Em Itajubá-MG as queimadas também são constantes, motivadas principalmente pela sua vasta área vegetativa, que com combinações climáticas, contribuem para os constantes focos de queimadas, além das atividades pecuárias que também contribuem com as queimadas constantes (Figura 7).

Figura 7: Corpo de bombeiros combatendo queimada em Itajubá-MG



Fonte: Próprio autor

Diversos estudos relatam os encadeamentos da exposição à materiais particulados, dos quais os principais problemas são os respiratórios, problemas dermatológicos, cardiovasculares, entre outros (APTE et al., 2015; HADLEY; VEDANTHAN; FUSTER, 2018; HUMBAL; GAUTAM; TRIVEDI, 2018; MASTRANGELO; FADDA; MARZIA, 1996; SACK; GOSS, 2015; YANG et al., 2018).

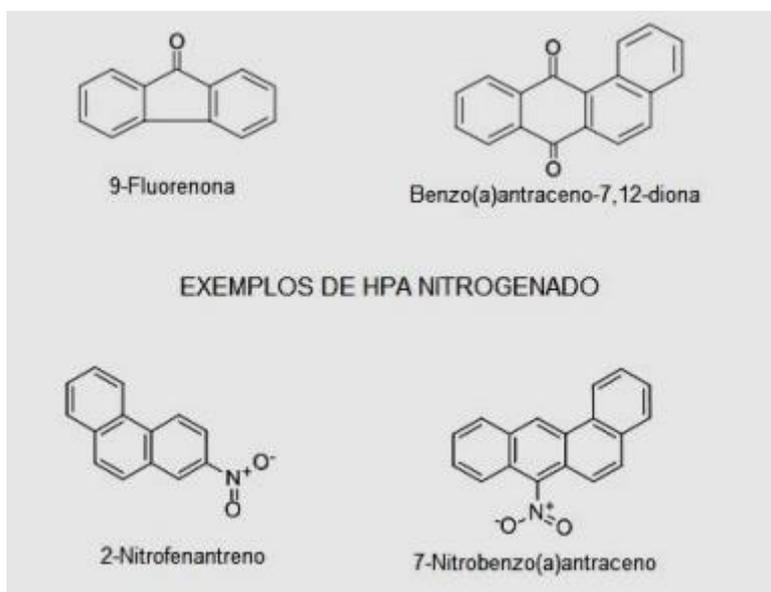
Reddington e colaboradores (2015) estudaram os benefícios para a saúde humana e qualidade do ar a partir das reduções de incêndios relacionados ao desmatamento no Brasil. Segundo o estudo, o fogo é o método dominante para o desmatamento de florestas e vegetação, emitindo assim grandes quantidades de material particulado na atmosfera. Chegaram à conclusão que em média são emitidos de 53 a 95 g m⁻³ de MP de incêndios. Deste modo eles utilizaram registros multi-anuais de profundidade óptica de aerossol (AOD) de sensores baseados em satélites e em terra, observando que as reduções no número de incêndios/queimadas resultaram em uma substancial redução na concentração de aerossóis na atmosfera, melhorando assim a qualidade do ar. Segundo Reddington et. al. (2015) a redução de 40% nas taxas de desmatamento no Brasil está impedindo 1060 mortalidades prematuras em adultos anualmente na América do Sul (REDDINGTON et al., 2015).

2.2 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs)

A importância de se estudar esse grupo de compostos, está relacionada à sua presença no meio ambiente em vários tipos de matrizes e ao potencial carcinogênico, mutagênico e teratogênico de alguns HPAs, como por exemplo, o benzo[a]pireno, relatado por possuir o maior potencial carcinogênico (ALEGBELEYE; OPEOLU; JACKSON, 2017; KEYTE; HARRISON; LAMMEL, 2013).

Os HPAs constituem uma classe com mais de 100 compostos com a peculiaridade de possuírem dois ou mais anéis aromáticos. São constituídos basicamente de carbono e hidrogênio, porém, em determinadas condições podem sofrer derivações e apresentarem assim oxigênio e nitrogênio, aos quais são denominados oxi-HPAs e nitro-HPAs respectivamente (DAT; CHANG, 2017) (Figura 8).

Figura 5: Exemplos de Oxi e Nitro-HPAs



Fonte: Adaptado de ALVES (2014)

2.2.1 Origem

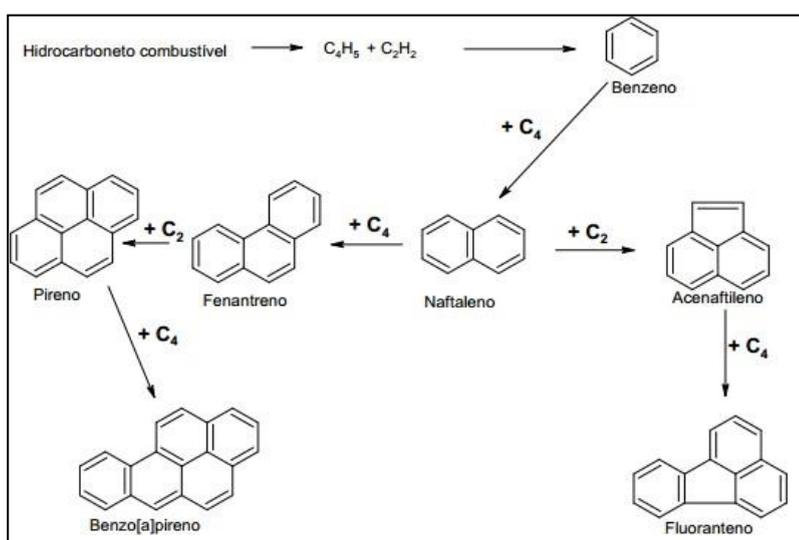
A combustão incompleta de materiais compostos basicamente de carbono e hidrogênio representam as principais fontes de HPAs. A formação de HPAs acontece basicamente por meio de dois processos: a **Pirólise** de materiais constituídos de carbono e hidrogênio, converte-se em moléculas pequenas não estáveis (dois carbonos), que posteriormente recombina junto com outros radicais, para a

formação de moléculas de HPAs, que são mais estáveis, denominado **Pirossíntese**. Os processos de formação de HPAs ocorrem em altas temperaturas, variando entre 350 °C à 1200 °C (ALEGBELEYE; OPEOLU; JACKSON, 2017).

A Figura 9 apresenta o esboço de um mecanismo proposto por Krugly et. al. (2014), no qual o mesmo sugere que em temperaturas acima de 500 °C, as ligações químicas entre carbono e hidrogênio são rompidas, formando assim radicais orgânicos livres. Esses radicais livres se recombinam formando o anel benzênico, que após sucessivas recombinações, no qual o número de anéis aumenta, formando assim os respectivos HPAs (KRUGLY et al., 2014). As condições em que os HPAs são formados servem como impressão digital, possibilitando a identificação de possíveis fontes (Figura 9) (DAT; CHANG, 2017).

Geralmente HPAs de baixo peso molecular (3 a 4 anéis aromáticos), são formados em processos com baixa temperaturas (petrogênicas), devido a temperatura influenciar diretamente no processo de pirólise de hidrocarbonetos simples, que posteriormente recombinam formando HPAs. Do mesmo modo que processos que envolvam altas temperaturas (pirolíticas), formam moléculas com um maior peso molecular (com mais de 4 anéis) (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016).

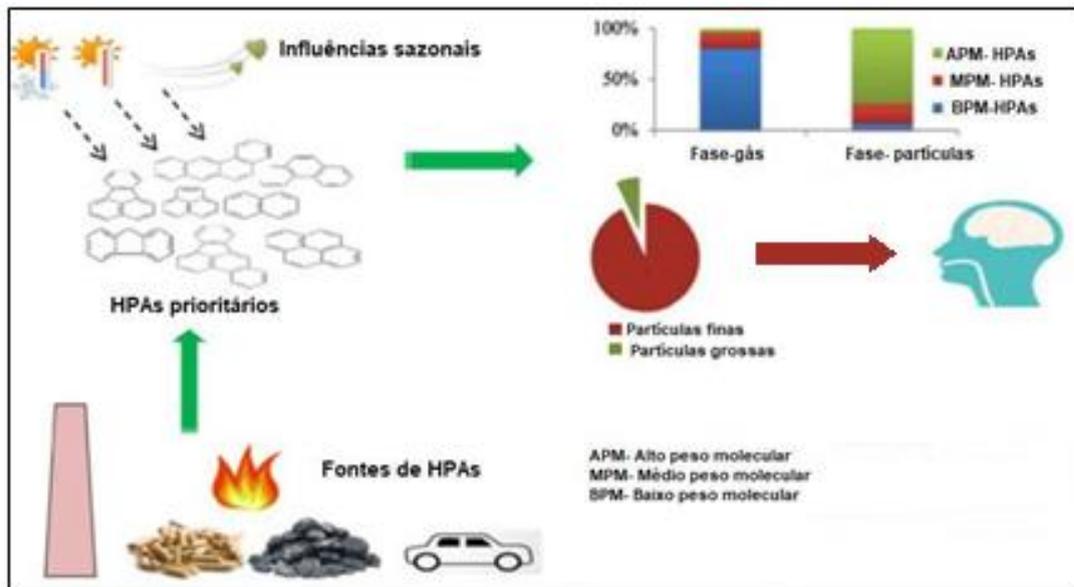
Figura 6: Mecanismo de formação de HPAs proposto por KRUGLY et al.



Fonte: Adaptado de Krugly et al. (2014)

Os HPAs com 5 anéis aromáticos são mais abundantes de fontes relacionadas ao petróleo, pois o tempo extenso de formação favorece o empacotamento dos anéis (WRIGHT et al., 2018).

Figura 7: Ilustração das principais fontes de emissão de HPAs e fatores sazonais envolvidos (Temperatura, vento, etc.) na difusão HPAs no ar atmosférico.



Fonte: Adaptado de DAT; CHANG (2017)

2.2.2 Propriedades físico-químicas e biológicas

A aromaticidade dos anéis que constituem as moléculas de HPAs, os conferem uma alta estabilidade, bem como, HPAs de baixo peso molecular (2 a 3 anéis, BPM) possuem pressões de vapor mais elevadas quando comparadas aos HPAs de alto peso molecular (5 a 6 anéis, APM), o que implicará na fase em que os mesmos estarão dispostos quando emitidos ao ambiente. Assim, HPAs com baixo peso molecular tendem a se apresentar na fase gasosa quando emitidos ao ambiente, enquanto que os de alto e médio peso molecular (MPM) tendem a adsorver na superfície de partículas (DAT; CHANG, 2017).

Dentre suas características físico-químicas estão o caráter lipofílico devido a sua estrutura com vários núcleos aromáticos com duplas ligações conjugadas. Além de apresentarem baixa reatividade no meio ambiente, elevada resistência à degradação o que faz com que os mesmos se acumulem na natureza em diversas matrizes (sólidas, aquosas e gasosas). Os HPAs são insolúveis em água, sendo solúveis em solventes de baixa polaridade como diclorometano, n-hexano, benzeno e acetona. Além disso, é possível determinar o fator de equivalência tóxico (FET), no qual se pondera a toxicidade de HPAs individuais com base na concentração de benzo[a]pireno (BaP), considerado o HPA mais tóxico (ABBAS et al., 2018), de modo que o HPA com o FET mais próximo de 1 (valor referencial do FET do BaP), será mais tóxico. Na Tabela 5, estão apresentadas algumas propriedades físico-químicas de alguns HPAs estudados (ABBAS et al., 2018).

Tabela 5: Propriedades físico-químicas dos principais HPAs classificados pela US-EPA

(continua)

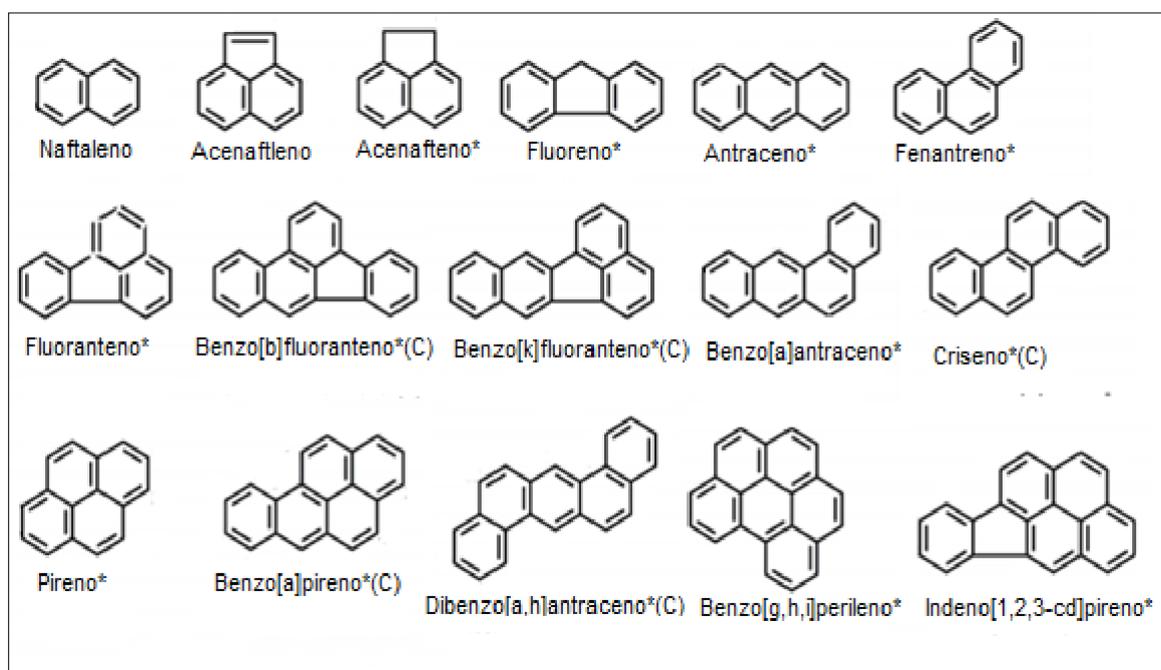
Nome do HPA	Abreviação	Massa Molecular (g mol ⁻¹)	Pressão de Vapor (Pa, 25 °C)	Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	FET*
Naftaleno	NAP	128	11,14	31	0,001
Acenaftileno	Acy	154	3,87	16	0,001
Acenafteno	Ace	152	3,07	38	0,001
Fluoreno	Flu	166	1,66	1,9	0,001
Fenantreno	Phe	178	1,6 X 10 ⁻¹	1,1	0,001
Antraceno	Ant	178	8,6 X 10 ⁻⁴	0,045	0,01
Fluoranteno	Flt	202	8,61 X 10 ⁻⁴	0,26	0,001

Pireno	Pyr	202	$5,0 \times 10^{-5}$	0,13	0,001
Benzo[a]antraceno	BaA	228	$5,43 \times 10^{-5}$	0,011	0,1
Criseno	CHR	228	$4,0 \times 10^{-6}$	0,0002	0,01
Benzo[b]fluoranteno	BbF	252	$5,0 \times 10^{-7}$	0,0015	0,1
Benzo[k]fluoranteno	BkF	252	$5,2 \times 10^{-8}$	0,008	0,1
Benzo[a]pireno	Bap	252	$6,0 \times 10^{-8}$	0,0038	1
Dibenz[a,h]antraceno	DahA	278	$1,33 \times 10^{-8}$	0,0006	1
Benzo[g,h,i]perileno	BghiP	276	$1,27 \times 10^{-7}$	0,00026	0,01
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	IcdP	276	$1,38 \times 10^{-8}$	0,0019	0,1

Fonte: Adaptado de ABBAS et al. (2018)

*FET refere-se ao fator equivalente tóxico, introduzido para estimar o efeito carcinogênico de misturas complexas de HPAs (DAT; CHANG, 2017)

Figura 8: Estrutura dos 16 principais HPAs destacados pela US-EPA. (C) HPAs indicados pela Agencia internacional de pesquisa sobre o câncer com potencial carcinogênico



Fonte: Adaptado de IARC (2013)

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA) destaca 16 HPAs como principais dentre toda a classe (Tabela 6), devido estes serem os mais frequentemente encontrados na natureza e devido a sua toxicidade.

Deste modo a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) os

classifica, os separando em grupos de acordo com o seu potencial carcinogênico (Tabela 6). Classificando-os em: possivelmente carcinogênico (P.C), ainda não avaliado (N.A), não classificado (N.C) e carcinogênico. A Tabela 6 também apresenta a genotoxicidade de cada HPA apresentado na tabela.

Tabela 6: Principais HPA's considerados pela Agência de Proteção Ambiental Americana (US EPA, 1998) e sua classificação.

Compostos US-EPA	Genotoxicidade	Classificação IARC	N° de anéis
Naftaleno	Positivo	P.C	2
Acenafteno	Questionável	N. A	3
Acenaftileno	Questionável	N. A	3
Antraceno	Negativo	N.C	3
Fluoreno	Negativo	N.C	3
Fenantreno	Questionável	N.C	3
Fluoranteno	Positivo	N.C	4
Pireno	Questionável	N.C	4
Benzo(a)antraceno	Positivo	P.C	4
Criseno	Positivo	P.C	4
Benzo(b)fluoranteno	Positivo	P.C	5
Benzo(k)fluoranteno	Positivo	P.C	5
Dibenzo(a,h)antraceno	Positivo	P.C	5
Benzo(a)pireno	Positivo	Carcinogênico	5
Indeno(1,2,3-cd)pireno	Positivo	P.C	6
Benzo(g,h,i)perileno	Positivo	N.C	6

Fonte: Adaptado de Paz et al. (2017)

Os HPAs podem ser encontrados em alimentos contaminados, ou até mesmo de assados, inalação do ar ambiente, fumando cigarros ou contato dérmico. Após a absorção pelo organismo, os HPAs rapidamente entram na linfa, circulam no sangue e são metabolizados no fígado, em alguns casos se acumulam no leite materno, tecidos adiposos e atravessam facilmente as membranas celulares por meio da difusão após a absorção, devido à sua natureza lipofílica (ABBAS et al., 2018).

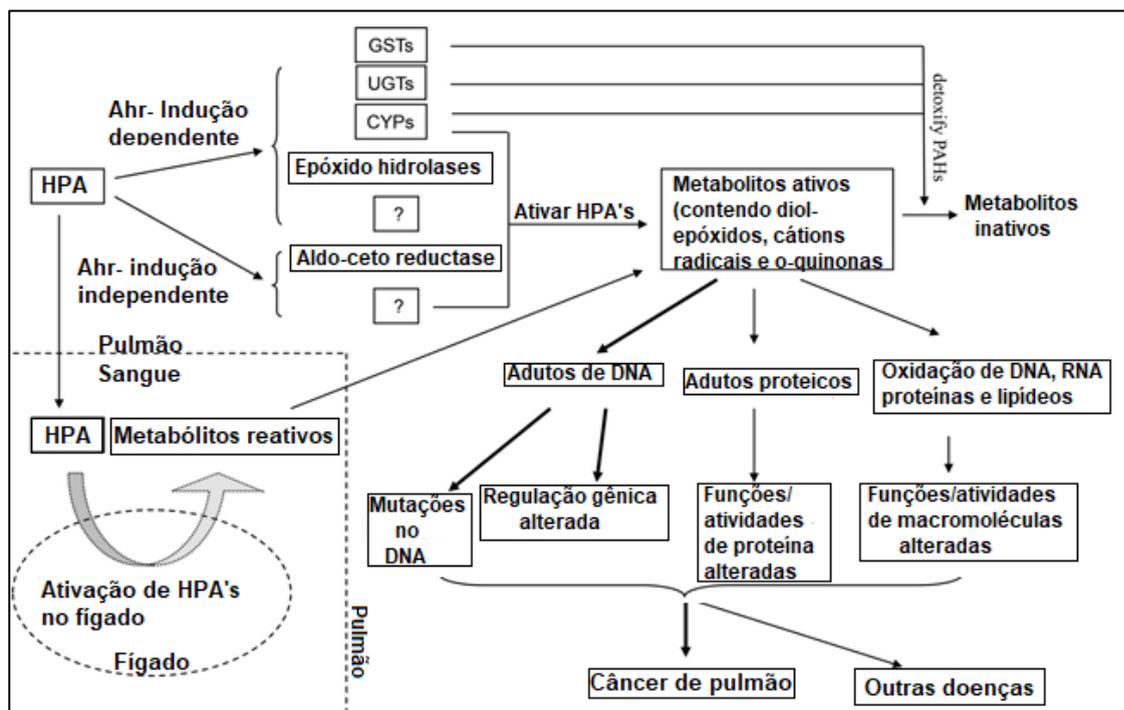
Os fortes efeitos dos HPAs na saúde dependem de vários fatores, entre eles o tempo de exposição, concentração dos HPAs durante a exposição, via de exposição, condições de saúde e idade. Alguns estudos relatam uma série de problemas de saúde possivelmente relacionados a exposição a HPAs, sendo esses agentes diretos ou apenas intermediários, como pele e bexiga, problemas cardiovasculares, além do desenvolvimento

de tumores malignos (BANSAL; KIM, 2015; KIM et al., 2013; MASTRANGELO; FADDA; MARZIA, 1996; WRIGHT et al., 2018).

Embora haja um grande número de pesquisas sobre os HPA's em diversos tipos de amostras (água, solo, poeira, etc.), os mecanismos pelos quais, bem como, os pontos precisos em que os HPA's induzem a iniciação do tumor permanecem desconhecidos. Alguns estudos relatam possíveis mecanismos da ação intermediária dos HPA's (MOORTHY; CHU; CARLIN, 2015).

Moorthy et al, (2015) sugerem que os HPAs são metabolizados pelo sistema oxidase microsomal de função mista (Figura 11), e que a transformação de somente um único HPA em seus metabólicos carcinogênicos que cooperam para a origem do câncer.

Figura 9: Múltiplos mecanismos pelos quais os HPA's causam câncer de pulmão.



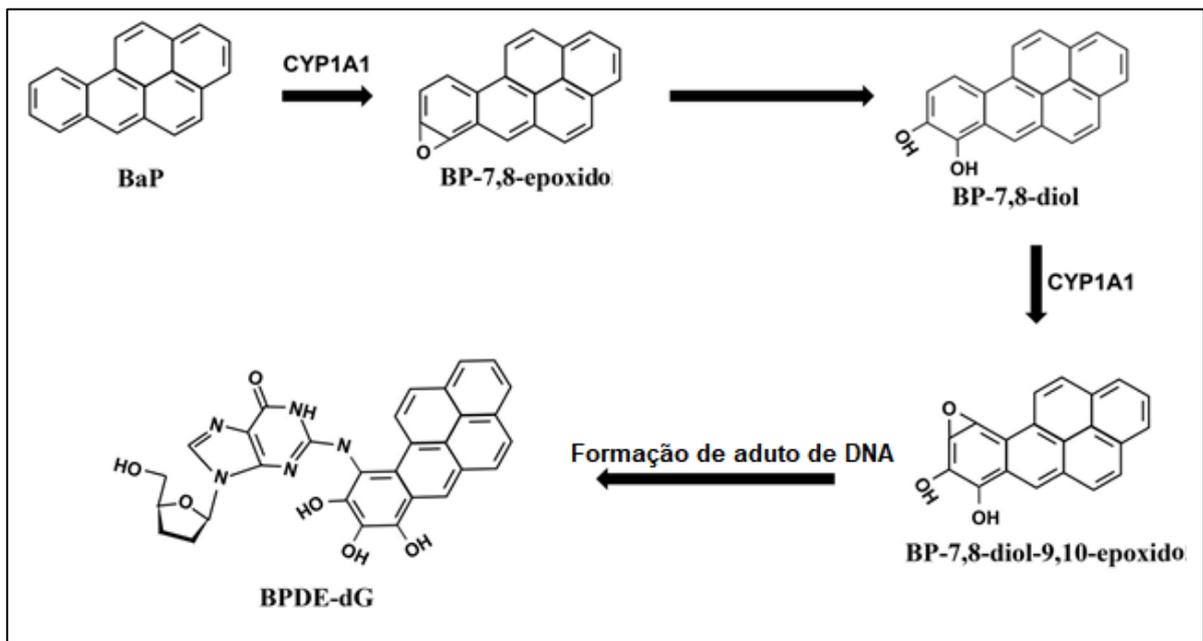
Fonte: Adaptado de Moorthy et al. (2015)

Neste caso, a biotransformação de HPAs envolvem múltiplas enzimas metabólicas e principalmente através de três vias: a via CYP1A1/1B1 e epóxido hidrolase, a via da CYP peroxidase e a via das aldo-ceto redutase (Figura 13). Os HPAs são metabolizados pelas CYPs e outras enzimas, resultando em epóxidos-diol. Moorthy et al. (2015) propõe que no caso do benzo[a]pireno, o HPA mais comumente estudado, ele é transformado in vivo em BP-7,8-epóxido pelo CYP1A1 via CYP / EH. O BP-7,8-epóxido é em seguida oxidado por enzimas epóxi-hidrolases para formar BP-7,8-diidrodiol, seguido pela etapa final da hidroxilação

catalisada pela CYP1A1 para formar o BP-7,8-di-hidrodiol-9,10-epóxido (BPDE), o carcinogêneo final (BAUER et al., 2018; BERESFORD, 1993; DENG et al., 2019; JOHN et al., 2009).

Por fim o BPDE reage com o DNA para produzir adutos (Figura 13) que foram identificados em tecidos pulmonares de fumantes e pode causar mutações que são observadas em genes de tumores (CHEN et al., 2002; CONESA et al., 2016; GUZA et al., 2011; PETRUZZELLI et al., 1998; VAN GIJSSEL et al., 2002)

Figura 10: Principais vias de ativação metabólica do BaP para metabolitos de ligação ao DNA



Fonte: Adaptado de MOORTHY et al. (2015)

Devido à complexidade que envolve todas as complicações geradas pela exposição a HPA's seja por vias respiratórias ou pela ingestão de alimentos contaminados, o estudo sobre esses compostos é imprescindível (MOORTHY; CHU; CARLIN, 2015). A determinação dos limiares de concentrações a que uma pessoa pode ser exposta sem que haja dano a sua saúde ainda são desconhecidos, até por esse motivo, se faz necessário o levantamento das principais fontes e os níveis de exposição para cada localidade, a fim de esclarecer os riscos as saúdes envolvidas. A determinação de HPA's é feito principalmente por técnicas cromatográficas, conjuntamente com técnicas de coleta e extração destes compostos das amostras (LI et al., 2017; SUN; WU; GONG, 2019).

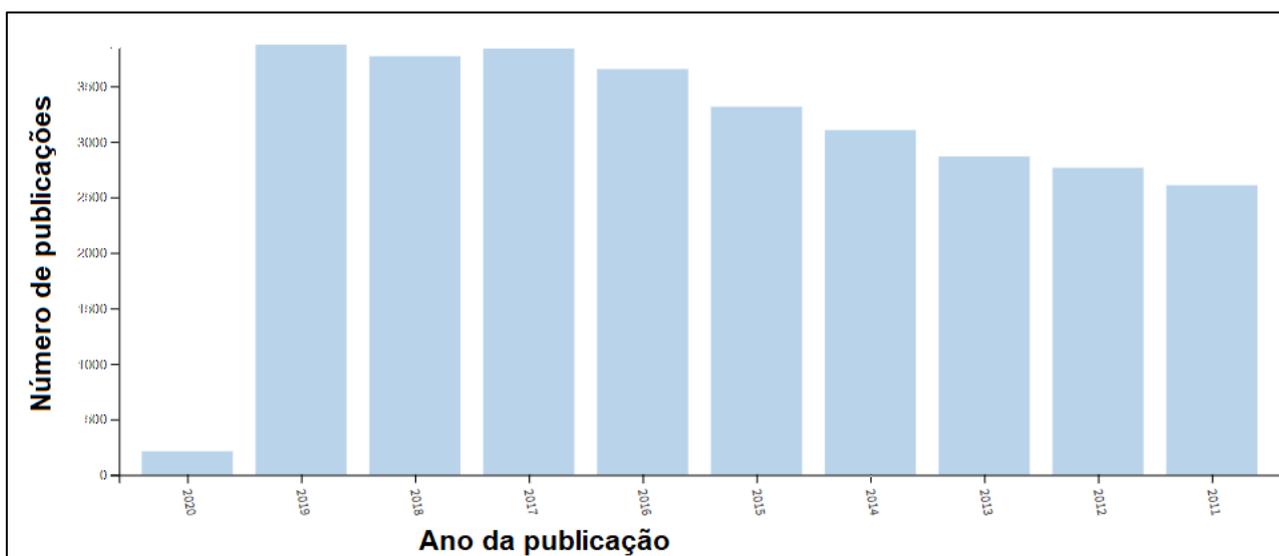
As agências de controle ambientais possuem métodos próprios para determinação

destes compostos (USEPA, 1999). Muito embora na maioria das vezes a otimização desses métodos se faz necessária, com intuito de obter resultados mais precisos e confiáveis (GARCIA-ALONSO et al., 2015; USEPA, 1999).

2.3 Determinação de HPAs

Devido a onipresença dos HPAs, o número de estudos tem sido crescente (Figura 14), prova disso são os dados obtidos através de uma busca realizada na plataforma do *Web of Science* com o termo “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”, delimitando os dados aos últimos 10 anos.

Figura 11: Número de publicações relacionadas aos HPAs, dados do Web Of Science.

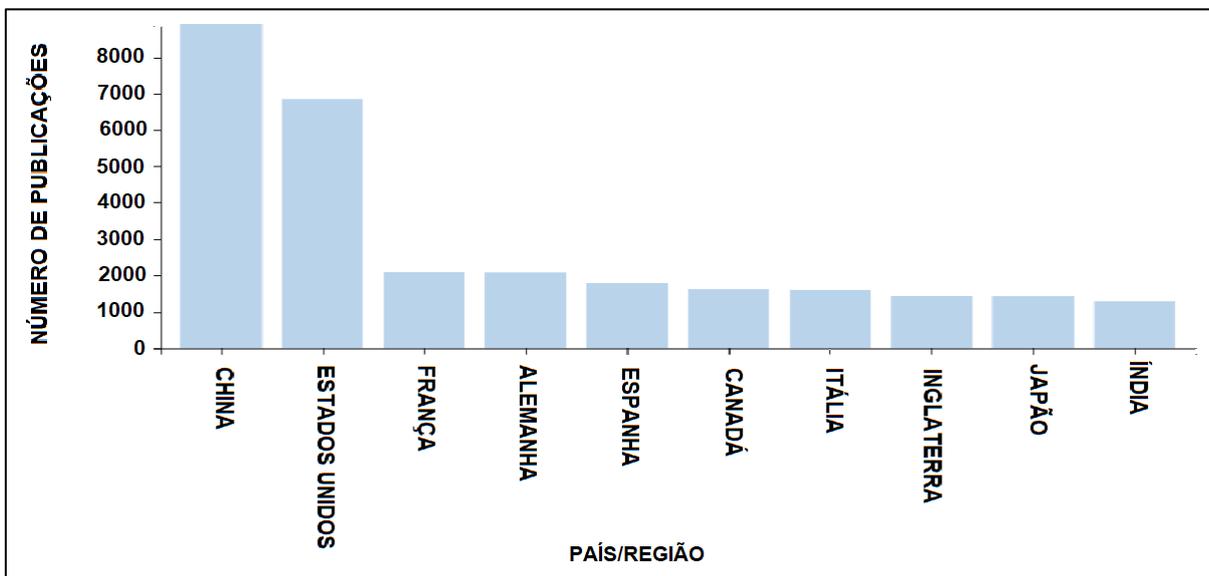


Fonte: Web of Science (2020)

Observou-se também que a maioria das publicações se concentram principalmente nos Estado Unidos e China, concentrando 29 e 16,4% das pesquisas, respectivamente (Figura 15).

As publicações sobre HPAs se concentram principalmente na determinação dos mesmos em inúmeras amostras, além da caracterização toxicológica e do desenvolvimento de métodos de determinação. Os estudos sobre HPAs se diversificam em várias matrizes, como alimentos, solo e sedimentos, ar, matrizes aquosas (rio, mar, efluentes industriais) (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016).

Figura 12: Gráfico da concentração de publicações por países.



Fonte: Adaptado de Web of Science (2020)

A determinação de HPAs apresenta uma série de desafios, em especial a coleta e tratamento da amostra (*clean up*, extração e pré-concentração), a baixa solubilidade em água contribui para a complexidade da análise. Devido a essa complexidade comumente várias etapas de preparo de amostras são realizadas para a determinação de HPAs, no que envolve a remoção de interferentes, selecionando a melhor técnica de eliminação de interferentes na amostra, necessidade de pré-concentração e escolha do tipo e volume de injeção no sistema analítico (CUNHA; FERNANDES, 2018; LUBES; GOODARZI, 2017; PANDEY; KIM; BROWN, 2011; SZULEJKO et al., 2014).

Na amostragem o uso de bombas de amostragem de baixo volume é uma alternativa de bom custo/benefício, visto que bombas de amostragem de grande volume possuem preço de custo alto, além de necessitarem de energia para o funcionamento. Enquanto que bombas de amostragem de baixo volume tem custo menor, além de funcionarem à bateria. O Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional dos EUA (NIOSH) possui um método próprio para determinação de HPAs em material particulado atmosférico, no qual emprega o uso de bombas de amostragem de baixo volume ($2,0\text{L min}^{-1}$) para amostragem (NIOSH, 1994; VNDERGRIFT, 2019).

No *clean up* da amostra, um dos métodos utilizados é o da cromatografia em coluna, onde são empregados adsorventes como: sílica gel, alumina, sílica aminopropil, carbono grafitizado e mistura de sílica gel com alumina (DENG et al., 2019; VANDERGRIFT et al., 2019; ZHANG et al., 2018; ZHENG et al., 2018).

Várias técnicas de extração para HPAs são relatadas na literatura, o emprego de cada uma depende da característica da amostra, para HPAs adsorvidos em partículas, as técnicas comumente descritas são: soxhlet, ultrassonificação, extração com fluido supercrítico, extração em fase sólida e micro-ondas (AGARWAL et al., 2015; ASTOLFI et al., 2017; ESLAMIZAD et al., 2016; GARCIA-ALONSO et al., 2017; LI et al., 2017; LOMBAS-GARCIA et al., 1998; RELIĆ et al., 2018; SHAMSIPUR et al., 2015; SIKALOS; PALEOLOGOS, 2005; SZULEJKO et al., 2014).

No método de extração de uma amostra o tipo de solvente (ou composição), volume, tempo, número de extrações e tipo de sistema utilizado (ultrassom, micro-ondas, etc.) representam os principais parâmetros de avaliação de eficiência, a escolha deve ser realizada de modo que o solvente tenha características similares ao analito alvo, para que se tenha afinidade entre o solvente e o analito. Além de ser compatível com o sistema analítico reduzindo a sangria da coluna cromatográfica, por exemplo, aumentando a vida útil do mesmo (LI et al., 2017).

Na extração de HPAs, solventes orgânicos apolares como diclorometano (DCM), metanol, n-hexano, acetona e acetonitrila (ACN), em diversos estudos são descritas adequações da polaridade do solvente para uma melhor extração, nestes casos uma mistura de 2 ou mais solventes é realizada, das quais estão: n-hexano:acetona (1:1), DCM:n-hexano (1:1), DCM:acetona (1:1), DCM:metanol (1:1), resultando em boas recuperações dos analitos (60-120%) (ASTOLFI et al., 2017; CHIKAMATSU et al., 2016; CUNHA; FERNANDES, 2018; SZULEJKO et al., 2014).

Dunnigan e colaboradores (2017) estudaram as emissões de HPAs em material particulado gerados a partir da pirólise da casca de arroz para a co-geração de bioenergia e bio-carvão. Foram analisadas partículas com diâmetro entre 2,1-10 µm, avaliando a presença de 16 HPAs, utilizando um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (CG-EM Perkin Elmer Clarus 680 e iQT) e utilizando diclorometano como solvente para extração por ultrassom. A análise constatou que a concentração total de HPAs no material particulado foi de 403 ppm (DUNNIGAN et al.,

2017).

Cavalcante et al. (2017) avaliaram a influência da urbanização na qualidade do ar, por meio da determinação de HPAs e partículas suspensas no ar de Fortaleza-CE. Utilizaram um amostrador de grande volume (Energética AGVPTS2) com filtros de fibra de quartzo. Os HPAs foram extraídos dos filtros empregando uma mistura de solvente de n- hexano/acetona (1:1) por agitação ultra-sônica. Os extratos foram analisados usando cromatografia gasosa, um total de 1,73 a 2,83 ng m⁻³ foram determinados em quatro estações de coleta. Concluindo que o risco a saúde dos HPAs em Fortaleza-CE é maior em locais com maior fluxo de tráfego, associando à combustão incompleta de veículos automotores a principal fonte de emissão dos HPAs determinados (CAVALCANTE et al., 2017).

Cristale et al. (2012) avaliaram a influência da queima de cana-de-açúcar na poluição do ar externo e residencial por HPAs em Araraquara-SP. Foram realizadas coletas de material particulados atmosféricos (MPA), por meio de uma bomba de amostragem de baixo volume com filtros de politetrafluoretileno (PTFE). Os HPAs foram extraídos do MPA, utilizando hexano/acetona (1:1 v/v) em banho ultrassônico, e analisados por HPLC/fluorescência. Avaliou-se que a concentração média de HPAs associados à material particulado, eram maiores em época de queima da cana-de-açúcar (22,9 ng m⁻³) do que no período sem queimas (2,35 ng m⁻³), valores acima do que é recomendado por agências internacionais de controle ambiental (>1ng m⁻³) (CRISTALE et al., 2012).

Entre os métodos cromatográficos para a determinação destes compostos incluem a cromatografia gasosa e líquida de alta eficiência, a esses métodos diversos sistemas de detecção são acoplados para uma análise mais precisa e sensível, entre eles: espectrômetros de massas, ionização em chama, detectores espectrofotométricos e fluorométricos. A técnica a ser escolhida depende principalmente da característica da matriz, HPAs adsorvidos em material particulado preferencialmente são analisados empregando a cromatografia gasosa, devido essa ter uma maior eficiência em termo de número de pratos teóricos, comparada à cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Contudo, o desenvolvimento de novas tecnologias na área de técnicas cromatográficas, como o desenvolvimento de colunas capilares para HPLC e cromatografia flash (HUMBAL; GAUTAM; TRIVEDI,

2018; PANDEY; KIM; BROWN, 2011; RAZA et al., 2018).

2.3 Cromatografia à gás

A cromatografia gasosa (CG) baseia-se na afinidade dos compostos entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel, aliás a principal diferença entre as cromatografias líquida e gasosa é o estado da fase móvel, já que em um cromatógrafo à gas a fase móvel é composta por um gás (He, H₂ e N₂), outra diferença entre a CG e HPLC é o tamanho e diâmetro da coluna cromatográfica, já que na CG colunas capilares com diâmetros na ordem de milímetros e com comprimentos longos (20,25 ou \geq 30m) são utilizadas e também diferenças na detecção do analito (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

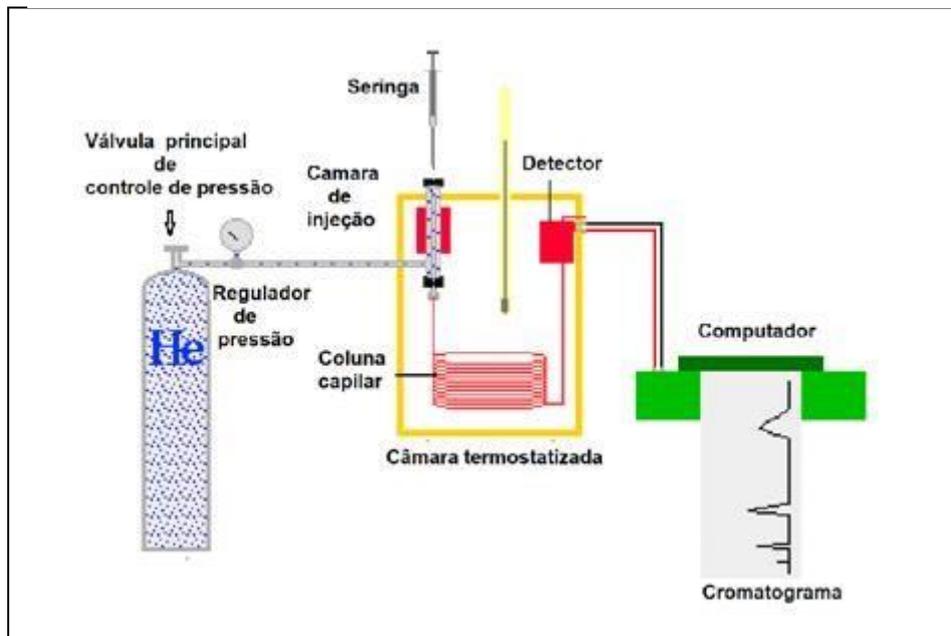
Na CG a amostra é vaporizada e injetada no topo de uma coluna cromatográfica, que normalmente utiliza-se um aquecimento do sistema de injeção para vaporizar as substâncias, até por isso é necessária que os analitos a serem separados sejam volatilizáveis e termicamente estáveis, em alguns casos uma derivatização é realizada, tornando os constituintes da amostra passíveis de análise via CG (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

A eluição da amostra através coluna é realizada por um gás inerte, pois na CG a fase móvel não interage com os analitos, restringindo-se apenas em transportar os analitos pela coluna. A separação das substâncias contidas na amostra é feita através da interação de cada analito constituinte com a fase estacionária, de modo que aqueles que tiverem maior afinidade com a fase estacionária ficarão mais tempo retidos na coluna, conseqüentemente um maior tempo de retenção, chegando por fim ao detector que gera um sinal para o computador (Figura 15). O uso de um detector adequado acoplado ao CG torna possível a identificação e quantificação das substâncias injetadas (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

O alto poder de resolução desta técnica, aliado a possibilidade de separação de amostras complexas, além de sua sensibilidade tornou essa técnica bastante comum em laboratórios de análises químicas. A cromatografia gasosa pode ser classificada de acordo com o tipo de fase estacionária usada: cromatografia gás- sólido e cromatografia gás líquido (BAIRD, 2002).

Quando na coluna cromatográfica a fase estacionária é composta por um sólido com uma grande área superficial, no qual a separação baseia-se na adsorção das substâncias nesse sólido; esta é denominada cromatografia gás-sólido, aplicada principalmente à análise de gases permanentes e compostos de baixo peso molecular (BAHAGHIGHAT; FREYE; SYNOVEC, 2019).

Figura 13: Diagrama esquemático de um cromatógrafo a gás.



Fonte: Adaptado de UIB (2018)

Enquanto que na cromatografia gás-líquido a fase estacionária é composta por um líquido pouco volátil, formando um fino filme na parede da coluna. Neste caso a separação fundamenta-se em mecanismos de partição entre as fases móvel e estacionária (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

Dentre os detectores usualmente acoplados a um cromatógrafo gasoso para determinação de HPA's, o espectrômetro de massas (EM) é o que mais é empregado atualmente, devido às vantagens oferecidas como a obtenção e informações estruturais, peso molecular e seletividade (Figura 16) (SANTOS, 2016).

2.4.1 Parâmetros Cromatográficos

Em uma análise cromatográfica a eficiência do processo de separação é influenciada por uma série de fatores, dos quais afetam diretamente na separação

entre os picos (resolução) de um cromatograma. Dentre esses fatores pode-se citar: Coluna cromatográfica, programação de temperatura da coluna, pressão/fluxo do gás de arraste, temperatura/modo de injeção, entre outros (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

O uso de injetores automáticos reduz as possibilidades do alargamento dos picos devido a injeção uniforme dos analitos. Existem dois modos de injeção, no modo *split* somente parte da amostra segue para a coluna cromatográfica, a outra parte é purgada. Geralmente é utilizado para amostras mais concentradas, seguindo o fluxo das amostras menos concentradas para as mais concentradas, resultando em uma boa resolução dos picos. No modo *splitless* todo o volume de injeção segue para a separação na coluna cromatográfica, sendo que a amostra pode ser introduzida a temperaturas relativamente mais baixas, sendo possível até mesmo uma rampa de aquecimento no injetor, minimizando a decomposição de compostos termicamente instáveis (GROB; BIEDERMANN, 1996).

O modo *splitless* é recomendado para a análise de compostos de nível traço e amostra com compostos semi-voláteis. De todo modo, a temperatura do injetor deve ser suficientemente elevada para que a amostra seja vaporizada imediatamente, sem sofrer decomposição (SCHMID, 1990).

As colunas cromatográficas aliadas a uma programação de temperatura adequada são responsáveis pela separação dos componentes de uma amostra, a escolha deve ser feita de modo que haja compatibilidade com o analito que se deseja separar. Na cromatografia gasosa existem dois tipos de colunas mais comuns: as colunas empacotadas e as capilares (Figura 17). As colunas empacotadas são constituídas de um sólido pulverizado, daí o termo “empacotadas”, onde é depositada a fase estacionária (sólida ou líquida). Elas são usadas para a separação de componentes com grandes concentrações e suportam injeções de volumes maiores do que as colunas capilares (BEREZKIN; VIKTOROVA, 2003).

As colunas capilares são constituídas de um filme fino (fração de μm) da fase estacionária, e revestidas por uma camada de sílica fundida. Possuem um comprimento longo (de 5 a 100m), de modo que separam um maior número de

componentes comparado às colunas empacotadas. No mercado já há colunas capilares constituídas com fases estacionárias seletivas para HPAs, como a DB-EUPAH da Agilent J&W, que fornece desempenho superior para todos os 16 HPAs regulamentados pela União Europeia (UE) (COLLINS; BRAGA; BONATO, 2006).

Figura 14: Colunas mais comuns na cromatografia gasosa



Fonte: Catálogo Agilent

As colunas devem ser escolhidas de modo que a polaridade e seletividade estejam ajustadas aos analitos a serem estudados, resultando assim numa separação satisfatória dos componentes, com boa resolução cromatográfica. Outro fator a ser observado é a variação do diâmetro da coluna, no qual tem efeito na eficiência da coluna (em termos de número de pratos teóricos) e a capacidade de injeção, de modo a evitar perda na resolução cromatográfica (BEREZKIN; VIKTOROVA, 2003).

Outro parâmetro ajustável é a programação de temperatura do forno do cromatógrafo, pois a variação ou uniformização da temperatura influencia diretamente no equilíbrio dinâmico dos componentes da amostra, entre as fases estacionária e móvel, tendo efeito direto na separação dos componentes. Na CG a temperatura afeta de forma significativa os aspectos cinéticos (retenção) e termodinâmicos relacionados ao equilíbrio existente entre fase móvel-analito-fase estacionária. O cromatógrafo gasoso pode operar em dois tipos de programação de temperatura: isotérmica, onde a temperatura do forno é mantida constante

durante todo o tempo de análise, é utilizada em misturas complexas, onde os constituintes da amostra possuem volatilidades muito diferentes. A temperatura programada, na qual o forno é aquecido de maneira gradual (rampa de aquecimento, que geralmente reduz o tempo das análises) (MAŠTOVSKÁ; LEHOTAY, 2003).

Outro fator é a vazão do gás de arraste, que acarreta na modificação na intensidade da interação de determinada substância com a fase estacionária, diminuindo a capacidade de interação dos analitos com a fase estacionária, causando uma diminuição no tempo de retenção (GONZALEZ; NARDILLO, 1999).

2.4 Validação de métodos analíticos

A validação de um método analítico é de suma importância, para garantir a confiabilidade aos dados obtidos. A validação analítica é uma etapa exigida por órgãos reguladores em todo o mundo para o registro de novos produtos e técnicas, neste caso estes órgãos disponibilizam documentos contendo diretrizes a serem seguidas para a validação. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), são os dois órgãos credenciados para avaliar a validação (RIBANI et al., 2004; RUDAZ; FEINBERG, 2018).

Portanto, para a implementação de um novo método analítico para o uso ROTINEIRO, ele deve ser validado demonstrando que é adequado para a finalidade pretendida. A validação de métodos analíticos é realizada observando alguns parâmetros descritos na Tabela 7, segundo o órgão regulamentador (JURADO et al., 2017; RIBANI et al., 2004).

Tabela 7: Parâmetros para validação de métodos analíticos do INMETRO e ANVISA

(continua)

INMETRO	ANVISA
Especificidade/Seletividade	Especificidade/Seletividade
Faixa de trabalho e Faixa linear de trabalho	Intervalos da curva de calibração
Linearidade	Linearidade Curva de Calibração
Limite de Detecção (LD)	Limite de Detecção (LD)

Limite de Quantificação (LQ)	Limite de Quantificação (LQ)
Sensibilidade (inclinação da curva)	-
Exatidão e tendência (bias)	Exatidão
Precisão Repetitividade Precisão Intermediária Reprodutibilidade	Precisão: Repetibilidade Precisão intermediária Reprodutibilidade
Robustez	Robustez
Incerteza de medição	-

Fonte: Ribani (2004)

Nota: Tabela adaptada pelo autor.

Ribani et al. (2004) adverte que a validação de um método não necessariamente deve ser realizada seguindo todos os parâmetros, mas sim na intenção de uso do método, limitando a validação aos parâmetros realmente primordiais para a confiabilidade e comparabilidade do método desenvolvido. Os principais critérios a que um método é testado estão definidos a seguir:

- Seletividade/Especificidade – é a capacidade do método de avaliar, de modo incontestável, o analito de interesse mesmo na presença de outras substâncias da matriz.
- Linearidade – é a capacidade do método de fornecer resultados proporcionais à concentração do analito estudado, dentro de uma faixa de trabalho.
- Faixa de trabalho – corresponde ao intervalo entre a menor e maior concentração que se pode determinar a substância, atendendo os requisitos de precisão e exatidão.
- Exatidão – é a concordância entre o valor ponderado pelo método e o valor real do analito na amostra.
- Precisão – é o critério que avalia a dispersão dos resultados de ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões sob condições específicas.
- Robustez - Mede a sensibilidade do método frente a pequenas variações de determinadas condições.
- Limite de detecção (LD) – é a menor concentração que se pode ser

detectada, mas não impreterivelmente quantificada, sob as condições experimentais estabelecidas. Pode ser determinado de três maneiras: método visual, método sinal/ruído e o método baseado em parâmetros da curva analítica (equação 1). No método visual, o LD é determinado através da adição de concentrações conhecidas da matriz, de tal modo que se possa distinguir visualmente o sinal analítico e o ruído da menor concentração detectável. Pelo método do sinal-ruído é feita a comparação entre a medição entre uma concentração mínima e um branco na qual a substância possa ser facilmente determinada. Neste caso, avalia-se a medição dos sinais da amostra em baixas concentrações, comparando com os sinais do branco, estabelecendo uma relação entre os sinais da amostra e o ruído de base (RIBANI et al., 2004). A relação sinal-ruído pode ser 2:1 ou 3:1. No método baseado nos parâmetros da curva analítica, o LD pode ser determinado por meio da Equação 1.

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad (1)$$

Onde s é a estimativa do desvio padrão da resposta, do branco, da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação, e S é a inclinação ou coeficiente angular da curva analítica.

- Limite de quantificação (LQ) – é a menor concentração do analito em estudo que pode ser medida utilizando um determinado procedimento experimental. Da mesma forma que o LD, o também pode ser determinado pelos métodos visual, sinal-ruído e pelos parâmetros da curva analítica, obedecendo uma relação de 10:1. Quando baseado nos parâmetros da curva analítica o LQ pode ser determinado por meio da Equação 2.

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad (2)$$

3. OBJETIVOS

3.1.1 Objetivo geral

Otimização de método cromatográfico para determinação de HPAs

3.1.2 Objetivos específicos

- ✓ Otimizar método cromatográfico que possibilite a determinação de HPAs via CG-EM, com resolução de satisfatória
- ✓ Validar o método cromatográfico a ser desenvolvido
- ✓ Coletar amostras de material particulado atmosférico
- ✓ Caracterizar as possíveis fontes de emissão de HPAs

4. Materiais e métodos

4.1 Reagentes e materiais

- Hexano (C₆H₁₄) grau P.A ACS – Synth- P. 98,5%
- Diclorometano (CH₂Cl₂) grau P.A ACS – Synth- P.99,5%
- Metanol (CH₃OH) grau P.A ACS – Dinâmica- P. 99,8%
- Acetona (CH₃COCH₃) grau P.A ACS- Dinâmica- P. 99,5 %
- Solução mista de 16 HPAs- AccuStandard
- Vials âmbar- Agilent

4.2 Equipamentos

- Cromatógrafo gasoso modelo Agilent 7890A acoplado a espectrômetro de massa Agilent 5975C com amostrador automático Agilent 7693.
- Coluna cromatográfica - modelo DB-5MS (5% difenil - 95% dimetilpolisiloxano, 30m de comprimento x 25mm diâmetro interno x 25µm de espessura do filme da F.E.)
- Bomba de amostragem de material particulado- Modelo Accura 2-Criffer
- Ultrasson Cristófoli USC090680, 50-60Hz

4.3 Metodologia

4.3.1 Otimização do método analítico

Utilizou-se uma solução mista contendo 17 HPAs, preparada a partir de padrões individuais, em todo o processo de otimização do método. A solução padrão estoque foi preparada pela diluição na proporção de 1:10 v/v, da solução estoque.

O método foi otimizado a partir dos trabalhos descritos na literatura (BORILLO, 2015; CHEN et al., 2017) conforme tabelado. Após avaliar os resultados das injeções no CG/EM através dos cromatogramas, analisou-se os trabalhos com as melhores condições do método que se adaptassem às condições de trabalho locais (modelo do CG/EM, características dos analitos alvo). Assim, a partir das condições cromatográficas (Tabela 8) dos trabalhos realizados por Borillo (2015) e Chen et al. (2017), realizou-se um planejamento experimental com o auxílio do software Statistica[®], programando um planejamento fatorial, com design Box-Behnken de 3

fatores (máximo, intermediário e mínimo), resultando em um escalonamento de 15 experimentos.

Tabela 8: Condições cromatográficas.

<i>Parâmetros do método</i>	<i>Borillo (2018)</i>	<i>Chen et al. (2017)</i>
Modelo coluna cromatográfica	5-MS (0,25 mm x 30 m x 0,25 µm) fase 5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano	DB 5-MS (0,25 mm x 30 m x 0,25 µm) fase 5% difenil e 95% dimetilpolisiloxano
Vazão de gás de arraste	1,0 ml min ⁻¹	1,0 ml min ⁻¹
Volume/modo de injeção	1,5 µL - Splitless	1,5 µL - Splitless
Rampa de aquecimento	40°C isoterma de 1 min	70°C isoterma de 3 min
	Aquecido à 200 °C – 10 °C min ⁻¹ – isoterma de 5 min	Aquecido à 150 °C – 25 °C min ⁻¹ – isoterma de 1 min
	Aquecido a 240 °C – 6 °C min ⁻¹ – isoterma de 10 min	Aquecido a 200 °C – 3 °C min ⁻¹ – isoterma de 1 min
	Aquecido à 300 °C – 10°C min ⁻¹ – isoterma de 5 min	Aquecido à 250 °C – 8 °C min ⁻¹ – isoterma de 10 min
Temperatura do injetor	300 °C	250 °C
Temperatura interface	270 °C	270 °C
<i>Temperatura do detector</i>	260 °C	260 °C Agilent 5975C

Fonte: Borillo (2018) e Chen et al. (2017)

Nota: Tabela adaptada pelo autor

No planejamento experimental avaliou-se as melhores condições de temperatura do injetor (200, 250 e 300 °C), fluxo do gás de arraste (1,0; 1,5 e 2,0 mL min⁻¹) e modo de injeção (split 1:10, Split 1:100 e splitless). A rampa de aquecimento foi otimizada a partir da observação dos comportamentos dos tempos de retenção de cada HPA nos métodos descritos acima, com base nessas observações, uma nova programação de rampa de aquecimento foi proposta, de modo a obter uma melhor resolução cromatográfica dos picos.

Deste modo propôs-se uma nova rampa de aquecimento (70°C- isoterma de 1 min, aquecimento a 180°C-10°C min⁻¹-isoterma de 5 min, aquecimento a 240°C-5°C min⁻¹- isoterma de 5 min, aquecimento a 280°C- 10°C min⁻¹ e isoterma de 5 min).

A otimização das condições de injeção, se deu por meio de planejamentos experimentais realizados com o auxílio do software Statistica®, utilizando um planejamento fatorial com 3 variáveis em 3 níveis (-1, 0, +1) (Tabela 9) no modelo Box-Behnken.

Tabela 9: Planejamento experimental para otimização das condições de injeção cromatográfica

s	Código	Modo de injeção	Temperatura de Injeção (°C)	Hélio (mL min⁻¹)
	-1	Splitless	100	1,00
	0	Split 10:1	200	1,50
	+1	Split 100:1	300	2,00

4.3.2 Validação do método analítico

Para a quantificação do analito, utilizou-se a técnica de Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, cromatógrafo Agilent 7890A equipado com autosampler modelo Agilent 7693, acoplado a um espectrômetro de massas Agilent 5975C. O cromatógrafo foi equipado com uma coluna Agilent DB-5MS (5% difenil, 95% dimetilpolisiloxano, 30 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e 0,25µm de espessura da F.E.) (Figura 18).

Figura 15: Cromatógrafo Gasoso empregado nas análises (Agilent 7890A)



Fonte: Próprio autor

A validação do método deu-se de acordo com os parâmetros estipulados pela ANVISA e pelo INMETRO (RIBANI et al., 2004). O método foi validado avaliando-se os seguintes parâmetros: seletividade, linearidade e faixa de aplicação, sensibilidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), exatidão, precisão e robustez. Os tratamentos estatísticos dos resultados da validação foram realizados empregando-se os softwares Excel®, Statistica® e OriginPro 8.0®.

4.3.1.1 Seletividade

A seletividade do método foi avaliada comparando-se a matriz isenta do analito (branco) uma mistura metanol/diclorometano 1:1 (v/v), com a solução estoque, preparada a partir da diluição (1:10) da solução padrão certificada de 16 HPAs ($200 \mu\text{g mL}^{-1}$).

4.3.1.2 Linearidade

A linearidade do método foi ponderada por meio do método matemático de regressão linear, a partir da construção da curva analítica de cada HPA correspondente, preparada a partir da diluição da solução padrão estoque. Para construção da curva analítica foram preparadas 11 soluções de concentrações diferentes (0,0005; 0,001; 0,05; 0,1; 0,32; 0,60; 1,6; 3,6; 6,70; 11,1 e $18,2 \mu\text{g mL}^{-1}$) e realizadas as análises em triplicatas no CG/EM. As análises foram feitas de modo a intercalar entre as injeções de cada concentração a injeção da matriz sem o analito (branco).

4.3.1.3 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

Os limites de detecção e quantificação foram determinados a partir do método do sinal-ruído em que compara os sinais analíticos da solução mista de HPAs em baixas concentrações e do branco. Considerou-se uma relação de 3:1 e 10:1 para o LD e o LQ, respectivamente. Para efeito de comparação, também foram determinados o LD e LQ baseados nos parâmetros da curva analítica, por meio das Equações 1 e 2 (RIBANI et al., 2004; RUDAZ; FEINBERG, 2018).

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad (1)$$

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad (2)$$

4.3.1.4 Exatidão

Devido a inviabilidade financeira do uso do Material de Referência Certificado (CRM) de material particulado com HPAs, avaliou-se a exatidão do método por meio de amostras de material particulado proveniente de queimadas fortificadas com solução padrão de HPAs (a adição foi realizada dentro da faixa de linearidade). As amostras de material particulado foram coletadas com o auxílio de espátulas inox e processadas para que obtivesse uma homogeneidade no tamanho das partículas. Com o auxílio de uma balança analítica com precisão de seis casas decimais, 8 mg do material particulado foi pesado e impregnado nos filtros de PTFE. Logo após os analitos foram adicionados e então deixados em contato por 24h antes dos estudos de recuperação. A exatidão (R) foi determinada como descrito na Equação 3.

$$R(\%) = \frac{\text{concentração determinada}}{\text{concentração adicionada}} \times 100 \quad (3)$$

Após amostras (8 mg de MP) serem fortificadas em triplicata com 30, 90 e 150 µL de uma solução padrão mista de HPAs (33,3 mg L⁻¹), foram extraídas em banho ultrasson durante 30 min (3 tempos de 8 min, ao final mais um tempo de 6 min) à temperatura ambiente. Após serem devidamente filtradas, foram pré concentradas em um rotoevaporador (40°C, 50 rpm) à 1,00 mL e feito a análise de recuperação por meio do CG/EM.

4.3.1.5 Precisão

A precisão foi avaliada a partir de ensaios de repetitividade, no qual foram preparadas 6 soluções padrão de HPAs de concentração 0,1 mg L⁻¹ em diclorometano/metanol (1:1 v/v) e analisou-se por CG/EM. Calculou-se o coeficiente de variação (Equação 4) e a exatidão (R), comparando os resultados com os valores recomendados pela literatura (RIBANI et al., 2004; RUDAZ; FEINBERG, 2018).

$$CV (\%) = \frac{\text{desvio padrão}}{\text{média das concentrações determinadas}} \times 100 \quad (4)$$

4.3.1.6 Robustez

Determinou-se a robustez do método empregando-se três padrões de HPAs (0,1 mg L⁻¹) preparadas pela diluição da solução estoque, em uma mistura de diclorometano/metanol (1:1 v/v). As soluções foram analisadas variando-se $\pm 5,0$ unidades as seguintes condições cromatográficas: temperatura do injetor, rampa de aquecimento, vazão do gás de arraste e modo de injeção.

- Amostragem de material particulado

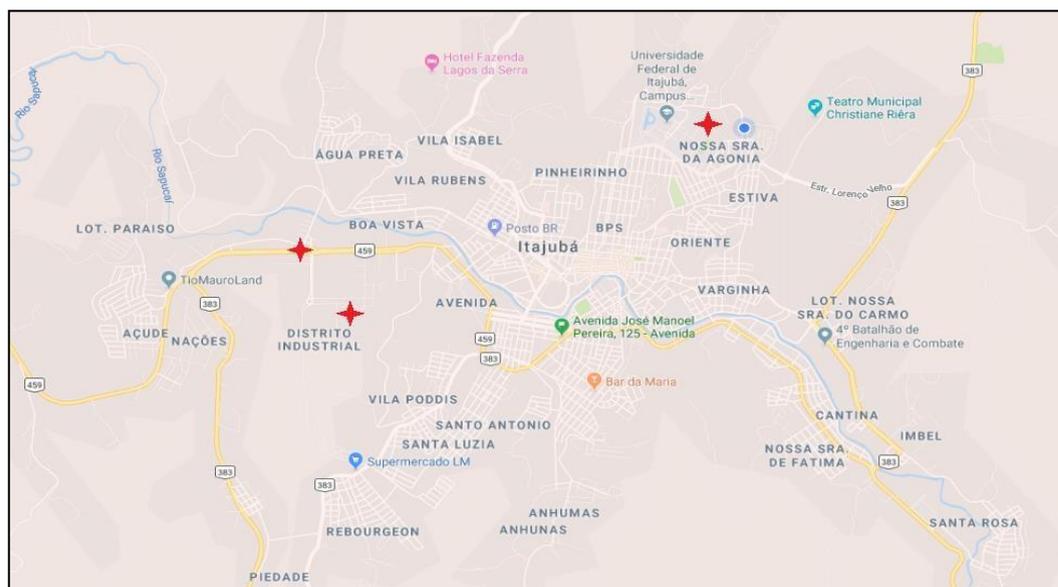
A amostragem dos HPAs em material particulado foi realizada utilizando um amostrador de pequeno volume, seguindo as diretrizes de amostragem do método TO-13A da US-EPA. A coleta foi realizada durante o mês de maio empregando uma bomba de amostragem modelo Accura 2 (CRIFFER®) (Figura 19). Um suporte foi adaptado à bomba de amostragem para evitar a coleta de material proveniente da ressuspensão do solo, de modo que a bomba de amostragem estivesse a 1,60 m do solo como recomendado pela resolução RE nº 9 da ANVISA. As coletas de amostras foram realizadas em três pontos da cidade (parque industrial, rodovia federal Br 459 e próximo à Universidade Federal de Itajubá) como ilustrado na Figura 20. A bomba de amostragem foi equipada com filtros de PTFE hidrofóbico com poros de 1,0 µm, programada mantendo um fluxo de 4,0 L min⁻¹, seguindo critérios recomendados no Método 13-A da USEPA para determinação de HPAs. O certificado de calibração da bomba encontra-se indexado no Anexo A.

Figura 16: Bomba de amostragem de M.P.



Fonte: Site Instrubrás

Figura 17: Pontos de amostragem em Itajubá-MG (estrelas vermelhas): parque industrial (22°42'35''S; 45°48'11''O), BR 459/BR383 (22°42'36''S; 45°94'19''O) e bairro Pinheirinho (22°41'23''S; 45°44'33''O)



Fonte: Google Maps

Após as amostragens os filtros de PTFE eram estocados em placas de acrílico envoltos com papel alumínio para proteção da luz, e armazenados em freezer à -10 °C.

4.3.2 Preparo da solução estoque

A partir da solução padrão mista de 16 HPAs certificada (Anexo B) pela AccuStandard®, foi feita uma solução estoque. A concentração de cada HPA na solução estoque está descrita na Tabela 10. Todas as etapas de desenvolvimento, otimização e validação do método foram realizadas a partir da diluição da solução estoque, sendo armazenadas sob refrigeração e sem contato com luz.

Tabela 10: Concentração certificada e da solução estoque dos HPAs contidos na solução padrão.

HPA	Concentração Certificada ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Concentração na solução estoque ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Acenafteno	200,4	33,4
Acenaftileno	198,4	33,1
Antraceno	201,1	33,5
Benzo(a)antraceno	200,6	33,4
Benzo(a)pireno	200,0	33,3
Benzo(b)fluoranteno	200,0	33,3
Benzo(g,h,i)perileno	196,7	32,8
Benzo(k)fluoranteno	200,0	33,3
Criseno	200,5	33,4
Dibenzo(a,h)antraceno	200,7	33,5
Fluoranteno	200,9	33,5
Fluoreno	197,4	32,9
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	199,9	33,3
Naftaleno	197,4	32,9
Fenantreno	199,9	33,3
Pireno	199,3	33,2

Fonte: Próprio autor.

5. Resultados e Discussão

5.1 Amostragem

A amostragem do material particulado atmosférico foi realizada em três pontos da cidade, considerando os locais com possíveis fontes de HPAs (processos industriais, fluxo veicular constante, queimadas rotineiras proveniente de focos de incêndio), desta forma a coleta foi realizada em dias independentes no parque industrial (-22.423594, -45.481103), cruzamento entre as rodovias federais Br 459 e Br 383 (-22.425933, -45.941908) e um ponto de coleta próximo à Universidade Federal de Itajubá ponto de queimadas constantes (-22.412308, -45.443287), nos meses de março, abril e julho (YANG et al., 2019).

A bomba de amostragem foi fixada em um suporte e permanecia realizando a coleta em períodos de 6h/dia, (Figura 21).

Figura 18: Coleta de MP no cruzamento da rodovia BR 459 com BR 383



Fonte: Próprio Autor

Contudo, ao pesar os filtros provenientes da coleta a massa de material particulado coleta era insuficiente para análise, os filtros não tinham diferença significativa de peso, mesmo sendo feita a amostragem de mais de 10 m³ de ar durante todo o tempo de coleta. Tal resultado pode ser creditado à dois fatos: O primeiro que a região onde às coletas

foram realizadas, são de pouca densidade populacional, logo o material particulado emitido pelas diversas fontes presentes nestes locais, se encontram dispersos, principalmente pela presença de ventos de $3,0 \text{ km h}^{-1}$ que contribuem para uma maior dispersão do material particulado.

Além das condições geográficas e meteorológicas, a capacidade da bomba de amostragem também pode ter sido o outro motivo, haja vista que a bomba de amostragem utilizada é de baixo volume, logo o ideal seria um amostrador de grande volume, com a capacidade de processar uma quantidade maior de ar em menos tempo, a dificuldade é que este tipo de material é financeiramente inviável e de difícil uso devido a dependência de energia elétrica. Mesmo com uma capacidade de processamento menor, as bombas de amostragem de baixo volume são amplamente empregadas na coleta de HPAs em MP, estudos relatam concentrações totais de HPAs variando entre $0,131 \text{ ng m}^{-3}$ a $10,00 \text{ ng m}^{-3}$ (JAKOVLJEVIĆ et al., 2018; SOSA et al., 2017; WANG et al., 2016).

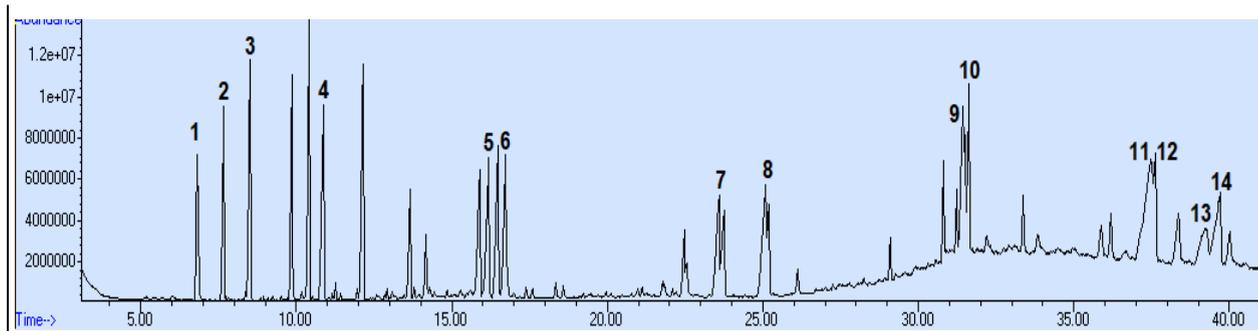
Desde modo como solução, mudou-se a coleta, para materiais particulados provenientes da combustão incompleta de veículos automotores e de queimadas, sendo a coleta feita diretamente nas fontes. Estes dois pontos de amostragem são fontes de material particulado e de HPAs já conhecidas, com estudos descritos na literatura (CATTANEO et al., 2016; CAVALCANTE et al., 2017; GUARIEIRO; VASCONCELLOS; SOLCI, 2011; MUÑOZ et al., 2018; NAGPURE et al., 2016; SABINO et al., 2016; TANG et al., 2017; WEI et al., 2015; ZHANG et al., 2018; ZOSIMA et al., 2016)

5.2 Otimização do método cromatográfico

5.2.1.1 Otimização das condições de injeção do método

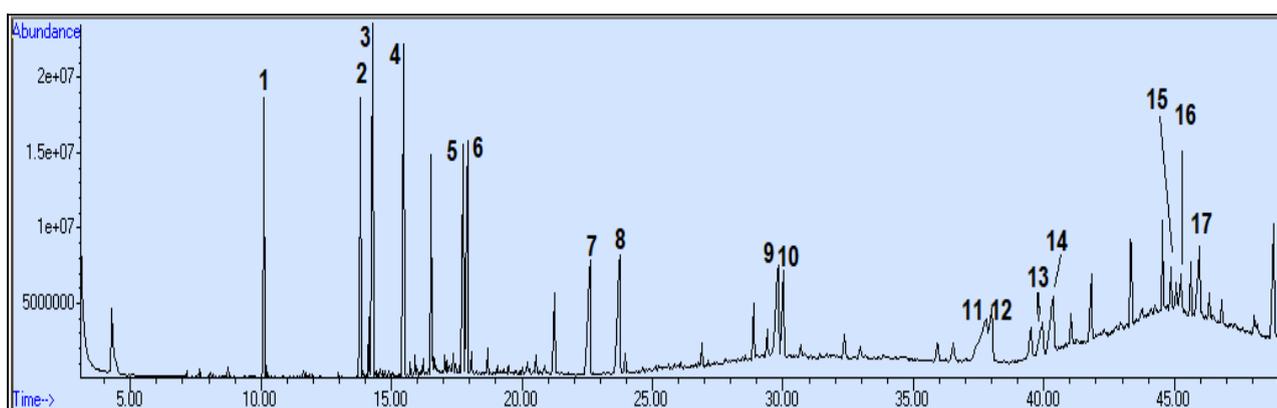
Para a otimização do método analítico uma série de estudos foi realizada, baseado em métodos descritos na literatura, de modo que injeções de uma solução padrão mista de 17 HPAs (padrões individuais) no CG/EM foram realizadas empregando as condições cromatográficas descritas nos estudos. Por fim escolheu-se os métodos desenvolvidos por Borillo (2018) e Chen et al. (2017) por terem apresentado as melhores resoluções na separação de HPAs, possibilitando a determinação dos 17 HPAs priorizados pela US-EPA (Figuras 22 e 23).

Figura 19: Cromatograma da injeção do padrão de HPAs, pelo método desenvolvido por Chen et al. (2017)



Fonte: Próprio autor

Figura 20: Cromatograma da injeção do padrão de HPAs, pelo método desenvolvido por Borillo (2018).



Fonte: Próprio autor

Os HPAs foram identificados (Tabela 11) comparando os cromatogramas obtidos pela injeção no modo seleção total de íons (scan) da solução padrão de HPAs no CG/EM, com os dados descritos nos trabalhos desenvolvidos pelos autores descritos anteriormente. Além disso foi comparado também com os padrões de fragmentação fornecidos pela biblioteca de espectrometria de massas do software *Agilent IO Libraries Suit*.

Tabela 9: Descrição dos HPAs identificados pelos métodos de Borillo (2018) e Chen et al. (2017) e seus respectivos íons base. (continua)

HPA	Ordem de Eluição	Ion base (m/z)
Naftaleno	1	128
Acenaftileno	2	152
Acenafteno	3	153
Fluoreno	4	166
Fenantreno	5	178
Antraceno	6	178
Fluoranteno	7	202
Pireno	8	202
Benzo[a]antraceno	9	228

Criseno	10	228
Benzo[e]pireno	11	252
Benzo[e]acenanftrileno	12	252
Benzo[k]fluoranteno	13	252
Benzo[a]pireno	14	252
Indeno[1,2,3-c,d]pireno	15	276
Dibenzo[a,h]antraceno	16	278
Benzo[g,h,i]perileno	17	276

Fonte: Próprio autor

Observou-se pelas Figuras 22 e 23 os cromatogramas identificando todos os HPAs presentes na solução padrão que continha 17 HPAs, embora não apresentando uma resolução tão satisfatória, pois, como se pode observar a co-eluição de alguns HPAs (benzo[e]pireno/benzo[e]acenanftrileno, fluoranteno, pireno e Indeno[1,2,3-c,d]pireno), houve também a eluição de pares idênticos em tempos de retenção diferentes, além de muita sangria na coluna principalmente nos últimos 15 minutos de análise, verificando a necessidade da otimização das condições cromatográficas dos métodos.

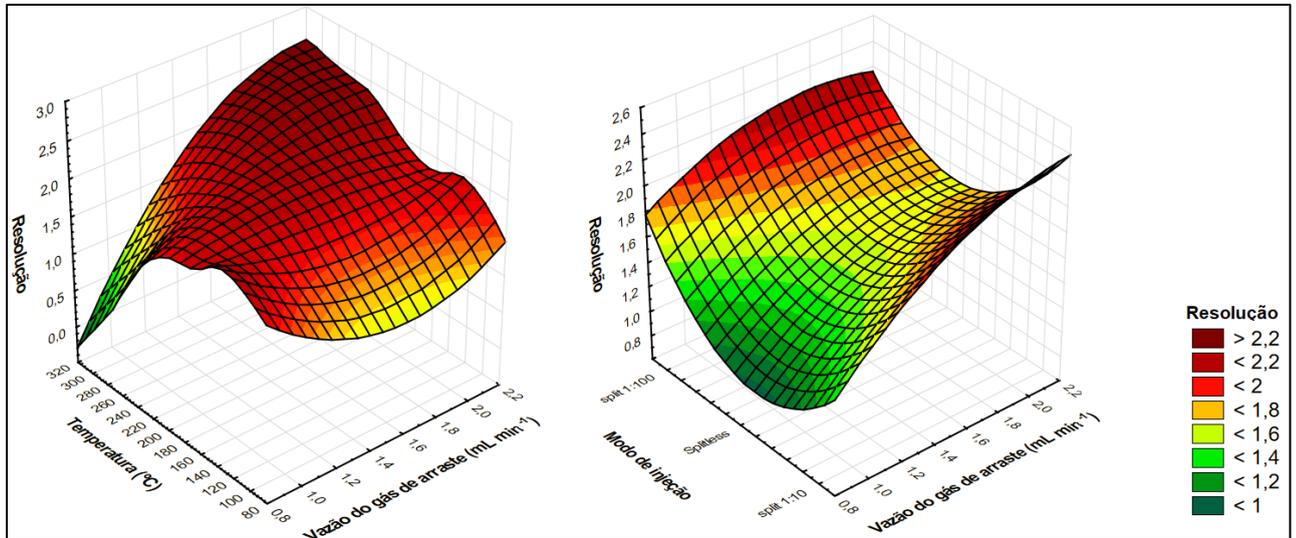
A rampa de aquecimento foi otimizada a partir da observação dos tempos de retenção de cada HPA, pelas metodologias aplicadas, observando a temperatura do forno em relação ao tempo de retenção, avaliando também as rampas de aquecimento dos trabalhos desenvolvidos por Chen et al. (2017) e Borrilo (2018). Avaliou-se a variação da temperatura no início da injeção, verificando que no método desenvolvido por Chen a temperatura mais alta de início do método, resultou em picos mais bem resolvidos, diminuindo o tempo de retenção dos HPAs e o número de sangrias da coluna cromatográfica. Enquanto que as temperaturas mais altas e taxa de aquecimento menores propostas por Borrilo para os demais HPAs, resultou numa melhor separação dos mesmos com menos sangria da coluna. Além disso a temperatura final do método (300 °C) permitiu a determinação de 3 HPAs (m/z 276, 278 e 276) a mais que o método proposto por Chen, provavelmente a menor temperatura não permitiu a vaporização completa dos analitos (ABBAS et al., 2018; PANDEY; KIM; BROWN, 2011).

Na nova programação da rampa de aquecimento considerou-se a influência da temperatura na separação dos analitos, o que incidiu diretamente na diminuição dos tempos de retenção e melhor simetria dos picos. Outro ponto de melhoria que vale ressaltar, foi a redução da sangria da coluna cromatográfica, observada principalmente nos minutos finais da análise.

Foi gerada então gráficos de superfície de resposta (Figura 23 e 24) para analisar as melhores condições de injeção no CG/EM para determinação dos HPAs. As superfícies de resposta geradas foram construídas em função da resolução dos picos do par de fenantreno/antraceno.

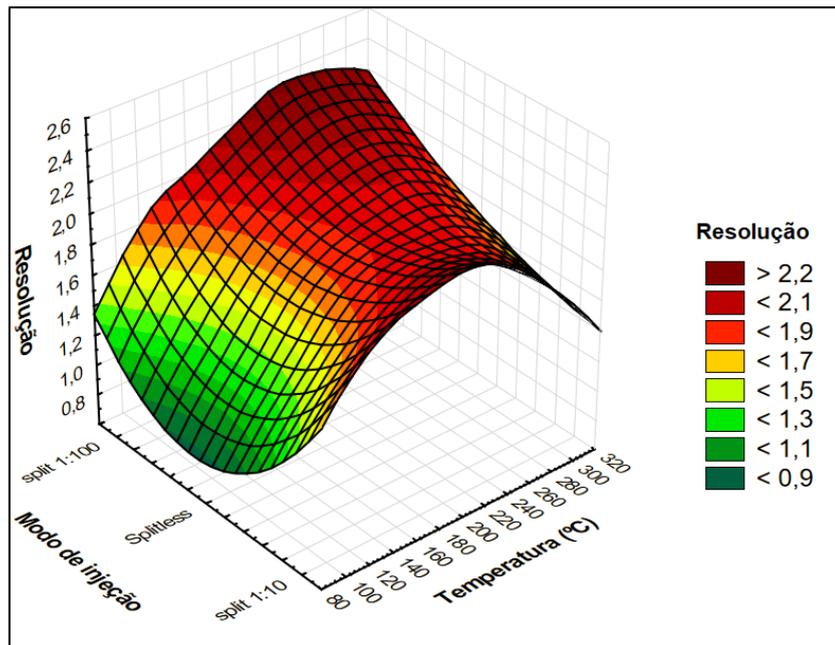
Observou-se então que a melhor resolução dos picos (Fenantreno, antraceno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[e]pireno, benzo[k]fluoranteno, Indeno[1,2,3-c,d]pireno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[g,h,i]perileno) foi obtida quando a temperatura de injeção e vazão do gás de arraste fossem 300 °C e 2,0 mL min⁻¹, respectivamente. Esta observação vai ao encontro do que é descrito na literatura, pois como os HPAs possuem altas temperaturas de vaporização, quanto mais alta a temperatura de injeção, mais efetivamente os HPAs são vaporizados para seguirem à coluna para separação (GONZALEZ; NARDILLO, 1999). Bem como, a maior vazão do gás de arraste diminui a interação dos analitos com o equilíbrio entre fase móvel e estacionária, reduzindo os tempos de retenção dos analitos, como pôde ser observado.

Figura 21: Superfície de resposta para a otimização das condições de injeção, temperatura do modo de injeção e vazão do gás de arraste.



Fonte: Próprio autor

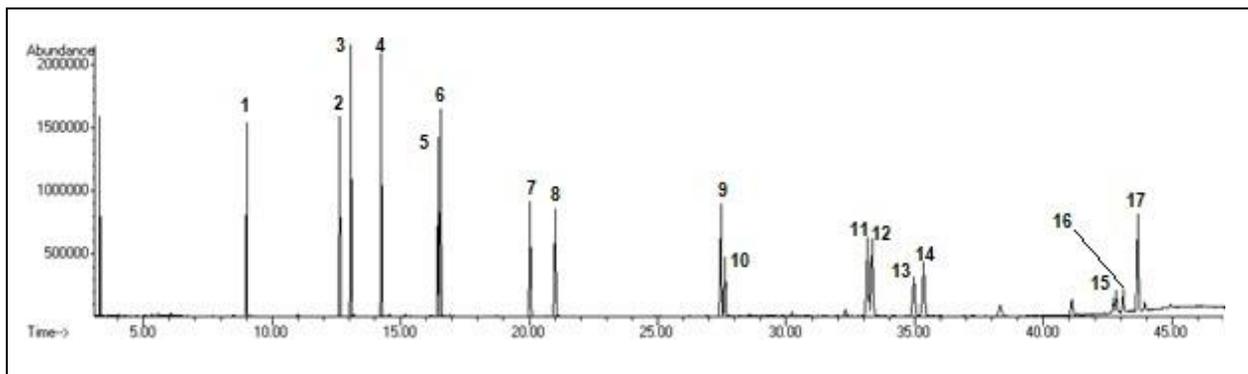
Figura 22: Superfície de resposta da resolução dos picos do par Fenantreno/Antraceno, em função da temperatura de injeção e do modo de injeção.



Fonte: Próprio autor

Outro parâmetro otimizado foi o modo de injeção, no qual avaliou-se que no modo de divisão da amostra (modo SPLIT) na proporção 1:10 foi o que obteve melhor resolução dos picos (Figura 26) (HELMIG, 1999; POSTER et al., 2006; TUTINO et al., 2016).

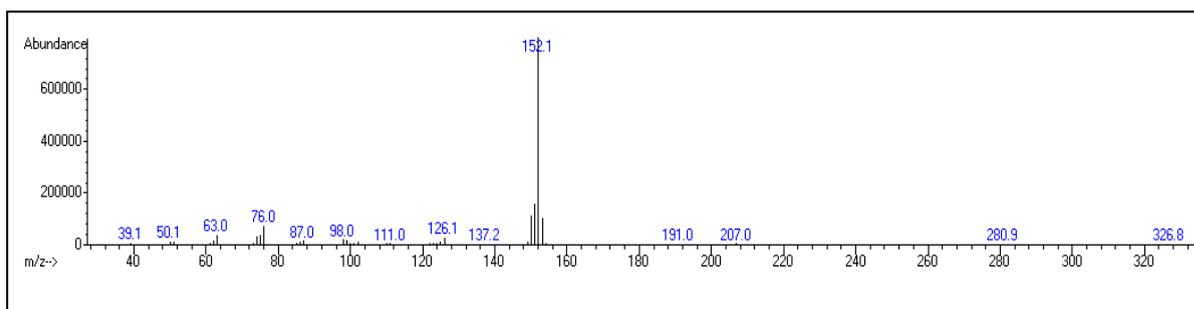
Figura 23: Cromatograma obtido após a otimização da rampa de aquecimento e das condições de injeção



Fonte: Próprio autor

Por fim avaliou-se os parâmetros de detecção do espectrômetro de massas, selecionando o modo de detecção (SCAN ou SIM) mais seletivo para a determinação dos HPAs em material particulado. Para a seleção do modo de detecção, íons pais foram selecionados (íons de maior intensidade no modo de detecção) para cada HPA. Os íons pais foram selecionados a partir da injeção de uma solução mista de HPAs ($18\mu\text{g mL}^{-1}$) no modo de varredura total de íons (SCAN) e baseado na revisão da literatura (SADEGHI et al., 2016).

Figura 24: Fragmentograma do acenaftileno no modo SCAN, foi selecionado o íon de maior intensidade 152 m/z para fazer o modo SIM



A Figura 27 apresenta o fragmentograma do Acenaftileno, os íons pais selecionados para cada HPA estão descritos na Tabela 12.

Tabela 10: Íons pais selecionados de cada HPA, através dos cromatogramas no monitoramento seletivo de íons (modo SIM de detecção).

Substância	Ion Pai (m/z)
Naftaleno	128
Acenaftileno	152
Acenafteno	153
Fluoreno	166
Fenantreno	178
Antraceno	178
Fluoranteno	202
Pireno	202
Benzo[a]antraceno	228
Criseno	228
Benzo[e]acenanftrileno	252
Benzo[k]fluoranteno	252
Benzo[a]pireno	252
Indeno[1,23-c,d]pireno	276
Dibenzo[a,h]antraceno	278
Benzo[g,h,i]perileno	276

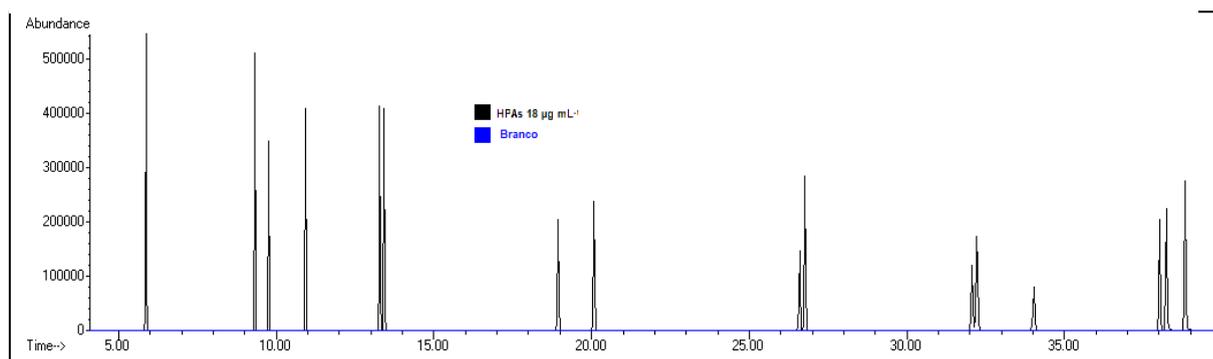
Fonte: Próprio autor

5.3 Validação do método analítico

5.3.1 Seletividade

A Figura 28 apresenta o cromatograma após a análise por CG/EM da solução padrão mista de HPAs ($18 \mu\text{g mL}^{-1}$) e o branco do filtro do amostrador.

Figura 25: Cromatograma da solução HPA $18 \mu\text{g mL}^{-1}$ e branco do filtro do amostrador



Fonte: Próprio autor

Pode-se observar que não houve eluição de interferentes no mesmo tempo de retenção de cada HPA, assim tem-se que o método apresentou boa seletividade na

determinação de HPAs. Na Tabela 13 estão listados os tempos de retenção dos HPAs apresentados acima, empregando CG/EM no modo SIM.

Tabela 11: Tempo de retenção dos HPAs no CG/EM

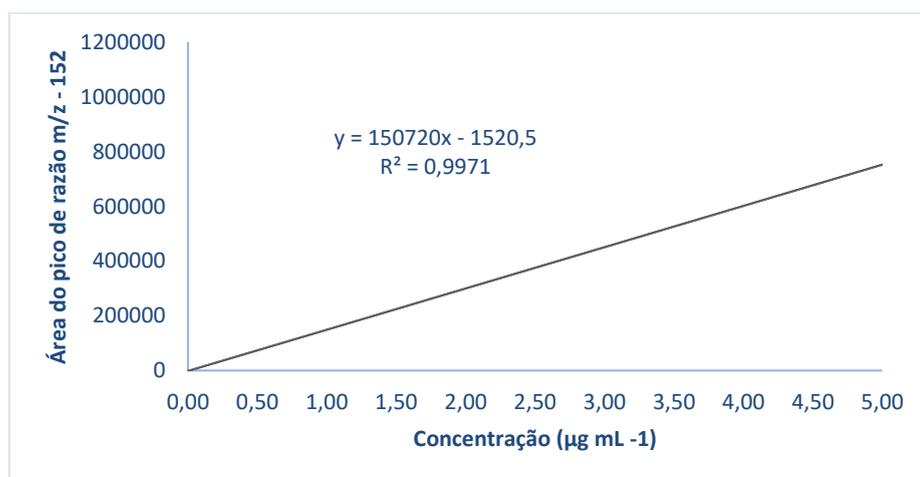
HPAs (18 µg mL ⁻¹)	Tempo de retenção (min)
Naftaleno	5,864 ± 0,0013
Acenaftileno	9,324 ± 0,0128
Acenafteno	9,760 ± 0,0024
Fluoreno	10,928 ± 0,0047
<i>Fenantreno</i>	13,282 ± 0,0075
<i>Antraceno</i>	13,420 ± 0,0211
Fluoranteno	18,940 ± 0,0115
Pireno	20,082 ± 0,0075
Benzo[a]antraceno	26,600 ± 0,0281
Criseno	26,771 ± 0,0188
Benzo[e]acenantrileno	32,072 ± 0,0263
Benzo[k]fluoranteno	32,224 ± 0,0117
Benzo[a]pireno	34,037 ± 0,0217
Indeno[1,23-c,d]pireno	38,019 ± 0,0194
Dibenzo[a,h]antraceno	38,233 ± 0,0185
Benzo[g,h,i]perileno	38,830 ± 0,0141

Fonte: Próprio autor.

5.3.2 Linearidade

Após a análise das soluções de HPAs em diferentes concentrações e regressão linear das áreas de cada pico correspondente nos cromatogramas, obteve-se as curvas analíticas para cada HPA. A Figura 29 apresenta a curva analítica correspondente ao acenaftileno, as curvas dos demais HPAs estão apresentadas em anexo.

Figura 26: Curva de linearidade do Acenaftileno no CG/EM.



Fonte: Próprio autor

As curvas analíticas foram obtidas plotando-se a área média dos picos (injeções em triplicata) em função da concentração de cada HPA, tendo cada curva 7 pontos (0,0005 µg mL⁻¹, 0,001 µg mL⁻¹, 0,05 µg mL⁻¹, 0,1 µg mL⁻¹, 0,5 µg mL⁻¹, 1,0 µg mL⁻¹ e 5,0 µg mL⁻¹) como recomendado na literatura (RIBANI et al., 2004). A faixa de trabalho, equações das curvas e coeficiente de correlação são apresentados na Tabela 14.

Os coeficientes de correlação obtidos para todos os HPAs analisados se encontram acima do que é dado como satisfatório pelo INMETRO (> 0,90). Deste modo, o método demonstrou linearidade, indicando boa correlação entre os dados ajustados.

Tabela 12: Parâmetros da linearidade dos HPAs empregando método no CG/EM

HPAs (18 µg mL ⁻¹)	Equação da reta	R ²	Faixa linear (µg mL ⁻¹)
Naftaleno	$y = 124966x + 25364$	0,9903	0,00050 - 5,00
Acenaftileno	$y = 150720x - 1520,5$	0,9971	0,00050 - 5,00
Acenafteno	$y = 58561x - 525,72$	0,9937	0,00050 - 5,00
Fluoreno	$y = 72000x - 3705$	0,9807	0,00050 - 5,00
<i>Fenantreno</i>	$y = 66106x - 44,346$	0,9988	0,00050 - 5,00
<i>Antraceno</i>	$y = 61246x - 385,99$	0,9984	0,00050 - 5,00
Fluoranteno	$y = 64153x - 308,5$	0,9982	0,00050 - 5,00
Pireno	$y = 65707x - 135,47$	0,9982	0,00050 - 5,00
Benzo[a]antraceno	$y = 52848x - 396,14$	0,9976	0,00050 - 5,00
Criseno	$y = 52976x - 366,44$	0,9971	0,00050 - 5,00
Benzo[e]acenanftrileno	$y = 49173x - 581,1$	0,9747	0,00050 - 5,00
Benzo[k]fluoranteno	$y = 48886x - 670,78$	0,9956	0,00050 - 5,00
Benzo[a]pireno	$y = 54580x - 436,75$	0,9958	0,00050 - 5,00
Indeno[1,23-c,d]pireno	$y = 85419x - 2715,8$	0,9641	0,00050 - 5,00
Dibenzo[a,h]antraceno	$y = 428561x - 2282,2$	0,9909	0,00050 - 5,00
Benzo[g,h,i]perileno	$y = 103060x - 375,79$	0,9731	0,00050 - 5,00

Fonte: Próprio autor.

5.3.3 Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

Os limites de detecção (LD= 3,3x s/S) e quantificação (LQ=3xLD) foram determinados como descrito no item 3.3.4.3. A Tabela 13 apresenta os valores de LD e LQ do CG/EM para cada HPA, obtidos por meio dos dados das curvas analíticas de

cada e pelo método do sinal/ruído (LD_{sr}).

Observou-se que os limites de detecção obtidos pelos dois métodos apresentam discrepância. Em alguns casos como do naftaleno o LD calculado com parâmetros da curva analítica é cerca de 70 vezes menor que o observado. Enquanto que para o Acenafteno o limite observado é 3 vezes menor que o calculado. De certa forma o método apresentou LD e LQ satisfatórios (RIBANI et al., 2004).

Tabela 13: Limites de detecção (LD) e de quantificação do CG/EM para os HPAs estudados

HPA	LD (mg L ⁻¹)	*LD _{SR} (mg L ⁻¹) ¹⁾	LQ (mg L ⁻¹)
Naftaleno	0,0028	0,200	0,0084
Acenaftileno	0,0063	0,009	0,0192
Acenafteno	0,0090	0,005	0,0272
Fluoreno	0,0515	0,016	0,1559
Fenantreno	0,0007	0,017	0,0020
Antraceno	0,0006	0,001	0,0019
Fluoranteno	0,0048	0,022	0,0146
Pireno	0,0021	0,014	0,0062
Benzo[a]antraceno	0,0075	0,023	0,0227
Criseno	0,0069	0,026	0,0210
Benzo[k]fluoranteno	0,0118	0,075	0,0358
Benzo[a]pireno	0,0137	0,060	0,0416
Benzo[b]fluoranteno	0,0080	0,160	0,0242
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,0318	0,320	0,0963
Dibenzo[a,h]antraceno	0,0053	0,050	0,0161
Benzo[g,h,i]perileno	0,0036	0,050	0,0110

Fonte: Próprio autor.

*LD_{SR} – Limite de detecção pelo método sinal/ruído

5.3.4 Exatidão

Os dados dos estudos de recuperação estão apresentados na Tabela 16. Observou-se que a método não se mostrou exato, os dados de recuperação do método apresentaram uma discrepância grande dos valores de recuperação média do que é recomendado pelo INMETRO e pela ANVISA (RIBANI et al., 2004). Um dos motivos para tal observação pode ter sido a manutenção no CG/EM ocorrida dias antes da análise, bem como a contaminação em um dos processos de extração.

Tabela 14: Dados do estudo de recuperação dos HPAs por CG/EM. (continua)

HPA	Concentração adicionada (mg L ⁻¹)	Concentração Determinada (mg L ⁻¹)	Recuperação média (%)	CV (%)
	0,97	1,23	126,11	10,35

Naftaleno	2,76	1,84	66,88	7,43
	4,36	2,48	57,01	37,71
Acenaftileno	0,97	3,70	384,09	36,98
	2,76	1,34	48,97	21,86
	4,36	2,15	49,75	50,50
	0,97	3,51		36,09
	2,76	1,18	42,73	29,88
	4,36	2,06		56,07
Fluoreno	0,97	3,42	351,14	35,76
	2,76	1,49	53,92	14,23
	4,36	2,34	53,59	43,30
Fenantreno	0,97	6,47	666,11	42,49
	2,76	4,46	161,93	67,09
	4,36	8,73	200,84	25,10
Antraceno	0,97	0,48	49,31	51,40
	2,76	0,38	13,93	251,17
	4,36	0,83	19,01	213,06
Fluoranteno	0,97	5,04	528,17	40,53
	2,76	5,08	187,79	105,33
	4,36	13,42	313,73	34,06
Pireno	0,97	4,75	489,65	39,79
	2,76	4,93	179,30	109,10
	4,36	13,52	310,95	33,92
Benzo[a]antraceno	0,97	3,67	377,25	36,75
	2,76	4,56	165,22	137,11
	4,36	15,26	350,10	35,72
Criseno	0,97	5,27	541,42	40,77
	2,76	6,57	237,79	151,17
	4,36	22,62	518,40	40,35
Benzo[k]fluoranteno	0,97	3,85	394,68	37,33
	2,76	4,78	172,76	157,05
	4,36	17,77	406,79	37,71
Benzo[a]pireno	0,97	4,54	473,93	39,45
	2,76	5,57	204,94	163,12
	4,36	20,88	486,55	39,72
Benzo[b]fluoranteno	0,97	2,90	298,79	33,27
	2,76	3,43	124,64	162,54
	4,36	13,90	319,81	34,37
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,97	2,84	296,20	33,12
	2,76	3,84	141,28	140,23
	4,36	13,48	314,13	34,08
Dibenzo[a,h]antraceno	0,97	0,34	34,89	93,31
	2,76	0,70	25,36	178,61
	4,36	0,26	5,96	788,73
Benzo[g,h,i]perileno	0,97	2,75	284,16	32,40
	2,76	3,81	139,06	145,45
	4,36	13,84	319,38	34,34

Fonte: Próprio autor.

5.3.5 Precisão

A precisão do método foi avaliada por meio da repetitividade, avaliou-se a concordância entre os resultados de medições sucessivas de uma mesma 6 soluções (0,1 $\mu\text{g mL}^{-1}$) sob condições idênticas, como sugere a ANVISA (RIBANI et al., 2004). A Tabela 17 contém os dados de recuperação média e coeficiente de variação.

Tabela 15:Dados da Precisão do método

HPA	Recuperação média (%)	CV (%)
Naftaleno	197	49
Acenaftileno	126	13
Acenafteno	83	8
Fluoreno	85	7
Fenantreno	104	2
Antraceno	82	9
Fluoranteno	79	11
Pireno	76	12
Benzo[a]antraceno	57	21
Criseno	59	21
Benzo[k]fluoranteno	57	22
Benzo[a]pireno	60	20
Benzo[b]fluoranteno	58	21
Indeno[1,2,3-cd]pireno	63	18
Dibenzo[a,h]antraceno	55	22
Benzo[g,h,i]perileno	80	10

Fonte: Próprio autor.

O método demonstrou ser preciso para a maioria dos HPAs, visto que os CV de variação estão dentro da faixa estabelecida como satisfatória (<20 %) (RIBANI et al., 2004).

5.3.6 Robustez

A robustez do método avaliada pela variação de alguns parâmetros cromatográficos, com a injeção de uma solução padrão de HPAs (0,1 $\mu\text{g mL}^{-1}$) no CG/EM, no qual os dados da análise estão apresentados nas Tabela 18 e Tabela 19. Permitiu observar que embora a recuperação média dos HPAs tenha sido abaixo do que é recomendado (40-120%) para alguns HPAs; naftaleno, acenafteno, fluoreno, Indeno(1,23-c,d)pireno e dibenzo(a,h)antraceno apresentaram boas recuperações e coeficientes de variação dentro do preconizado na literatura (RIBANI et al., 2004).

Tabela 16: Dados da análise da robustez do método. Recuperação média e coeficiente de variação dos HPAs após análise por CG/EM.

HPAs	NAP	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	Flt	Pyr	BaA
Parâmetros	Recuperação média (%) e coeficiente de variação (%)								
Split (+5%)	132-12	39-8	40-8	67-2	27-13	30-12	27-14	30-12	27-14
Split (-5%)	95-3	67-11	69-10	64-3	59-19	57-14	56-16	59-18	51-15
Vazão FM (+5%)	100-0,13	32-10	35-9	62-3	20-20	39-12	23-17	21-19	30-12
Vazão FM (-5%)	98-1	33-10	36-9	64-3	23-17	28-13	24-16	23-17	24-16
T. de injeção (+5%)	143-15	60-33	59-35	81-12	44-19	45-18	35-18	31-11	33-10
T. de injeção (-5%)	88-7	46-11	52-10	77-3	31-19	37-15	34-17	31-19	33-17

Fonte: Próprio autor.

Tabela 17: Dados da análise da robustez do método, para os demais HPAs.

HPAs	CHR	BbF	BkF	BaP	DahA	BghiP	IcdP
Parâmetros	Recuperação média (%) e coeficiente de variação (%)						
Split (+5%)	25-15	27-14	32-11	23-16	73-2	58-4	56-4
Split (-5%)	55-14	16-24	10-60	64-8	27-8	12-6	69-2
Vazão FM (+5%)	26-14	27-13	32-11	54-4	59-4	56-4	29-12
Vazão FM (-5%)	25-15	34-13	32-11	23-16	35-9	51-5	29-12
T. de injeção (+5%)	35-9	29-12	24-15	23-16	81-12	61-32	117-7
T. de injeção (-5%)	34-2	33-9	25-25	35-16	57-8	75-5	38-15

Fonte: Próprio autor.

A temperatura de injeção foi o fator onde se observou a maior influência na robustez do método, o aumento da temperatura em 5% resultou em níveis maiores de recuperação, devido a necessidade de a câmara de injeção estar suficientemente quente para vaporizar rapidamente os analitos, evitando decomposição dos mesmos. Sendo assim em temperaturas mais baixas (200-250 °C) há uma perda de eficiência devido a menor taxa de vaporização dos HPAs que possuem temperaturas de vaporização mais altas. A baixa recuperação dos HPAs observada pode ser atribuída à entre outros a erros durante o preparo e manuseio das soluções estoque, além de contaminação involuntária, visto que o equipamento é utilizado na análise e

caracterização de inúmeros compostos em matrizes e concentrações diversificadas
(DAT; CHANG, 2017)

6 Conclusão

O método cromatográfico otimizado apresentou-se dentro dos parâmetros de confiabilidade analítica descritos na literatura. As melhores condições otimizadas para o sistema CG/EM incluem: temperatura de injeção (300°C), volume de injeção (2,0 µL), injeção no modo split (1:10), vazão do gás de arraste (2,0 mL min⁻¹) e rampa de aquecimento (70°C/1 min, aquecimento à 180°C a uma taxa de 10°C min⁻¹ e isoterma de 5 min, novo aquecimento à 240°C a uma taxa de 5°C min⁻¹ e isoterma de 5 min, por fim aquecimento à 300°C a uma taxa de 20°C min⁻¹ e isoterma de 3 min) e modo de detecção seletivo de íons.

O método otimizado obteve melhores condições de resolução e tempo de análise que os métodos relatados na literatura, devendo ser utilizado em estudos de HPAs em matrizes sólidas. O menor tempo de corrida e melhoria nas condições de resolução dos cromatogramas, tornam o método mais viável financeiramente que métodos descritos na literatura, pois economizam tempo, tornando possível a realização de um número maior de análises em um mesmo intervalo de tempo, se comparado a outros métodos descritos (US-EPA 610, US-EPA 8310, US-EPA 8100). Outro ponto a se destacar, é que as análises preliminares das amostras de material particulado coletadas na cidade de Itajubá-MG, demonstraram a boa qualidade do ar atmosférico na cidade, em se tratando da presença de HPAs. Todavia a concentração de material particulado na cidade é baixa como foi observado através das amostras de filtros de coleta de material particulado. Há de se observar que a cidade se localiza em uma região cercada de mata vegetativa, e condições meteorológicas que ajudam na dispersão do material particulado emitido diariamente pelas diversas fontes (indústria, combustão veicular, queimadas, etc.).

Um ponto de preocupação é o alto número da frota veicular presente na cidade, em um total de 49.394 veículos. Considerando que no senso de 2019 a cidade apresentava cerca de 95.000 habitantes, temos então uma média de 1 veículo a cada 2 pessoas, uma média alta comparada ao tamanho da cidade, pensando principalmente na questão ambiental. Junto a esse elevado número de veículos, uma outra preocupação é o número de queimadas na temporada de seca, que podem elevar a concentração de material particulado à atmosfera quando combinada às condições climáticas da época. Infelizmente não foi possível realizar a análise qualitativa e quantitativa da qualidade do ar durante a temporada de queimadas.

Referências

ABBAS, I. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives in airborne particulate matter: sources, analysis and toxicity. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 16, n. 2, p. 439–475, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0697-0>

ABDEL-SHAFY, H. I.; MANSOUR, M. S. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. **Egyptian Journal of Petroleum**, [s. l.], v. 25, n. 1, p.107–123, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110062114200237>

ACHILLEOS, S. et al. Acute effects of fine particulate matter constituents on mortality: A systematic review and meta-regression analysis. **Environment International**, [s. l.], v. 109, p. 89–100, 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412016310418>

AGARWAL, A. K. et al. Emission profiling of diesel and gasoline cars at a city traffic junction. **PARTICUOLOGY**, v. 18, p. 186–193, 2015.

ALEGBELEYE, O. O.; OPEOLU, B. O.; JACKSON, V. A.. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: A Critical Review of Environmental Occurrence and Bioremediation. **Environmental Management**, [s. l.], v. 60, n. 4, p. 758–783, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00267-017-0896-2>

Alves, Nilmara de Oliveira.Os efeitos das queimadas na Amazônia em nível celular e molecular /Nilmara de Oliveira Alves. **Tese**, Natal-RN, p.35, 2014.

APTE, J. S. et al. Addressing Global Mortality from Ambient PM2.5. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 49, n. 13, p. 8057–8066, 2015.

ASTOLFI, M. L. et al. Semiautomatic sequential extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental bio-accessible fraction by accelerated solvent extraction

on a single particulate matter sample. **Talanta**, [s. l.], v. 174, n. Supplement C, p. 838–844, 2017. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003991401730704X>

BAEK, S. O. et al. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s. l.], v. 60, n. 3, p. 279–300, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF00282628>

BAHAGHIGHAT, H. D.; FREYE, C. E.; SYNOVEC, R. E. Recent advances in modulator technology for comprehensive two dimensional gas chromatography. **TRAC-TRENDS IN ANALYTICAL CHEMISTRY**, v. 113, p. 379–391, 2019.

BAIRD, C.; CANN, M. Química ambiental. 4. Edição Porto Alegre: **Bookman**, 2011.

BANSAL, V.; KIM, K. Review of PAH contamination in food products and their health hazards. **Environment International**, [s. l.], v. 84, p.26–38, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412015300064>>

BAUER, A. K. et al. Environmentally prevalent polycyclic aromatic hydrocarbons can elicit co-carcinogenic properties in an in vitro murine lung epithelial cell model. **ARCHIVES OF TOXICOLOGY**, v. 92, n. 3, p. 1311–1322, 2018.

BENDOUIZ, M. et al. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in different synthetic solutions by Fenton's oxidation. **Environmental Technology**, [s. l.], v. 38, n. 1, p.116–127, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1188161>

BERESFORD, A. P. CYP1A1: Friend or Foe? **Drug Metabolism Reviews**, [s. l.], v. 25, n. 4, p. 503–517, 1993. Disponível em: <<https://doi.org/10.3109/03602539308993984>>

BEREZKIN, V. G.; VIKTOROVA, E. N. Changes in the basic experimental parameters of capillary gas chromatography in the 20th century. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 985, n. 1, p. 3–10, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967302018289>>

BIAZATI, L. B. et al. Oxidation of Benzo(a) pyrene in Aqueous Matrices by Cobalt Doped Magnetite Combined with Hydrogen Peroxide. **REVISTA VIRTUAL DE QUIMICA**, SECRETARIA REGIONAL RIO DO JANEIRO, NITEROI, BRAZIL, v. 9, n. 3, p. 848–860, 2017.

BORILLO, G. C. HPAs e Nitro-HPAs na emissão de material particulado de um motor EURO V utilizando diesel e biodiesel em diferentes proporções. 2018.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 491/2018**. v. 1, p. 15937–15939, 2018.

Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=740>>

BRASIL. **IBGE | Brasil em Síntese | Minas Gerais | Itajubá | Pesquisa | Frota | Veículo**. 2016. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/mg/itajuba/pesquisa/22/28120>>.

CATTANEO, A. et al. Particulate-bound polycyclic aromatic hydrocarbon sources and determinants in residential homes. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 218, p. 16– 25, 2016.

CAVALCANTE, R. M. et al. Influence of urbanization on air quality based on the occurrence of particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in a tropical semiarid area (Fortaleza-CE, Brazil). **Air Quality, Atmosphere & Health**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 437–445, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11869-016-0434-z>

CETESB. Emissões veiculares no Estado de São Paulo. São Paulo-SP, 2019, p.210. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/veicular/wp-content->

uploads/sites/6/2019/12/Emiss%C3%B5es-Veiculares-no-Estado-de-S%C3%A3o-Paulo-Relat%C3%B3rio-2018.pdf

CHEN, Y. et al. PM 2.5-bound PAHs in three indoor and one outdoor air in Beijing: Concentration, source and health risk assessment. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 586, p. 255–264, 2017.

CHEN, S. Y. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA adducts in liver tissues of hepatocellular carcinoma patients and controls. **INTERNATIONAL JOURNAL OF CANCER**, , NEW YORK, v. 99, n. 1, p. 14–21, 2002.

CHENG, M. et al. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 284, p. 582–598, 2016.

CHIKAMATSU, K. et al. Optimization of the Extraction Solvent for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Road Dusts by Using Pressurized Solvent Extraction and Evaluation of Its Impact on Source Diagnostic Isomer Pair Ratios of PAHs. **BUNSEKI KAGAKU**, [s. l.], v. 65, n. 4, p. 193–201, 2016.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G L.; BONATO, P. S. Fundamentos de cromatografia. In: **Fundamentos de cromatografia**.2006.

CONESA, J. A. et al. Emissions of PC.DD/Fs, PBDD/Fs, dioxin like-PCBs and PAHs from a cement plant using a long-term monitoring system. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 571, p. 435–443, 2016. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969716314528>>

CUNHA, S. C.; FERNANDES, J. O. Extraction techniques with deep eutectic solvents. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 105, p. 225–239, 2018.

CRISTALE, J. et al. Influence of sugarcane burning on indoor/outdoor PAH air pollution in Brazil. **ENVIRONMENTAL POLLUTION**, v. 169, p. 210–216, 2012.

DA SILVA, M. R. A. et al. Application of Fenton process to remove organic matter and PCBs from waste (fuller's earth) contaminated with insulating oil. **Environmental technology**, [s. l.], p. 1–8, 2018.

DAPPER, S. N.; SPOHR, C.; ZANINI, R. R.. Poluição do ar como fator de risco para a saúde humana: uma revisão sistemática no estado de São Paulo. **Estudos Avançados**, [s. l.], v. 30, p. 83–97, 2016.

DAT, N. D.; CHANG, M. B. Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 609, p. 682–693, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com.ez38.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0048969717319071?via%3Dihub>>. Acesso em: 18 out. 2017.

DENG, Q. et al. Co-exposure to metals and polycyclic aromatic hydrocarbons, microRNA expression, and early health damage in coke oven workers. **ENVIRONMENT INTERNATIONAL**, v. 122, p. 369–380, 2019.

DUNNIGAN, L. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons on particulate matter emitted during the co-generation of bioenergy and biochar from rice husk. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 244, p. 1015–1023, 2017. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852417313962>>

ESLAMIZAD, S. et al. Determination of Benzo[a]pyrene in Traditional, Industrial and Semi- industrial Breads Using a Modified QuEChERS Extraction, Dispersive SPE and GC-MS and Estimation of its Dietary Intake. **Iranian Journal of Pharmaceutical Research : IJPR**, Tehran, Iran, v. 15, n. Suppl, p. 165–174, 2016. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC5242362/>>

GARCIA-ALONSO, S; et al. Determination of Selected Polycyclic Aromatic Compounds in Particulate Matter Samples with Low Mass Loading: An Approach to Test Method Accuracy. **JOURNAL OF CHEMISTRY**, 2017.

GONZALEZ, F. R.; NARDILLO, A. M. Retention index in temperature-programmed gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 842, n. 1, p. 29–49, 1999.

GUARIEIRO, L. L. N.; V., P. C.; SOLCI, M. C. Poluentes Atmosféricos provenientes da queima de combustíveis fósseis e biocombustíveis: Uma breve revisão. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 3, n. 5, p. 434–445, 2011.

GROB, K.; BIEDERMANN, M. Vaporising systems for large volume injection or on-line transfer into gas chromatography: Classification, critical remarks and suggestions. **JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A**, v. 750, n. 1–2, p. 11–23, 1996.

GUZA, R. et al. Influence of C-5 substituted cytosine and related nucleoside analogs on the formation of benzo[a]pyrene diol epoxide-dG adducts at CG base pairs of DNA. **NUCLEIC ACIDS RESEARCH**, v. 39, n. 9, p. 3988-4006, 2011.

HADLEY, M. B.; VEDANTHAN, R.; FUSTER, V. Air pollution and cardiovascular disease: a window of opportunity. **NATURE REVIEWS CARDIOLOGY**, v. 15, n. 4, p. 193–194, 2018.

HARITASH, A. K.; KAUSHIK, C. P. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 169, n. 1, p. 1–15, 2009.

HELMIG, D. Air analysis by gas chromatography. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 843, n. 1, p. 129–146, 1999. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967399001739>>

HSU, W. T. et al. PAH emissions from coal combustion and waste incineration.

Journal of Hazardous Materials, [s. l.], v. 318, p. 32–40, 2016. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389416305933>>

HOWARD, D. B. et al. Health benefits and control costs of tightening particulate matter emissions standards for coal power plants - The case of Northeast Brazil.

ENVIRONMENT INTERNATIONAL, v. 124, p. 420–430, 2019.

HUMBAL, C.; GAUTAM, S.; TRIVEDI, U. A review on recent progress in observations, and health effects of bioaerosols. **ENVIRONMENT INTERNATIONAL**, v. 118, p. 189–193, 2018.

HUSSAIN, A. et al. Oxidative Photodegradation of Pyrene and Fluoranthene by Fe-Based and Zn-Based Fenton Reagents. **Sustainability**, [s. l.], v. 9, n. 5, 2017.

IARC. Disponível em: <https://AirPollutionandCancer161.pdf.crdownload>.

JAKOVLJEVIĆ, I. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ particle fractions in an urban area. **Air Quality, Atmosphere & Health**, [s. l.], v. 11, n. 7, p. 843–854, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11869-018-0603-3>

JIANG, N. et al. Chemical characteristics and source apportionment of PM_{2.5} between heavily polluted days and other days in Zhengzhou, China. **Journal of Environmental Sciences**, [s. l.], v. 66, p. 188–198, 2018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074217301572>>

JOHN, K. et al. Quantification of Phase I/II Metabolizing Enzyme Gene Expression and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-DNA Adduct Levels in Human Prostate. **PROSTATE**, v. 69, n. 5, p. 505–519, 2009.

JURADO, J. M. et al. Some practical considerations for linearity assessment of calibration curves as function of concentration levels according to the fitness-for-purpose approach. **Talanta**, [s. l.], v. 172, p. 221–229, 2017. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914017305647>>

KEYTE, I. J.; HARRISON, R. M.; LAMMEL, G. Chemical reactivity and long- range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons - a review. **Chem. Soc. Rev.**, [s. l.], v. 42, n. 24, p. 9333–9391, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C3CS60147A>>

KIM, K. et al. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. **Environment International**, [s. l.], v. 60, p. 71–80, 2013.

KRUGLY, E. et al. Characterization of particulate and vapor phase polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air of primary schools. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 82, p. 298–306, 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231013007954>>

KOOLEN, C. D.; ROTHENBERG, G. Air Pollution in Europe. **CHEMSUSCHEM**, v. 12, n. 1, p. 164–172, 2019.

LEITE LEIRIAO, L. F.; EL KHOURI MIRAGLIA, S. G. Environmental and health impacts due to the violation of Brazilian emissions control program standards in Sao Paulo Metropolitan Area. **TRANSPORTATION RESEARCH PART D-TRANSPORT AND ENVIRONMENT**, v. 70, p. 70–76, 2019.

LELIEVELD, J. et al. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. **Nature**, [s. l.], v. 525, p. 367, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nature15371>>

LI, C. et al. An Integrated Ultrasonic Extraction and Cleanup Procedure for Determining PAHs and NPAHs in Ambient Air Particulates. **Chromatographia**, [s. l.], v. 80, n. 9, p. 1433–1445, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10337-017-3360-9>>

LIU, Z. S.; WEY, M. Y. ; LIN, C. L. Simultaneous control of acid gases and PAHs using a spray dryer combined with a fabric filter using different additives. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 91, n. 1, p. 129–141, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389401003806>>

LOMBAS-GARCIA, E. et al. Supercritical fluid extraction versus ultrasonic extraction for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons from reference sediments. **INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ANALYTICAL CHEMISTRY**, v. 72, n. 4, p. 289–300, 1998.

LOXHAM, M.; NIEUWENHUIJSEN, M. J. Health effects of particulate matter air pollution in underground railway systems - a critical review of the evidence. **PARTICLE AND FIBRE TOXICOLOGY**, v. 16, 2019.

LUBES, G.; GOODARZI, M. Analysis of Volatile Compounds by Advanced Analytical Techniques and Multivariate Chemometrics. **CHEMICAL REVIEWS**, v. 117, n. 9, p. 6399–6422, 2017.

MAŠTOVSKÁ, K.; LEHOTAY, S. J. Practical approaches to fast gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1000, n.1, p. 153–180, 2003.

MASTRANGELO, G.; FADDA, E.; MARZIA, V. Polycyclic aromatic hydrocarbons and cancer in man. **ENVIRONMENTAL HEALTH PERSPECTIVES**, v. 104, n. 11, p. 1166–1170, 1996.

MOORTHY, B.; CHU, C.; CARLIN, D. J. Polycyclic aromatic hydrocarbons: from metabolism to lung cancer. **Toxicological sciences: an official journal of the Society of Toxicology**, [s. l.], v. 145, v. 2015/04/23, n. 1, p. 5–15, 2015. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25911656>>

MUÑOZ, M. et al. Co-formation and co-release of genotoxic PAHs, alkyl-PAHs and soot

nanoparticles from gasoline direct injection vehicles. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 178, p. 242–254, 2018.

NAGPURE, A. S. et al. Estimation of exhaust and non-exhaust gaseous, particulate matter and air toxics emissions from on-road vehicles in Delhi. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 127, p. 118–124, 2016.

NIOSH. **POLYNUCLEAR AROMATIC HYDROCARBONS by GC 5515**. [s.l: s.n.].

Disponível em: <<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5515.pdf>>. Acesso em: 21 set. 2018.

OLIVEIRA, M. et al. Children environmental exposure to particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons and biomonitoring in school environments: A review on indoor and outdoor exposure levels, major sources and health impacts. **ENVIRONMENT INTERNATIONAL**, v. 124, p. 180–204, 2019.

ORGANIZATION, W. H. Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease. [s. l.], 2018.

PANDEY, S. K.; KIM, K.; BROWN, R. J. C. A review of techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in air. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 30, n. 11, p. 1716–1739, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993611002822>>

PARKER, D. S. N.; KAISER, R. I. On the formation of nitrogen-substituted polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) in circumstellar and interstellar environments. **Chem. Soc. Rev.**, [s. l.], v. 46, n. 2, p. 452–463, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6CS00714G>>

PAZ, A. P. S. Da et al. Presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em produtos alimentícios e a sua relação com o método de cocção e a natureza do alimento. **Brazilian Journal of Food Technology**, [s. l.], v. 20, 2017. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1981-

67232017000100303&nrm=iso

PETRUZZELLI, S. et al. Serum antibodies to benzo(a)pyrene diol epoxide DNA adducts in the general population: Effects of air pollution, tobacco smoking, and family history of lung disease. **CANCER RESEARCH**, v. 58, n. 18, p. 4122–4126, 1998.

POSTER, D. L. et al. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 386, n. 4, p. 859–881, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0771-0>

RAPOSO, F. Evaluation of analytical calibration based on least-squares linear regression for instrumental techniques: A tutorial review. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 77, p. 167–185, 2016.

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; GRIEKEN, R. V. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, [s. l.], v. 42, n. 13, p. 2895–2921, 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231007011351>

RAZA, N. et al. Aromatic hydrocarbons in air, water, and soil: Sampling and pretreatment techniques. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 103, p. 56–73, 2018. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993618300554>

REDDINGTON, C. L. et al. Air quality and human health improvements from reductions in deforestation-related fire in Brazil. **NATURE GEOSCIENCE**, v. 8, n. 10, p. 768+, 2015.

RELIĆ, D. et al. Ranking and similarity of conventional, microwave and ultrasound

element sequential extraction methods. **Chemosphere**, [s. l.], v. 198, p. 103–110, 2018. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653517321781>>

RIBANI, Marcelo et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química nova**, [s. l.], 2004.

RIBEIRO, A. R. et al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, [s. l.], v. 75, p. 33–51, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412014003213>>

ROMEAS, V. et al. Testing the efficacy and the potential effect on indoor air quality of a transparent self-cleaning TiO₂-coated glass through the degradation of a fluoranthene layer. **INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH**, v. 38, n. 10, p. 3878–3885, 1999.

RUDAZ, S.; FEINBERG, M. From method validation to result assessment: Established facts and pending questions. **TRAC-TRENDS IN ANALYTICAL CHEMISTRY**, v. 105, p. 68–74, 2018.

SACK, C.; G., Christopher H. It Starts at the Beginning: Effect of Particulate Matter In Utero. **AMERICAN JOURNAL OF RESPIRATORY AND CRITICAL CARE MEDICINE**, v. 192, n. 9, p.1025–1026, 2015.

SADEGHI, R. et al. Validation of an Analytical Method for Determination of 13 priority polycyclic aromatic hydrocarbons in mineral water using dispersive liquid-liquid microextraction and GC-MS. **Iranian Journal of Pharmaceutical Research : IJPR**, Tehran, Iran, v. 15, n. 1, p. 157–168, 2016.

SANTOS, A. C. A. et al. Análise da concentração e composição de aerossóis de

queimadas no pantanal mato-Grosso. **Química Nova**, [s. l.], v. 39, p. 919– 924, 2016.

SANTOS, V. G. Explorando novas aplicações para a técnica de espectrometria de massas com ionização/dessorção por laser-LDI-MS. [s. l.], 2016.

SCHMID, E. R. Chromatography and mass spectrometry --- An overview. **Chromatographia**, [s. l.], v. 30, n. 9, p. 573–576, 1990. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/BF02269806>

SCHRAUFNAGEL, D. E. et al. Air Pollution and Noncommunicable Diseases A Review by the Forum of International Respiratory Societies' Environmental Committee, Part 2: Air Pollution and Organ Systems. **CHEST**, v. 155, n. 2, p. 417–426, 2019.

SHAMSIPUR, M. et al. Preparation and Evaluation of a Novel Solid-Phase Microextraction Fiber Based on Functionalized Nanoporous Silica Coating for Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons From Water Samples Followed by GC-MS Detection. **Chromatographia**, [s. l.], v. 78, n. 11, p. 795–803, 2015.

SIKALOS, T. I.; PALEOLOGOS, E. K. Cloud point extraction coupled with microwave or ultrasonic assisted back extraction as a preconcentration step prior to gas chromatography. **ANALYTICAL CHEMISTRY**, [s. l.], v. 77, n. 8, p. 2544–2549, 2005.

SINDIPEÇAS; A. **Relatório da Frota Circulante 2018 I – Frota circulante total A frota brasileira está predominantemente**. 2018. Disponível em: <https://www.sindipecas.org.br/sindinews/Economia/2018/R_Frota_Circulante_2018.pdf>.

SOSA, B. S. et al. Human health risk due to variations in PM10-PM2.5 and associated PAHs levels. **Atmospheric Environment**, v. 160, p. 27–35, 2017. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231017302327>

STROSNIDER, H. M. et al. Age-Specific Associations of Ozone and Fine Particulate Matter with Respiratory Emergency Department Visits in the United States. **AMERICAN JOURNAL OF RESPIRATORY AND CRITICAL CARE MEDICINE**, v. 199, n. 7, p. 882–890, 2019.

SUN, Y.; WU, S.; GONG, G. Trends of research on polycyclic aromatic hydrocarbons in food: A 20-year perspective from 1997 to 2017. **TRENDS IN FOOD SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 83, p. 86–98, 2019.

SZULEJKO, J. E. et al. Review of progress in solvent-extraction techniques for the determination of polyaromatic hydrocarbons as airborne pollutants. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, 2014.

TANG, N. et al. Atmospheric behaviors of particulate-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in Beijing, China from 2004 to 2010. **Atmospheric Environment**, v. 152, p. 354–361, 2017.

TUTINO, M. et al. An improved method to determine PM-bound nitro-PAHs in ambient air. **CHEMOSPHERE**, THE BOULEVARD, LANGFORD LANE, KIDLINGTON, OXFORD OX5 1GB, ENGLAND, v. 161, p. 463–469, 2016.

USMAN, M.; HANNA, K.; HADERLEIN, S. Fenton oxidation to remediate PAHs in contaminated soils: A critical review of major limitations and counter-strategies. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 569–570, p. 179–190, 2016.

USEPA. Method TO-13A: Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography / Mass Spectrom. **Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, Second Edition (EPA/625/R-96/010b)-**, [s. l.], n. January, p. 78, 1999.

VAN C., J.; V., C. Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in flue gas and residues of a full scale fluidized bed combustor combusting non-hazardous industrial waste. **Waste management**, [s. l.], v. 34, n. 11, p. 2407–2413, 2014.

VAN GIJSSEL, H. E. et al. Semiquantitation of polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA adducts in human esophagus by immunohistochemistry and the automated cellular imaging system. **CANCER EPIDEMIOLOGY BIOMARKERS & PREVENTION**, v. 11, n. 12, p. 1622–1629, 2002.

VANDERGRIFT, G. W. et al. Direct Analysis of Polyaromatic Hydrocarbons in Soil and Aqueous Samples Using Condensed Phase Membrane Introduction Tandem Mass Spectrometry with Low-Energy Liquid Electron Ionization. **ANALYTICAL CHEMISTRY**, v. 91, n. 2, p. 1587–1594, 2019.

WANG, Q. et al. Studies on size distribution and health risk of 37 species of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with fine particulate matter collected in the atmosphere of a suburban area of Shanghai city, China. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 214, p. 149–160, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749116302664>

WANG, R.; LIU, G.; ZHANG, J. . Variations of emission characterization of PAHs emitted from different utility boilers of coal-fired power plants and risk assessment related to atmospheric PAHs. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 538, p. 180–190, 2015.

WEI, H. et al. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from different types of motor vehicles' exhaust. **Environmental Earth Sciences**, [s. l.], v. 74, n. 7, p. 5557–5564, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4570-9>

WHO. Ambient Air Pollution: A global assessment of exposure and burden of disease. **World Health Organization**, [s. l.], p. 1–131, 2016. Disponível em: http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/cities/en/

WRIGHT, L. P. et al. Impacts and Effects Indicators of Atmospheric Deposition of Major Pollutants to Various Ecosystems - A Review. **Aerosol and Air Quality Research**, [s. l.], v. 18, n. 8, p. 1953–1992, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.03.0107>

WU, R. et al. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Mosses by Ultrasonic-Assisted Extraction and Gas Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. **Analytical Letters**, [s. l.], v. 50, n. 1, p. 243–257, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/00032719.2016.1166371>>

YANG, J. et al. The Tsinghua-Lancet Commission on Healthy Cities in China: unlocking the power of cities for a healthy China. **LANCET**, 360 PARK AVE SOUTH, NEW YORK, NY 10010-1710 USA, v. 391, n. 10135, p. 2140–2184, 2018.

ZHANG, Y. et al. Structural equation modeling of PAHs in ambient air, dust fall, soil, and cabbage in vegetable bases of Northern China. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 239, p. 13–20, 2018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749118308157>>

ZOSIMA, A. T. et al. PM10 emissions and PAHs: The importance of biomass type and combustion conditions. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, [s. l.], v. 51, n. 4, p. 341–347, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/10934529.2015.1109409>>

ANEXO A- Certificado de calibração de bomba de amostragem



CERTIFICADO DE CALIBRAÇÃO

Nº 24.768-2018

Ciente: FLAVIO SOARES SILVA.
Avenida Bps, 1303, Unifei – Pinheirinho – Itajubá/MG.

Data da calibração: 24.01.2018

Data da emissão: 24.01.2018

Instrumento: Bomba de amostragem
Marca: Criffer

Tag: ---

Modelo: Accura
Nº de Série: 17124051

Procedimento: Os procedimentos utilizados para a calibração estão de acordo com o INL 007 ed. 01 rev 01.

Padrões Utilizados:

- Calibrador de fluxo com certificado de calibração RBC nº 83.618 – Validade 02/2019.

Condições ambientais: Temperatura: $23 \pm 3^{\circ}\text{C}$

Umidade Relativa do Ar: entre 35% e 75%

Incerteza de Medição: Vide tabela de resultados para um nível de confiança de aproximadamente 95%.

Resultado da calibração:

CALIBRAÇÃO (l/min)				
VM	1,0	2,0	3,0	4,0
VVC	1,0	2,0	3,0	4,0
EM	0,0	0,0	0,0	0,0
IM	0,1	0,1	0,1	0,1
k	2,00	2,00	2,00	2,00

CONVENÇÕES	
VVC	Valor Verdadeiro Convencional
VM	Valor Médio de cada ponto
EM	Erro de Medição (VM – VVC)
IM	Incerteza de Medição, para um nível de confiança de 95%
Obs:	cm ³ /min (centímetro cúbico por minuto) -> 1000 cm ³ /min = 1 l/min



André Ouriques
Signatário Autorizado

- Este certificado não tem valor para fins da metrologia legal e se limita exclusivamente ao objeto calibrado, não sendo extensivo a quaisquer lotes.
- Os resultados são válidos somente para o estado do objeto no momento da medição.

Fone: (51) 3078-1318
E-commerce: www.instrubras.com.br
E-mail: calibracao@instrubras.com.br

Razão Social: Edj Suprimentos Corporativos Ltda-Me.
Cnpj: 21.300.699/0001-85
Rua 24 de Agosto 2801, Sala 101/102 - Bairro Olímpica
Esteio/RS - CEP 93280-135

ANEXO B – Certificado de análise



AccuStandard[®], Inc.

Fax (203)786-5287
www.AccuStandard.com

CERTIFICATE OF ANALYSIS

Catalog No: Z-013-17

Description: PAH Solution Mix

Lot: 217041359

Solvent: Methanol (50%)
Dichloromethane (50%)

Hazards: Refer to SDS for complete safety information

Date Certified: May 1, 2017

Expiration: May 1, 2027

Sample Size: 1 mL

Components: 16

Storage Condition: Ambient (>5 °C)

Included on ISO/IEC 17025 Scope of Accreditation: Yes

Included on ISO Guide 34 Scope of Accreditation: Yes



Signal Word: Danger

Component	CAS #	Purity % (GC/MS)	Prepared Concentration ¹ (µg/mL)	Certified Analyte Concentration ² (µg/mL)
Acenaphthene	83-32-9	100.0	200.4	200.4
Acenaphthylene	208-96-8	99.0	200.4	198.4
Anthracene	120-12-7	100.0	201.1	201.1
1,2-Benzanthracene	56-55-3	99.9	200.8	200.6
Benzo(a)pyrene	50-32-8	99.9	200.2	200.0
Benzo(b)fluoranthene	205-99-2	99.9	200.2	200.0
Benzo(g,h,i)perylene	191-24-2	98.1	200.5	196.7
Benzo(k)fluoranthene	207-08-9	100.0	200.0	200.0
Chrysene	218-01-9	99.8	200.9	200.5
Dibenz(a,h)anthracene	53-70-3	100.0	200.7	200.7
Fluoranthene	206-44-0	97.2	206.7*	200.9
Fluorene	86-73-7	98.1	201.2	197.4
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	193-39-5	99.5	200.9	199.9
Naphthalene	91-20-3	98.4	200.6	197.4
Phenanthrene	85-01-8	99.5	200.9	199.9
Pyrene	129-00-0	99.1	201.1	199.3

* Weight compensated to 100% purity.

A product with a suffix (-1A, -2B, etc. or -01, -02, etc.) on its lot number has had its expiration date extended and is identical to the same lot number without the suffix.

¹ All weights are traceable through NIST, Test No. 822-275872-11

² Certified Analyte Concentration = Purity x Prepared Concentration.

The Uncertainty associated with the gravimetric values reported on this certificate is ±0.24%. This value is the expanded uncertainty and represents an estimated standard deviation equal to the positive square root of the total variation of the uncertainty of components. A normal distribution is assumed and a coverage factor of K=2 is chosen using approximately a 95% confidence level.

Labels and certificates follow U.S. Conventions in reporting numerical values: A comma (,) is used to separate units of one-thousand or greater. A period (.) is used as a decimal place marker.

See reverse side for additional information

Certified By:

Larry Decker, Organic QC Manager

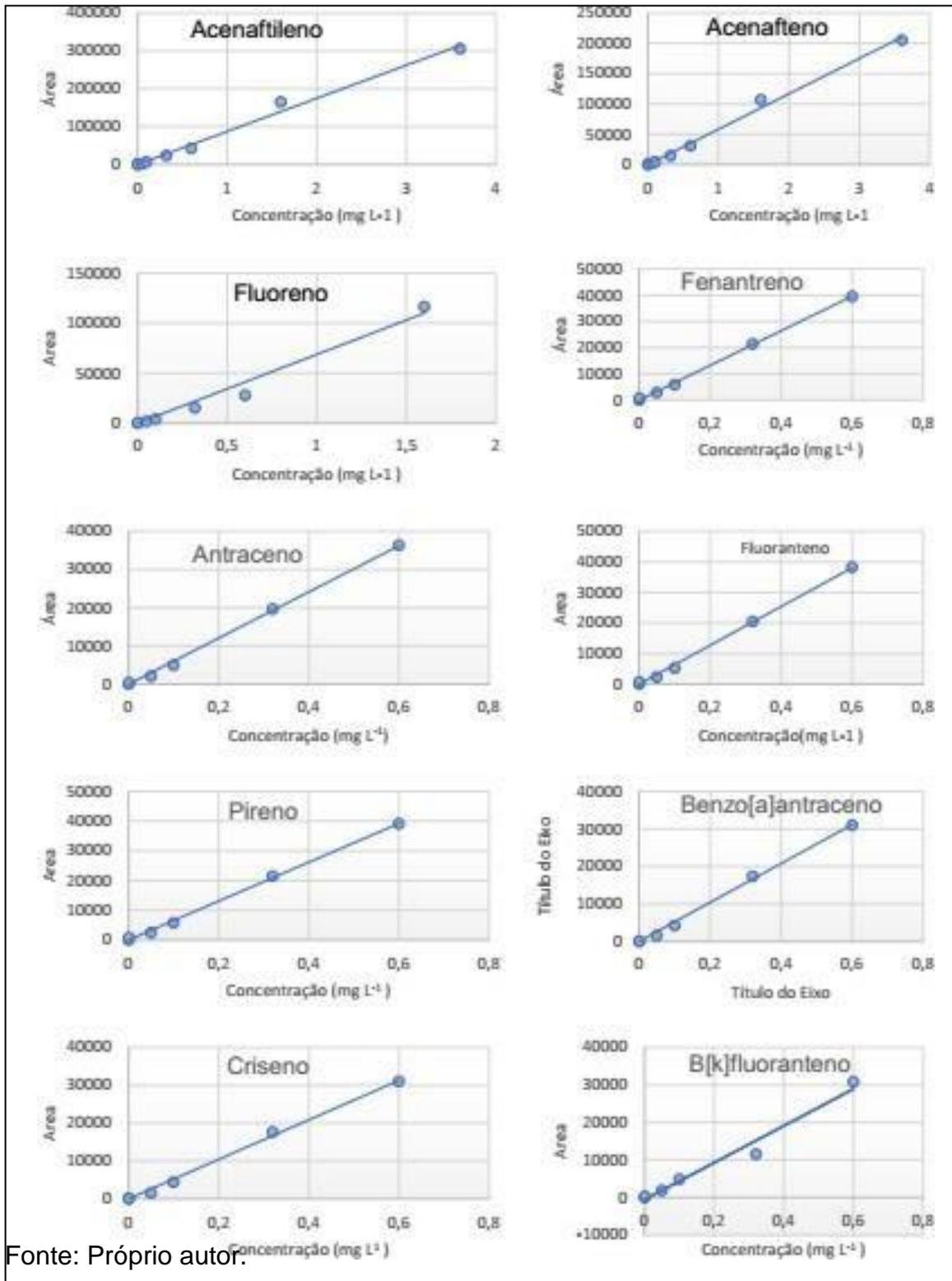
Page 1 of 1

For use in routine laboratory analysis.

AccuStandard is accredited to ISO Guide 34, ISO/IEC 17025 and certified to ISO 9001:2015

ANEXO C

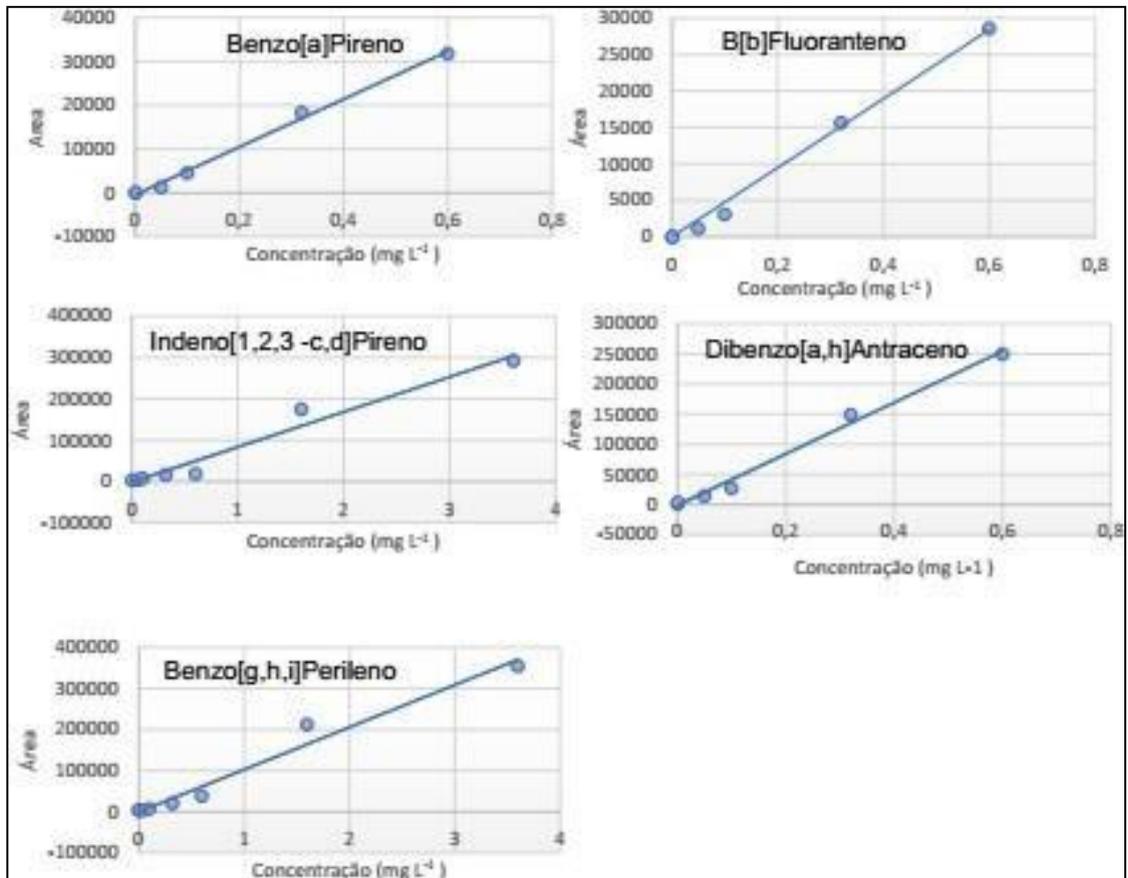
Figura 27: Curvas analíticas dos HPAs estudados.



Fonte: Próprio autor.

ANEXO D

Figura 28: Curvas analíticas dos demais HPAs estudados.



Fonte: Próprio autor.

