



Universidade de Brasília  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

*DISSERTAÇÃO DE MESTRADO*

**Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Material  
Particulado Atmosférico do Distrito Federal**

**NICKOLAS VALCARCEL DA SILVA**

**Orientador:** Prof. Dr. Fernando Fabríz Sodré

**Área de Concentração:** Química Analítica

Brasília, DF

2024



Universidade de Brasília  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

# HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM MATERIAL PARTICULADO DO DISTRITO FEDERAL

*NICKOLAS VALCARCEL DA SILVA*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em Química. Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília.

**Orientador:** Prof. Dr. Fernando Fabríz Sodré

Brasília, DF

2024

## Dedicatória

Dedico este trabalho a todos os  
“galos” que me acompanharam  
durante tantas manhãs.

*“Um galo sozinho não tece uma manhã:  
ele precisará sempre de outros galos.  
De um que apanhe esse grito que ele  
e o lance a outro; de um outro galo  
que apanhe o grito que um galo antes  
e o lance a outro; e de outros galos  
que com muitos outros galos se cruzem  
os fios de sol de seus gritos de galo,  
para que a manhã, desde uma teia  
tênue, se vá tecendo, entre todos os  
galos.”*

(João Cabral de Melo Neto)

## **Agradecimentos**

Agradeço a todos os amigos e familiares que me apoiaram e me acompanharam nesta jornada. Agradeço à Amanda em especial, que me acompanha em todos os momentos tristes ou felizes, preocupados ou descontraídos. Alguém que me motiva a ir além, e que sem sua paciência e confiança em mim nada deste trabalho seria possível. Agradeço também, pela proximidade com o trabalho, meus companheiros e companheiras de laboratório que quando não puderam me oferecer auxílio manual, me ofereceram auxílio intelectual: Hadassa, Arthur, Gabriel, Fábio, Rafael, Imisi, Antonio, Marina, Luiz, Cristiane, Jéssica, Lourdes, Pedro, Anne, Isabella, César, Natália, Yasmin e Kalil. Agradeço aos vários professores e professoras que me ensinaram, acompanharam e acolheram: Fernando, Jez, Fernanda, Valéria, Alexandre, Ana, Poliana, Leonardo, Ingrid e tantos outros. Não poderia deixar de agradecer aos amigos e amigas que durante tantos anos me deram muitas forças: Vinícius, Arilson, Felipe, Eduardo, João, Vitória, Giovanna, Sarah, Kronner, Gabriel, Thiago, Adaut, Alexandre, Bruna, Mohn, Letícia Rocha, Juan, Pedro Gomes, Mateus, Leona, Carol, André, Fran, Mário, Marcos, Márcio, Anna, Pedro Frias, Letícia Lima, Filipe, Mariana, Danielle, Stéffani, Letícia Cotta, Victor, Maurício, Sidya, Davi, Bruno, Pedro Moura, Sthefani, David e Júlia. Agradeço à minha família que mesmo distante nunca saiu do meu lado, meus pais Nurimar e Paulo Henrique, meus irmãos, Thábata, Daniel e Douglas. Agradeço também à família que ganhei, Sonineide, João Laécio e tantos outros. Agradeço aos vários tios e tias, primos e primas, parentes consanguíneos ou não. Agradeço à Universidade de Brasília, o grupo AQQUA e o INCTAA por possibilitarem a idealização e concretização deste trabalho. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

## Resumo

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), substâncias persistentes e ubíquas, representam uma perigosa classe de poluentes atmosféricos. Materiais particulados (MP) compõem outra classe de contaminantes atmosféricos, comumente estudados pelo seu perigo à saúde. A região do Distrito Federal (DF) monitora as concentrações de MP no ar, mas não suas características químicas. Este trabalho, aliado ao monitoramento local de partículas menores que 10 µm (MP<sub>10</sub>), buscou quantificar HPA na atmosfera do DF. Foram analisados 18 HPA por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-EM). Amostras de MP<sub>10</sub> foram extraídas com n-hexano/acetona (1:1 v/v) em banho de ultrassom, concentradas em um evaporador paralelo Syncore Analyst (Buchi) e analisadas em CG-EM (Agilent). O processo de evaporação do solvente foi otimizado através de um planejamento fatorial completo (2<sup>3</sup>). Recuperações em solvente obtidas variaram entre 74 e 117%. Materiais de referência certificados (MRC) foram usados para estimar perdas durante etapas do preparo de amostra. Recuperações em MRC de poeira (tipo MP<sub>10</sub>) variaram entre 43 e 140%, sendo consideradas satisfatórias em comparação a outros resultados da literatura. No total, foram analisadas 70 amostras dos anos 2018, 2022 e 2023. Datas de amostragem foram escolhidas, ao longo de vários meses, para representar a estação seca e a estação chuvosa, características para a região. Foram utilizados amostradores de grandes volumes (Hi-Vol) em dois pontos: Rodoviária (centro de Brasília) e Fercal (próximo a duas indústrias cimenteiras). Todos os 18 HPA investigados puderam ser quantificados. A soma das concentrações (ΣHPA), apresentou resultados de 0,05 a 4,24 ng/m<sup>3</sup> (m/v) para a Fercal e de 0,11 a 4,24 ng/m<sup>3</sup> (m/v) para a Rodoviária, com diferenças entre os anos e os períodos. Composições tiveram pouca variação, predominando substâncias com 5 e 6 anéis aromáticos. Identificou-se diminuição nas concentrações de HPA em MP<sub>10</sub> para a Fercal durante o período de chuvas, o que foi associado a possíveis efeitos de *rainout/washout*. Razões de diagnóstico, calculadas com base em trabalhos da literatura, indicaram que as fontes de HPA no DF são majoritariamente as emissões veiculares e outros processos de combustão.

**Palavras-chave:** contaminantes atmosféricos; MP<sub>10</sub>; HPA; CG-EM;

## Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are ubiquitous and persistent substances, a well-known class of atmospheric pollutants. Particulate matter (PM) is another widely studied air contaminant, due to their impact on health. Despite having a periodic PM concentration monitoring, the capital region, Brazilian Federal District (DF), has no profound studies about its chemical characteristics. The present work, using the local monitoring of particles smaller than 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{10}$ ), aimed to quantifying PAH in DF region air. Eighteen (18) PAH were analyzed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS).  $\text{PM}_{10}$  samples were ultrasonically extracted with n-hexane/acetone (1:1 v/v), concentrated in a Syncore Analyst (Buchi) parallel evaporator and analyzed by an Agilent GC-MS. A  $2^3$  full factorial planning was used to optimize the solvent evaporation process. Recoveries of standard solutions dissolved in solvent were between 74 and 117% for different PAH. Certified reference materials (CRM) were used to estimate losses during sample preparation. Recoveries obtained for a dust ( $\text{PM}_{10}$ -like) CRM (ERM-CZ100) ranged from 43 to 140%, being considered satisfying compared to other reported results in literature. A total of 70 samples, acquired in 2018, 2022 and 2023, were analyzed. Sampling periods matched the dry and rainy seasons, characteristics for the region. Hi-Vol samplers were used in Rodoviária (Brasília's central zone) and Fercal (near to 2 cement plants). All 18 compounds could be quantified in samples. Sum concentrations ( $\Sigma\text{PAH}$ ) obtained were between 0.05 - 4.24  $\text{ng}/\text{m}^3$  (m/v) to Fercal and 0.11 – 4.24  $\text{ng}/\text{m}^3$  (m/v) to Rodoviária. Differences were observed for years and seasons. Proportions for different PAH had low variation, with 5 and 6 aromatic rings substances being majority. During rainy period,  $\Sigma\text{PAH}$  reduced for Fercal. This tendency was associated to possible rainout/washout effects. Diagnostic ratios, calculated as suggested for other works in literature, pointed to a majority source associated to vehicular emission and other combustion process.

**Keywords:** atmospheric contaminants;  $\text{PM}_{10}$ ; PAH; GC-MS; ERM-CZ100

## Sumário

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
1.1	Introdução .....	1
1.2	Objetivos.....	3
1.2.1	Objetivos específicos .....	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1	Qualidade do ar .....	4
2.2	Material particulado .....	7
2.3	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos .....	14
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	23
3.1	Materiais e reagentes.....	23
3.2	Metodologia .....	26
3.2.1	Limpeza de vidrarias .....	26
3.2.2	Área de estudo e amostragem .....	26
3.2.3	Preparo das soluções de trabalho .....	29
3.2.4	Extração .....	29
3.2.5	Análise .....	31
3.2.6	Figuras de mérito.....	31
3.2.7	Planejamento fatorial.....	34
3.2.8	Análises exploratórias.....	36
3.3	Instrumentos (equipamentos).....	37
3.3.1	Cromatógrafo gasoso e espectrômetro de massas.....	37
3.3.2	Evaporador Syncore.....	39
3.3.3	Banho de ultrassom.....	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	43
4.1	Resultados principais.....	43
4.1.1	Adaptação do método .....	43
4.1.2	Testes preliminares de extração e recuperação em MRC de sedimento 46	
4.1.3	Novas curvas e testes de recuperação em solvente .....	48
4.1.4	Análise de material de referência certificado tipo MP <sub>10</sub> .....	60
4.1.5	Análise de filtros de fibra de vidro sem material particulado.....	62
4.1.6	Análise de MP <sub>10</sub> obtidos no DF em 2018.....	63
4.1.7	Análise de MP <sub>10</sub> obtidos no DF em 2022 e 2023.....	67

4.2	Razões de diagnóstico .....	80
4.3	Análise exploratória dos dados .....	85
5	CONCLUSÕES.....	90
6	PERSPECTIVAS FUTURAS .....	92
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	93
8	ANEXOS .....	107
8.1	Curvas analíticas e resultados da análise de variância.....	107
8.1.1	Naftaleno (Naf).....	108
8.1.2	1-Metilnaftaleno (1mNaf) .....	109
8.1.3	2-Metilnaftaleno (2mNaf) .....	110
8.1.4	Acenaftileno (Acy) .....	111
8.1.5	Acenafteno (Ace) .....	112
8.1.6	Fluoreno (Flo) .....	113
8.1.7	Fenantreno (Phe).....	114
8.1.8	Antraceno (Ant) .....	115
8.1.9	Fluoranteno (Flt).....	116
8.1.10	Pireno (Pyr).....	117
8.1.11	Benzo(a)antraceno (BaA).....	118
8.1.12	Criseno (Chr).....	119
8.1.13	Benzo(b)fluoranteno (BbF) .....	120
8.1.14	Benzo(k)fluoranteno (BkF).....	121
8.1.15	Benzo(a)pireno (BaP).....	122
8.1.16	Indeno(123-cd)pireno (IcdP) .....	123
8.1.17	Benzo(ghi)perileno (BghiP).....	124
8.1.18	Dibenzo(ah)antraceno (DahA).....	125
8.2	Resultados para amostras reais.....	126

## Lista de Abreviaturas e Acrônimos

- 1mNaf – 1-metilnaftaleno  
2mNaf – 2-metilnaftaleno  
AGV – Amostrador de grandes volumes  
Ace – Acenafteno  
Ace-d10 – Acenafteno marcado isotopicamente com 10 deutérios  
Acy – Acenaftileno  
AIS – Aerossóis inorgânicos secundários  
Ant – Antraceno  
AQQUA – Grupo de Automação, Quimiometria e Química Ambiental da UnB  
BaA – Benzo[a]antraceno  
BaP – Benzo[a]Pireno  
BbF – Benzo[b]fluoranteno  
BghiP – Benzo[ghi]perileno  
BkF – Benzo[k]fluoranteno  
CEPAL – Comissão Econômica para a América Latina e o Caribe  
CG-EM – Cromatografia Gasosa com Espectrometria de Massa  
Chr – Criseno  
Chr-d12 – Criseno marcado isotopicamente com 12 deutérios  
CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente  
COV – Compostos Orgânicos Voláteis  
COVID-19 – Doença do coronavírus  
DahA – Dibenzo[ah]antraceno  
Dban-d4 – Diclorobenzeno marcado isotopicamente com 4 deutérios  
DF – Distrito Federal  
EM – Espectrometria de Massas  
FID – Detector de ionização em chama  
Flo – Fluoreno  
Flt – Fluoranteno  
HCA – Análise Hierárquica de Clusters  
HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos  
IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística  
IBRAM – Instituto Brasília Ambiental  
IcdP – Indeno[123-cd]pireno

INPM – Grau do Instituto Nacional de Pesos e Medidas  
MG – Minas Gerais  
MLR – Regressão Linear Múltipla  
MP – Material Particulado  
MP<sub>0,1</sub> – Material Particulado menor que 0,1 µm  
MP<sub>1</sub> – Material Particulado menor que 1 µm  
MP<sub>2,5</sub> – Material Particulado menor que 2,5 µm  
MP<sub>10</sub> – Material Particulado menor que 10 µm  
MRC – Material de referência certificado  
Naf – Naftaleno  
Naf-d8 – Naftaleno marcado isotopicamente com 8 deutérios  
OMS – Organização Mundial da Saúde  
PCA – Análise de Componentes Principais  
Phe – Fenantreno  
Phe-d10 – Fenantreno marcado isotopicamente com 10 deutérios  
POP – Poluentes Orgânicos Persistentes  
PRONAR – Programa Nacional do Ar  
PTS – Particulados Totais  
Pyr – Pireno  
Reduc – Refinaria Duque de Caxias  
RJ – Rio de Janeiro  
SIM – Monitoramento de Íons Seleccionados  
SPE – Extração em Fase Sólida  
SPME – Micro Extração em Fase Sólida  
TIC – Contagem de Íons Totais  
UnB – Universidade de Brasília  
USEPA – Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos

## Lista de Figuras

Figura 1 – Frações de Material Particulado e seus diâmetros médios (Brito et al., 2018) .....	8
Figura 2 – Amostrador de grandes volumes (AGV) comercial, para coleta de PTS (Dias, 2016a) e amostrador de construção própria de Ferreira (2016), figura adaptada. ....	13
Figura 3 – Representação esquemática do transporte e distribuição de POP no meio ambiente. (Adaptado de Mishra et al., 2022).....	15
Figura 4 – Estrutura química da molécula do benzo(a)pireno .....	16
Figura 5 – Mapa de correlação de palavras-chave. Gerado através do <i>software</i> VOSviewer (dados: <i>Web of Science</i> , agosto de 2023).....	18
Figura 6 – Mapa da região do DF com localização e representação das estações de monitoramento do IBRAM .....	27
Figura 7 – Representação do amostrador de grandes volumes para MP <sub>10</sub> (Dias, 2016b). ....	28
Figura 8 – Representação esquemática das etapas de amostragem do material particulado.....	29
Figura 9 – Representação esquemática da preparação dos filtros .....	30
Figura 10 – Representação esquemática da extração por solventes com ultrassom.....	30
Figura 11 – Cromatógrafo a Gás acoplado a um Espectrômetro de Massas (CG-EM) da marca Agilent, com injetor automático. ....	37
Figura 12 – Sistema de evaporação Buchi Syncore Analyst.....	40
Figura 13 – Evaporador e Bomba de vácuo com interface de operação.....	40
Figura 14 – Esquema completo de instalação do evaporador com as zonas de temperatura. Adaptado de Buchi (2012) .....	41
Figura 15 – Funcionamento do bloco de aquecimento. Ilustração adaptada de Buchi (2008).....	42
Figura 16 – Banho de Ultrassom Cole-Parmer 8893.....	42
Figura 17 – Cromatograma dos 22 compostos, obtido em modo <i>scan</i> .....	43
Figura 18 – Curva analítica para o BaP tendo cada nível feito com três leituras. Padrão interno utilizado: Chr-d12.....	45
Figura 19 – Curva de calibração do BaP com novo intervalo de concentração, cada nível foi feito com 3 leituras. Padrão interno utilizado: Chr-d12.....	50

Figura 20 – Perfil de recuperação em solvente de HPA nos dois métodos testados inicialmente de controle do vácuo, primeiro feito com os novos níveis de concentração.....	52
Figura 21 – Perfil de recuperação em solvente de HPA com o novo método de mistura para a curva anteriormente usada, uma curva nova e para o uso de n-pentano substituindo o n-hexano. ....	54
Figura 22 – Gráfico de probabilidade dos efeitos e suas magnitudes, com intervalo de confiança em vermelho e linha de origem em azul. ....	57
Figura 23 – Gráfico de porcentagens de contribuição de cada efeito na explicação dos resultados do sistema. ....	58
Figura 24 – Resultado da recuperação dos diferentes HPA no material de referência tipo MP10 .....	61
Figura 25 – Concentrações somadas dos HPA de baixa massa molecular (LMW) e alta massa molecular (HMW) .....	67
Figura 26 – Concentração total de HPA para as diferentes amostras de 2022 durante os períodos da seca e chuvoso.....	68
Figura 27 – Composição acumulada dos diferentes HPA em MP <sub>10</sub> coletado na estação Fercal entre março de 2022 e fevereiro de 2023. ....	73
Figura 28 – Composição acumulada dos diferentes HPA em MP <sub>10</sub> coletado na estação Rodoviária entre os meses de março e dezembro de 2022.....	73
Figura 29 – Distribuição de HPA determinados em MP <sub>10</sub> , pelo número de anéis aromáticos, para o ponto Fercal, entre março de 2022 e fevereiro de 2023. ...	74
Figura 30– Distribuição de HPA determinados em MP <sub>10</sub> , pelo número de anéis aromáticos, para o ponto Rodoviária, entre os meses de março e fevereiro de 2022. ....	75
Figura 31 – Soma das concentrações de HPA e perfil de precipitação acumulada entre março de 2022 e fevereiro de 2023. ....	77
Figura 32 – Boxplot da distribuição das concentrações obtidas para Ace e BaA em 2022 .....	78
Figura 33 – Dendrograma da distância de agrupamentos entre amostras. Nota: cada amostra é representada pela primeira letra no nome da estação de amostragem, seguido da identificação PM10, e a data de amostragem. ....	85

Figura 34 – Resíduos (Q) versus $T^2$ de Hotteling. Nota: cada amostra é representada pela primeira letra no nome da estação de amostragem, seguido da identificação PM10 e a data de amostragem. ....	86
Figura 35 – Gráfico de escores de PC 2 versus escores de PC 1. Nota: cada amostra é representada pela primeira letra no nome da estação de amostragem, seguido da identificação PM10 e a data de amostragem. ....	87
Figura 36 – Gráfico de pesos de PC2 versus pesos de PC1. ....	88

## Lista de Tabelas

Tabela 1 – Limites de concentração estabelecidos na Resolução 491 do CONAMA com padrões intermediários (PI) e padrões finais (PF).....	6
Tabela 2 – Artigos que analisaram HPA em MP <sub>10</sub> , com informações sobre o local estudado, concentração de BaP, concentração total e recuperação. ....	20
Tabela 3 – Acrônimos e propriedades físico-químicas dos HPA observados ..	24
Tabela 4 – Planejamento fatorial usado na otimização da etapa de concentração e níveis dos fatores escolhidos. ....	34
Tabela 5 – Parâmetros cromatográficos do CG-EM Agilent para o método utilizado na separação e determinação dos 18 HPA.....	38
Tabela 6 – Parâmetros do modo SIM para CG-EM Agilent.....	39
Tabela 7 – Tempos de retenção para os 22 compostos obtidos no CG-EM Agilent .....	44
Tabela 8 – Limites de quantificação e detecção para o primeiro teste de extração de MRC de sedimento.....	46
Tabela 9 – Teste de extração preliminar com MRC de sedimento. Valores médios de recuperação obtidos e respectivos valores certificados e intervalos de aceite. ....	47
Tabela 10 – Curvas de calibração finais no novo instrumento .....	49
Tabela 11 – Relação sinal/ruído das diluições para determinação de LoD e LoQ .....	51
Tabela 12 – Limites, LoD e LoQ, para cada substância.....	51
Tabela 13 – Experimentos e seus respectivos valores para cada variável compondo o planejamento fatorial completo, usado para a otimização dos testes de recuperação .....	55
Tabela 14 – Valores de resposta (Matriz Y) para os diferentes experimentos realizados no planejamento fatorial completo .....	56
Tabela 15 – Resultados médios dos ensaios de recuperação na configuração otimizada do Syncore.....	59
Tabela 16 – Concentrações e recuperações percentuais obtidas para o MRC tipo MP <sub>10</sub> .....	60
Tabela 17 – Concentrações calculadas dos compostos em filtros sem MP .....	63

Tabela 18 – Soma das concentrações de HPA, em massa de MP e volume de ar, para amostras do ponto Fercal de 2018, com concentrações de BaP e de MP <sub>10</sub> . .....	64
Tabela 19 – Soma das concentrações de HPA, em massa de MP e volume de ar, para amostras do ponto Rodoviária de 2018, com concentrações de BaP e de MP <sub>10</sub> . .....	65
Tabela 20 – Soma das concentrações de HPA, em massa de MP e volume de ar, para o período da seca em 2022, com concentrações de BaP e de MP <sub>10</sub> . .	69
Tabela 21 – Soma das concentrações de HPA, em massa de MP e volume de ar, para o período de chuvas em 2022/2023, com concentrações de BaP e de MP <sub>10</sub> . .....	71
Tabela 22 – Razões de diagnóstico usadas para identificar possíveis fontes de HPA, com valores de referência e trabalhos usados como referência; .....	80
Tabela 23 – Resultados obtidos para 8 razões de diagnóstico durante os períodos de seca, chuva e média total, para Fercal e Rodoviária.....	81
Tabela 24 – Resultado para as 8 razões de diagnóstico com concentrações corrigidas pelas recuperações percentuais, para os dois períodos e para os dois pontos. ....	82

# 1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

## 1.1 Introdução

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) são substâncias orgânicas originadas de processos de combustão incompleta ou de reações de pirólise (Jacobson, 2012). Devido ao seu potencial carcinogênico (Bernardo et al., 2016), os HPA se tornaram um grupo de moléculas que atrai muita atenção de organizações governamentais pelo mundo e ao longo dos anos. Apesar de componentes minoritários no meio ambiente, seus impactos à saúde tornam estes compostos tão relevantes e preocupantes, o que leva à demanda de monitoramento destas espécies em diferentes compartimentos ambientais (Keyte et al., 2013). Alguns destes HPA são considerados poluentes prioritários, como o benzo(a)pireno, sendo investigados por diferentes organizações mundiais desde que os Estados Unidos ratificaram seu monitoramento em 1994, devido sua persistência em matrizes ambientais, reatividade e efeitos à saúde (Jia et al., 2020).

Conhecimentos sobre os impactos de diferentes contaminantes, são ferramentas essenciais para o desenvolvimento de estratégias de monitoramento da qualidade do ar. Com o passar dos anos, a Organização Mundial da Saúde (OMS) passou a reconhecer a poluição do ar como o problema de maior impacto ambiental (WHO, 2016). Lelieveld e colaboradores (2015) mostraram que no ano de 2010 o número de mortes prematuras, associadas à poluição atmosférica, ultrapassava três milhões, com estimativas de continuar crescendo. Segundo o *United Nations Environment Programme* (UNEP), atualmente estas mortes prematuras são estimadas em 7 milhões por ano (UNEP, 2021). Tendo em vista potenciais riscos à saúde humana, dos animais e do meio ambiente, o monitoramento de poluentes atmosféricos é visto como uma das chaves para tomada de decisão por parte dos legisladores e gestores públicos.

Poluentes que muito afetam a qualidade do ar, os materiais particulados (MP) representam diferentes perigos, crônicos e agudos, para a saúde humana. No Distrito Federal (DF) o MP atmosférico tem monitoramento pontual de sua

concentração para frações totais e frações menores que 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{10}$ ) em diferentes localidades, sem monitoramento de frações finas. Estas frações finas, menores que 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{2,5}$ ), são as mais importantes e monitoradas mundialmente, por seu perigo agudo à saúde e ampla difusão no meio ambiente. A partir de filtros usados na coleta de MP pelo Instituto Brasília Ambiental (IBRAM), este estudo pretende adaptar e implementar uma técnica de determinação de HPA, substâncias não quantificadas no DF até então.

Não há um método analítico estabelecido para determinar os HPA na legislação vigente e diversos estudos detectaram este poluente em diferentes localidades do Brasil. Na região do DF não foram quantificados HPA em estudos anteriores. Mesmo em regulações que citam esses poluentes não há um grande aprofundamento das características e concentrações. O maior consenso é sobre o limite de benzo(a)pireno em 1  $\text{ng}/\text{m}^3$  para a média anual, usado pelo parlamento europeu (EC, 2004) como marcador de HPA pela sua carcinogenicidade.

Este estudo buscou determinar a concentração de 18 HPA em amostras reais, agregando maior conhecimento em um tema que carece de mais estudos regionais. As investigações foram feitas a partir da estrutura de coletas já existente na região para  $\text{MP}_{10}$  e da capacidade analítica do Grupo de Automação, Quimiometria e Química Ambiental (AQQUA) da Universidade de Brasília (UnB). Soma-se também, ao portfólio do grupo AQQUA, capacidade de determinar esta classe de compostos associados a materiais particulados, que em parceria com o IBRAM pode contribuir para melhor entender a qualidade do ar no DF. Produz-se também dados até então inéditos sobre tendências destes 18 HPA quanto à região de amostragem do MP e quanto à sazonalidade na capital brasileira.

## 1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo implementar um método analítico para quantificação de HPA em MP<sub>10</sub> no Distrito Federal, considerando a importância desta análise e os possíveis impactos destes contaminantes.

### 1.2.1 *Objetivos específicos*

- I. Estabelecer método de extração para HPA em material particulado, baseado em metodologias da literatura;
- II. Investigar as eficiências de extração e concentração de extratos, por meio de análise de padrões de referência (mix de HPA) e materiais de referência certificados de sedimento e poeira tipo MP<sub>10</sub>;
- III. Determinar concentrações de HPA em MP<sub>10</sub> para amostras de 2018, 2022 e 2023;
- IV. Analisar tendências, para duas estações de amostragem de MP, frente ao perfil e concentrações dos HPA;
- V. Investigar variações sazonais e possíveis fontes dos HPA presentes no MP<sub>10</sub> do DF;

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Qualidade do ar

A atmosfera é formada majoritariamente por gases. As moléculas de oxigênio e nitrogênio, juntas, representam 99% do ar e dão condições para a manutenção da vida como conhecemos. Muitas dinâmicas, porém, dependem dos componentes minoritários, gases ou partículas, que representam o 1% restante. Por exemplo, o efeito estufa e camada de ozônio dependem de componentes minoritários. A alteração dos níveis e dos tipos destes componentes pode gerar novas dinâmicas na atmosfera. Mesmo sob pequenas concentrações, podem promover desde alterações tênues, modificando a visibilidade ou as cores do céu, até afetar a saúde de seres vivos. (Jacobson, 2012).

Substâncias ou materiais que normalmente não seriam encontrados em um determinado meio, são considerados contaminantes quando presentes nestes meios. Contaminantes com origem antrópica, quando possuem capacidade de provocar efeitos negativos ao ambiente ou a seres, são considerados poluentes ambientais (Guidotti, 2015). Gases e Partículas considerados contaminantes atmosféricos são originados por diferentes processos. Poluentes são considerados primários ou secundários, a depender de sua origem. Os primários são emitidos diretamente para a atmosfera e os secundários se formam no ar, por meio de processos biogeoquímicos e fotoquímicos. Podem se apresentar na forma gasosa, como óxidos de nitrogênio, gás carbônico ou ozônio, ou na forma de aerossóis, sólidos e líquidos, tais como os materiais particulados (Jacobson, 2012). Os mecanismos de ação destas espécies na atmosfera, em diferentes cenários, dependem de suas naturezas físico-químicas, as quais podem ser diversas.

Além da atividade humana, características geográficas e meteorológicas também são capazes de influenciar a dispersão de contaminantes atmosféricos, determinando a qualidade do ar em uma região e criando diferentes cenários de risco (WHO, 2006). A cidade de Cubatão (SP), conhecida na década de 1980 como “Vale da Morte”, demonstra um cenário crítico. Os poluentes atmosféricos da região, emitidos principalmente pela atividade industrial, têm sua dispersão

comprometida pelo relevo montanhoso, aumentando a exposição de populações a poluentes (Sarra et al., 2021).

De acordo com a Organização Mundial de Saúde, a exposição humana a diferentes poluentes atmosféricos está intimamente associada a efeitos adversos à saúde, desde crônicos até agudos (WHO, 2016). Anualmente cerca de 7 milhões de mortes prematuras estão associadas à poluição do ar, sendo considerada a maior ameaça ambiental para a saúde pública (UNEP, 2021).

Monitoramento da qualidade do ar é reconhecido pela OMS como um importante instrumento para auxiliar políticas públicas. O conhecimento acerca da qualidade do ar permite, aos responsáveis pela saúde, tomar decisões de maneira mais segura e correta. Segundo Shah et al. (2013), aumentos em concentrações de poluentes atmosféricos como monóxido de carbono, dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio, ozônio e material particulado (MP) estão diretamente associados a internações hospitalares por problemas cardiovasculares. Estima-se que até mesmo pequenas ações para melhorar os padrões de qualidade do ar estão associados a grandes benefícios na saúde pública, que podem economizar muitos gastos no setor de saúde.

No Brasil, o monitoramento da qualidade do ar foi instituído em 1989 através do Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR). O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu, no PRONAR, limites máximos para emissão de poluentes na atmosfera. (BRASIL, 1989). Em 2018, a resolução 491 do CONAMA definiu a atualização mais recente para os limites máximos e incluiu o monitoramento obrigatório de novos poluentes (BRASIL, 2018). A resolução traz padrões intermediários e finais para a concentração de diferentes poluentes, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Limites de concentração estabelecidos na Resolução 491 do CONAMA com padrões intermediários (PI) e padrões finais (PF)

Poluente Atmosférico	Período de Referência	PI-1	PI-2	PI-3	PF	
		µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	µg/m <sup>3</sup>	ppm
Material Particulado – MP <sub>10</sub>	24 horas	120	100	75	50	-
	Anual <sup>1</sup>	40	35	30	20	-
Material Particulado – MP <sub>2,5</sub>	24 horas	60	50	37	25	-
	Anual <sup>1</sup>	20	17	15	10	-
Dióxido de Enxofre – SO <sub>2</sub>	24 horas	125	50	30	20	-
	Anual <sup>1</sup>	40	30	20	-	-
Dióxido de Nitrogênio – NO <sub>2</sub>	1 hora <sup>2</sup>	260	240	220	200	-
	Anual <sup>1</sup>	60	50	45	40	-
Ozônio – O <sub>3</sub>	8 horas <sup>3</sup>	140	130	120	100	-
Fumaça	24 horas	120	100	75	50	-
	Anual <sup>1</sup>	40	35	30	20	-
Monóxido de Carbono – CO	8 horas <sup>3</sup>	-	-	-	-	9
Partículas Totais em Suspensão - PTS	24 horas	-	-	-	240	-
	Anual <sup>4</sup>	-	-	-	80	-
Chumbo – Pb <sup>5</sup>	Anual <sup>1</sup>	-	-	-	0,5	-

Nota: <sup>1</sup> – média aritmética anual, <sup>2</sup> – média horária, <sup>3</sup> – máxima média móvel obtida no dia, <sup>4</sup> – média geométrica anual, e <sup>5</sup> – medido nas partículas totais em suspensão.

Apesar de apresentar padrões progressivos, não há uma meta clara para adoção dos limites subsequentes além de uma revisão a cada 3 anos, do padrão adotado. Não há previsões objetivas de quando serão alcançados os padrões finais recomendados pela OMS, ficando a critério dos órgãos ambientais estaduais e distrital a progressão. Como estes poluentes estão correlacionados com perigos diretos à saúde, seu monitoramento e controle é de grande importância.

Para este monitoramento, institucional, da qualidade do ar ainda não há uma cobertura completa no Brasil. Apenas 12 das 27 Unidades Federativas (UF) fazem este monitoramento, com uma grandes diferenças nas áreas e nos contaminantes monitorados. Somente cerca de um quarto das UF publicou recentemente relatórios da qualidade do ar (BRASIL, 2022). Muitas vezes o monitoramento feito em diferentes UF se limita a detectar um ou dois poluentes, para apresentar índices de qualidade estabelecidos por guia do Ministério do Meio Ambiente (BRASIL, 2020).

## 2.2 Material particulado

Contaminantes relacionados a diferentes impactos na atmosfera, os materiais particulados (MP) compõem uma das classes mais estudadas da literatura. Também chamados de aerossóis, apresentam uma grande complexidade de características físicas e químicas, sendo considerados um dos mais importantes poluentes atmosféricos (Harrison and Yin, 2000; Hopke et al., 2020; Lelieveld et al., 2015).

MP podem ser originados naturalmente, em processos como a suspensão de partículas do solo ou a partir do *spray* marinho. São originados de maneira antrópica, em processos de queima ou abrasão de diferentes materiais. Quando emitidos diretamente, são chamados de primários, e quando se formam na atmosfera, por nucleação, são secundários. Suas fontes também podem ser classificadas como móveis ou fixas. Veículos a base de combustíveis fósseis, são os principais emissores de materiais particulados, tanto pelo processo de queima como pelos processos mecânicos que promovem a suspensão de diferentes materiais (Kim et al., 2015). Gases emitidos em processos de combustão podem também dar origem a aerossóis na atmosfera. Desta forma MP relacionados à queima podem ser primários ou secundários. Fontes fixas também podem apresentar contribuições importantes para a emissão destas partículas. Vulcões, florestas, desertos e mares, são fontes fixas e naturais comuns destes materiais. Indústrias, atividades de mineração e centros urbanos, são fontes antrópicas e fixas de alto impacto.

Uma revisão feita por Hopke e colaboradores (2020) mostra diferentes fontes de MP reportados em várias localidades do mundo, mas os autores chamam atenção para os aerossóis inorgânicos secundários (AIS). Estes são gerados na atmosfera pela interação de diferentes compostos de enxofre e nitrogênio. Estas partículas podem trazer danos à saúde humana e foram reportadas como a principal origem de MP para diversas regiões.

Outra classificação importante para os materiais particulados se dá através do seu tamanho. Estas partículas alcançam, através de diferentes mecanismos de crescimento, dimensões que variam de unidades de nanômetros a centenas de micrômetros. Comumente estas partículas são divididas pelo seu diâmetro aerodinâmico, entre grossas, maiores que 2,5  $\mu\text{m}$ , e finas, menores que

2,5  $\mu\text{m}$ . Cada fração apresenta diferentes impactos, respectivos aos seus tamanhos e à maneira que estas frações interagem com outras espécies na atmosfera (Kelly e Fussell, 2012). A Figura 1 mostra alguns tipos de particulados em relação a faixas de tamanho como  $\text{MP}_{10}$  ( $< 10 \mu\text{m}$ ),  $\text{MP}_{2,5}$  ( $< 2,5 \mu\text{m}$ ),  $\text{MP}_1$  ( $< 1 \mu\text{m}$ ) e  $\text{MP}_{0,1}$  ( $< 0,1 \mu\text{m}$ ). Particulados grossos podem compreender desde a suspensão de solo, alguns tipos de bactérias ou fuligem de combustão incompleta. Frações finas englobam diversos tipos de partículas provenientes da queima de carvão, biomassa, derivados de petróleo ou até vírus e algumas bactérias. O tamanho de cada fração tem influência na sua dispersão e persistência na atmosfera. Frações grossas tentem a ter menores tempos de residência na atmosfera, precipitando rapidamente. Frações finas são menos influenciadas por deposição seca, ação da gravidade, mas são capazes de se agregar, dando origem a partículas maiores (Brito et al., 2018). Na atmosfera esses aerossóis, dependendo do seu tamanho, podem demorar de minutos a anos para precipitar por 1 km pela ação da gravidade (Jacobson, 2012).

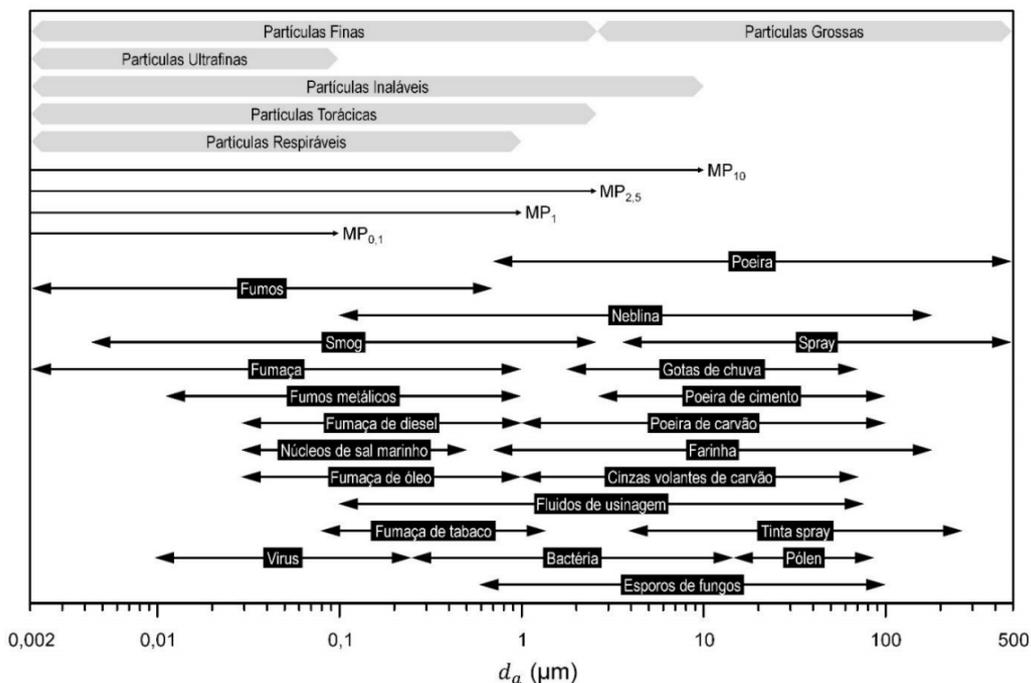


Figura 1 – Frações de Material Particulado e seus diâmetros médios (Brito et al., 2018)

Diferenças no tamanho de aerossóis impactam sua ação nos diversos processos que podem estar envolvidos, sendo determinante para seu efeito em

seres humanos. Quanto à saúde, as frações mais grossas de MP estão associadas a irritações no sistema respiratório e doenças respiratórias crônicas. Frações finas estão associadas a morbidades e mortalidades cardiovasculares e respiratórias agudas (Deng et al., 2019). Frações finas possuem maior capacidade de penetração nos sistemas respiratório e circulatório que frações grossas, apresentando maior impacto quando menores que  $10\ \mu\text{m}$  (de Kok et al., 2006). Na Figura 1, observa-se a penetração de partículas no sistema respiratório em função dos diferentes diâmetros. Partículas finas, torácicas ou respiráveis, podem entrar nos alvéolos pulmonares, chegando até à corrente sanguínea. Partículas grossas, inaláveis quando menores que  $10\ \mu\text{m}$ , podem alcançar os brônquios e se depositar nos tecidos pulmonares ou na traqueia (Kim et al., 2015).

Materiais particulados podem ser um fator de risco ainda maior à saúde, quando consideradas populações vulneráveis. Crianças, idosos e gestantes, bem como populações de baixa renda e trabalhadores domésticos, são os mais afetados por estes contaminantes (Johnson et al., 2021; Maung et al., 2022; Rajagopalan et al., 2020). Johnson e colaboradores (Johnson et al., 2021) observaram relações entre exposição a  $\text{MP}_{2,5}$  e  $\text{MP}_{0,1}$  em período pré-natal e a incidência de problemas no nascimento ou impactos nos sistemas respiratórios, desenvolvimento cerebral e imunidade de crianças. Mais recentemente doenças que até então não eram associadas ao material particulado também passaram a ser correlacionáveis, como Alzheimer e outras doenças neurológicas (Cheng et al., 2024).

Dado impacto dos aerossóis sobre a saúde humana, processos de controle de suas emissões são comumente adotados. Durante a pandemia de COVID-19 novos materiais filtrantes foram explorados e diferentes usos foram popularizados. Em uma revisão Ji e colaboradores (Ji et al., 2023) demonstram que diferentes materiais podem ser usados para controlar as emissões de MP em diferentes níveis, como máscaras KN95 ou filtros para janelas, mas ressaltaram que novos materiais carecem de maiores investigações. Industrialmente os principais mecanismos de separação de MP de emissões gasosas, para controle de seu lançamento no meio ambiente, são filtros de manga e precipitadores eletrostáticos (Chiaramonte De Castro et al., 2020).

O monitoramento de MP pode ser feito de diferentes maneiras. Comumente são obtidos por amostradores ativos de tipo *offline*, quando não há geração de dados sobre a composição química durante a amostragem. Uma alternativa, com a quantificação de gases no ar e íons solúveis em água associados ao MP, são os amostradores de tipo *online*, onde as determinações são feitas por cromatografia iônica. Nestes equipamentos (*offline* e *online*) há o monitoramento do volume amostrado, com maior precisão nos de tipo *online*, que quantificam com resolução de horas. Amostradores podem se diferenciar também como os de grandes ou pequenos volumes (Galvão et al., 2018; Maceira et al., 2020).

Dentre os materiais mais comuns para reter MP, filtros de quartzo, Teflon ou policarbonato são usados quando o objetivo é analisar compostos inorgânicos. Quando se deseja analisar compostos orgânicos, filtros de fibra de vidro ou quartzo são normalmente utilizados. A escolha do filtro é determinada pelos níveis de resposta obtidos para cada determinação em filtros brancos (sem amostra) e a capacidade de retenção de gases de cada filtro. Análises envolvendo estas partículas podem variar de investigações acerca do perfil das frações de MP às determinações de compostos adsorvidos no material. As primeiras análises englobam a separação das frações por peneiramento e gravimetria, com diferentes abordagens e escolha de frações.

Atualmente, as frações mais investigadas na literatura científica são MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub>, mesmo não sendo as únicas. A Resolução 491 do CONAMA, cujos limites de emissão foram apresentados na Tabela 1, prevê o monitoramento somente destas frações, MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub>. Exemplos de estudos mais recentes, como Bergmans e colaboradores (2022) ou Johnson e colaboradores (2021), investigaram frações como MP<sub>1,0</sub> ou MP<sub>0,1</sub>, indicando a importância de se conhecer as concentrações e características de frações ainda menores dos MP.

As análises químicas dos materiais particulados podem ser diversas, determinando espécies inorgânicas ou orgânicas associadas ao MP. Para a Resolução CONAMA, por exemplo, a concentração de chumbo no ar tem um limite definido na análise de particulados totais em suspensão (PTS). Metais em MP podem ser determinados por uma diversidade de técnicas analíticas, com ou sem preparo de amostra (Ogrizek et al., 2022).

Substâncias orgânicas em MP também são determinadas por diferentes técnicas, geralmente envolvendo métodos de separação das espécies, como métodos cromatográficos (Galmiche et al., 2021). Cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM) é a principal técnica usada, mas pode haver diferentes adaptações, com uso de cromatografia líquida ou espectrometria de massas tandem espectrometria de massas, para análises mais condizentes com as especificidades desejadas (Maceira et al., 2020).

Diferentes etapas de preparo de amostras são usadas na análise de orgânicos em MP. Podem ser usados diferentes métodos de extração sólido líquido, assistidos por micro-ondas, ultrassom ou fluido supercrítico. Para a retirar impurezas (etapa conhecida como *clean up*), podem ser utilizadas filtrações com diferentes membranas, de acordo com a especificidade dos compostos de interesse. Assim como algumas técnicas de extração em fase sólida também são utilizadas. Para os compostos orgânicos voláteis (COV) também são usadas técnicas de dessorção direta no injetor de cromatógrafos gasosos (Liu et al., 2019).

Estudos anteriores foram feitos para caracterizar, quantificar e relacionar o MP no DF com seus impactos. Tendo em vista que o bioma de cerrado é marcado por prolongadas estações de seca, com presença de queimadas naturais, é esperado que haja emissões de partículas nestas queimadas. Também importante para a caracterização destas emissões no DF, a região da Fercal apresenta duas unidades produtivas de cimento Portland. Nesta região há mineração de calcário, contribuindo para a suspensão de particulados grossos, e grandes fornos, contribuindo para a emissão de partículas finas.

Réquia e Abreu (2011) associaram valores de concentração de PTS monitorados no DF entre 2007 e 2009 com dados de internações e óbitos do sistema de saúde Datasus. Os autores encontraram correlações entre as concentrações de PTS e número de internações e óbitos de crianças e idosos. Réquia (2015) modelou a exposição da população do DF à poluição atmosférica que impacta a região, com base na ocupação do solo e nas fontes de poluentes.

Quimicamente, o MP no DF foi analisado por Moraes (2016), Ferreira (2016), Silva (2019), Silva (2021) e, mais recentemente, por Maia e colaboradores (2022). Nestes trabalhos foram analisados diferentes frações de

MP, obtidos de diversos pontos amostrais em regiões do DF. Todos os trabalhos trataram sobre análises elementais ou de substâncias inorgânicas.

Morais (2016) quantificou Hg em PTS do DF para as regiões central de Brasília e Fercal, em quatro pontos de amostragem, com amostradores de grandes volumes (AGV) comerciais, Figura 2a. Apesar de determinar o Hg em concentrações abaixo de níveis recomendados pela OMS, este estudo encontrou indícios preocupantes de que poluentes gerados na região Fercal se espalham para outras localidades no DF.

Ferreira (2016) identificou fontes de particulados finos e grossos no DF, através de marcadores iônicos solúveis em água. O autor utilizou amostradores de construção própria, Figura 2b, em 5 localidades diferentes, Taguatinga, Asa Sul, Rodoviária, Fercal e Planaltina. O estudo apontou uma influência do MP gerado na Fercal sobre outras regiões, considerando os valores de  $\text{Ca}^{2+}$ , característico da mineração, e as razões entre  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ . Esta correlação somente não foi observada para a região Planaltina. As principais fontes identificadas foram cimenteiras e automóveis, para frações grossas, e fontes secundárias e queimas, para frações finas.

Silva (2019) realizou uma análise exploratória da variação de concentrações de Hg e composições elementares em PTS e  $\text{MP}_{10}$  do DF. O estudo utilizou AGV em quatro pontos das regiões central de Brasília e Fercal. Utilizando análise de componentes principais (PCA) e análise hierárquica de agrupamentos (HCA), este trabalho encontrou indícios de que o Hg no MP da região é majoritariamente relacionado à queima de combustíveis fósseis. Outro indício encontrado é de que a atividade cimenteira da região Fercal afeta a composição elementar da região central de Brasília.

Silva (2021) realizou análises de íons ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) e elementos (Al, Ba, Cu, P e Zn) solúveis em água, presentes em  $\text{MP}_{10}$  do DF. Amostras foram obtidas de três pontos distintos, Fercal, Rodoviária e Zoo com AGV. Este último ponto, na região do Zoológico de Brasília, representa uma região mais afastada do centro de Brasília, cercado de áreas verdes. Apesar de amostras obtidas no ponto Zoo apresentarem valores diferentes de Fercal e Rodoviária, não houve diferenças significativas entre as tendências dos pontos.

Maia e colaboradores (2022) caracterizaram  $\text{MP}_{10}$  do DF, coletados em 2018 e 2019 com AGV. Os autores fizeram análises dos mesmos íons e

elementos de Silva (2021), além de carbono total, isótopo  $^{13}\text{C}$  e morfologia do material particulado. Para os três pontos estudados, Fercal, Rodoviária e Zoo, encontraram relações entre os MP e queimadas naturais ou ressuspensão de solos. Os pontos Fercal e Rodoviária apresentaram resultados muito similares durante o período de seca, com concentrações de  $\text{MP}_{10}$  próximas e mesmos íons majoritários,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{Na}^+$ . O regime de chuvas também é apontado, no estudo, como um fator determinante para a composição química e morfológica do  $\text{MP}_{10}$  no DF.

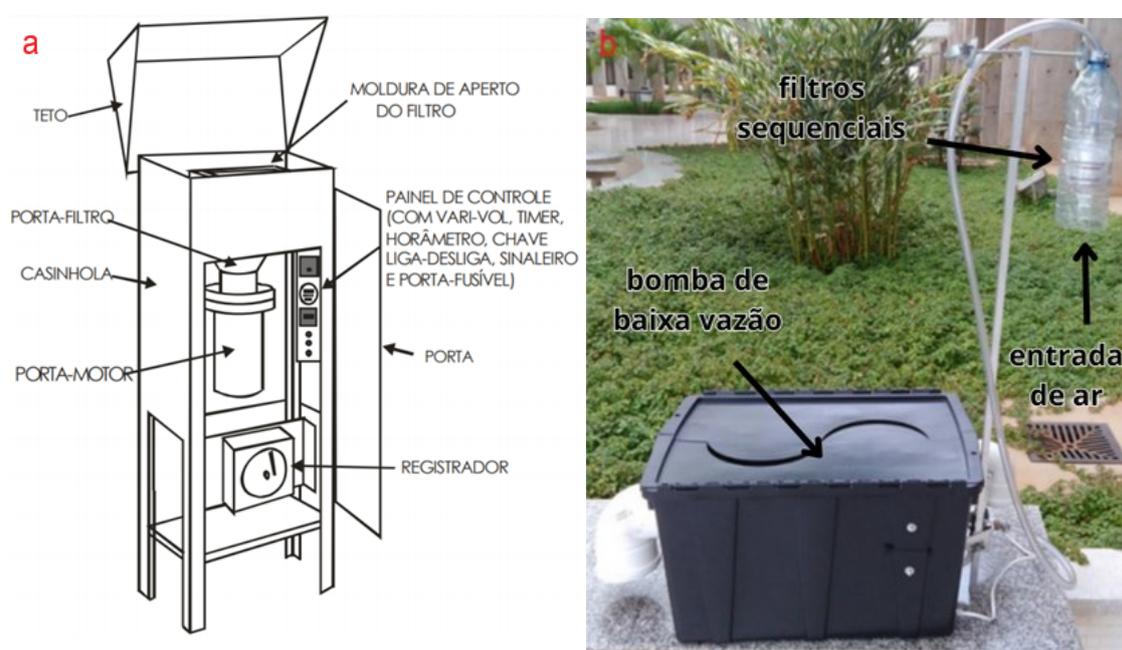


Figura 2 – Amostrador de grandes volumes (AGV) comercial, para coleta de PTS (Dias, 2016a) e amostrador de construção própria de Ferreira (2016), figura adaptada.

Nenhum trabalho, até então, analisou substâncias orgânicas na atmosfera do DF, onde há uma lacuna de pesquisa. Considerando que autores e autoras citados apontam a influência de queima de combustíveis, queimadas naturais e emissões da indústria de cimentos, é importante conhecer substâncias orgânicas que também são geradas nestes processos. Estas substâncias também podem ser usadas para identificar as fontes do MP do DF, aumentando o entendimento acerca dos emissores destes contaminantes atmosféricos.

### 2.3 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Dentre diferentes poluentes atmosféricos que oferecem risco à saúde humana, os MP e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são comumente investigadas na literatura científica. Estas classes não estão apenas associadas a potenciais problemas respiratórios, carcinogenicidade e mortalidade, mas costumam compartilhar fontes similares, estando frequentemente correlacionadas entre si.

Considerados poluentes ubíquos, os HPA podem ser encontrados em solos, água, ar ou até alimentos (Kim et al., 2013; Abdel-Shafy e Mansour, 2016; Sampaio et al., 2021). Por esta distribuição generalizada, são considerados poluentes de alta exposição e, dada sua periculosidade, compostos de alto risco à saúde humana. Assim como as bifenilas policloradas (do inglês *polychlorinated biphenyls*, PCB) e os éteres difenílicos polibromados (do inglês *polybrominated diphenyl ether*, PBDE). Estas três classes de substâncias, consideradas como poluentes orgânicos persistentes, apresentam grande capacidade de bioacumulação, dada sua característica lipofílica (Mulder et al., 2015). POP podem ser transportados por grandes distâncias e através de todos os compartimentos ambientais, e por sua estabilidade permanecem na natureza por grandes períodos como esquematiza a Figura 3. Na atmosfera estes compostos tendem a ser transportados das regiões de baixa latitude (próximas à linha do equador) para as de alta latitude (próximas aos polos) através de um efeito conhecido como destilação global (Mishra et al., 2022).



Figura 3 – Representação esquemática do transporte e distribuição de POP no meio ambiente. (Adaptado de Mishra et al., 2022)

HPA são formados em processos de combustão, possuem anéis aromáticos conjugados e podem apresentar diferentes impactos à saúde humana. Na atmosfera interagem com hidroxilas, grupos nitro ou ozônio, podendo originar compostos ainda mais perigosos (Keyte et al., 2013). Os HPA podem ser divididos em compostos mais leves, que apresentam menos de 4 anéis aromáticos, e os mais pesados, aqueles com 4 ou mais anéis aromáticos (Jia and Rogers, 2020).

Estes compostos são emitidos por uma variedade de fontes como queima doméstica de carvão, madeira ou gás natural para aquecimento ou cozimento, processos industriais, plantas termelétricas, transporte por estradas e ambientes urbanos (Cave et al., 2018). Estas moléculas podem ser diferenciadas em petrogênicas, formados lentamente através da maturação de vapores do petróleo, e pirogênicas, formados a partir da queima incompleta em altas temperaturas. O processo de pirólise envolve a queima de materiais em temperaturas superiores a 400 °C, gerando transformação química características ao processo. Durante processos de tratamento de resíduos sólidos a pirolise pode ser uma técnica importante para reduzir a emissão de

poluentes, mas não exclui a formação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (Chen et al., 2021). Dentre estes compostos de origem petrogênica, que são geralmente mais leves, estão mais associados a frações gasosas. Por sua vez, compostos de origem pirogênica, que são mais pesados, estão geralmente associados a partículas em suspensão (Manzetti, 2013).

Nisbet e Lagoy (1992) fizeram uma comparação entre diferentes estudos e protocolos de medição de fator de toxicidade equivalente e chegaram à conclusão de que diferentes HPA podem apresentar diluição ou potencialização na toxicidade quando associados entre si. Os autores também endossaram a correlação de todos os compostos com benzo(a)pireno (BaP), Figura 4, a molécula de maior risco carcinogênico. Em diretiva, o parlamento europeu define um limite para a média anual de BaP em  $MP_{10}$  de  $1 \text{ ng/m}^3$ , com uma faixa de investigação entre  $0,4$  e  $0,6 \text{ ng/m}^3$  (EC, 2004). Valores acima da faixa justificam preocupação com a qualidade do ar. Até 2011, nas poucas regulações que determinavam níveis de concentração máximas de HPA, o BaP era o único composto escolhido para representar a classe (Sampaio et al., 2021). Legislações mais recentes definem limites aceitáveis para a presença de HPA em comidas, considerando a soma de 4 HPA (BaA, Chr, BbF e BaP). A União Europeia regulou limites de policíclicos em diferentes tipos de alimentos, como óleos vegetais ou carnes defumadas, onde o BaP tem limites variando de  $1$  a  $6 \text{ } \mu\text{g/kg}$  e a soma dos 4 HPA entre  $10$  e  $35 \text{ } \mu\text{g/kg}$  (EC, 2011).

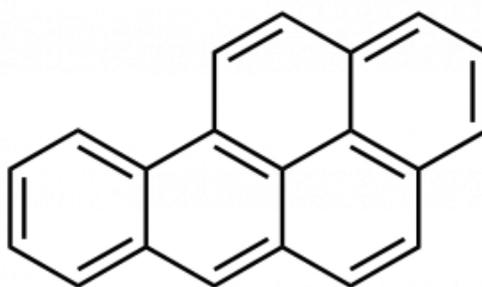


Figura 4 – Estrutura química da molécula do benzo(a)pireno

As razões entre os valores de concentração de diferentes HPA podem indicar tipos de fontes que geraram estas substâncias (Tobiszewski and Namieśnik, 2012; Amodio et al., 2014; Brito et al., 2018). Estas relações entre

pares de HPA são conhecidas como razões de diagnóstico e são aplicadas por diversos trabalhos que analisaram esta classe de poluentes, mas sofrem diversas críticas. Katsoyiannis e Breivik (2014), por exemplo, ressaltam que quando comparadas diferentes razões de diagnóstico com as distâncias características de transporte de cada substância na atmosfera há grande divergência nos resultados. Outros trabalhos também analisam as composições de policíclicos em MP através de ferramentas quimiométricas como análise de componentes principais (do inglês *principal component analysis*, PCA) e regressão linear múltipla (do inglês *multiple linear regression*, MLR) para determinação das fontes de emissão destes poluentes. (Cave et al., 2018)

Segundo Cave e colaboradores (2018), que fizeram um apanhado sobre as publicações a cerca de HPA nos últimos anos, 30% dos trabalhos nas áreas de ecologia e ciência ambiental estão relacionados a estas substâncias. Nas áreas de química que correlacionam meio ambiente e métodos analíticos, a fração que discorria sobre HPA era de 20%. Cave e colaboradores (2018) reconheceram esta quantidade de trabalhos como uma barreira para a realização de grandes estudos de revisão, dado o volume de material e a velocidade em que as informações da área se atualizam. Em geral, os autores conseguiram constatar que a maior parte dos trabalhos relaciona os compostos de HPA com os resultados obtidos para BaP, trazendo informações em relação a este composto. Em breve pesquisa de trabalhos presentes na plataforma *Web of Science*, utilizando os termos “*pah*” (HPA em inglês) e “*particulate matter*” (MP em inglês), deram origem a um conjunto de dados bibliométricos, considerando 2900 artigos, publicados nas últimas duas décadas. Analisando as palavras-chave de maior coocorrência, através do *software VOSviewer*, foi obtido um mapa de correlações dos termos, representado na Figura 5.

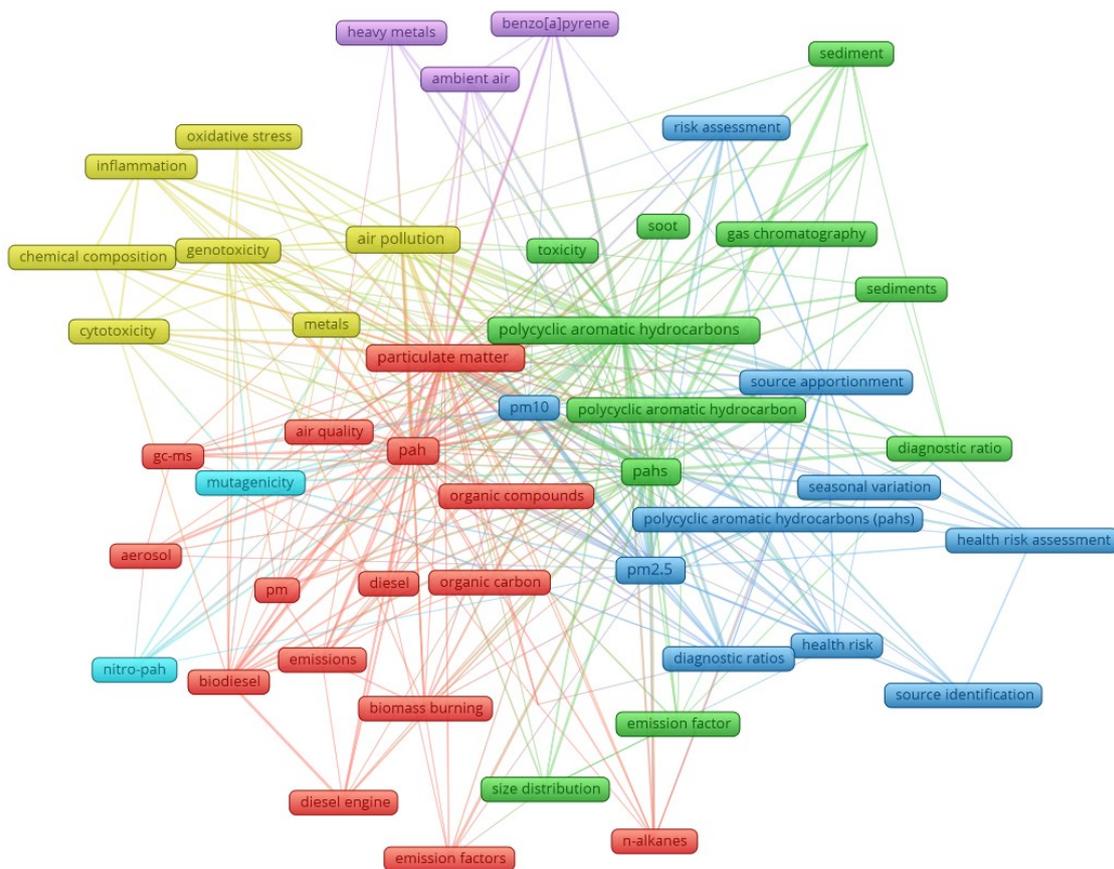


Figura 5 – Mapa de correlação de palavras-chave. Gerado através do *software* VOSviewer (dados: *Web of Science*, agosto de 2023).

Na Figura 5 é possível ver as palavras-chave com maior coocorrência ligadas por linhas coloridas, onde as cores são definidas por grupos mais próximos. Nota-se dentre os termos mais repetidos uma constância entre temas de qualidade do ar (*air quality*, *air pollution* e *ambient air*) e saúde (*health risk*, *health risk assessment*, *toxicity*, *mutagenicity*, *genotoxicity*, *cytotoxicity*, *inflammation* e *oxidative stress*). As principais frações discriminadas são MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub>, (*pm10* e *pm2.5*) e a principal técnica de análise é a cromatografia gasosa (*gas chromatography* e *gc-ms*). Entre os agrupamentos azul e verde há termos relacionados à investigação de fontes dos HPA (*source identification*, *source apportionment*, *diagnostic ratio* e *diagnostic ratios*), mostrando também a importância que as razões de diagnóstico tiveram nos trabalhos das últimas décadas. Os diferentes trabalhos também apresentam diversas abordagens analíticas para a determinação dos HPA.

Após coletadas as amostras de MP, os HPA geralmente são extraídos por técnicas térmicas ou de extração sólido-líquido, e depois os extratos são submetidos a uma etapa de *clean up* antes da determinação (Galvão et al., 2018; Maceira et al., 2020). A extração sólido-líquido, utilizando solventes orgânicos, é o tipo mais comum de extração para esta classe de compostos. Classicamente o método *Soxhlet*, que apresenta vidraria própria para a extração sólido-líquido com ciclos de evaporação e condensação de solventes, era largamente usado, sendo o método padronizado por órgãos ambientais (USEPA 3540A, 1990). Esta técnica, porém, usa grandes volumes de solvente e depende de muitas horas de extração. Atualmente técnicas como extração assistida por ultrassom ou micro-ondas são preferíveis, onde há uma redução no tempo de extração e um volume de solvente menor. Os solventes mais comuns na extração de HPA são diclorometano (DCM), acetona (ace), n-hexano (hex), metanol, acetato de etila (EtAc), tolueno ou misturas destes (Christensen et al., 2005; Yu et al., 2020; Zhai et al., 2016). Diferentes etapas de *clean up* podem suceder a extração. Trabalhos mais antigos majoritariamente utilizavam colunas cromatográficas com sílica gel, alumina ou sulfato de sódio anidro. Mais recentemente é comum encontrar uma variedade de filtrações, com diferentes membranas ou filtros de seringa, como celulose regenerada, nylon, poliamida, PTFE e fibra de vidro (Cristale, 2008; Ari et al., 2020; Maceira et al., 2020; Sánchez-Piñero et al., 2021; Vu-Duc et al., 2021; Chen et al., 2023; Kermani et al., 2023). Extrações em fase sólida (do inglês *solid phase extraction*, SPE) também podem ser encontradas, com trabalhos usando também micro extração em fase sólida (do inglês *solid phase micro extraction*, SPME) (Maceira et al., 2020; Naing and Lee, 2020; Pietrogrande et al., 2023; Si et al., 2023). As técnicas de determinação mais comuns apontadas por Cave e colaboradores (2018) são espectrometrias de massa associadas a interfaces de cromatografia gasosa. Os HPA também podem ser analisados por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), com detectores de absorção molecular (ultravioleta), fluorescência molecular ou acoplados a espectrômetros de massas.

Diferentes estudos sobre HPA em MP<sub>10</sub>, feitos nos últimos anos, foram organizados na Tabela 2. Estes estudos foram obtidos em pesquisas sistemáticas através da plataforma Google Acadêmico, buscando contemplar diferentes regiões do mundo. Procurou-se também apresentar um escopo

representativo de países com características socioeconômicas comparáveis com o Brasil, em desenvolvimento. Estudos realizados no Brasil também compõem a Tabela 2.

Tabela 2 – Artigos que analisaram HPA em MP<sub>10</sub>, com informações sobre o local estudado, concentração de BaP, concentração total e recuperação.

Região estudada	BaP (ng/m <sup>3</sup> )	∑HPA (ng/m <sup>3</sup> )	Nº de HPA	Recuperação (%)	Referência
Kütahya, Turquia <sup>1</sup>	0,17 - 1,5	44,6 - 18,87	16	67 - 73	(Ari et al., 2020)
Islamabad, Paquistão <sup>6</sup>	1,12 - 5,08	28 - 67	16	85 - 120	(Mehmood et al., 2020)
Arequipa, Peru	0,16 - 2,30	2,3 - 20,8	16	75 - 114	(Valdivia et al., 2020)
Skawina, Polônia	1,7 - 8,11	9,00 - 237,91	16	Não reportado	(Ziola and Słaby, 2020)
Tehran, Irã <sup>2</sup>	15,25 - 37,08	231 - 401	16	80 - 104	(Baghani et al., 2021)
Chengdu, China <sup>3</sup>	5 - 11	48 - 81	16	74,3 - 112,9	(Sun et al., 2021)
Hanoi, Vietnam <sup>4</sup>	1,48	706,43	16	79 - 110	(Vu-Duc et al., 2021)
Kigali, Ruanda	1,56 - 2,64	20,7 - 23,0	15	60 - 102	(Kalisa et al., 2022)
Amritsar, Índia	1,2 - 3,2	18 - 164	16	79 - 113	(Kaur et al., 2022)
Ciudad Real, Espanha	0,010 - 0,232	0,21 - 2,50	18	52 - 134	(Lara et al., 2022)
Barrancas, Colômbia <sup>5</sup>	0,17 - 0,92	2,88 - 14,4	14	61 - 87	(Arregocés et al., 2023)
Gyeonggi-do, Korea <sup>3</sup>	0,06 - 0,11	1,43 - 7,92	18	82 - 129	(Lee et al., 2023)
Gdynia, Polônia (NE)	6,65	0,45 - 54,02	13	82 - 110	(Siudek, 2023)
Araraquara, Brasil	0,041 - 0,14	3,6 - 8,9	13	74 - 95	(Silva et al., 2010)
Campos dos Goytacazes, Brasil <sup>7</sup>	0,04 - 0,12	0,16 - 1,54	13	78 - 83	(Ferreira et al., 2021)
São Paulo, Brasil <sup>3</sup>	0,1 - 0,8	0,3 - 17,9	12	66 - 106	(Santos et al., 2022)
São Carlos, Brasil	0,07 - 0,25	0,98 - 2,03	15	80 - 110	(Carvalho et al., 2023)
Candiota, Brasil <sup>5</sup>	0,93	27,7	16	48 - 128	(Marmett et al., 2023)

Nota: <sup>1</sup> amostras de região próxima a 3 usinas termoeletricas e indústrias, <sup>2</sup> dentro de uma usina de compostagem, <sup>3</sup> valores aproximados inferidos de gráficos, <sup>4</sup> trabalho só reporta médias, <sup>5</sup> cidade próxima a mineração de carvão, <sup>6</sup> valores de recuperação excluem Naf, e <sup>7</sup> valores de recuperação excluem (Acy, Flo e Phe);

Os estudos apresentados na Tabela 2, para concentrações de BaP e soma de HPA, mostram grandes variações nos resultados apresentados. Muitos dos valores reportados estiveram acima da concentração de 1 ng/m<sup>3</sup>, limite para a legislação europeia. Poucos trabalhos não apresentaram valores acima do limite inferior de investigação da Diretiva 107 do Conselho Europeu (EC, 2004), sendo estes estudos os realizados em Ciudad Real, Gyeonggi-do, Araraquara,

Campo dos Goytacazes e São Carlos. Dentre os trabalhos feitos no Brasil nenhum identificou níveis de BaP ultrapassando o limite de 1 ng/m<sup>3</sup>, mas os valores reportados para Candiota e São Paulo ultrapassam o limite de investigação e chegaram próximos ao limite máximo.

Trabalhos investigando hidrocarbonetos policíclicos aromáticos comumente apresentam grandes faixas de recuperação, quando se tratando da garantia de qualidade analítica. Isto se dá pelo largo número de compostos, com grandes diferenças nas volatilidades de cada um. Recuperações para esta classe de compostos semivoláteis normalmente é reportada em uma faixa entre 50 e 150%. Dabrowski (2020) aponta que o uso de solventes de maior massa molecular, como *keepers*, melhora a recuperação e diminui a perda dos analitos. O autor usou diversos solventes como *keeper* em testes de recuperação em solvente, tendo com o isooctano melhorado o resultado para todos os HPA. Estudos sobre estas substâncias também apresentam outras características recorrentes, como variações espaciais e temporais das concentrações.

Choi e colaboradores (2016) fizeram uma análise de diferentes compostos orgânicos presentes em MP<sub>10</sub> da região de Seul (Coreia). Para os HPA analisados os pesquisadores relataram o impacto da sazonalidade nestas análises. Diferentes estações podem implicar grandes mudanças nas propriedades de mistura e dispersão de poluentes no ar, o que pode gerar perfis específicos de composições dentre os poluentes. Estudos como o de Cristale e colaboradores (2012), Araraquara – SP, apresentam valores de composição de HPA por emissões provenientes da queima de cana de açúcar em ambientes internos e externos. Neste trabalho é possível ver diferenças nas concentrações reportas para épocas de colheita (22,9 ng/m<sup>3</sup>) ou não (2,35 ng/m<sup>3</sup>) na soma das concentrações de HPA. Quanto a identificação de fontes, diversos trabalhos apresentam os valores para as razões de diagnósticos ou usam análises multivariadas.

Outro trabalhos feito no Brasil, como o de Marques e colaboradores (2009), que fizeram um levantamento de diferentes HPA associados a MP (média de 8,99 ng/m<sup>3</sup> para MP<sub>10</sub>) na região suburbana do Rio de Janeiro (RJ), que inclui a Refinaria Duque de Caxias (Reduc). Esta planta de processamento de petróleo é um sítio muito monitorado na região. Os pesquisadores, utilizando razões de diagnóstico e técnicas de análise multivariada (HCA e PCA),

associaram principalmente os HPA em MP da região a emissões veiculares. Usando a técnica de dessorção acoplada a um CG-EM, Paiva (2019) quantificou, na região de Belo Horizonte (MG), HPA em MP<sub>2,5</sub> ao longo de um ano (média 3,98 ng/m<sup>3</sup>). Neste trabalho o pesquisador trouxe uma análise acerca de possíveis fontes de HPA na região, através de razões de diagnóstico. Resultados apontaram majoritariamente emissões relacionada à queima de combustíveis fósseis, gasolina e diesel.

## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Materiais e reagentes

A Tabela 3 mostra as moléculas alvo do estudo, com seus respectivos acrônimos, propriedades físico-químicas e estruturas. Os padrões de referência adquiridos foram diluídos em soluções estoque. Cada solução estoque foi diluída em soluções de trabalho. Etapas subsequentes foram feitas a partir das soluções de trabalho

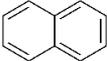
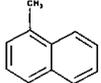
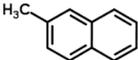
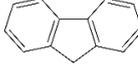
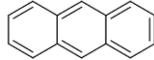
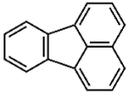
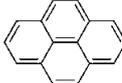
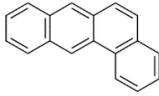
O padrão de referência (AccuStandard P/N Z-014G-FL), comercializado em benzeno:diclorometano (1:1, v/v), continha 2 mg/mL das seguintes substâncias: naftaleno (Naf), acenaftileno (Acy), acenafteno (Ace), fluoreno (Flo), fenantreno (Phe), antraceno (Ant), fluoranteno (Flt), pireno (Pyr), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (Chr), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF), benzo(a)pireno (BaP), indeno(123-cd)pireno (IcdP), benzo(ghi)perileno (BghiP), dibenzo(ah)antraceno (DahA), 1-metilnaftaleno (1mNaf) e 2-metilnaftaleno (2mNaf). Dentre os HPA investigados, apenas os dois últimos não estão no rol dos 16 considerados prioritários pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA).

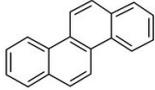
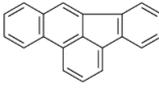
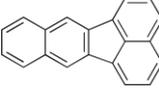
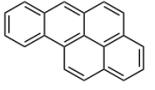
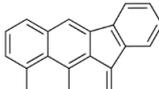
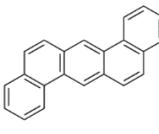
Os demais reagentes utilizados para diluições ou extrações foram de alta pureza (CLAE ou pesticida). Usou-se álcool etílico, 99,5°INPM da Itajá, e acetona, 99,5% da Sigma-Aldrich, na limpeza das vidrarias. Para diluição dos padrões e solução estoque usou-se isooctano da Sigma-Aldrich (para uso em CLAE) com pureza acima de 99%. Os reagentes n-pentano (95%, Panreac), n-hexano (para uso em CLAE, Merck) e acetona (para uso em CLAE, da Merck) foram usados para preparo da mistura de solventes utilizada na etapa de extração e no teste de recuperação em solvente.

HPA marcados isotopicamente foram utilizados na padronização interna de curvas analíticas. Substâncias semelhantes às investigadas, porém com a substituição de hidrogênios por deutérios, são normalmente usadas como padrões internos em análises por espectrometria de massas. Foi utilizado um mix com acenafteno-d10 (Ace-d10), criseno-d12 (Chr-d12), 1,4-diclorobenzeno-d4 (Dben-d4), naftaleno-d8 (Naf-d8), perileno-d12 (Per-d12) e fenantreno-d10 (Phe-d10), todos a 4mg/mL.

Dois materiais de referência certificados (MRC) foram adquiridos para validação do método. Um sedimento certificado para os 16 HPA prioritários (CRM104-50G, Sigma-Aldrich) e uma poeira fina tipo MP<sub>10</sub> (ERM-CZ100, European Reference Materials, Geel, Bélgica), com valores certificados para BaA, BaP, BbF, BkF, IcdP e DahA e valores adicionais para Ace, Phe, Flt, Pyr, Chr, BghiP e coroneno.

Tabela 3 – Acrônimos e propriedades físico-químicas dos HPA observados

Analito	Acrônimo	Massa Molecular (g/mol)	Log K <sub>ow</sub>	Estruturas
Naftaleno	Naf	128	3,4	
1-Metilnaftaleno	1mNaf	142	3,5	
2-Metilnaftaleno	2mNaf	142	3,5	
Acenaftileno	Acy	152	4,0	
Acenafteno	Ace	154	3,9	
Fluoreno	Flo	166	4,2	
Fenantreno	Phe	178	4,6	
Antraceno	Ant	178	4,5	
Fluoranteno	Flt	202	5,2	
Pireno	Pyr	202	5,2	
Benzo(a)antraceno	BaA	228	5,9	

Analito	Acrônimo	Massa Molecular (g/mol)	Log K <sub>ow</sub>	Estruturas
Criseno	Chr	228	5,9	
Benzo(b)fluoranteno	BbF	252	5,8	
Benzo(k)fluoranteno	BkF	252	6,0	
Benzo(a)pireno	BaP	252	6,0	
Indeno(1,2,3-cd)pireno	IcdP	278	6,6	
Benzo(ghi)perileno	BghiP	268	6,5	
Dibenzo(ah)antraceno	DahA	278	6,7	

## 3.2 Metodologia

### 3.2.1 Limpeza de vidrarias

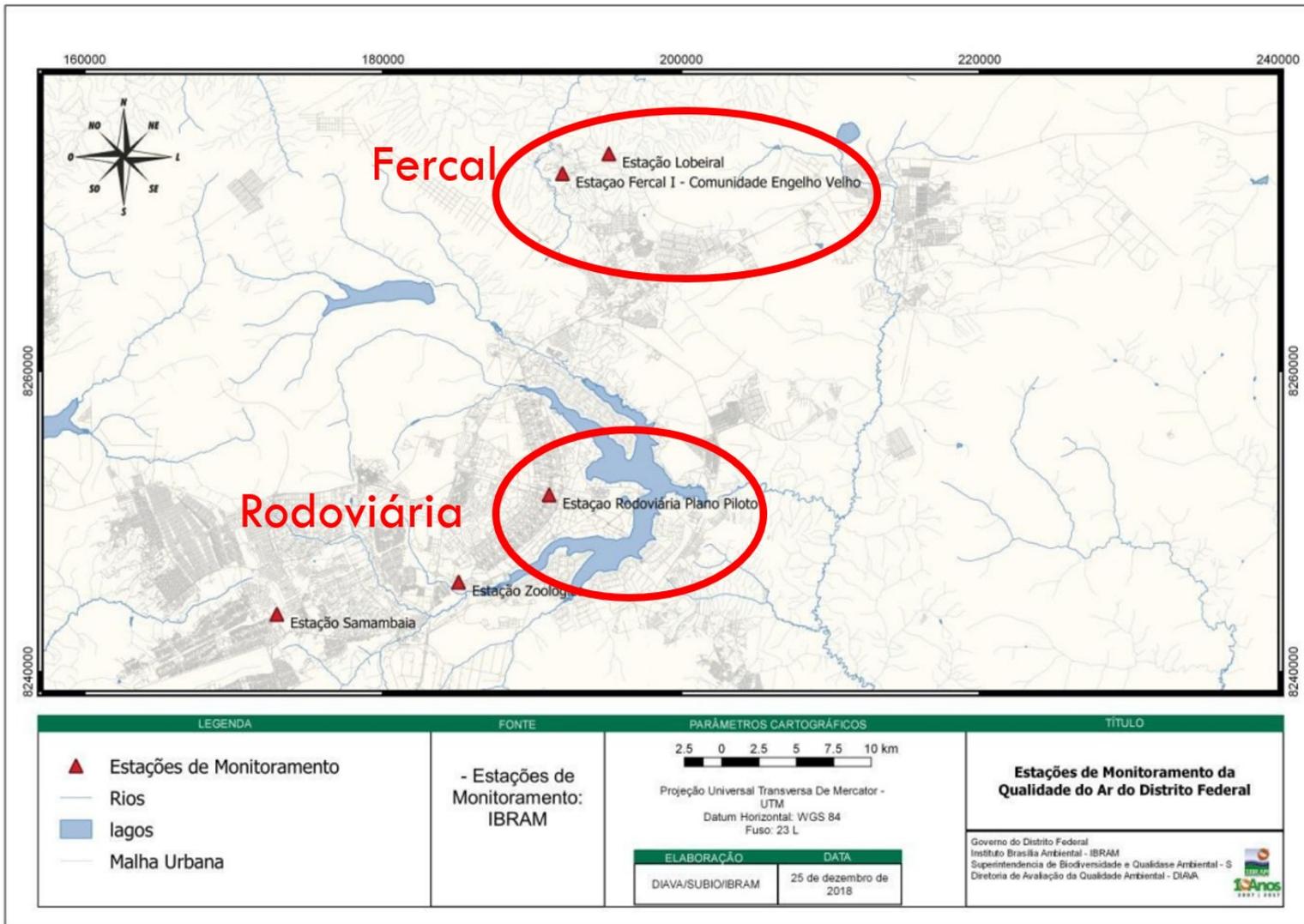
As vidrarias utilizadas foram submetidas a uma rotina de limpeza padrão, com 24h de banho em detergente Extran® neutro a 5% e sucessivos enxágues com água deionizada. Adicionalmente vidrarias volumétricas foram enxaguadas novamente com água ultrapura. O sistema utilizado de Água Ultrapura *Arium*® mini, da Sartorius, apresentou condutividade inferior a 0,055  $\mu\text{S}/\text{cm}$  em torno de 23°C. Posteriormente a vidraria foi secada com uma lavagem com etanol puro, seguido de uma lavagem com acetona. As vidrarias não volumétricas foram levadas para a mufla por 4h a 350°C. Vidrarias volumétricas foram secas ao ar, sobre papel absorvente.

### 3.2.2 Área de estudo e amostragem

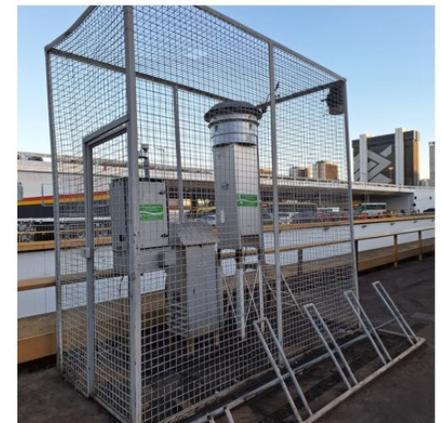
No Distrito Federal encontra-se a cidade de Brasília, criada como sede do Governo Federal, e é a menor unidade federativa do Brasil. Situado no planalto central brasileiro, o DF tem como único bioma o cerrado. O clima da região é tropical de savana, onde há uma estação seca e uma estação úmida bem definidas.

A ocupação urbana do território foi iniciada pouco antes de 1960, com a construção da capital, e hoje 2.817.381 pessoas vivem no DF (IBGE, 2022). A Unidade Federativa conta também com mais de 2 milhões de veículos. Diferentes municípios de Goiás e Minas Gerais, no entorno do DF, fazem parte da Região Integrada de Desenvolvimento do Distrito Federal e Entorno (RIDE). Juntos, Brasília e outros 33 municípios, têm mais de 4 milhões de habitantes. A RIDE é considerada a quarta maior região metropolitana do Brasil. Além das populações dos municípios vizinhos, o fluxo de automóveis na região também é maior do que o registrado apenas para o DF.

A Figura 6 mostra o mapa da região do DF, com a localização de diferentes estações de monitoramento do ar. O IBRAM, responsável pelas estações, faz periodicamente análises da qualidade do ar na região.



Fercal



Rodoviária

Figura 6 – Mapa da região do DF com localização e representação das estações de monitoramento do IBRAM

A etapa de amostragem foi feita por técnicos do Instituto do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos do Distrito Federal (IBRAM) e as amostras foram cedidas após a aferição da concentração de massa do material particulado por volume de ar amostrado, medida obrigatória para as resolução do CONAMA (BRASIL, 2018, 1989).

Os amostradores ficam fixos nas estações de monitoramento da qualidade do ar. Para este trabalho foram usadas apenas amostras obtidas nas estações Fercal (-15.600953, -47.871755), próxima das duas indústrias cimenteiras do DF, e Rodoviária (-15.793632, -47.882703), por onde circula a maior parte dos automóveis, no centro da capital.

A obtenção de amostras foi feita por AGV com cabeça de separação própria para obter as frações de material particulado menores que 10  $\mu\text{m}$ . A Figura 7 mostra uma representação esquemática do AGV para MP<sub>10</sub>.



Figura 7 – Representação do amostrador de grandes volumes para MP<sub>10</sub> (Dias, 2016b).

A rotina de obtenção de amostras foi representada esquematicamente na Figura 8.

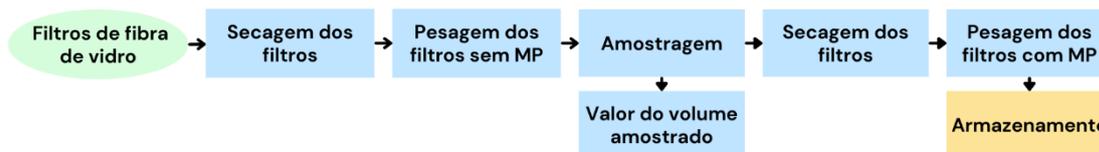


Figura 8 – Representação esquemática das etapas de amostragem do material particulado

Cada filtro de fibra de vidro (Whatman, GF/A, tamanho de poro 1,6  $\mu\text{m}$ ) foi condicionado por 24h a 30 °C para secagem, antes e após a amostragem. Os filtros com MP, depois de secos, são pesados novamente e, então, armazenados em sacos plásticos de tipo *ziplock* até as etapas de extração. Para evitar perda das substâncias voláteis, os sacos foram armazenados em refrigerador quando possível.

### 3.2.3 Preparo das soluções de trabalho

Para preparo da solução estoque e das soluções trabalho, nos diferentes níveis de concentração das curvas de calibração, foram utilizadas micropipetas automáticas da Labmate Soft, série LM100, LM1000 e LM5000, bem como uma seringa *gastight* da Hamilton de 10  $\mu\text{l}$ . As soluções padrão de trabalho dos HPA foram feitas a partir de um material de referência dos 16 HPA prioritários da USEPA mais 2 compostos metilados de naftaleno e os 4 padrões internos marcados isotopicamente. Foi preparada uma solução estoque do mix dos 18 HPA, com concentração de 4  $\mu\text{g/mL}$ , para as sucessivas diluições e ao se preparar cada ponto da curva foram adicionados os padrões internos. Todas as soluções-estoque e de trabalho, dos padrões certificados de referência, foram estocados em frasco âmbar, cobertos por papel alumínio e armazenados em freezer. Desta forma espera-se minimizar a perda de material por interação com a luz ou causada por variações de temperatura.

### 3.2.4 Extração

Para a extração dos analitos da amostra, primeiro foi feita a preparação dos filtros, como representada Figura 9.



Figura 9 – Representação esquemática da preparação dos filtros

Filtros foram cortados com uma refiladora, de maneira que todas as frações extraídas tinham tamanhos equivalentes a um quarto da área ocupada pelo material particulado, aproximadamente 100 cm<sup>2</sup>. As medidas da fração recortada foram registradas, para estimativa da massa por área de filtro. Cada fração foi dobrada, enrolada e colocada dentro de um tubo de ensaio de 25 mL com tampa (18 x 150 mm) até a extração. Para a extração foram feitos os procedimentos mostrados na Figura 10.

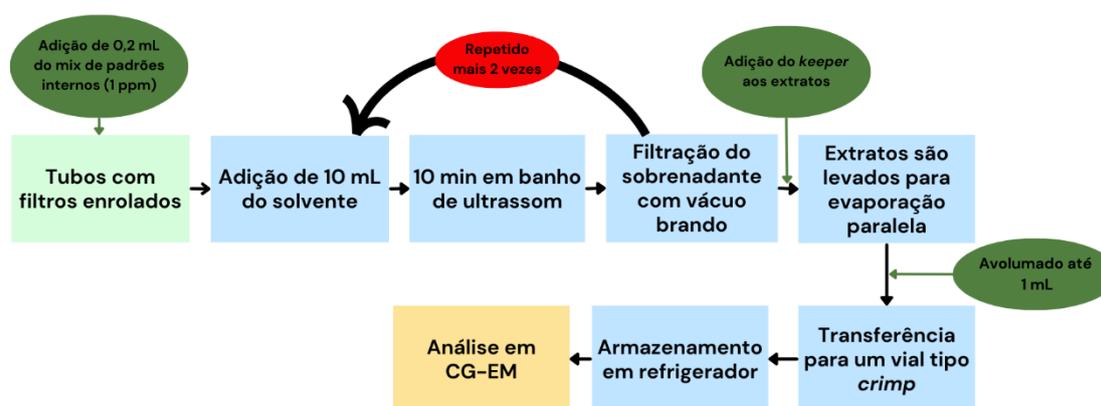


Figura 10 – Representação esquemática da extração por solventes com ultrassom

O volume de 10 mL da mistura de solventes foi definido de maneira que houvesse a total imersão dos sólidos na fase líquida. Os tubos foram submersos em banho ultrassônico, com água destilada, para facilitar a extração sólido-líquido. Foram realizadas três bateladas de 10 minutos, cada uma com o mesmo volume de 10 mL da mistura n-hexano/acetona (1:1 em volume). Cada batelada da extração foi filtrada em membrana de Nylon com 0,47mm de diâmetro e tamanho de poro igual a 0,22 µm, sob vácuo brando. Todas as filtrações foram

feitas em sistema de vidro. Após a etapa de *clean up* com filtração, foi feita a adição de 0,9 mL de isooctano, como solvente de tipo *keeper*. Os extratos foram submetidos à evaporação da mistura de solventes e o volume final foi completado com o *keeper* até 1 mL. Posteriormente cada extrato concentrado foi acondicionado em *vial* com tampa tipo *crimp* e armazenado em refrigerador (4°C) até a injeção no cromatógrafo.

### 3.2.5 *Análise*

As determinações de HPA foram obtidas através da injeção das soluções no cromatógrafo a gás acoplado a um detector de massas, por um injetor automatizado. Cada solução de trabalho, preparada com micropipetas automáticas ou seringas *gastight* (de acordo com a faixa de concentração desejada), teve sua adequação de volume com balões volumétricos de 5 mL. De cada solução preparada foram retiradas alíquotas de 1 mL para serem comportadas em *vials* de 2 mL, próprios para o uso no injetor automático. As curvas analíticas foram feitas com padronização interna, onde se usou 4 compostos deuterados de HPA para normalizar os sinais dos analitos.

Os sinais de Naf, 1mNaf, 2mNaf, Acy e Ace foram normalizados com o sinal de Ace-d10. Para Flo, Phe, Ant, Flt e Pyr usou-se o sinal de Phe-d10. BaA, Chr, BbF, BkF e BaP tiveram seus sinais normalizados pelo valor de Chr-d12. Por fim, o sinal de Per-d12 foi utilizado para normalizar os valores obtidos para IcdP, BghiP e DahA.

### 3.2.6 *Figuras de mérito*

Figuras de mérito e parâmetros de qualidade analítica foram investigados para as curvas obtidas a partir dos padrões dos HPA. As curvas analíticas, feitas pela relação entre o sinal de cada analito e o sinal do respectivo padrão deuterado, foram otimizadas dentro da faixa escolhida. Durante as análises foram determinadas as seguintes figuras de mérito: linearidade, limite de quantificação (LoQ), limite de detecção (LoD), exatidão e precisão. Para determinar a qualidade das regressões foram feitas análises de variância (ANOVA). Para estimar a perda de analito durante a etapa de concentração, nos testes de recuperação em solvente, estimou-se a recuperação dos 18 HPA.

Para obtenção das curvas de calibração foi utilizado o método de regressão simples, por estimativa dos mínimos quadrados ordinários. A partir destes valores de inclinação, intercepto e incertezas, foi calculado o desvio padrão da amostra de recuperação em solvente a partir da curva, de acordo com a equação 1.

$$s_{xa} = \frac{s_{y/x}}{a_1} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{N} + \frac{(x_a - \bar{x})^2}{a_1^2 \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (1)$$

No cálculo de desvio padrão da amostra,  $s_{y/x}$  é o erro padrão da regressão,  $m$  é o número de replicatas,  $N$  são os níveis de concentração,  $x_a$  é a concentração média obtida para a amostra,  $\bar{x}$  é a média dos níveis de concentração,  $a_1$  é a inclinação da curva e  $x_i$  é a concentração de cada ponto da curva.

Para definir os intervalos de confiança usou-se a equação 2, onde  $t$  é o valor tabelado da distribuição de student para  $n-1$  graus de liberdade e 95% de confiança,  $s_{xa}$  é o desvio padrão da amostra e  $n$  é o número de réplicas analisadas.

$$x_m \pm t \cdot \frac{s_{xa}}{\sqrt{n}} \quad (2)$$

Seguiu-se o modelo apresentado por Ribeiro e colaboradores (Ribeiro et al., 2008) para determinar LoD, LoQ, precisão e exatidão do método através da curva analítica. Para determinar o limite de detecção usou-se a equação 3, onde  $\bar{y}$  a média dos valores de  $y$  e  $y_c$  é o valor crítico de  $y$ . O cálculo de  $y_c$  é dado pela equação 4, onde  $a_0$  é dado pelo valor de intercepto da regressão.

$$LoD = 2 \cdot \frac{s_{y/x} \cdot t}{a_1} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + 1 + \frac{(y_c - \bar{y})^2}{a_1^2 \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (3)$$

$$y_c = a_0 + s_y \cdot t \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + 1 + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (4)$$

Para determinar o limite de quantificação usou-se a equação 5, onde  $y_h$ , dado pela equação 6, é a projeção de  $y$  no valor crítico de  $x$ . O valor crítico de  $x$ ,  $x_c$ , é obtido através da equação 7.

$$LoQ = \frac{y_h - a_0}{a_1} + \frac{s_{y/x} \cdot t}{a_1} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + 1 + \frac{(y_h - \bar{y})^2}{a_1^2 \cdot \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (5)$$

$$y_h = a_0 + 2 \cdot s_y \cdot t \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + 1 + \frac{(x_c - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (6)$$

$$x_c = \frac{s_{y/x} \cdot t}{a_1} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + 1 + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}} \quad (7)$$

A exatidão foi calculada a partir da diferença dos valores obtido e teórico da concentração do teste de recuperação em solvente, vezes cem por cento, descrito na equação 8, onde  $x_v$  é a concentração real adicionada, de 1,5µg/mL.

$$Exatidão = \left( \frac{x_a - x_v}{x_v} \right) \cdot 100\% \quad (8)$$

A precisão foi estimada como o desvio padrão relativo das amostras diluídas da solução estoque, do teste de recuperação em solvente, dada a equação 9, onde  $s$  é o desvio padrão amostral.

$$Precisão = \left( \frac{s_{xa}}{\bar{x}} \right) \cdot 100\% \quad (9)$$

Para a determinação da recuperação de cada analito, durante os ensaios de recuperação em solventes, usou-se a equação 10. A razão entre o valor de concentração determinado e o valor adicionado (ou de referência) dá origem a uma recuperação percentual:

$$Recuperação (\%) = \frac{\text{Valor determinado}}{\text{Valor adicionado ou de referência}} \times 100\% \quad (10)$$

Os cálculos de LoD e LoQ, posteriormente, foram feitos pela estimativa através do valor da razão do sinal pelo ruído (s/n). Foram feitas diluições sucessivas do nível menos concentrado da curva analítica até que o valor da razão s/n fosse o mais próximo de 3. Considerou-se o LoQ como a concentração onde a razão s/n seria 10. Para o LoD considerou-se o valor de LoQ dividido por 3,3. Os valores foram obtidos através de regressões dos valores da razão s/n entre as diluições e os dois níveis menos concentrados da curva analítica.

### 3.2.7 Planejamento fatorial

Ferramentas quimiométricas foram utilizadas para analisar os resultados e auxiliar na interpretação e otimização dos experimentos. A aplicação de um planejamento fatorial completo é, reconhecidamente, uma importante ferramenta para otimizar procedimentos de bancada. Esta abordagem permite minimizar a execução de experimentos desnecessários, economizar recursos materiais e pessoais e alcançar resultados mais confiáveis (Pereira e Pereira-Filho, 2018). Para efetuar os cálculos do planejamento fatorial foram utilizados o programa livre Octave e o programa proprietário Microsoft Excel. O Octave, versão utilizada 8.2.0, é capaz de fazer tratamentos estatísticos e visualização de dados, através de linhas de código fornecidas pelo usuário. Foi utilizado, na otimização do processo de concentração, um planejamento fatorial completo de 2 níveis e três fatores ( $2^3$ ).

A Tabela 4 representa os fatores escolhidos para o planejamento fatorial, com níveis adotados em cada variável. O nível alto (+) e o nível baixo (-), apresentados na tabela, foram empregados em diferentes experimentos, de maneira a cobrir as 8 combinações possíveis, que compõe a matriz X. Os resultados de recuperação em solvente, de cada um dos experimentos, foram combinados de maneira a obter a melhor abordagem de resposta, que compõe a matriz Y. Esta combinação se deu através das distâncias entre as porcentagens obtidas para cada um dos analitos e o valor de 100%.

Tabela 4 – Planejamento fatorial usado na otimização da etapa de concentração e níveis dos fatores escolhidos.

Fator	-	+
Volume de <i>keeper</i>	0,5 mL	0,9 mL
Solventes	Hexano	Hexano/Acetona (1:1)
Pressão do vácuo	185 mbar	349 mbar

O programa Octave recebe a matriz X, com dimensões 8:7, o vetor y (8:1), o erro de um efeito e o valor de t adequado para o grau de liberdade utilizado. Para se obter o erro dos efeitos foi feito um desvio padrão combinado, levando em consideração a soma das variâncias e os graus de liberdade dos experimentos de 1 a 8. A variância das réplicas em cada experimento foi calculada com a equação 11, onde  $\sigma^2$  é a variância,  $x_i$  é o valor de uma réplica,

$\bar{x}$  é a média de um experimento e  $n$  é o número de réplicas de um experimento. O desvio padrão combinado foi calculado através da equação 12, o que foi considerado como erro experimental, considerando  $n$  o número de réplicas de total. A partir do desvio combinado foi calculado o erro do efeito, como na fórmula de Pereira e Pereira-Filho (2018), representado na equação 13, onde  $n$  é o número total de réplicas e  $k$  o número de variáveis testadas.

$$\sigma^2 = \frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (11)$$

$$\text{Erro experimental} = \sqrt{\frac{\sum \sigma_f^2}{n-1}} \quad (12)$$

$$\text{Erro de um efeito} = \frac{2 \times \text{Erro experimental}}{\sqrt{n \times 2^k}} \quad (13)$$

Estes valores calculados são inseridos no programa Octave através de um comando pertencente ao pacote usado por Pereira e Pereira-Filho (2018), que também utiliza o pacote *statistics*. Este comando calcula a porcentagem de contribuição dos efeitos e a probabilidade deles, criando um gráfico para cada um dos dois cálculos. O gráfico de probabilidade dos efeitos é apresentado com o intervalo de confiança, que é calculado de acordo com a equação 14.

$$\text{Intervalo de Confiança} = \text{Erro de um efeito} \times t \quad (14)$$

A partir da interpretação dos gráficos gerados para os diferentes efeitos é possível determinar quais os efeitos mais importantes para o processo estudado. Ao se utilizar o planejamento fatorial completo na etapa de secagem, através de um ensaio de recuperação em solvente, buscou-se otimizar os parâmetros configuráveis no evaporador paralelo, Syncore.

Através do planejamento fatorial, é possível isolar os efeitos significativos, quando valores obtidos são maiores que o intervalo de confiança calculado, efeitos que não satisfazem essa condição são considerados não significativos. Quando se isolam apenas duas variáveis é possível traçar superfícies de resposta, que podem ser usadas para determinar os valores ideais que maximizam o resultado desejado. Não podendo isolar apenas duas variáveis significativas o experimento de melhor resultado pode ser considerado o mais

otimizado ou novos experimentos podem ser pensados a partir da interpretação das porcentagens de contribuição de cada efeito.

### 3.2.8 *Análises exploratórias*

O tratamento dos dados obtidos incluiu outras ferramentas quimiométricas como PCA e HCA. Os cálculos foram obtidos com o auxílio do software Matlab (2014), com o pacote PLS\_Toolbox (Versão 8.7).

Para construção de um modelo de componentes principais (PC), são determinados os pesos e escores das componentes que melhor explicam o conjunto de dados. As componentes principais são combinações das variáveis estudadas, definidas pelos autovalores gerados a partir da decomposição matricial do conjunto de dados (Bro e Smilde, 2014). Cada componente é representada por um autovetor, que relaciona pesos das variáveis e escores de amostras. Desta forma a primeira PC é definida pelo autovetor que maximiza a variância total do conjunto de dados, a segunda PC seria definida pelo segundo maior, e progressivamente da mesma forma a terceira ou a quarta e em diante. A análise de componentes principais pode transformar um problema de muitas variáveis em um problema reduzido a poucas PCs (Ringnér, 2008). Como as diferentes variáveis de um estudo podem ser obtidas em diferentes escalas, as PCs seriam afetadas mais pelas variáveis de maior valor, provavelmente ignorando o impacto de variáveis em menores escalas. Para evitar uma tendência de PCs que ignoram variáveis por conta de sua escala, normalmente os valores de um conjunto de dados devem ser auto escalados. Neste estudo, para as PCA feitas, todos os dados foram auto escalados.

Por outro lado, a análise hierárquica de clusters se baseia nas distâncias relativas entre as variáveis de cada amostra de um conjunto de dados. Nesta análise as amostras são agrupadas por sua proximidade. Diferentes algoritmos podem ser usados para calcular estes agrupamentos com diferentes critérios de inclusão nos grupos e diferentes cálculos da distância (Granato et al., 2018). Neste estudo usou-se o método de Ward, onde a soma dos quadrados dos desvios em relação ao centroide dos dados é minimizada. O resultado de uma HCA é um gráfico que relaciona as diferentes amostras do conjunto de dados com a distância usada para agrupar cada conjunto (Miller and Miller, 2010).

### 3.3 Instrumentos (equipamentos)

#### 3.3.1 Cromatógrafo gasoso e espectrômetro de massas

O modelo utilizado de cromatógrafo a gás foi o 7890A, acoplado a um detector espectrômetro de massas modelo 5977B e com injetor automático G4567A. Todos os módulos são da marca Agilent e podem ser vistos na Figura 11.

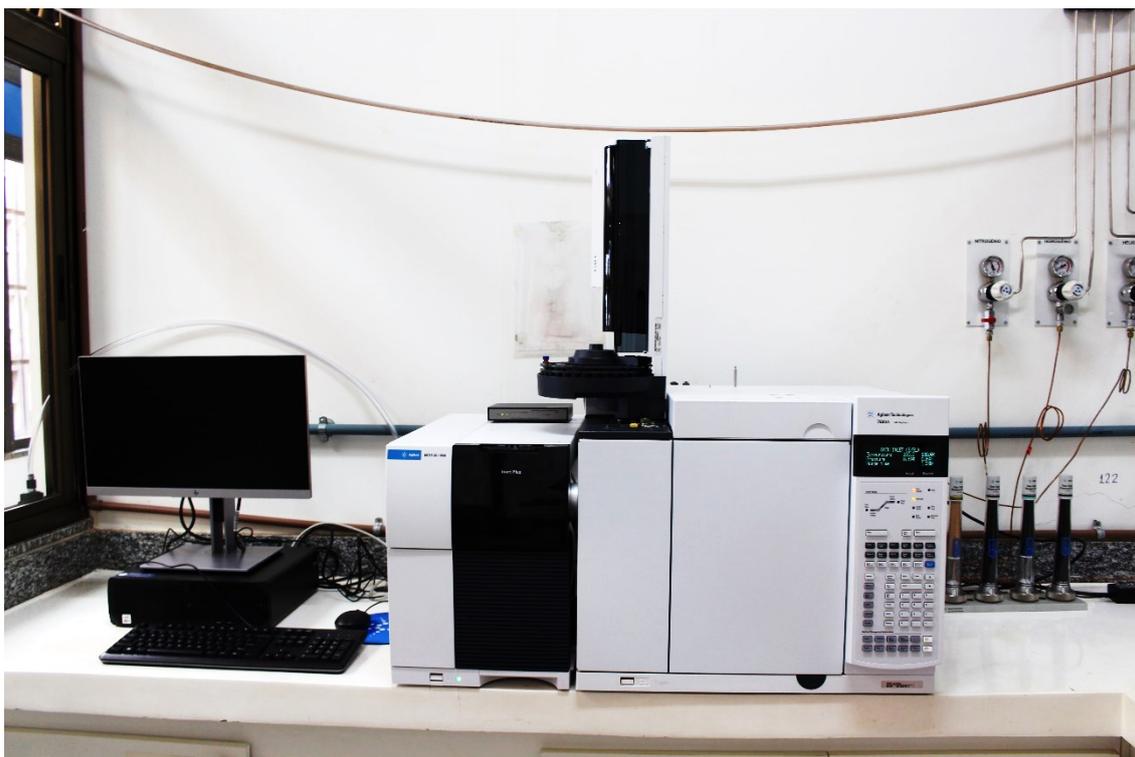


Figura 11 – Cromatógrafo a Gás acoplado a um Espectrômetro de Massas (CG-EM) da marca Agilent, com injetor automático.

Para separação, usou-se uma coluna capilar HP-5ms (Agilent, 19091S-433), com filme de (5%-fenil)-metilpolissiloxano, coluna comumente usada neste tipo de análise. O vácuo do EM manteve-se inferior a  $1.10^5$  Torr durante as análises; Testes de vazamento foram propriamente feitos após todas as manutenções, monitorando os espectros de massa característicos para umidade e presença de ar.

O modo de ionização, por impacto de elétrons, foi utilizado com energia de 70 eV. O modo de *tune* usado foi o *etune*, onde o detector faz uso das lentes extratoras para melhorar o sinal das diferentes faixas de tamanho dos íons do

calibrante, perfluorotributilamina (PFTBA). Durante o *tune* diferentes parâmetros foram determinados para melhorar a seleção dos íons que chegam até a eletromultiplicadora, onde é registrado o sinal analítico.

No método de varredura (*scan*) a razão massa carga inicial foi de 100 e a final de 300. A frequência foi definida em 11,7 varreduras por segundo, com variação de 0,1 m/z. Os principais parâmetros definidos no software do equipamento são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros cromatográficos do CG-EM Agilent para o método utilizado na separação e determinação dos 18 HPA.

	Parâmetro	Valores
Injetor	Temperatura (°C)	280
	Modo de injeção	Split
	Tempo de amostragem (min)	1,0 min
	Razão de Split	1:20
	Gás de arraste	Hélio
Coluna	Temperatura inicial (°C)	100
	Programação de temperatura	100 °C por 1 min; 10 °C/min até 200 °C; 4 °C/min até 250°C; 250°C por 6 min; 10 °C/min até 300°C; 300 °C por 5,5 min
	Tempo total da corrida (min)	40,0
Detector	Temperatura da fonte de íons (°C)	250 (Fonte); 150 (Quadrupolo)
	Temperatura da interface (°C)	320
	Tempo de corte do solvente (min)	4,4

As injeções foram feitas em modo split, com fluxo constante de 1 mL/min, pressão de 10,523 psi e velocidade média de 37,293 cm/s. O injetor automático, com uma seringa de 10 µL, foi programado para injetar 1 µL no equipamento. Antes de cada programação a seringa foi lavada manualmente. Antes de cada injeção, lavagens automáticas foram programadas. As lavagens automáticas da seringa feitas com 8 µL de hexano, por 5 vezes, e 8 µL de acetona/metanol (1:1, v/v), por 5 vezes, além de duas lavagens de 8 µL com o frasco amostrado.

Para aquisição dos dados em modo SIM, usou-se os parâmetros de razão m/z de quantificação, razão m/z de confirmação e início da janela de aquisição, como apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros do modo SIM para CG-EM Agilent

Analito	m/z de quantificação	m/z de confirmação	Início da aquisição (min)
Naf	128,0	127,0	4,40
1-mNaf	142,1	141,1	5,80
2-mNaf	142,1	141,1	6,20
Acy	152,0	151,0	7,80
Ace-d10	164,1	162,1	8,20
Ace	153,1	154,1	8,20
Flo	166,1	165,1	9,20
Phe-d10	188,1	184,1	11,50
Phe	178,1	176,0	11,50
Ant	178,1	176,0	11,82
Flt	202,1	200,0	15,30
Pyr	202,1	200,0	16,10
BaA	228,1	226,1	21,40
Chr-d12	240,1	236,1	21,40
Chr	228,1	226,1	21,40
BbF	252,1	250,1	27,00
BkF	252,1	250,1	27,61
BaP	252,1	250,1	29,40
Per-d12	264,1	260,1	29,95
IcdP	276,1	274,1	34,00
DahA	278,1	276,1	34,78
BghiP	276,1	274,1	35,30

Nota: Os padrões deuterados Dben-d4 e Naf-d8 não são apresentados na tabela por não terem sido quantificados

As janelas foram programadas, com a melhor eficiência de amostragem por ciclo, da maneira indicada no manual do instrumento. Diferentes janelas foram programadas para 2 íons ou, quando havia picos cromatográficos próximos, para 4 íons. Todas programadas em alta resolução dos sinais.

Para garantir uma maior faixa de trabalho, obtendo valores mais baixos de LoD e LoQ, a curva utilizada nas análises do MRC e de amostras foi feita nos níveis 10, 20, 30, 40, 50, 200, 350, 500 e 650 ppb, com cinco leituras em cada nível de concentração. Desta forma a curva poderia ser usada na sua integridade ou selecionada para níveis de dezenas de ppb ou centenas de ppb.

### 3.3.2 Evaporador Syncore

O sistema de evaporação paralela Syncore Analyst da Buchi com *chiller*, Figura 12, foi utilizado em etapas de concentração. Acoplado a ele há um sistema de controle de vácuo, V-300, Figura 13. O vácuo pode ser programado, através da interface I-300 Pro, para reduzir a pressão durante a evaporação até o mínimo de 5 mbar. Em sua interface, a bomba de vácuo pode ser configurada para operar em pressões constantes ou efetuar rampas de vácuo, de acordo com a necessidade.



Figura 12 – Sistema de evaporação Buchi Syncore Analyst



Figura 13 – Evaporador e Bomba de vácuo com interface de operação

O Syncore Analyst consiste em um bloco de aquecimento com estantes adaptáveis para diversas aplicações. Há um sistema de resfriamento e um de agitação controlada. Este equipamento conta com um sistema de *flushback*, onde o resfriamento dos vapores gerados evita perdas dos analitos.

Neste trabalho usou-se o rack R-12, onde os frascos de evaporação usados têm volume de trabalho mínimo de 10 mL e volume ideal de 120 mL. O modo de aquecimento é desenhado para evitar perdas nos analitos de forma que

existem diferentes zonas de temperatura, representadas na Figura 14 como T1, T2 e T3. As zonas de temperatura T1 são aquecidas pelo bloco da plataforma do Syncore, que ativamente promovem a evaporação do solvente. Esta zona pode ter sua temperatura programada com isotermas ou rampas. As zonas de temperatura T2 são resfriadas pelo *chiller*, promovendo o *flushback* e evitando a perda de analito. A zona T3 é aquecida, em uma temperatura menor que em T1 e maior que em T2, para evitar a condensação de solvente na tampa do vácuo.

Para a escolha das temperaturas, configuradas em T1, T2 e T3, bem como a rampa de vácuo utilizada, segue-se algumas regras definidas pelo manual do equipamento. Ao abaixar a pressão durante a evaporação é promovida uma redução na temperatura de ebulição do solvente, tornando mais fácil a evaporação. Sabendo-se a nova temperatura de ebulição, a uma determinada pressão reduzida, a temperatura T1 deve ser 25 °C acima da temperatura de ebulição e a temperatura T2 20 °C abaixo desta. Para o correto funcionamento do *flushback* e a não condensação dos vapores na tampa do vácuo, a temperatura T3 deve ser configurada 5 °C acima nova temperatura de ebulição do solvente. A zona de esfriamento acontece dentro do bloco do Syncore, intercalando as zonas de aquecimento da plataforma, como detalhado na Figura 15.

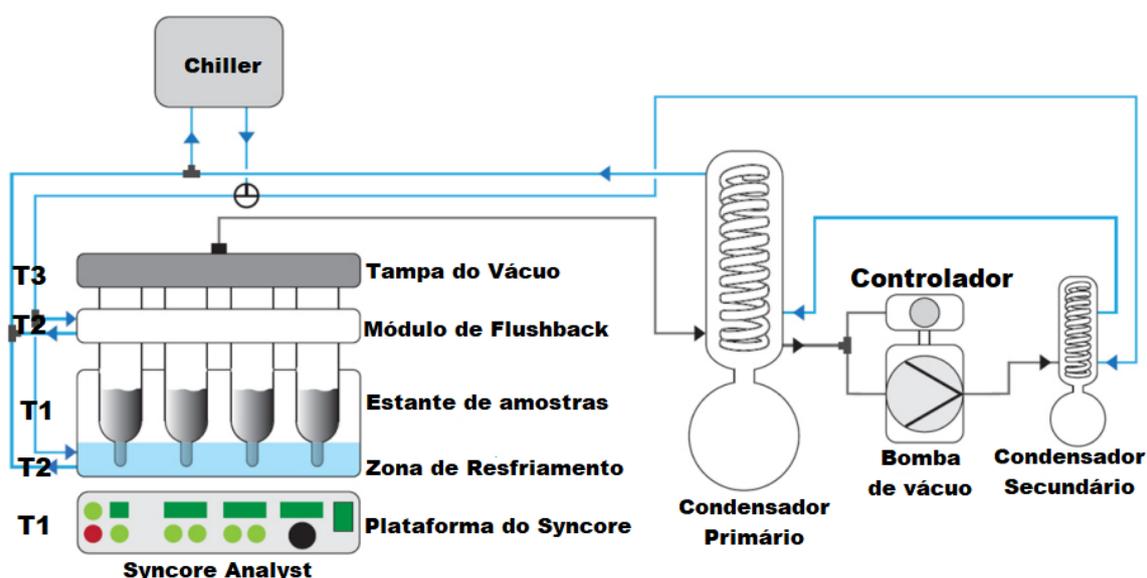


Figura 14 – Esquema completo de instalação do evaporador com as zonas de temperatura. Adaptado de Buchi (2012)

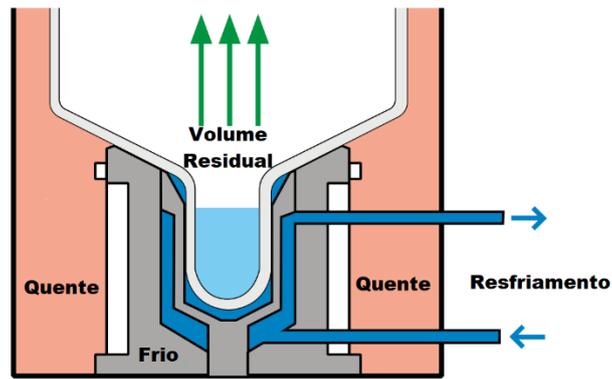


Figura 15 – Funcionamento do bloco de aquecimento. Ilustração adaptada de Buchi (2008)

### 3.3.3 Banho de ultrassom

Para extração dos HPA, em amostras ou MRC, usou-se o banho de ultrassom da marca Cole-Parmer modelo 8893, Figura 16. O equipamento possui o controle do tempo de vibração, bem como opções de controle do banho termostático. Apresenta potência não controlável de 135W e frequência nominal de 42kHz.



Figura 16 – Banho de Ultrassom Cole-Parmer 8893

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Resultados principais

#### 4.1.1 Adaptação do método

Análises de soluções preparadas a partir do mix de HPA, feitas em modo *scan*, foram utilizadas para se definir as janelas de aquisição e os íons de maior intensidade. Um cromatograma dos 22 HPA é apresentado na Figura 17. Os tempos de retenção para cada uma das 18 substâncias alvo e dos 4 padrões internos, foram dispostos na Tabela 7.

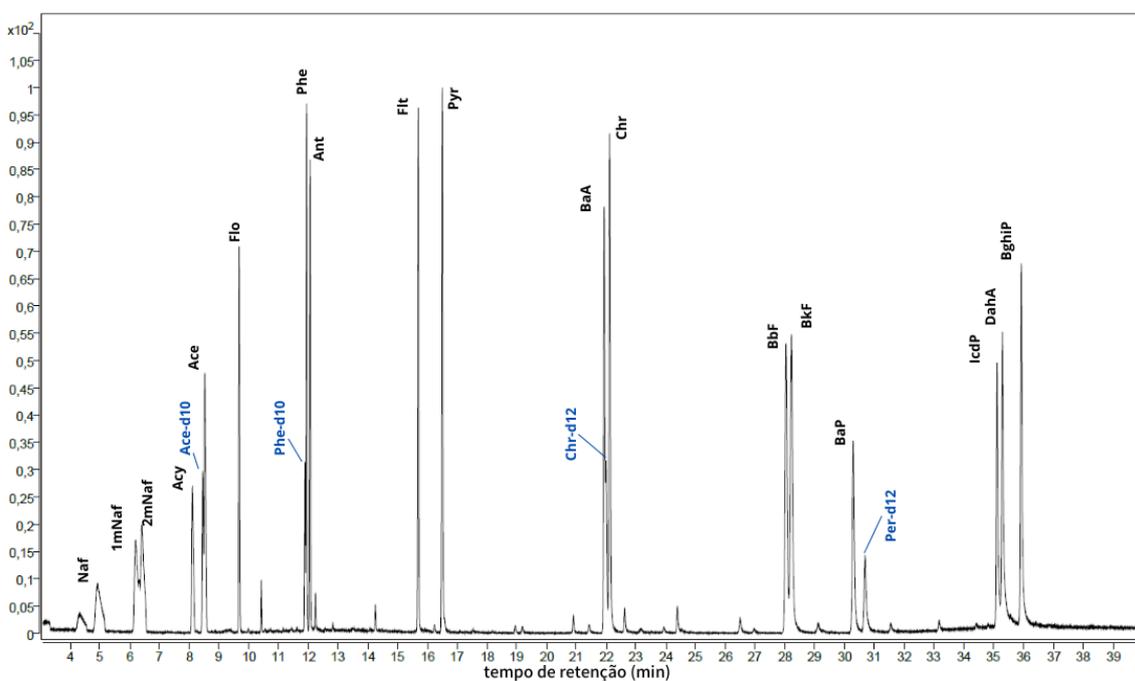


Figura 17 – Cromatograma dos 22 compostos, obtido em modo *scan*

Tabela 7 – Tempos de retenção para os 22 compostos obtidos no CG-EM Agilent

Analito	Tempo de retenção (min)
Naf	4,7
1-mNaf	6,0
2-mNaf	6,2
Acy	7,9
Ace-d10	8,2
Ace	8,3
Flo	9,5
Phe-d10	11,6
Phe	11,7
Ant	11,8
Flt	15,4
Pyr	16,2
BaA	21,5
Chr-d12	21,6
Chr	21,7
BbF	27,4
BkF	27,6
BaP	29,6
Per-d12	30,1
IcdP	34,7
DahA	34,8
BghiP	35,4

**Nota:** Os padrões deuterados Dben-d4 e Naf-d8 não são apresentados na tabela por não terem sido quantificados

Para o método SIM, usou-se a razão mais intensa, m/z de quantificação, e a segunda razão de maior intensidade, m/z de confirmação. As primeiras curvas analíticas feitas no novo equipamento foram definidas para que os limites de detecção e quantificação atingissem valores mais baixos, sendo mais compatíveis com as concentrações dos analitos nos materiais de referência certificados e valores indicados na literatura para as amostras reais. Curvas analíticas foram feitas sem a padronização interna e com a padronização interna. Os resultados obtidos com padronização interna apresentaram melhores linearidades. A partir desta etapa, todas as curvas foram feitas com as substâncias marcadas isotopicamente, como padrões internos. Para isto, foi feita uma curva com pontos 100, 200, 300, 400 e 500 ng/mL como apresentado para o BaP na Figura 18.

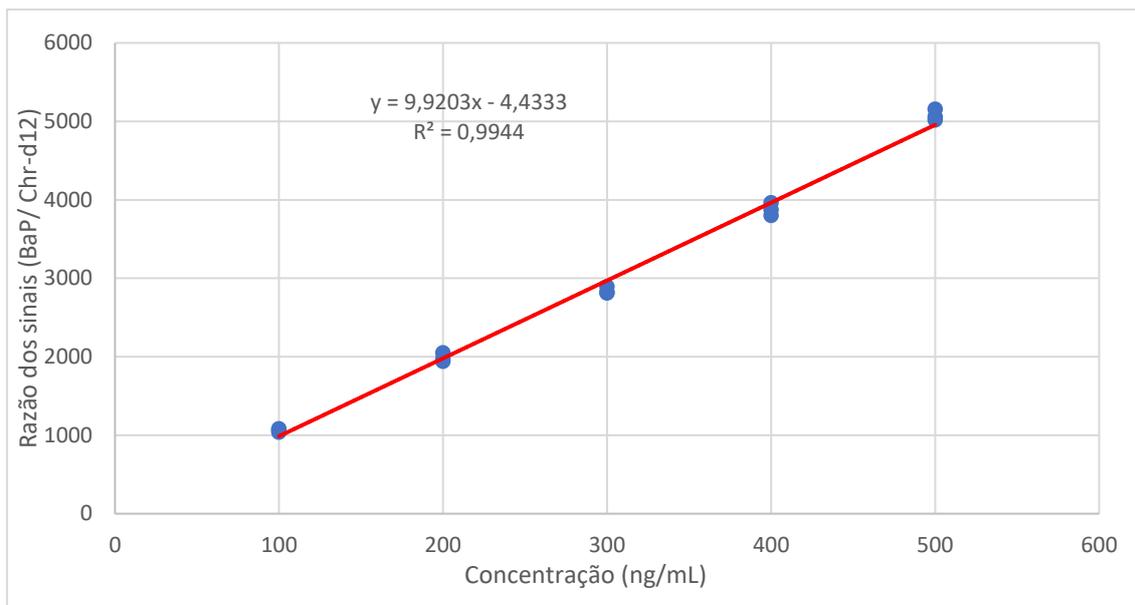


Figura 18 – Curva analítica para o BaP tendo cada nível feito com três leituras. Padrão interno utilizado: Chr-d12.

Os coeficientes de correlação ficaram entre 0,928 (Chr) e 0,997 (Naf) mas com muitas injeções identificáveis como outliers. Apenas Naf, 1mNaf, Acy, Flt, Pyr, BbF, BaP, IcdP, BghiP e DahA tiveram valores de coeficientes maiores que 0,99.

Estas curvas foram utilizadas em testes de recuperação em solvente, após suas figuras de mérito serem consideradas razoáveis. A regressão obtida no software do instrumento foi comparada com uma regressão feita externamente, com o software Excel, e ambas apresentaram os parâmetros de linearidade, intercepto e inclinação muito semelhantes.

Outros parâmetros da ANOVA foram observados, calculando-se os LoD e LoQ com as Equações 3 e 5, respectivamente. Os valores de LoD e LoQ obtidos foram dispostos na Tabela 8. Foram feitos, a partir destas curvas, testes de extração com MRC de HPA em sedimentos. Este teste foi feito também com um pedaço de filtro com MP de 4 cm de diâmetro, de amostra real da Rodoviária, coletada em 2016, onde foi possível identificar Naf, 1mNaf, 2mNaf, Ace e Acy acima dos LoD.

Tabela 8 – Limites de quantificação e detecção para o primeiro teste de extração de MRC de sedimento

Substância	LoQ (µg/mL)	LoD (µg/mL)
Naf	0,045	0,030
Acy	0,055	0,037
Ace	0,104	0,070
Flo	0,082	0,055
Phe	0,092	0,062
Ant	0,081	0,054
Flt	0,075	0,050
Pyr	0,073	0,049
BaA	0,103	0,069
Chr	0,206	0,139
BbF	0,063	0,042
BkF	0,109	0,073
BaP	0,058	0,039
IcdP	0,059	0,040
BghiP	0,059	0,040
DahA	0,060	0,040

**Nota:** Os HPA metilados, 1-mNaf e 2-mNaf não foram incluídos por não terem valor certificado no material de sedimento

#### 4.1.2 Testes preliminares de extração e recuperação em MRC de sedimento

Dados os novos níveis de concentração da curva, em um intervalo mais baixo de concentrações, foram feitos testes de recuperação dos HPA no material de referência para sedimentos. A extração dos analitos de cada fração tomada do MRC foi feita como descrito na seção 3.2.4. Os extratos foram concentrados com o evaporador paralelo Syncore com parâmetros pré-estabelecidos do equipamento para hexano até volumes abaixo de 1 mL que foram avolumados até este volume, marcado com o menisco da vidraria própria do equipamento.

Foram tomadas duas massas de aproximadamente 0,6 g do MRC, como réplicas autênticas. Os resultados obtidos para dois extratos do material de referência, tiveram suas médias dispostas na Tabela 9. São apresentados os valores determinados de concentração dos analitos (em µg/kg) com seu intervalo de confiança e sua faixa de recuperação percentual. Adicionalmente são apresentados o valor certificado e o intervalo de aceite, 55 a 145%, sugerido no laudo do MRC.

Tabela 9 – Teste de extração preliminar com MRC de sedimento. Valores médios de recuperação obtidos e respectivos valores certificados e intervalos de aceite.

Substância	Concentração em massa ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Intervalo de recuperação (%)	Valor certificado ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	Intervalo de aceite ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
Naf	268,1 $\pm$ 7,6	76,2 – 80,6	342 $\pm$ 11,6	188 - 496
Acy	238,4 $\pm$ 9,5	58,9 – 63,7	389 $\pm$ 13,2	214 - 564
Ace	295,3 $\pm$ 17,9	57,7 – 65,1	481 $\pm$ 16,3	265 - 697
Flo	293,0 $\pm$ 14,0	126,3 – 138,9	221 $\pm$ 7,49	122 - 320
Phe	334,5 $\pm$ 15,6	36,3 – 39,8	879 $\pm$ 29,9	483 - 1275
Ant	263,1 $\pm$ 14,0	118,1 – 131,4	211 $\pm$ 7,18	116 - 306
Flt	293,4 $\pm$ 12,8	34,3 – 37,4	818 $\pm$ 27,8	450 - 1186
Pyr	299,0 $\pm$ 12,4	69,5 – 75,6	412 $\pm$ 14,0	227 - 597
BaA	315,3 $\pm$ 17,6	198,5 – 222,0	150 $\pm$ 5,11	82,5 - 218
Chr	688,1 $\pm$ 36,3	258,6 – 287,5	252 $\pm$ 8,58	139 - 365
BbF	348,3 $\pm$ 10,4	146,9 – 156,0	230 $\pm$ 7,81	127 - 334
BkF	332,8 $\pm$ 18,5	266,3 – 297,7	118 $\pm$ 3,99	64,9 - 171
BaP	286,6 $\pm$ 9,8	226,9 – 243,0	122 $\pm$ 5,11	67,1 - 177
IcdP	324,6 $\pm$ 10,0	116,1 – 123,5	271 $\pm$ 9,21	149 - 393
BghiP	322,9 $\pm$ 10,0	114,6 – 121,9	273 $\pm$ 9,28	150 - 396
DahA	947,6 $\pm$ 11,7	534,8 – 548,2	175 $\pm$ 5,95	96,3 - 254

**Nota:** Os HPA metilados, 1mNaf e 2mNaf não tem valor certificado no material de sedimento. Valores certificados com intervalos de confiança e respectivos intervalos de aceite foram retirados do laudo do MRC (55 – 145%).

Os valores percentuais obtidos tiveram o menor resultado para o Flt, próximo de 34%, que pode ser baixo pelos parâmetros escolhidos na extração. O maior valor percentual foi do DahA, com 548,2%, que indica um provável erro de quantificação do analito causado pela consideração do padrão interno. Considerando os valores dentro do intervalo de aceite, Acy teve 57,62%, menor recuperação, enquanto Flo 138,96%, maior recuperação percentual.

Carrizo e colaboradores (2015) obtiveram, para análises deste material de referência, valores médios dentro do intervalo de aceite para Naf, Acy, Ace, Flo, Phe, Ant, BkF, BaP e DahA. Para Flt, Pyr e BghiP, mesmo que o valor médio não estivesse dentro do intervalo de aceite, houve valores dentro do intervalo. BaA e Chr tiveram valores médios fora do intervalo de aceite, mas seus valores mínimos foram menores que o limite inferior do intervalo e seus valores máximos foram maiores que o limite superior do intervalo. Para diversos analitos os autores reportaram variações de centenas de  $\mu\text{g}/\text{kg}$  entre medidas do MRC. Considerando a recuperação percentual para todos os HPA estudados, obtiveram, em leituras únicas, um mínimo de 5% (Ace) e um máximo de 165% (BaA e Chr).

A partir da Tabela 9 é possível ver que as concentrações obtidas para Naf, Acy, Ace, Flo, Ant, Pyr, IcdP e BghiP estão em conformidade com o intervalo de aceite sugerido pelo laudo do MRC (55-145%). O Chr-d12 é usado como padrão interno para BaA, Chr, BbF, BkF e BaP, e todos esses apresentaram valores de recuperação acima de 100%. Isto pode ser causado por perdas na substância marcada isotopicamente, que aumenta a razão entre os sinais.

Possíveis fontes de erro foram investigadas. Ao substituir a seringa de injeção aumentou-se a reprodutibilidade e novas análises foram feitas. Novas curvas, com os mesmos níveis de concentração, apresentaram valores de correlação maiores que 0,99. Novas abordagens foram seguidas.

#### 4.1.3 *Novas curvas e testes de recuperação em solvente*

Considerando valores reportados para os analitos em amostras reais na literatura, os resultados obtidos no teste anterior e os valores certificados para o MRC em material particulado, foram definidos novos níveis de concentração para composição das curvas analíticas. Sabendo que o material de referência de HPA em material particulado (tipo MP<sub>10</sub>) poderia ser tomado em menos réplicas, e possuía concentrações ligeiramente maiores de HPA, foram escolhidos níveis mais baixos para a curva. Como as alíquotas obtidas do MRC (tipo MP<sub>10</sub>) não deveriam ser menores que 0,05 g, segundo recomendações do fabricante, a nova curva analítica levou em consideração este valor mínimo. Desta forma, mais réplicas foram feitas nas análises do material.

Diversas fontes de possíveis erros foram investigadas, o equipamento passou por manutenções, diversos consumíveis, como septo, *liner* e seringa foram substituídos e novas injeções foram feitas. Como as novas injeções apresentaram boas respostas, nas etapas subsequentes optou-se por fazer uma nova curva com níveis menos concentrados para melhor utilizar a faixa de trabalho do detector.

A nova curva foi feita com os pontos 10, 20, 30, 40, 50, 200, 350, 500 e 650 ng/mL. Desta forma dois níveis de concentração diferentes poderiam ser usados, em dezenas de ppb ou em centenas de ppb. Os valores de inclinação, intercepto e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) para as novas curvas são apresentados na Tabela 10. As curvas e os resultados das análises de variância são apresentados em anexo na sessão 8.1

Tabela 10 – Curvas de calibração finais no novo instrumento

Analito	Inclinação	Intercepto	R <sup>2</sup>
Naf	0,0164 ± 0,0001	-0,0759 ± 0,0609	0,9987
1mNaf	0,0087 ± 0,0001	-0,0418 ± 0,0284	0,9990
2mNaf	0,0089 ± 0,0001	-0,0512 ± 0,0338	0,9986
Acy	0,0079 ± 0,0001	-0,0315 ± 0,0160	0,9996
Ace	0,0071 ± 0,0001	-0,0488 ± 0,0291	0,9992
Flo	0,0047 ± 0,0001	-0,0434 ± 0,0292	0,9964
Phe	0,0069 ± 0,0001	-0,0628 ± 0,0429	0,9964
Ant	0,0044 ± 0,0001	-0,0462 ± 0,0280	0,9962
Flt	0,0047 ± 0,0001	-0,0392 ± 0,0236	0,9974
Pyr	0,0051 ± 0,0001	-0,0518 ± 0,0293	0,9966
BaA	0,0108 ± 0,0001	-0,0297 ± 0,0304	0,9993
Chr	0,0064 ± 0,0001	-0,0340 ± 0,0303	0,9980
BbF	0,0089 ± 0,0001	-0,0207 ± 0,0438	0,9978
BkF	0,0073 ± 0,0001	-0,0250 ± 0,0442	0,9968
BaP	0,0070 ± 0,0001	-0,0233 ± 0,0308	0,9982
lcdP	0,0344 ± 0,0004	-0,2678 ± 0,2379	0,9952
BghiP	0,0255 ± 0,0001	-0,1427 ± 0,1225	0,9973
DahA	0,0105 ± 0,0001	-0,1040 ± 0,0645	0,9960

*Nota: Os sinais de Naf, 1mNaf, 2mNaf, Acy e Ace foram normalizados com o sinal de Ace-d10. Para Flo, Phe, Ant, Flt e Pyr usou-se o sinal de Phe-d10. BaA, Chr, BbF, BkF e BaP tiveram seus sinais normalizados pelo valor de Chr-d12. Por fim, o sinal de Per-d12 foi utilizado para normalizar os valores obtidos para lcdP, BghiP e DahA.*

Para determinar se uma regressão tem linearidade desejável, o coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>), ou o coeficiente de correlação (R) são parâmetros comumente observados. O coeficiente de determinação é igual ao quadrado do coeficiente de correlação. Diferentes abordagens podem considerar, como critério de aceitabilidade, diferentes valores para estes coeficientes. De maneira geral, um coeficiente de correlação (R) maior que 0,999 seria considerado ideal, o que corresponde a um R<sup>2</sup> de 0,998 (Ribani et al., 2004). Em um manual para análises de resíduos e contaminantes em alimentos, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) define um valor mínimo de aceitabilidade para R<sup>2</sup> de valores iguais ou superiores a 0,995 (BRASIL, 2011). Este valor de R<sup>2</sup> foi considerando suficiente para a comparação das curvas analíticas utilizadas neste trabalho, tendo em vista as especificidades da análise de HPA em MP. Os valores de R<sup>2</sup> obtidos foram considerados aceitáveis, tendo em vista que ficaram acima de 0,995. Os dados apresentados levam em consideração os nove pontos das curvas, lidos em triplicata. Estas foram as curvas utilizadas em outro teste de extração nos materiais de referência para HPA em sedimento.

Com estes novos níveis esperou-se obter menores valores de LoD e LoQ, mas com um maior intervalo de concentrações. As novas curvas, feitas com 9 níveis de concentração, obtiveram resultados equivalentes ou melhorados em comparação com as práticas prévias, a Figura 19 mostra a curva com os novos níveis para o BaP.

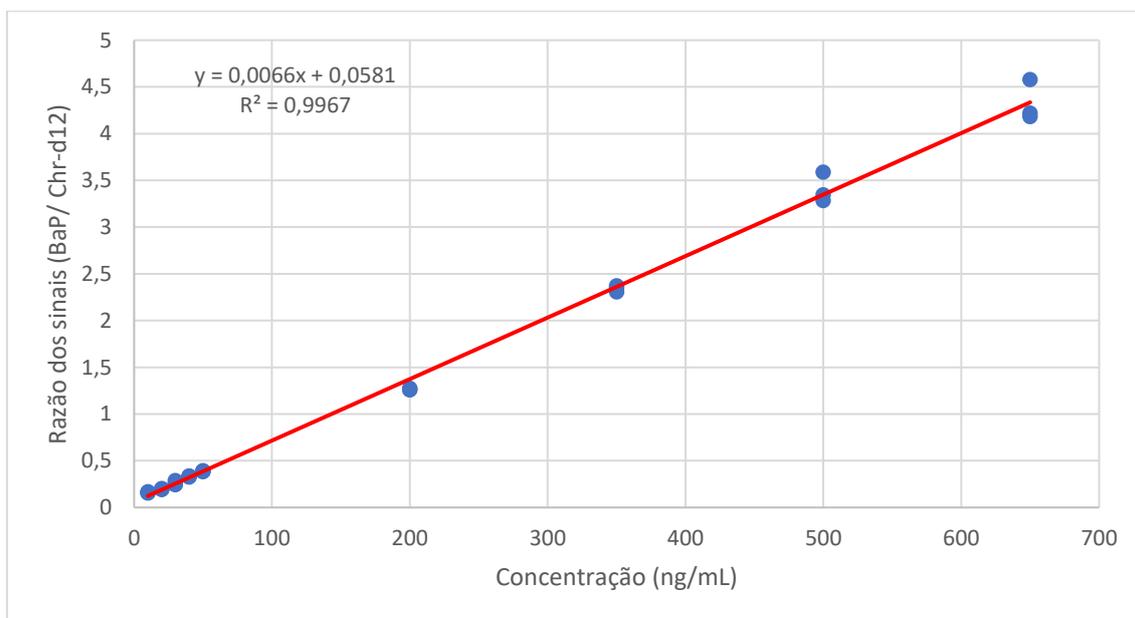


Figura 19 – Curva de calibração do BaP com novo intervalo de concentração, cada nível foi feito com 3 leituras. Padrão interno utilizado: Chr-d12.

As curvas analíticas apresentaram boas linearidades, considerando toda a faixa de concentração (dezenas e centenas de ppb). Para analitos em concentrações mais baixas, testou-se utilizar apenas os 5 pontos mais baixos das curvas. Por não haver melhoras tão significativas nas respostas, usou-se as curvas integralmente.

Para estimar os limites de detecção e quantificação foram feitas duas diluições, a partir dos pontos mais baixos da curva, com 1 ppb e 5 ppb. Destas diluições foram obtidas, diretamente do *software* do equipamento, as razões sinal/ruído, apresentadas na Tabela 11, junto aos dois primeiros pontos da curva (10 e 20 ppb).

Considerando as recomendações do Manual de Garantia da Qualidade Analítica do MAPA (2015) onde o valor da razão sinal ruído de 3 é suficiente para determinar o LoD e 10 para o LoQ, foram feitas regressões para cada analito.

Para regressões que continham os pontos 3 e 10 de razão s/n, utilizou-se respectivamente estes pontos como LoD e LoQ respectivamente. Para os demais obteve-se a concentração referente à razão s/n 10, usado como LoQ, que foi dividido por 3,3 para se obter o valor de LoD.

Tabela 11 – Relação sinal/ruído das diluições para determinação de LoD e LoQ

Substância	S/R (1 ppb)	S/R (5 ppb)	S/R (10 ppb)	S/R (20 ppb)
Naf	4,7*	65,6 <sup>#</sup>	199,3	355,0
1mNaf	8,4*	50,4 <sup>#</sup>	151,5	204,0
2mNaf	8,1*	47,9 <sup>#</sup>	171,2	299,3
Acy	16,3*	61,1 <sup>#</sup>	140,9	491,8
Ace	8,1*	62,7 <sup>#</sup>	111,4	328,4
Flo	8,2*	49,6 <sup>#</sup>	133,8	262,6
Phe	11,8*	62,6 <sup>#</sup>	143,1	263,3
Ant	9,2*	40,2 <sup>#</sup>	82,6	154,0
Flt	12,8*	52,4 <sup>#</sup>	113,8	279,2
Pyr	14,4*	49,9 <sup>#</sup>	112,0	214,4
BaA	7,1*	34,6 <sup>#</sup>	65,7	89,7
Chr	5,0*	24,2 <sup>#</sup>	40,6	52,0
BbF	3,8*	12,0 <sup>#</sup>	13,4	22,7
BkF	2,6	9,3*	8,6	17,7 <sup>#</sup>
BaP	2,7	6,8*	10,1 <sup>#</sup>	14,2
IcdP	4,2*	17,4 <sup>#</sup>	21,1	38,6
BghiP	2,6	5,2*	7,4	14,8 <sup>#</sup>
DahA	6,4*	16,4	12,1 <sup>#</sup>	32,8

*Nota: Os valores marcados com \* representam os LoD e <sup>#</sup> representam os LoQ. Para o DahA há uma tendência diferente entre a segunda e a terceira concentração observadas, e por isto escolheu-se o menor ponto da curva (10 ppb) como LoQ.*

Os valores de LoD e LoQ obtidos são apresentados na Tabela 12. Estes resultados foram utilizados em todas as etapas subsequentes.

Tabela 12 – Limites, LoD e LoQ, para cada substância

Substância	LoD (ng/mL)	LoQ (ng/mL)
Naf	0,45	1,49
1-mNaf	0,38	1,25
2-mNaf	0,44	1,46
Acy	0,25	0,83
Ace	0,27	0,89
Flo	0,37	1,23
Phe	0,32	1,07
Ant	0,35	1,17
Flt	0,28	0,93
Pyr	0,26	0,86
BaA	0,41	1,36
Chr	0,59	1,95
BbF	1,19	3,94
BkF	1,22	5,5
BaP	1,27	9,86
IcdP	0,80	2,64
BghiP	1,94	12,93
DahA	0,70	2,32

Novos testes de recuperação em solvente foram feitos para confirmar a eficiência da etapa de concentração em evaporador paralelo. Problemas nas etapas de extração e evaporação foram investigados, tendo em vista os problemas encontrados nos testes preliminares de recuperação com MRC.

A configuração da rampa de vácuo no Syncore foi feita baseada nos cálculos do manual do aparelho, onde é possível definir a variação na temperatura de ebulição com o abaixamento da pressão. A princípio este perfil de vácuo foi definido em condições mais brandas, chamado Curva A, com o intuito de evitar a perda dos analitos, que apresentam alta volatilidade. Os primeiros testes de recuperação em solvente no evaporador paralelo e dentro da nova faixa de concentração teve resultados muito aquém dos obtidos anteriormente, mostrados na Tabela 9, que apresentam recuperações de 95 a 100%.

Foram feitas triplicatas de uma solução de n-hexano/acetona (1:1 v/v) enriquecidas com o mix de padrão dos HPA, a fim de se obter uma concentração de 400 ppb em cada uma delas. Os resultados de recuperação em solvente, para as curvas A (mínimo 350 mbar) e B (mínimo 220mbar) ambos a 50°C, são apresentados na Figura 20.

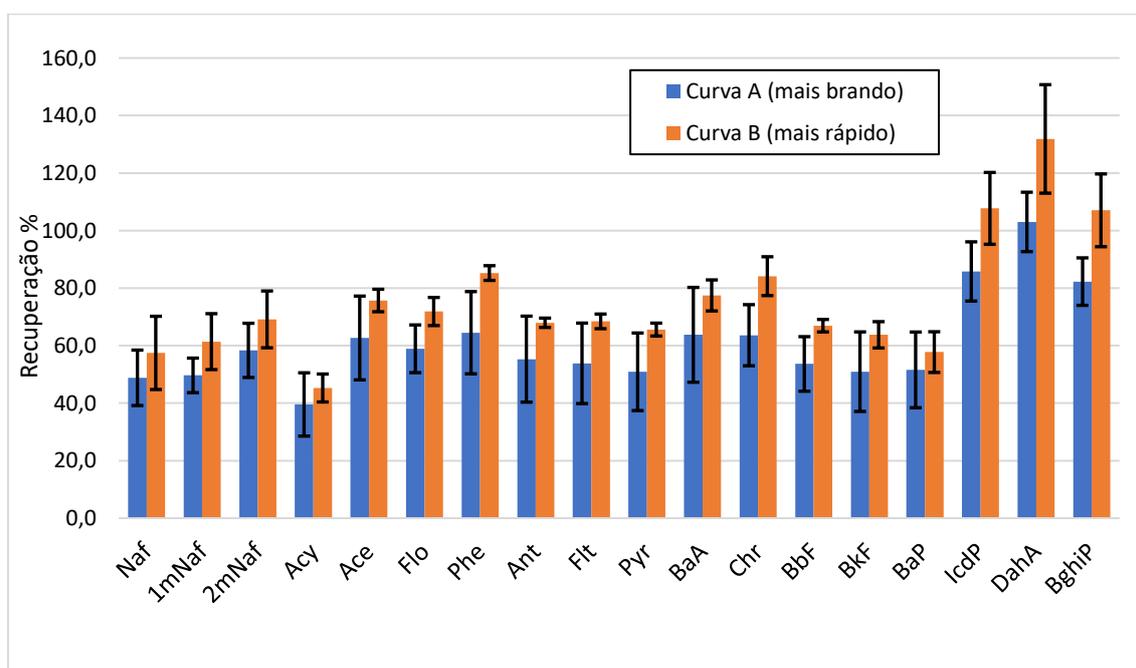


Figura 20 – Perfil de recuperação em solvente de HPA nos dois métodos testados inicialmente de controle do vácuo, primeiro feito com os novos níveis de concentração

Para os diferentes analitos, os resultados variaram de 40 a 103%, no perfil brando (Curva A) de vácuo, e de 45 a 132%, no perfil mais abrupto, chamado de Curva B, como pode ser visto na. Para todos os analitos é possível visualizar uma melhora na concentração média quando analisados os resultados do método mais rápido, o que sugere que há perdas relacionadas aos longos períodos de evaporação do solvente.

Foram feitos também testes para definir o melhor momento de adição do *keeper*, mas por fim se notou que havia uma falha sistêmica na mistura do isooctano, usado como *keeper*, quando adicionado diretamente no frasco do Syncore.

Novos testes de recuperação em solvente foram feitos alterando-se o modo de misturar o solvente usado como *keeper*, bem como testou-se alterações na curva de perfil do vácuo. Com o *keeper* sendo adicionado às soluções antes da evaporação, fora do frasco do evaporador paralelo, realizou-se os testes representados na Figura 21, onde a Curva C (mínimo 350 mbar) é uma adaptação do perfil de vácuo mais brando, chamado Curva A, porém com uma temperatura mais elevada, de 65 °C. A curva A também foi testada com a substituição do n-hexano por n-pentano, buscando melhorar a recuperação em solvente das substâncias mais leves.

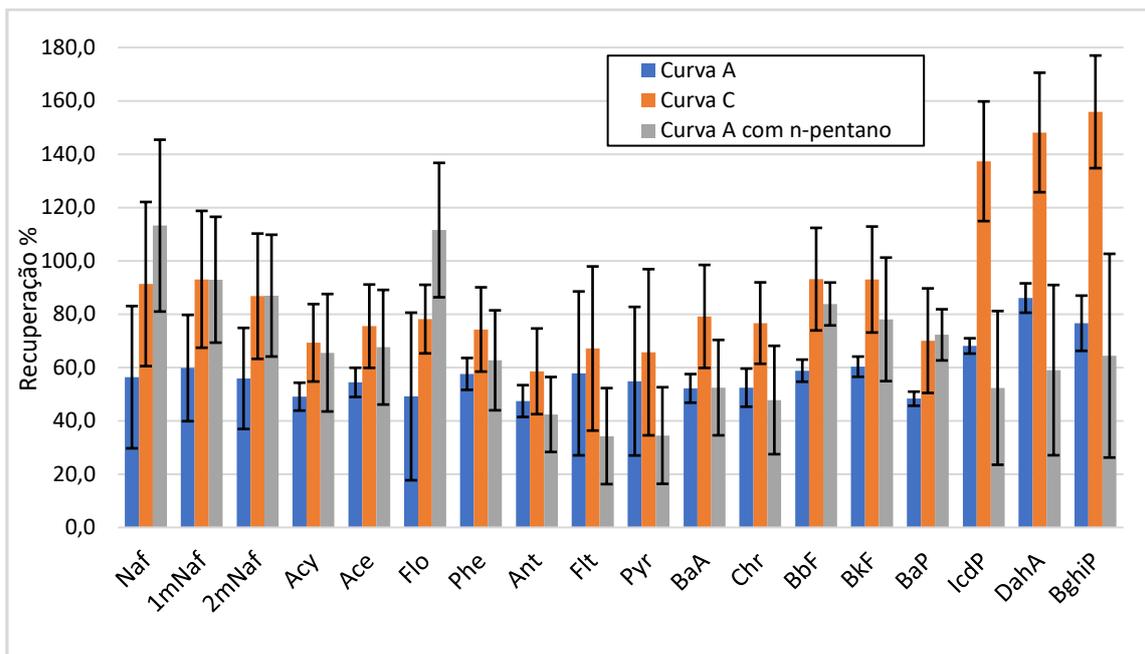


Figura 21 – Perfil de recuperação em solvente de HPA com o novo método de mistura para a curva anteriormente usada, uma curva nova e para o uso de n-pentano substituindo o n-hexano.

Os resultados obtidos para o novo método de mistura demonstram uma maior recuperação para os diferentes analitos, independente da curva usada. Para a Curva C, com vácuo mínimo de 350 mbar a 65 °C, onde a concentração acontece em tempo mais curto, há uma recuperação melhorada em comparação com a Curva A. Por outro lado, observa-se uma tendência de recuperações muito distantes de 100% para os HPA de 5 ou 6 anéis aromáticos, que utilizam o mesmo padrão interno, perileno-d12, para normalização de sinal. Isto pode demonstrar uma perda significativa do padrão deuterado, o que faria os resultados de recuperação para IcdP, DahA e BghiP serem superestimados. Adicionalmente, o teste com n-pentano/acetona (1:1 v/v) mostrou uma maior recuperação para os HPA de 2 ou 3 anéis aromáticos, mas diminuiu a recuperação de grande parte dos analitos.

Para complementar estes testes, visando também reduzir a quantidade de tempo e recursos gastos, definiu-se um planejamento fatorial do experimento. Utilizando os métodos descritos na seção 3.2.4, foram definidas 3 variáveis controladas no processo de concentração de amostras por uso do evaporador paralelo Syncore. Os valores utilizados de cada variável e seus respectivos valores codificados foram definidos em cada experimento, compondo um

planejamento fatorial completo do tipo  $2^3$ , estes valores são representados na Tabela 13.

Tabela 13 – Experimentos e seus respectivos valores para cada variável compondo o planejamento fatorial completo, usado para a otimização dos testes de recuperação

Quando os experimentos do planejamento fatorial foram realizados, observou-se que havia uma incongruência na configuração da zona de temperatura T3, na tampa do vácuo. A temperatura foi então reajustada para condizer com os cálculos realizados na definição das curvas do perfil de vácuo. As temperaturas das outras duas zonas foram definidas também de acordo com a menor pressão escolhida para o vácuo, representado pela variável 3 na Tabela 13. Testou-se também a variação do volume usado de isooctano, variável 1, e o solvente utilizado com a mistura de acetona e n-hexano ou somente o n-hexano, variável 2. Os resultados obtidos nestes experimentos passaram a compor a matriz Y, através do inverso da soma das distâncias de cada recuperação percentual da recuperação de 100%, mostrado na Tabela 14 como a resposta de cada experimento. Desta maneira, quanto maior o sinal da resposta, melhor o perfil de recuperação em solvente para os diferentes HPA. Os cálculos foram feitos como descrito na Seção 3.2.7.

Tabela 14 – Valores de resposta (Matriz Y) para os diferentes experimentos realizados no planejamento fatorial completo

Experimento	Resposta
1	0,055577
2	0,055090
3	0,049513
4	0,067803
5	0,063663
6	0,049133
7	0,077110
8	0,049353

Para o cálculo do intervalo de confiança levou-se em consideração a variância de cada um dos experimentos, bem como os graus de liberdade para compor um desvio padrão combinado. O planejamento fatorial completo busca entender o efeito das variáveis na resposta obtida, sendo que os efeitos 1, 2 e 3 são respectivamente relacionados com as variáveis 1, 2 e 3, enquanto o efeito 4 é a combinação das variáveis 1 e 2, o efeito 5 é a combinação das variáveis 1 e 3, o efeito 6 é a combinação das variáveis 2 e 3 e o efeito 7 é a combinação das três variáveis em conjunto. A partir deste resultado é possível calcular o erro dos efeitos, através da equação 13, que compõe a fórmula do intervalo de confiança, descrito na equação 14, usado no gráfico de probabilidade dos efeitos, como mostra a Figura 22.

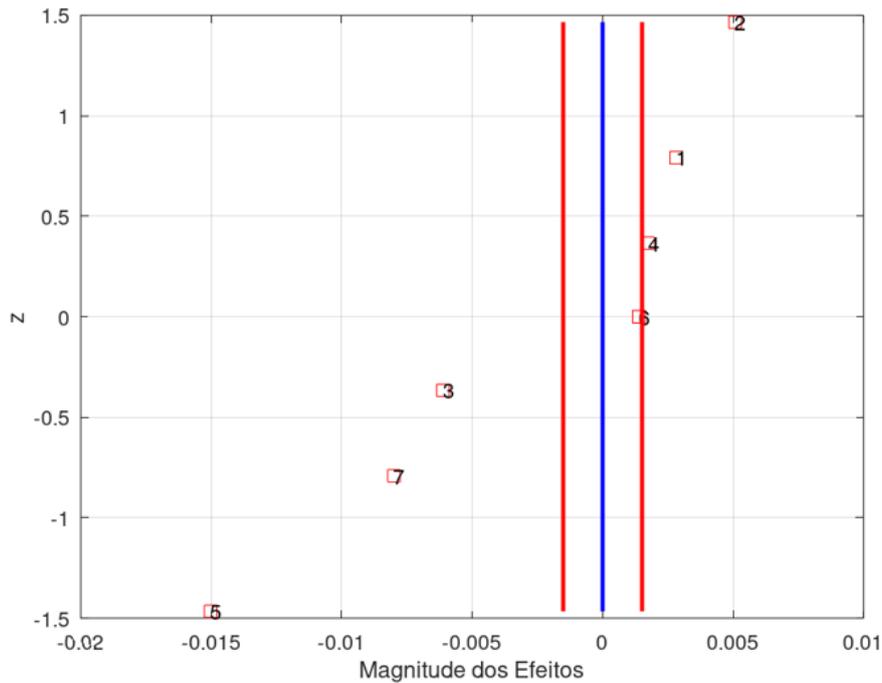


Figura 22 – Gráfico de probabilidade dos efeitos e suas magnitudes, com intervalo de confiança em vermelho e linha de origem em azul.

Nesta imagem é possível observar que o efeito 6, por estar dentro dos limites do intervalo de confiança, não é significativo, diferente dos demais. É possível ver que o efeito 4 está muito próximo do intervalo de confiança e que este não tem grande contribuição na resposta obtida. Os demais efeitos têm contribuições significativas, algumas positivas e outras negativa para o sinal, não sendo possível desprezar o efeito de nenhuma variável nem reduzir os efeitos para um sistema binário que descreva os efeitos através de uma superfície de resposta. O valor percentual, para contribuição de cada efeito, é apresentado na Figura 23.

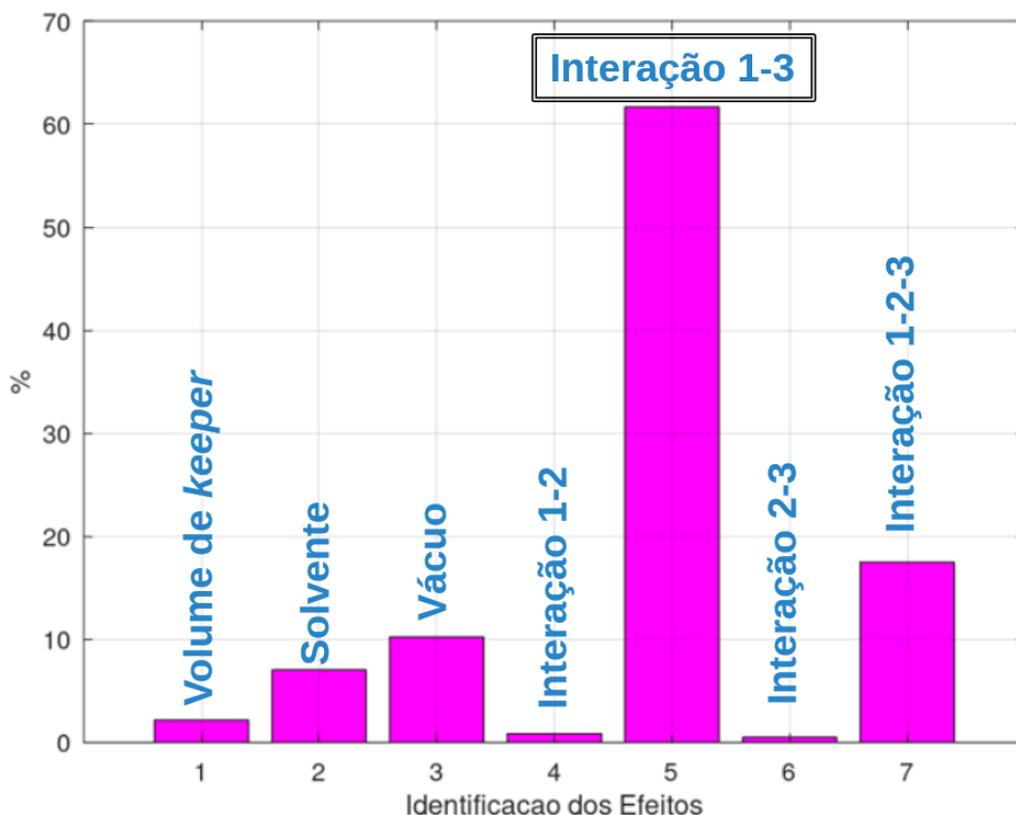


Figura 23 – Gráfico de porcentagens de contribuição de cada efeito na explicação dos resultados do sistema.

Observando a Figura 23, onde a contribuição de cada efeito para as respostas obtidas pode ser vista, temos como principal fator o efeito 5, que é a combinação do efeito da variável 1 com o efeito da variável 2, que representa mais de 60% dos resultados. O segundo efeito mais representativo nesse sistema é o efeito 7, que é a combinação dos efeitos das três variáveis, correspondente a mais de 15% dos resultados, seguido dos efeitos diretos de cada uma das variáveis, representando valores próximos ou inferiores a 10% dos dados. Para os efeitos das variáveis puras o efeito 3, pressão mínima do vácuo, é o mais importante e tem sua condição ótima no nível baixo (185 mbar), como sugere a sua posição em valores negativos no eixo de Magnitude dos Efeitos da Figura 22. O segundo efeito puro mais importante para a recuperação dos analitos é o da variável 2, solvente, que na Figura 22 está entre os efeitos positivos, tendo sua condição ótima no nível alto (mistura de hexano/acetona 1:1), quando a recuperação é melhor tanto para os compostos de 2 ou 3 anéis aromáticos quanto para os de 4, 5 ou 6 anéis aromáticos. A variável 1, volume de *keeper*, teve um menor efeito que as demais variáveis separadamente, mas

tem uma contribuição desejável na recuperação quando no nível alto (0,9 mL), provavelmente por uma maior interação dos analitos com o isooctano quando este está em maiores volumes.

Mantendo-se as variáveis da maneira que os efeitos independentes maximizam a recuperação desejada, nos níveis alto ou baixo, obtém-se também a melhor resposta quando considerados os efeitos 5 e 7, que são os mais importantes. A condição ótima, dada a análise dos dados gerados no planejamento fatorial completo, é com as variáveis 1 e 2 no nível alto, respectivamente o *keeper* adicionado ao volume de 0,9 mL e a mistura dos solventes (hexano/acetona). Nesta condição a variável 3 deve estar no nível baixo, 185 mbar como a menor pressão da curva de vácuo. Os resultados obtidos, nos experimentos realizados com a configuração otimizada para o evaporador paralelo, foram dispostos na Tabela 15.

Tabela 15 – Resultados médios dos ensaios de recuperação na configuração otimizada do Syncore

Composto	Concentração obtida (µg/mL)	Recuperação (%)
Naf	0,308 ± 0,014	76,95 ± 3,58
1-mNaf	0,377 ± 0,019	94,39 ± 4,69
2-mNaf	0,351 ± 0,018	87,72 ± 4,49
Acy	0,351 ± 0,013	87,90 ± 3,36
Ace	0,336 ± 0,012	83,63 ± 2,89
Flo	0,315 ± 0,019	78,88 ± 4,85
Phe	0,331 ± 0,005	82,84 ± 1,16
Ant	0,323 ± 0,027	81,27 ± 6,68
Flt	0,309 ± 0,030	77,79 ± 7,47
Pyr	0,295 ± 0,021	74,22 ± 5,16
BaA	0,389 ± 0,023	97,38 ± 5,80
Chr	0,364 ± 0,018	90,71 ± 4,45
BbF	0,406 ± 0,017	101,08 ± 4,33
BkF	0,385 ± 0,016	96,10 ± 4,11
BaP	0,402 ± 0,018	100,27 ± 4,62
lcdP	0,462 ± 0,066	115,61 ± 16,54
BghiP	0,418 ± 0,068	104,71 ± 16,13
DahA	0,465 ± 0,057	116,55 ± 14,21

*Nota: Os resultados de recuperação em solvente, obtidos em triplicata, para soluções com 0,4 µg/mL de cada analito adicionado.*

Os resultados de recuperação em solvente das soluções fortificadas com 0,400 µg/mL foram satisfatórios, uma vez que as recuperações ficaram entre 74,22 e 116,55 %. Tendo em vista a característica volatilidade dos HPA e a dificuldade de se obter recuperações com estreitas faixas próximo de 100%, os valores foram considerados bons. Apenas os resultados para Naf, Flo, Flt e Pyr

ficaram abaixo de 80%. Dentre os valores que superam 100% (BbF, BaP, IcdP, BghiP e DahA) há também maiores intervalos de confiança, indicando uma boa recuperação apesar de possível perda dos padrões internos usados para estes compostos (Chr-d12 e Per-d12). A etapa de concentração das soluções através do evaporador paralelo Syncore foi considerada suficientemente otimizada para utilização em amostras reais e em MRC tipo MP<sub>10</sub>.

#### 4.1.4 Análise de material de referência certificado tipo MP<sub>10</sub>

Alíquotas de aproximadamente 50 mg foram tomadas em triplicata, e foram submetidas ao mesmo processo de extração e evaporação de solvente que as amostras. Os valores determinados para cada um dos analitos, bem como os valores reportados no certificado do material (ERM®- CZ100) são apresentados na Tabela 16, junto com seus valores percentuais de recuperação e a incerteza de cada medida.

Tabela 16 – Concentrações e recuperações percentuais obtidas para o MRC tipo MP<sub>10</sub>

Composto	Concentração obtida (mg/kg)	Faixa de recuperação (%)	Concentração certificada (mg/kg)
Phe	0,96 ± 0,02	40,1 – 46,8	2,23*
Ant	0,16 ± 0,01	51,0 – 61,4	0,28*
Flt	3,12 ± 0,03	63,5 – 70,3	4,67*
Pyr	3,00 ± 0,08	63,4 – 68,6	4,59*
BaA	0,52 ± 0,02	54,3 – 60,2	0,91 ± 0,07
Chr	1,92 ± 0,04	113,5 – 126,8	1,61*
BbF	0,82 ± 0,08	50,1 – 68,4	1,42 ± 0,14
BkF	0,94 ± 0,15	118,9 – 173,2	0,67 ± 0,06
BaP	0,38 ± 0,04	49,3 – 60,2	0,72 ± 0,05
IcdP	0,47 ± 0,04	42,2 – 47,2	1,07 ± 0,10
BghiP	1,14 ± 0,11	62,8 – 67,6	1,76*
DahA	0,16 ± 0,03	87,7 – 96,6	0,18 ± 0,04

*Nota: Todos os valores obtidos foram calculados a partir das três réplicas, lidas 5 vezes cada uma. Os valores com \* são para comparação, pois são reportados sem erro pelo fabricante.*

Os resultados obtidos mostram que há recuperação de todos os analitos, ainda que em diferentes porcentagens (40,1% – 173,2%). Comparativamente pode-se ver que todos se apresentam na mesma escala de concentração ainda que com valores diferentes, como mostra a Figura 24.

Gui e colaboradores (2017) fizeram otimizações da recuperação de BaA e BaP, utilizando CG-EM com diluição isotópica. Obtiveram recuperação para BaA entre 99,2 e 104,8%, utilizando um método *QuEChERS* modificado, e entre 104,6 e 106,7%, utilizando extração por solvente acelerada (ASE) e SPE. Para

o BaP obtiveram recuperações de 95,7 a 96,8%, utilizando *QuEChERS* modificado, e de 99,2 a 101,9%, utilizando ASE e SPE.

Sánchez-Piñero e colaboradores (2021a) reportaram recuperações, para este MRC, entre 78 e 110% (Ant e Pyr respectivamente). Neste trabalho as extrações foram feitas assistidas por micro-ondas e houve uma etapa de extração em fase sólida, o que pode ter colaborado para melhores valores de recuperações.

Drventić e colaboradores (2023), apesar de não reportarem os valores obtidos para o MRC, apresentam graficamente recuperações com desvios possivelmente maiores que os reportados na Tabela 16. Os autores utilizaram uma técnica de dessorção térmica e não puderam quantificar BhgiP e IcdP, não reportando os resultados para DahA.

Siudek (2023) reportou recuperações entre 82 e 110%, para o MRC extraído por ASE e quantificado por CLAE com detectores de fluorescência e arranjo de diodos.

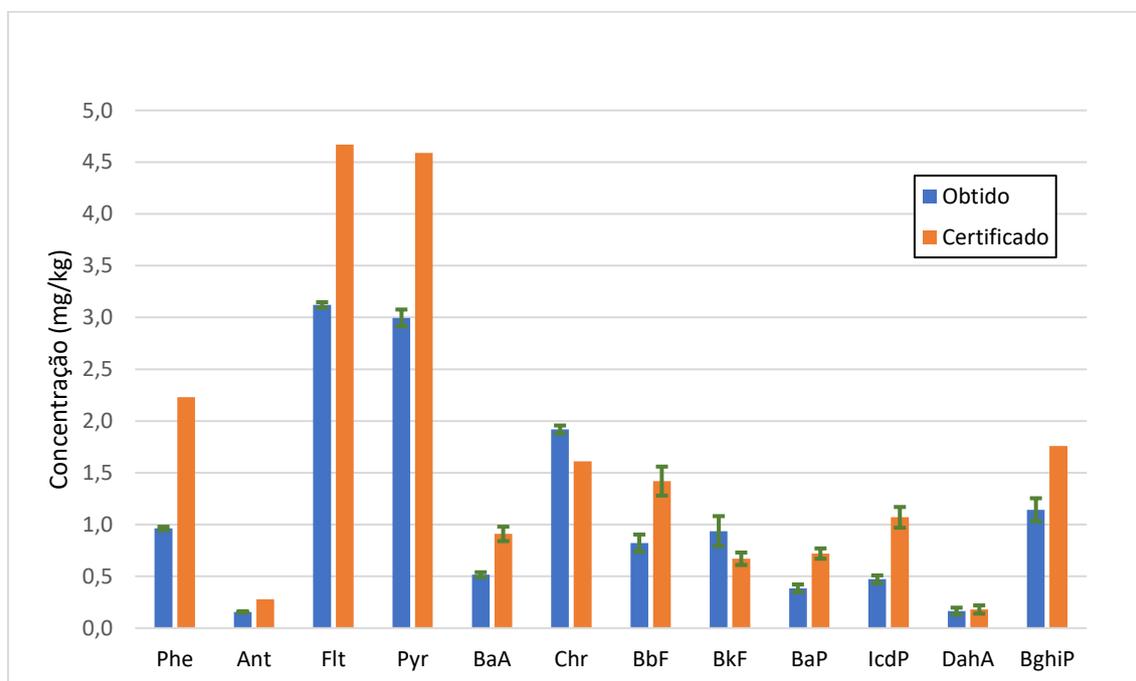


Figura 24 – Resultado da recuperação dos diferentes HPA no material de referência tipo MP10

Diferentes estudos representados na Tabela 2 (Seção 2.3) mostram que os valores de recuperação para o grupo de compostos não estão em uma faixa percentual muito definida. Diferentes práticas de garantia de qualidade analítica empregadas por estes estudos reportam recuperações com níveis tão baixos quanto 48% ou tão altos quanto 129%.

Segundo Lara e colaboradores (2022), os valores de recuperação considerados aceitáveis, para estudos de HPA, estão entre 50 e 150 %. Dada a alta volatilidade de componentes deste grupo, pode-se inferir sobre a possibilidade de perda de analitos nas etapas de extração, filtração e evaporação dos solventes. Uma fonte possível para os erros que geram recuperações de percentual maior que 100% (Chr e BkF), seria a perda do padrão interno (Chr-d12) nas etapas de preparo de amostra. Outros analitos (BaA, BbF e BaP), com os quais também se usou o Chr-d12 como padrão interno, não apresentaram a mesma tendência e tiveram recuperações inferiores a 70%.

Dentre os resultados obtidos, apenas o DahA estaria em conformidade com a faixa de aceite, dados os erros reportados. Entretanto podemos inferir uma necessidade maior de otimização do método, apesar de este satisfazer minimamente a tarefa de estimar as concentrações de alguns dos HPA.

#### *4.1.5 Análise de filtros de fibra de vidro sem material particulado*

Filtros não utilizados em amostragem de material particulado foram processados para determinar possíveis efeitos de matriz, que pudessem ser causados pelos próprios filtros de fibra de vidro. Para isso três fragmentos de um filtro não usado foram submetidos a todas as etapas de extração e concentração que uma amostra passaria, posteriormente os extratos foram analisados por CG-EM normalmente, como descrito na seção 3.3.1.

Os resultados de concentrações calculadas a partir das equações das curvas de calibração, para os HPA nos filtros sem material particulado, filtros em branco, são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 – Concentrações calculadas dos compostos em filtros sem MP

Substância	Concentração no filtro (ng/mL)
Naf	12,9 ± 0,7
1mNaf	19,1 ± 0,2
2mNaf	10,4 ± 0,1
Acy	<LoQ
Ace	3,3 ± 0,1
Flo	2,4 ± 0,1
Phe	2,2 ± 0,1
Ant	<LoQ
Flt	<LoQ
Pyr	<LoQ
BaA	<LoQ
Chr	<LoQ
BbF	<LoQ
BkF	<LoQ
BaP	<LoQ
IcdP	<LoQ
BghiP	<LoQ
DahA	<LoQ

Os HPA quantificáveis, Naf, 1mNaf, 2mNaf, Ace, Flo e Phe são também os mais voláteis, e era de se esperar que estes estivessem menores concentrações nos filtros. Os compostos de maior massa molecular apresentam também maiores valores de logP (Bernardo et al., 2016), então teriam maior afinidade com a fibra de vidro que os mais leves (Dabrowski, 2020). Estes resultados de concentrações de hidrocarbonetos encontrados nos filtros sem material particulado podem ser atribuídos ao processo de fabricação ou a uma possível contaminação cruzada com outras amostras.

#### 4.1.6 Análise de MP<sub>10</sub> obtidos no DF em 2018

Amostras de diferentes períodos foram escolhidas para o ano de 2018, estas separadas de forma a representar o MP<sub>10</sub> amostrado no mesmo período em ambas as estações. Todos os filtros das duas localidades, que foram amostrados no mesmo dia, foram processados. Dois cromatogramas obtidos, um Fercal e outro Rodoviária, são apresentados em anexo na sessão 8.2. Adicionalmente foram feitas análises de filtros fora deste critério. Todas as amostras foram submetidas à mesma sequência analítica, como descrito na seção 3.2.4.

Foi possível determinar a concentração de 17 HPA diferentes para os dois pontos de amostragem, com variações significativas ao longo dos períodos. O

composto Ace não foi detectado em nenhuma amostra. Alguns compostos, para dias específicos, ficaram abaixo do LoD ou do LoQ. Sistemáticamente, também não se pode detectar Naf, 1mNaf, 2mNaf, Acy, Flo e Ant na maioria das amostras, sugerindo uma perda dos HPA de menor massa molecular, aqueles de 2 ou 3 anéis aromáticos. A falta destes analitos em concentrações detectáveis pode ser devida ao fato que as amostra do ano de 2018 só foram analisadas em 2023, com algumas variações no seu armazenamento.

A Tabela 18 representa, para as amostras de 2018 coletadas na Fercal, a soma das concentrações obtidas dos 15 HPA pela massa de material particulado analisado ( $\mu\text{g/g}$ ), bem como a soma das concentrações destes compostos por volume de ar amostrado ( $\text{ng/m}^3$ ), os teores de BaP ( $\text{pg/m}^3$ ) e as concentrações de  $\text{MP}_{10}$  obtidas em cada dia. Cada valor é apresentado com seus respectivos intervalos de confiança e as média dos valores são apresentadas com os respectivos desvios padrão.

Tabela 18 – Soma das concentrações de HPA, em massa de MP e volume de ar, para amostras do ponto Fercal de 2018, com concentrações de BaP e de  $\text{MP}_{10}$ .

Data	$\Sigma_{\text{HPA}}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$\Sigma_{\text{HPA}}$ ( $\text{ng/m}^3$ )	[BaP] ( $\text{pg/m}^3$ )	[ $\text{MP}_{10}$ ] ( $\mu\text{g/m}^3$ )
27/04/2018	10,08 $\pm$ 2,41	0,77 $\pm$ 0,18	68,65 $\pm$ 9,11	76,89 $\pm$ 0,07
09/06/2018	10,74 $\pm$ 2,65	0,69 $\pm$ 0,17	76,45 $\pm$ 34,17	63,90 $\pm$ 0,06
14/06/2018	19,03 $\pm$ 4,48	2,04 $\pm$ 0,48	234,36 $\pm$ 9,03	107,07 $\pm$ 0,08
27/06/2018	32,18 $\pm$ 0,94	4,24 $\pm$ 0,12	604,99 $\pm$ 7,34	131,85 $\pm$ 0,06
09/10/2018	20,05 $\pm$ 1,34	1,50 $\pm$ 0,10	143,49 $\pm$ 6,71	74,84 $\pm$ 0,07
15/10/2018	15,06 $\pm$ 2,48	0,64 $\pm$ 0,11	78,17 $\pm$ 9,72	42,79 $\pm$ 0,03
21/10/2018	2,90 $\pm$ 0,24	0,05 $\pm$ 0,01	<LoQ	18,57 $\pm$ 0,05
27/10/2018	6,48 $\pm$ 2,71	0,37 $\pm$ 0,15	30,84 $\pm$ 19,33	56,65 $\pm$ 0,06
02/11/2018	9,94 $\pm$ 2,83	0,36 $\pm$ 0,10	<LoQ	35,83 $\pm$ 0,06
08/11/2018	25,85 $\pm$ 5,61	0,57 $\pm$ 0,12	32,02 $\pm$ 18,68	22,06 $\pm$ 0,05
14/11/2018	8,62 $\pm$ 1,34	0,28 $\pm$ 0,04	24,04 $\pm$ 5,31	32,02 $\pm$ 0,03
27/11/2018	29,97 $\pm$ 4,48	0,74 $\pm$ 0,11	80,69 $\pm$ 11,75	24,55 $\pm$ 0,05
02/12/2018	14,65 $\pm$ 6,98	0,18 $\pm$ 0,09	<LoQ	12,43 $\pm$ 0,03
14/12/2018	11,32 $\pm$ 1,94	0,45 $\pm$ 0,08	34,62 $\pm$ 15,29	39,63 $\pm$ 0,06
Média ( $\pm$ desvio)	15,49 $\pm$ 8,84	0,92 $\pm$ 1,09	100,59 $\pm$ 158,55	52,79 $\pm$ 35,01

Nota: Cada amostra foi feita em uma única réplica, lida 3 vezes. Os valores da média foram calculados com  $n = 14$ .

As amostras do mesmo período coletadas na Rodoviária estão dispostas na Tabela 19, contendo as respectivas concentrações obtidas.

Tabela 19 – Soma das concentrações de HPA, em massa de MP e volume de ar, para amostras do ponto Rodoviária de 2018, com concentrações de BaP e de MP<sub>10</sub>.

Data	$\Sigma_{\text{HPA}}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$\Sigma_{\text{HPA}}$ ( $\text{ng/m}^3$ )	[BaP] ( $\text{pg/m}^3$ )	[MP10] ( $\mu\text{g/m}^3$ )
09/06/2018	30,62 ± 1,49	3,80 ± 0,18	462,70 ± 11,12	124,04 ± 0,10
14/06/2018	19,69 ± 1,41	1,26 ± 0,09	147,82 ± 7,89	63,85 ± 0,08
27/06/2018	43,53 ± 1,46	4,24 ± 0,14	477,70 ± 10,95	97,48 ± 0,09
09/10/2018	14,33 ± 2,81	0,45 ± 0,09	29,07 ± 9,44	31,31 ± 0,07
15/10/2018	10,57 ± 0,62	0,54 ± 0,03	45,41 ± 3,18	50,63 ± 0,04
21/10/2018	15,49 ± 0,98	0,19 ± 0,01	<LoQ	12,27 ± 0,07
27/10/2018	11,76 ± 2,77	0,74 ± 0,17	50,93 ± 5,75	62,65 ± 0,08
02/11/2018	5,66 ± 0,76	0,11 ± 0,02	9,10 ± 5,74	19,84 ± 0,07
08/11/2018	61,06 ± 23,74	3,21 ± 1,25	218,50 ± 42,71	52,56 ± 0,08
14/11/2018	23,74 ± 2,74	1,55 ± 0,18	90,39 ± 31,56	65,28 ± 0,08
27/11/2018	28,59 ± 2,47	1,19 ± 0,10	105,82 ± 3,98	41,78 ± 0,07
02/12/2018	36,96 ± 12,29	0,66 ± 0,22	30,59 ± 4,63	17,89 ± 0,07
14/12/2018	30,78 ± 6,79	1,65 ± 0,36	143,38 ± 45,66	53,61 ± 0,08
Média (± desvio)	25,60 ± 15,41	1,51 ± 1,38	139,34 ± 159,67	53,32 ± 31,60

*Nota: Cada amostra foi feita em uma única réplica, lida 3 vezes. Os valores da média foram calculados com n = 13.*

Os valores obtidos para a soma dos HPA na estação da Fercal variaram de 2,90 a 32,18  $\mu\text{g/g}$ , com uma média de  $15,49 \pm 8,84 \mu\text{g/g}$ , quando observada a concentração por grama de MP<sub>10</sub>. Enquanto a concentração em termos do volume de ar amostrado variou entre 0,05 e 4,24  $\text{ng/m}^3$ , com uma média de  $0,92 \pm 1,09 \text{ng/m}^3$ . Os resultados obtidos na estação Rodoviária foram levemente maiores, com a concentração por massa variando de 5,66 a 61,06  $\mu\text{g/g}$ , média de  $25,60 \pm 15,41 \mu\text{g/g}$ , e as concentrações por volume variaram entre 0,11 e 4,24  $\text{ng/m}^3$ , média de  $1,51 \pm 1,38 \text{ng/m}^3$ .

Considerando os valores apresentados por outros trabalhos, como os dispostos na Tabela 2 (Seção 2.3), os valores obtidos para Rodoviária e Fercal condizem com a realidade de diversas cidades. Os valores de 0,05 a 4,24  $\text{ng/m}^3$  estão próximos aos apresentados por Lara e colaboradores (2022) para Ciudad Real na Espanha, bem como os determinados em Araraquara, Campo dos Goytacazes e São Carlos no Brasil (Silva et al., 2010; Ferreira et al., 2021; Carvalho et al., 2023). Estes valores, porém, ficaram consideravelmente abaixo de outros reportados, como os das cidades de Skawina (Polônia), Kigali (Ruanda) ou Amritsar (Índia) cujos valores variaram entre 18 e 164  $\text{ng/m}^3$  (Ziola and Słaby, 2020; Kalisa et al., 2022; Kaur et al., 2022).

Os teores de BaP apresentam grandes variações, tendo o menor valor para a região da Fercal 24,04  $\text{pg/m}^3$ , e o maior 604,99  $\text{pg/m}^3$ , com uma média de  $100,59 \pm 158,55 \text{pg/m}^3$ . Já para a região central da capital, na Rodoviária, os valores obtidos variaram entre 9,10 e 477,70  $\text{pg/m}^3$ , com média de  $139,34 \pm$

159,67  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Os valores máximos quantificados para as duas estações são do mesmo dia, sugerindo um quadro generalizado para a falta de qualidade do ar naquele momento. Considerando a faixa de investigação entre 400 e 600  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , definida na legislação europeia, atingiria níveis preocupantes para a saúde da população (CE diretiva 2004/107/(EC, 2004)). Apesar de não podermos dizer que a concentração de BaP ultrapassa a recomendação europeia (definida para a média anual), nós devemos trazer à luz do conhecimento que o ar de Brasília pode atingir níveis preocupantes do composto.

Quanto às concentrações de  $\text{MP}_{10}$  na atmosfera, para a região da Fercal nos dias amostrados foram obtidos valores entre 12,43 e 131,85  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . A Rodoviária apresentou valores de 12,27 a 124,04  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Para a regulamentação brasileira a concentração limite de  $\text{MP}_{10}$  no ar, amostrado em um dia, seria de 120  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para o padrão intermediário e 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para o padrão final (BRASIL, 2018) Os valores das estações Fercal e Rodoviária ultrapassaram o padrão intermediário apenas no dia 27 de junho de 2018. Dentre as concentrações de  $\text{MP}_{10}$  para as duas estações, 12 valores diários ultrapassam o padrão final da resolução CONAMA (50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e 13 não ultrapassam. Para a OMS, o valor definido como limite diário de  $\text{MP}_{10}$  é de 45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , onde também há padrões progressivos antes deste (WHO, 2021). Para Fercal e Rodoviária, Maia e colaboradores (2022) reportaram médias acima de 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para os anos de 2018 e 2019.

Os valores de concentração para os HPA de baixa massa molecular (LMW), 2 ou 3 anéis aromáticos, foram muito inferiores que os de alta massa molecular (HMW), 4, 5 ou 6 anéis aromáticos. Os valores de concentração para Rodoviária e Fercal foram dispostos na Figura 25.

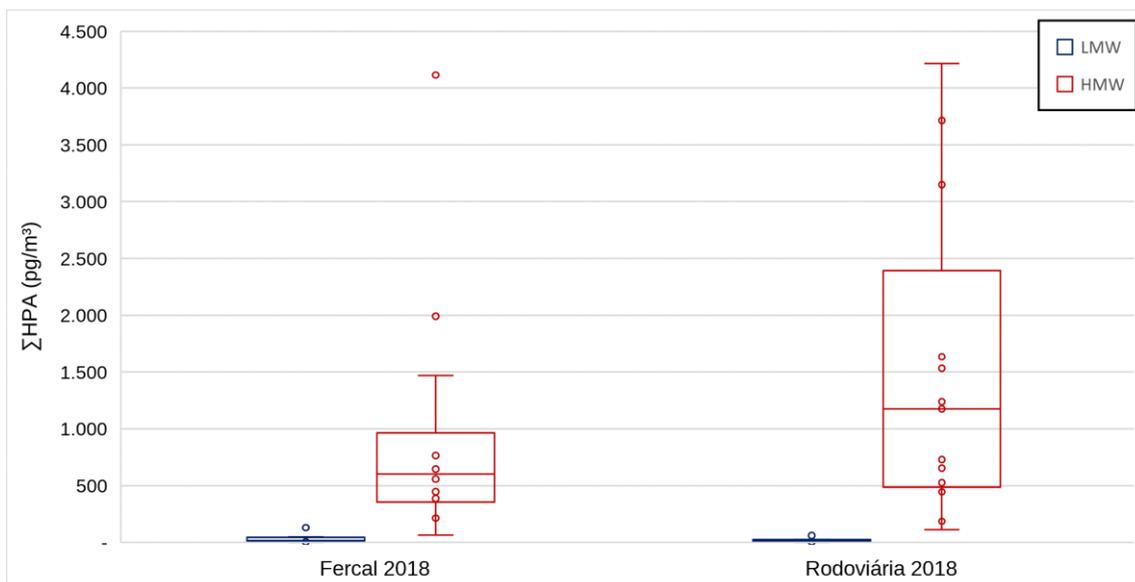


Figura 25 – Concentrações somadas dos HPA de baixa massa molecular (LMW) e alta massa molecular (HMW)

Para os diferentes pontos amostrais a mesma tendência, de poucos LMW, pôde ser observada. Como as amostras de 2018 só foram extraídas em 2023, com diversas alterações no seu armazenamento, estes resultados apresentam menor confiabilidade. Os HPA de menor massa molecular, por apresentar maior volatilidade, podem ter sido perdidos ao longo do tempo de armazenamento. Buscou-se, então, analisar amostras com menor tempo de armazenamento. Desta maneira, esperava-se evitar a perda de substâncias mais voláteis.

#### 4.1.7 Análise de $MP_{10}$ obtidos no DF em 2022 e 2023

A região do DF apresenta duas estações do ano bem definidas, a estação chuvosa e a estação seca. Nesta seção, as amostras foram escolhidas de forma que representassem a sazonalidade das duas estações. O período chuvoso se estende entre os meses de outubro até abril, sendo dezembro, janeiro e fevereiro os meses com maior índice pluviométrico. O período entre maio e setembro é marcado pela seca, durante o auge do inverno, sendo os meses de julho e agosto os de menor umidade (Gan et al., 2004). Quatro cromatogramas obtidos, dois para a Fercal e dois para Rodoviária em cada estação, são apresentados em anexo na sessão 8.2. A dispersão para os resultados de ambos os períodos foi representada na Figura 26. Para a Fercal, os meses de janeiro e fevereiro de 2023 também são apresentados como 2022.

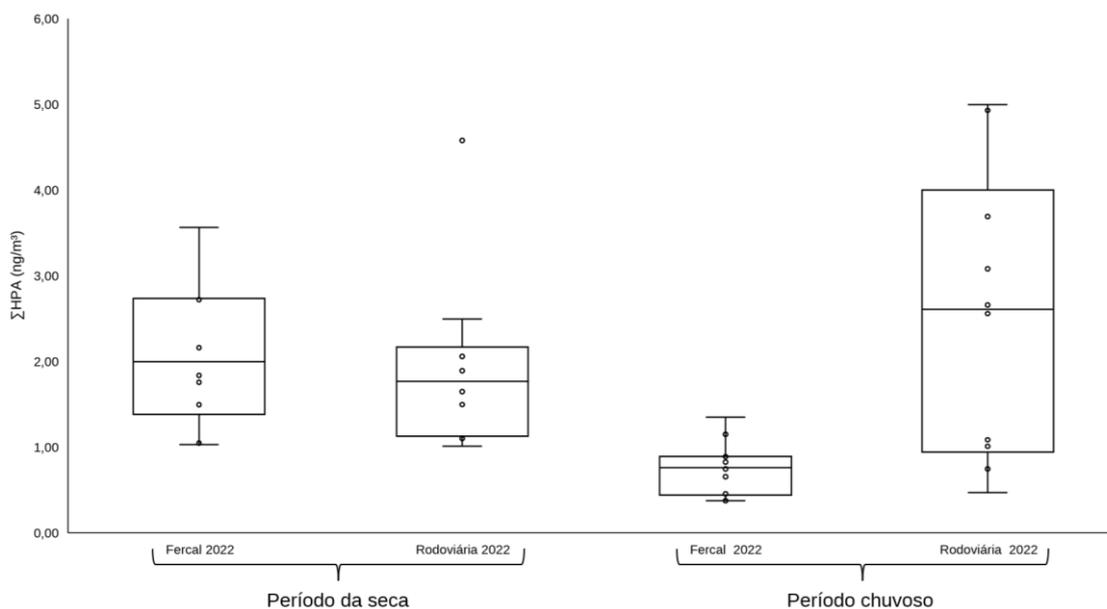


Figura 26 – Concentração total de HPA para as diferentes amostras de 2022 durante os períodos da seca e chuvoso

Inicialmente é possível ver que, para os meses da seca, as concentrações têm médias muito próximas. Durante o período chuvoso, a média das concentrações cai para a Fercal mas aumenta levemente para a Rodoviária. As concentrações de LMW foram ainda inferiores às obtidas para HMW, mas passaram a ser mais representativas para a concentração total. Estas amostras foram, então, consideradas mais confiáveis que as de 2018. Perdas durante a estocagem podem ter ocorrido mas com menor impacto para estas amostras estocadas por menos tempo. Diferenças entre LMW e HMW podem ser ocasionadas pela alta incidência de radiação solar na região. Menores concentrações detectadas, para os HPA de baixa massa molecular, podem ser indícios de que estas espécies reagem fotoquimicamente dando origem a outras substâncias, como nitro-HPA ou oxi-HPA.

Para detalhar as comparações, considerou-se os diferentes resultados numéricos para os dois locais de amostragem, durante os dois períodos. A Tabela 20 mostra os resultados de soma dos HPA por massa de MP ( $\mu\text{g/g}$ ), soma dos HPA por volume ( $\text{ng/m}^3$ ), teor de BaP ( $\text{pg/m}^3$ ) e concentração de  $\text{MP}_{10}$  no ar ( $\mu\text{g/m}^3$ ), para cada amostra do período da seca de 2022. Cada valor da Tabela 20 apresenta intervalos de confiança e as médias, para cada estação no período,

com os respectivos desvios padrão. Estes valores foram obtidos em réplicas únicas, lidas por 3 vezes no equipamento.

Tabela 20 – Soma das concentrações de HPA, em massa de MP e volume de ar, para o período da seca em 2022, com concentrações de BaP e de MP<sub>10</sub>.

Local	Data	$\Sigma_{\text{HPA}}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$\Sigma_{\text{HPA}}$ ( $\text{ng/m}^3$ )	[BaP] ( $\mu\text{g/m}^3$ )	[MP <sub>10</sub> ] ( $\mu\text{g/m}^3$ )
Fercal	16/05/2022	28,65 ± 3,97	0,97 ± 0,13	90,50 ± 7,61	33,95 ± 0,03
	22/05/2022	42,30 ± 72,14	1,73 ± 2,94	203,49 ± 724,65	40,80 ± 0,01
	15/06/2022	21,71 ± 6,02	1,21 ± 0,34	119,50 ± 43,32	55,67 ± 0,03
	21/06/2022	28,24 ± 5,07	1,83 ± 0,33	229,46 ± 67,17	64,73 ± 0,03
	09/07/2022	21,06 ± 4,21	1,93 ± 0,39	252,56 ± 152,43	91,50 ± 0,04
	15/07/2022	26,77 ± 4,11	1,43 ± 0,22	148,89 ± 33,98	53,59 ± 0,03
	02/08/2022	12,69 ± 2,43	1,23 ± 0,24	125,73 ± 20,94	97,04 ± 0,04
	08/08/2022	12,45 ± 0,90	0,73 ± 0,05	57,99 ± 4,29	58,25 ± 0,03
	01/09/2022	39,77 ± 8,60	2,37 ± 0,51	232,50 ± 108,49	59,66 ± 0,03
	07/09/2022	9,33 ± 2,00	0,69 ± 0,15	71,34 ± 21,65	74,11 ± 0,03
	<i>Média (± desvio)</i>	<i>24,30 ± 11,16</i>	<i>1,41 ± 0,55</i>	<i>153,20 ± 71,58</i>	<i>62,93 ± 20,03</i>
Rodoviária	16/05/2022	30,34 ± 2,52	1,13 ± 0,09	89,50 ± 7,25	37,08 ± 0,07
	22/05/2022	25,66 ± 4,79	1,25 ± 0,23	98,04 ± 36,00	48,61 ± 0,08
	15/06/2022	12,85 ± 1,07	0,78 ± 0,06	67,33 ± 3,87	60,61 ± 0,08
	21/06/2022	25,77 ± 2,03	1,40 ± 0,11	155,41 ± 26,97	54,40 ± 0,08
	09/07/2022	17,57 ± 2,18	0,74 ± 0,09	52,07 ± 8,35	42,25 ± 0,07
	15/07/2022	27,83 ± 4,66	1,67 ± 0,28	186,77 ± 23,83	60,00 ± 0,08
	02/08/2022	10,56 ± 1,86	0,71 ± 0,13	70,59 ± 24,44	67,20 ± 0,08
	08/08/2022	32,04 ± 5,05	2,98 ± 0,47	349,29 ± 15,45	93,00 ± 0,09
	01/09/2022	22,82 ± 2,54	1,30 ± 0,15	99,99 ± 13,03	57,13 ± 0,08
	07/09/2022	17,47 ± 2,02	1,00 ± 0,12	74,62 ± 23,40	57,38 ± 0,08
	<i>Média (± desvio)</i>	<i>22,29 ± 7,35</i>	<i>1,30 ± 0,67</i>	<i>124,36 ± 89,3</i>	<i>57,77 ± 15,30</i>

*Nota: Cada amostra foi feita em uma única réplica, lida 3 vezes. Os valores das médias, para cada estação, foram calculados com n = 10.*

As concentrações (por massa de MP) obtidas para  $\Sigma_{\text{HPA}}$ , no período da seca, tiveram como menores valores 9,33 e 12,85  $\mu\text{g/g}$ , para Fercal e Rodoviária respectivamente. Os maiores valores foram 42,30  $\mu\text{g/g}$  para Fercal e 32,04  $\mu\text{g/g}$  para o ponto amostral Rodoviária. As médias das concentrações por massa de MP foram de 24,30 ± 11,16  $\mu\text{g/g}$  para a Fercal e 22,29 ± 7,35  $\mu\text{g/g}$  para a Rodoviária. Os valores médios obtidos para o ano de 2018, 15,49 ± 8,84  $\mu\text{g/g}$  para Fercal e 25,60 ± 15,41  $\mu\text{g/g}$  para a Rodoviária, foram próximos aos obtidos para 2022. Enquanto isso, o valor máximo obtido para a Rodoviária em 2018 de 61,06  $\mu\text{g/g}$ , para o MP amostrado no dia 08 de novembro, foi muito superior aos encontrados no período de seca de 2022.

Os resultados para a concentração volumétrica da  $\Sigma_{\text{HPA}}$  para a seca, para a Fercal, variaram entre 0,69 e 2,37  $\text{ng/m}^3$ , com média de 1,41 ± 0,55  $\text{ng/m}^3$ . Para a Rodoviária os valores variaram de 0,71 a 2,98  $\text{ng/m}^3$ , com média de 1,30 ± 0,67  $\text{ng/m}^3$ . Estes resultados não apresentaram mínimos próximos aos de 2018 mas apresentaram máximos mais baixos. Isto corrobora a suspeita de que os

compostos mais leves, detectados nas amostras de 2022 e menos prevalentes nas amostras de 2018, tenham sido perdidos ao longo do tempo armazenamento dos MP coletados em 2018. Para a concentração volumétrica média da estação Fercal, em 2018  $0,92 \pm 1,09 \text{ ng/m}^3$ , houve um aumento de mais de 50%. Considerando a concentração volumétrica para a Rodoviária, cuja média de 2018 foi de  $1,51 \pm 1,38 \text{ ng/m}^3$ , houve uma redução de aproximadamente 14%.

As faixas de concentração para a estação seca de 2022 (0,69 a 2,98  $\text{ng/m}^3$ ) estão próximas às obtidas para todo o ano de 2018 (0,05 a 4,24  $\text{ng/m}^3$ ). Os valores de  $\sum_{\text{HPA}}$  por volume de ar, obtidos neste estudo durante a seca, são semelhantes aos obtidos por estudos brasileiros e por estudos feitos em outros países, como Espanha e Coréia do Sul (Silva et al., 2010; Ferreira et al., 2021; Lara et al., 2022; Carvalho et al., 2023; Lee et al., 2023).

Para o teor de BaP durante a estação da seca foram observadas variações de 57,99 a 252,56  $\mu\text{g/m}^3$ , para a Fercal, com média de  $153,20 \pm 71,58 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ . Para a Rodoviária, resultados variaram de 52,07 a 349,29  $\mu\text{g/m}^3$ , com média de  $124,36 \pm 89,3 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ . Novamente os valores apresentam uma faixa menor que a obtida para o ano de 2018, com mínimos maiores e máximos menores. Como o teor de um determinado HPA pode variar de acordo com características da fonte, esta tendência pode indicar uma mudança no perfil de emissores destas substâncias.

Para estas amostras, do período de seca de 2022, as concentrações de  $\text{MP}_{10}$  variaram entre 33,95 e 97,04  $\mu\text{g/m}^3$ , com média de  $62,93 \pm 20,03 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  para a estação Fercal. Variaram entre 37,08 e 93,00  $\mu\text{g/m}^3$ , com média de  $57,77 \pm 15,30 \text{ } \mu\text{g/m}^3$  para a estação Rodoviária. Estes valores apresentaram a mesma tendência de mínimos maiores que os obtidos em 2018 e máximos menores. Como o armazenamento não tem influência sobre a concentração de  $\text{MP}_{10}$ , já que as medidas são feitas antes desta etapa, a hipótese de que o perfil de emissores deste poluente pode ter sofrido mudanças é reforçada. Considerando o limite diário (final) de 50  $\mu\text{g/m}^3$  (BRASIL, 2018), 15 pontos ultrapassaram esta medida e 5 pontos ficaram abaixo deste limite para o período da seca.

Os resultados de soma dos HPA por massa de MP, soma dos HPA por volume, teor de BaP e concentração de  $\text{MP}_{10}$  no ar, para as amostras do período de chuvas em 2022 mais 4 amostras para o período de chuvas do início do ano de 2023, estão dispostos na Tabela 21. Os valores são apresentados com os

respectivos intervalos de confiança e as médias são apresentadas com os desvios padrão.

Tabela 21 – Soma das concentrações de HPA, em massa de MP e volume de ar, para o período de chuvas em 2022/2023, com concentrações de BaP e de MP<sub>10</sub>.

Local	Data	$\Sigma_{\text{HPA}}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$\Sigma_{\text{HPA}}$ ( $\text{ng/m}^3$ )	[BaP] ( $\text{pg/m}^3$ )	[MP <sub>10</sub> ] ( $\mu\text{g/m}^3$ )
Fercal	23/03/2022	11,51 ± 1,23	0,51 ± 0,05	42,08 ± 2,67	44,35 ± 0,03
	29/03/2022	17,38 ± 0,86	0,76 ± 0,04	95,41 ± 1,50	43,47 ± 0,03
	10/04/2022	12,39 ± 2,31	0,49 ± 0,09	21,82 ± 6,07	39,68 ± 0,03
	16/04/2022	22,52 ± 4,24	0,88 ± 0,17	96,69 ± 16,23	39,15 ± 0,03
	25/10/2022	10,20 ± 0,78	0,34 ± 0,03	23,36 ± 6,28	33,05 ± 0,03
	31/10/2022	7,99 ± 1,04	0,24 ± 0,03	13,10 ± 3,48	29,77 ± 0,03
	06/11/2022	12,10 ± 1,71	0,26 ± 0,04	15,39 ± 5,25	21,19 ± 0,03
	12/11/2022	17,35 ± 3,72	0,61 ± 0,13	54,73 ± 16,42	35,35 ± 0,03
	15/12/2022	30,17 ± 3,51	0,55 ± 0,06	48,76 ± 3,69	18,39 ± 0,03
	21/12/2022	53,50 ± 6,26	0,45 ± 0,05	37,73 ± 8,75	8,49 ± 0,03
	05/01/2023	19,75 ± 3,27	0,57 ± 0,09	65,55 ± 23,36	28,68 ± 0,03
	29/01/2023	21,63 ± 2,31	0,28 ± 0,03	16,76 ± 3,10	13,05 ± 0,03
	10/02/2023	19,45 ± 4,71	0,61 ± 0,15	65,51 ± 38,80	31,17 ± 0,02
	22/02/2023	23,09 ± 2,45	0,25 ± 0,03	13,62 ± 3,84	10,88 ± 0,03
	Média (± desvio)	19,93 ± 11,41	0,49 ± 0,20	43,61 ± 28,93	28,33 ± 12,07
Rodoviária	23/03/2022	62,82 ± 9,11	2,46 ± 0,36	142,86 ± 19,50	39,11 ± 0,07
	29/03/2022	5,84 ± 4,71	0,30 ± 0,24	< LQ	51,29 ± 0,08
	10/04/2022	30,10 ± 2,12	0,66 ± 0,05	33,58 ± 4,71	21,98 ± 0,07
	16/04/2022	23,68 ± 2,12	0,50 ± 0,05	30,23 ± 11,74	21,20 ± 0,07
	25/10/2022	40,05 ± 1,04	1,73 ± 0,05	131,34 ± 9,22	43,09 ± 0,08
	31/10/2022	23,25 ± 6,65	0,72 ± 0,20	53,51 ± 10,79	30,79 ± 0,07
	06/11/2022	64,53 ± 2,78	1,69 ± 0,07	163,28 ± 14,39	26,25 ± 0,07
	12/11/2022	53,02 ± 28,98	1,99 ± 1,09	175,43 ± 16,25	37,57 ± 0,07
	15/12/2022	117,76 ± 9,00	3,22 ± 0,25	393,40 ± 28,26	27,37 ± 0,07
	21/12/2022	100,79 ± 11,09	3,20 ± 0,35	299,98 ± 43,29	31,78 ± 0,07
	Média (± desvio)	52,18 ± 35,53	1,65 ± 1,09	158,18 ± 122,25	33,04 ± 9,65

Nota: Cada amostra foi feita em uma única réplica, lida 3 vezes. Os valores das médias foram calculados com  $n = 14$  (Fercal) e  $n = 10$  (Rodoviária).

Os valores obtidos para a soma dos HPA na estação da Fercal variaram de 7,99 a 53,50  $\mu\text{g/g}$ , com uma média de  $19,93 \pm 11,41 \mu\text{g/g}$ , quando observada a concentração por grama de MP<sub>10</sub>. Enquanto a concentração, em termos do volume de ar amostrado, variou entre 0,24 e 0,88  $\text{ng/m}^3$ , com uma média de  $0,49 \pm 0,20 \text{ng/m}^3$ . Os resultados obtidos na estação Rodoviária consideravelmente maiores, com a concentração por massa variando de 5,84 a 117,72  $\mu\text{g/g}$ , média de  $52,18 \pm 35,53 \mu\text{g/g}$ , e as concentrações por volume variaram entre 0,30 e 3,22  $\text{ng/m}^3$ , média de  $1,65 \pm 1,09 \text{ng/m}^3$ . Em um primeiro momento seria possível dizer que a qualidade do ar melhora na região da estação Fercal durante o período chuvoso, uma vez que as concentrações de HPA presentes no MP<sub>10</sub> apresentam uma clara diminuição. Este fenômeno é esperado para estações chuvosas, uma vez que a precipitação diminui o tempo de residência de partículas em

suspensão. Para a estação Rodoviária, há um aumento médio, com dias de concentrações muito mais altas que as observadas durante a seca. Menores efeitos da chuva sobre o  $MP_{10}$  na Rodoviária podem ser associados à proximidade da estação com as fontes, diminuindo possíveis efeitos de *rainout/washout*.

Para o teor de BaP obtido, a estação Fercal apresentou valores de 13,13 a 96,69  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , com média de  $43,61 \pm 28,93 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Para esta estação o teor de BaP apresenta uma redução, seguindo a tendência das concentrações somadas dos HPA. A estação Rodoviária apresentou valores entre 30,23 e 393,40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , com média de  $158,18 \pm 122,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Na estação Rodoviária os teores de BaP, em média, apresentaram a mesma tendência de aumento.

Quanto às concentrações de  $MP_{10}$  no ar, as amostras da estação Fercal apresentaram valores entre 8,49 e 44,35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , com média de  $28,33 \pm 12,07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Para a estação Rodoviária, as concentrações obtidas variaram de 21,20 a 51,29  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , com média de  $33,04 \pm 9,65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Esta variável apresenta uma tendência de diminuição no período de chuvas para as duas estações. Considerando o padrão final diário de 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , dado como limite pelo CONAMA, apenas uma amostra ultrapassou o limite no período. Ainda considerando a resolução do CONAMA, o valor limite para a média aritmética anual seria de 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , porém se observarmos as médias no períodos de seca ou chuva todas ultrapassam este valor. A média total das amostras apresentadas na Tabela 20 e na Tabela 21, apresentada junta ao seu desvio padrão, seria de  $44,09 \pm 20,36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , também acima do valor estabelecido como limite anual para  $MP_{10}$ .

Em busca de elucidar as relações sazonais das composições de HPA foram feitas as médias mensais das concentrações de cada composto. A Figura 27 representa as composições acumuladas dos diferentes HPA determinados em  $MP_{10}$  para a Fercal entre março de 2022 e fevereiro de 2023.

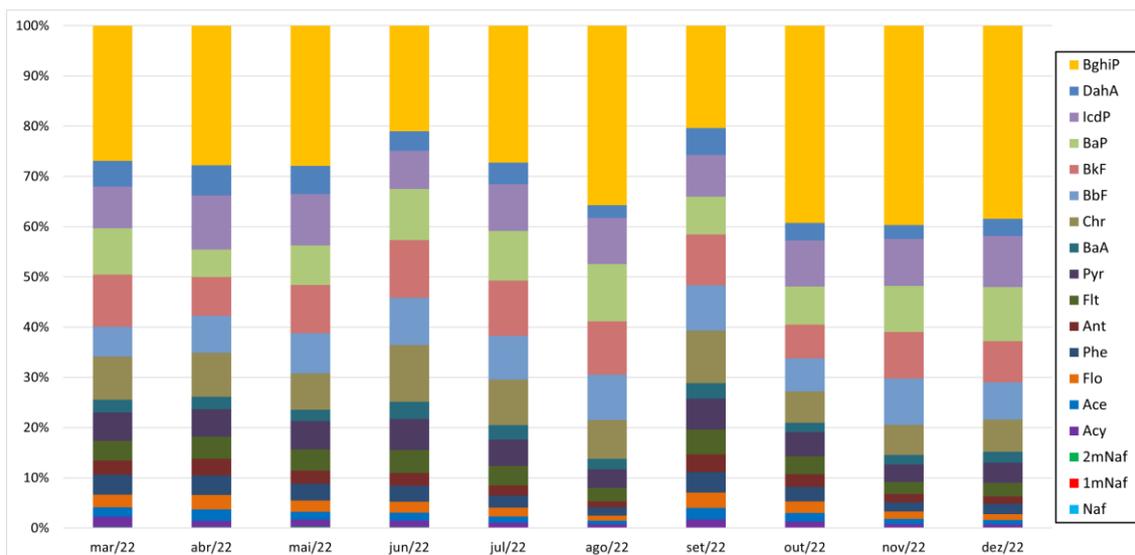


Figura 27 – Composição acumulada dos diferentes HPA em MP<sub>10</sub> coletado na estação Fercal entre março de 2022 e fevereiro de 2023.

A Figura 28 representa as composições acumuladas dos diferentes HPA determinados em MP<sub>10</sub> para a Rodoviária entre os meses de março e dezembro de 2022.

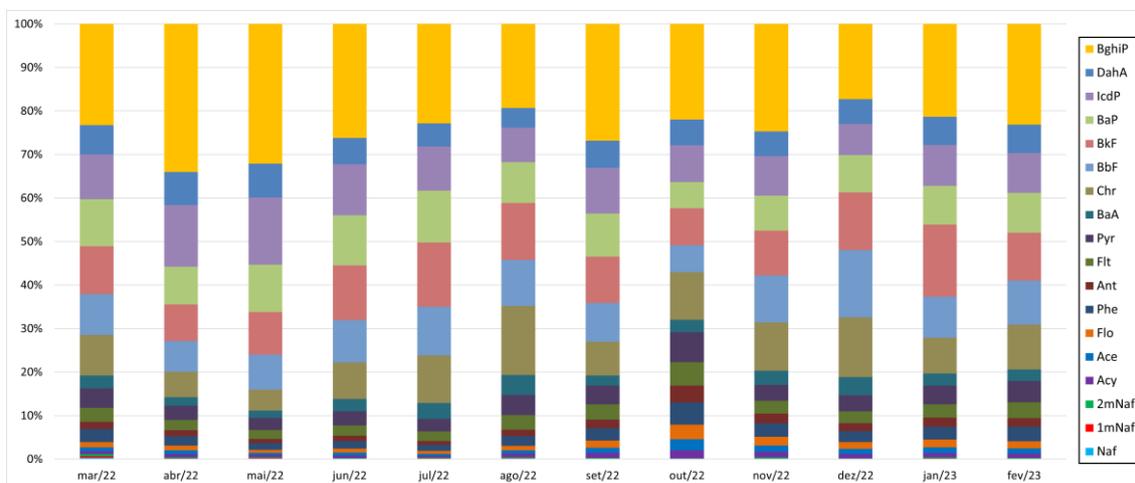


Figura 28 – Composição acumulada dos diferentes HPA em MP<sub>10</sub> coletado na estação Rodoviária entre os meses de março e dezembro de 2022.

Na Figura 27 e na Figura 28 é possível ver que o composto com maior impacto nas composições de HPA ligado ao MP<sub>10</sub> na região é o Benzo(g,h,i)Perileno. Outros compostos muito importantes para as composições observadas seriam: IcdP, BaP, BbF, BkF e Chr. Isto mostra uma predominância

das espécies de maior massa molecular, no caso os policíclicos com 4, 5 ou 6 anéis aromáticos.

A distribuição dos HPA em  $MP_{10}$ , em função da quantidade de anéis aromáticos estão representados na Figura 29 (para Fercal) e na Figura 30 (para Rodoviária).

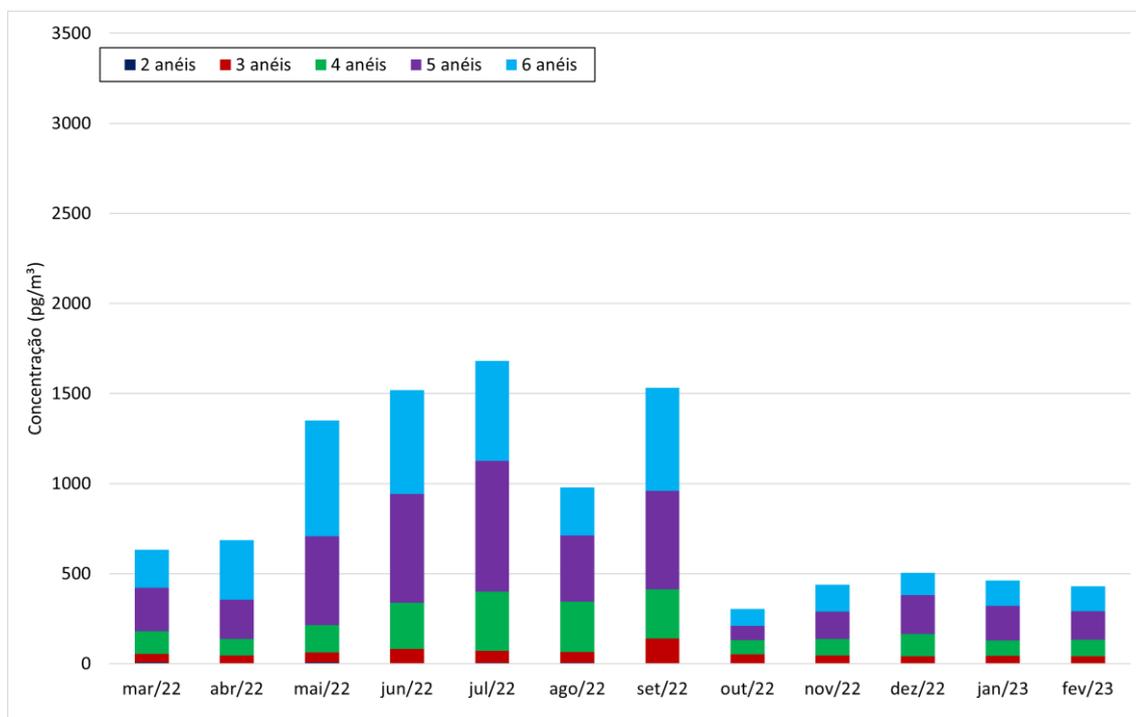


Figura 29 – Distribuição de HPA determinados em  $MP_{10}$ , pelo número de anéis aromáticos, para o ponto Fercal, entre março de 2022 e fevereiro de 2023.

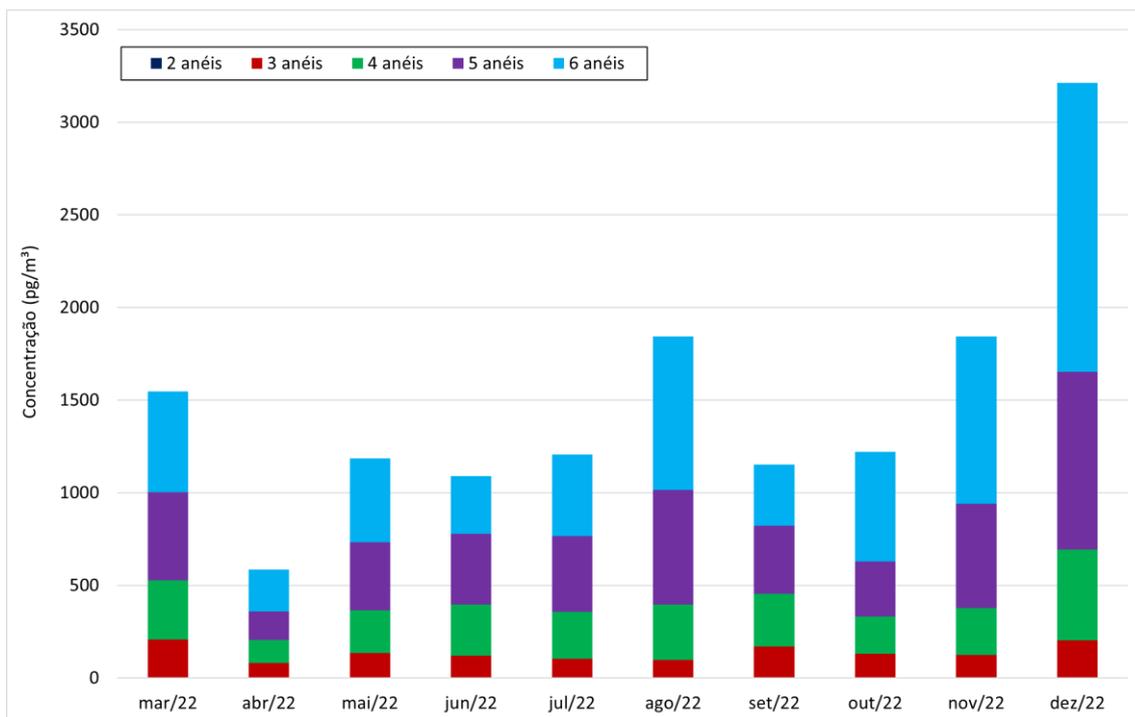


Figura 30– Distribuição de HPA determinados em MP<sub>10</sub>, pelo número de anéis aromáticos, para o ponto Rodoviária, entre os meses de março e fevereiro de 2022.

Há uma predominância das substâncias de 5 ou 6 anéis aromáticos. Mesmo em períodos de menores concentrações, são estas substâncias de maior massa molecular que compõem a maior fração dos HPA. A distribuição de HPA, pelo número de anéis aromáticos, pode ser usado para investigar as fontes que emitiram as substâncias. Segundo Kumar e colaboradores (2022), HPA com 2 ou 3 anéis aromáticos são primariamente associados a produtos de petróleo, queima de biomassa e plantas; HPA com 2, 3 ou 4 anéis aromáticos são associados à combustão de diesel; HPA com 3 ou 4 anéis aromáticos são associados à combustão de carvão; HPA com 4, 5 ou 6 anéis aromáticos são associados às emissões veiculares; e HPA com 5 ou 6 anéis são associados à combustão de petróleo e gasolina. De maneira mais completa, quando emissões são associadas a fontes veiculares, estas são principalmente devidas à exaustão dos vapores nos sistemas de escapamento, mas podem advir de freios, pneus ou ressuspensão de partículas das vias.

A predominância, nas amostras obtidas, de substâncias com 4, 5 ou 6 anéis aromáticos, podem ser associadas tanto a emissões veiculares quanto a combustão de petróleo e gasolina. A queima de gasolina e as emissões veiculares, seriam compreensíveis dado o cenário de abundância de automóveis

no DF. Para a região da Fercal, a queima de coque de petróleo nos fornos das cimenteiras seria uma fonte possível para estas substâncias.

Os valores de concentração mais baixos para substâncias de 2 ou 3 anéis aromáticos são esperados. Segundo Keyte e colaboradores (2013), na partição que ocorre no ar, os HPA de 2 ou 3 anéis aromáticos tem maior afinidade pelas frações gasosas, enquanto as substâncias de 4 ou mais anéis aromáticos são mais encontradas em frações sólidas. Segundo Abdel-Shafy e Mansour (2016) HPA de 2 ou 3 anéis aromáticos quase inteiramente permanecem na forma de vapor. Os resultados obtidos na seção 4.1.6, para amostras de 2018, também apresentaram esta tendência. Para o ano de 2018, com concentrações comparativamente menores, diversos dos analitos de 2 ou 3 anéis aromáticos não puderam ser quantificados. Por suspeitar de perdas nestas amostras de 2018, as composições de HPA por anéis não foi utilizada quantitativamente. Amostras de 2022 tiveram resultados mais confiáveis para estes HPA de 2 ou 3 anéis aromáticos, por isso são usadas na comparação das composições. Para a maioria das amostras de 2022, apenas Naf e 1mNaf não foram quantificados. Como os HPA de menor massa molecular são os mais voláteis, armazenamentos prolongados podem estar associados a perdas destas substâncias.

Para investigar a variação da soma de HPA ao longo dos meses, foram calculadas as médias de cada mês para uma dada estação de coleta. A Figura 31 traz um gráfico com os valores médios da soma dos HPA com os respectivos intervalos de confiança.

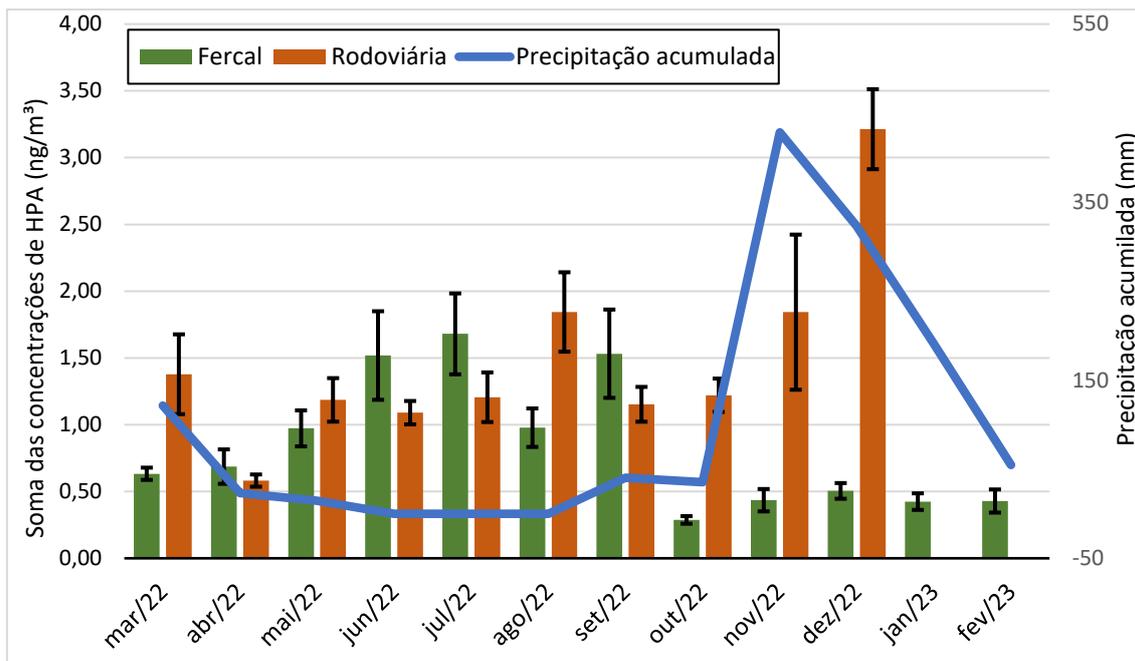


Figura 31 – Soma das concentrações de HPA e perfil de precipitação acumulada entre março de 2022 e fevereiro de 2023.

Considerando o valores para o período de seca, que se estende de maio a setembro, observa-se que o somatório das concentrações de HPA em MP<sub>10</sub> para as amostras coletadas nas duas estações (Rodoviária e Fercal), a exceção do mês de agosto de 2022, são equivalentes. Entretanto, no período de chuvas, as concentrações de HPA na estação rodoviária são maiores, evidenciando a permanência destes compostos durante o período. Um resultado tão elevado, para a rodoviária, durante o mês de dezembro pode ser estar associado a uma mudança no fluxo de pessoas no centro da cidade.

Em estudos de modelagem, Jacobson (2002, 2010) descreve como os processos de *rainout* ou *washout* retiram diversos componentes da atmosfera, como gases e aerossóis. A precipitação, nos diversos níveis da atmosfera, gera interações que podem lavar as diferentes espécies químicas nela. Quando partículas aerossóis se condensam em gotas de água ou cristais de gelo até um determinado tamanho crítico elas precipitam, este fenômeno é chamado *rainout*. Quando partículas ou gases são carregadas da atmosfera através de equilíbrios de solubilidade com a precipitação, este fenômeno é chamado *washout*.

Durante o período de chuvas fica clara a diminuição de MP<sub>10</sub>, BaP e  $\sum_{\text{HPA}}$  para a estação Fercal. Os processos de *rainout* e *washout* estão, muito provavelmente, atrelados a esta redução. Há, porém, uma grande diferença

entre os resultados para a estação Fercal e a estação Rodoviária. Apesar de os valores de  $MP_{10}$  diminuírem durante o período de chuvas também na estação Rodoviária, os valores de BaP e  $\sum_{HPA}$  apresentam aumento. Esta tendência pode ser devida à posição das estações de monitoramento. A estação Rodoviária está posicionada no centro da principal estação metropolitana de transportes rodoviários da capital. A estação Fercal, apesar de próxima de duas plantas de produção cimenteiras e de extrações de minérios, não se encontra dentro de nenhuma das indústrias locais, e sim há poucos quilômetros, próximo à comunidade local Engenho Velho. Durante o período de chuvas o transporte dos poluentes pela atmosfera é reduzido, e uma amostragem mais distante das fontes emissoras tende a representar concentrações menores.

Marcadores de atividades cimenteira (BaA e Ace) podem ser usados para inferir sobre as fontes de HPA (Abril et al., 2022). Estas substâncias têm suas variações, nas amostras obtidas, apresentadas na Figura 32.

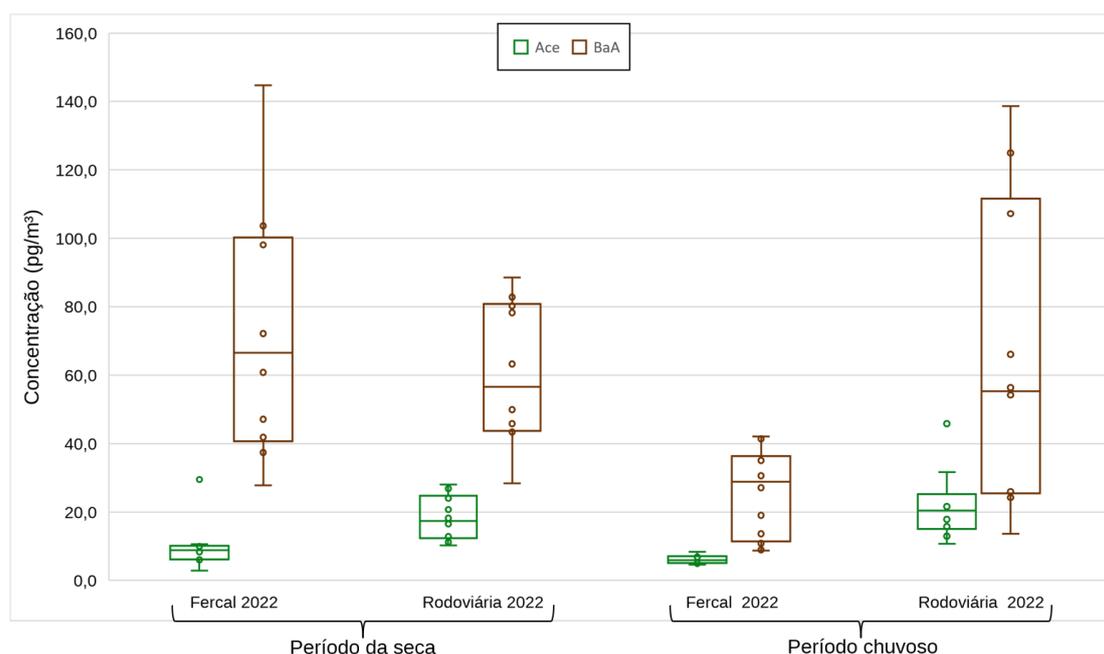


Figura 32 – Boxplot da distribuição das concentrações obtidas para Ace e BaA em 2022

Apesar de haver variações nas concentrações de ambas as substâncias ao longo dos meses e para os diferentes pontos, elas foram representativas para as composições de HPA no  $MP_{10}$  do DF. As tendências sazonais da Fercal também se aplicam ao Ace e o BaA, com uma queda no período chuvoso. Em

média, os valores da Rodoviária se mantiveram iguais nos dois períodos. Os contaminantes com origem nas indústrias cimenteiras podem estar sofrendo os efeitos de *rainout/washout* durante o período chuvoso. As diferenças entre Fercal e Rodoviária nos dois períodos pode sugerir uma influência menor das emissões das indústrias cimenteiras sobre a Rodoviária, especialmente no período chuvoso. Para melhor investigar as possíveis fontes dos MP coletados no DF, foram exploradas razões de diagnóstico, para diferentes HPA.

## 4.2 Razões de diagnóstico

Tendo em vista a importância de se conhecer as fontes de um determinado poluente, tanto para o seu monitoramento quanto para seu controle, foram feitas análises das razões de diagnóstico. Estas razões, como descritas por Brito e colaboradores (2018), são importantes ferramentas para descobrir características das fontes geradoras dos HPA. Como discutido na seção 2.3, há ressalvas no uso de razões de diagnóstico, devido a possíveis modificações dos HPA na atmosfera e seus diferentes tempos de residência (Katsoyiannis and Breivik, 2014).

As razões de diagnósticos utilizadas neste estudo estão dispostas na Tabela 22, adaptada de Tobiszewski e Namieśnik (2012). Nela são apresentados os respectivos valores de referência para cada fonte emissora de HPA e os trabalhos citados pelos autores.

Tabela 22 – Razões de diagnóstico usadas para identificar possíveis fontes de HPA, com valores de referência e trabalhos usados como referência;

Razão de diagnóstico	Valor de referência	Fonte Identificável	Referência
R1	<0,2	Petrogênica	Yunker et al., 2002
BaA / (BaA + Chr)	0,2 – 0,35	Fontes diversas	
	>0,35	Combustão	
R2	<0,1	Petrogênica	Pies et al., 2008
Ant / (Ant + Phe)	>0,1	Pirogênica	
R3	<0,4	Petrogênica	De La Torre-Roche et al., 2009
Flt / (Flt + Pyr)	0,4 – 0,5	Queima de combustível fóssil	
	>0,5	Queima de biomassa ou carvão	
R4	<0,2	Petrogênica	Yunker et al., 2002
IcdP / (IcdP + BghiP)	0,2 – 0,5	Queima de combustível fóssil	
	>0,5	Pirogênica	
R5	0,3 – 0,4	Emissão veicular	Hu et al., 2017
BaP / (BaP + BghiP)	0,4 - 0,9	Emissão veicular e combustão	
	0,9 – 6,6	Queima de carvão	
R6	<1	Pirogênica	Zhang et al., 2008
LMW / HMW	>1	Petrogênica	
R7	<0,5	Gasolina	Ravindra et al., 2008
Flo / (Flo + Pyr)	>0,5	Diesel	
R8	<1	Pirogênica	Opuene et al., 2009
2mNaf / Phe	2 - 6	Petrogênica	

*Nota: LMW se refere aos HPA com 2 ou 3 anéis aromáticos, com baixa massa molecular, do inglês low molecular weight. HMW se refere aos HPA de 4, 5 ou 6 anéis aromáticos, com alta massa molecular, do inglês high molecular weight. Tabela adaptada de Tobiszewski e Namieśnik(2012)*

Foram calculadas, as razões de diagnóstico para cada amostra individualmente e para as médias de 2022, considerando cada local e período de coleta. Os resultados das médias são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 – Resultados obtidos para 8 razões de diagnóstico durante os períodos de seca, chuva e média total, para Fercal e Rodoviária.

Período	Local	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
Seca	Fercal	0,242	0,395	0,433	0,305	0,422	0,063	0,222	0,094
	Rodoviária	0,228	0,444	0,430	0,246	0,349	0,107	0,272	0,042
Chuva	Fercal	0,232	0,402	0,427	0,292	0,363	0,103	0,282	0,088
	Rodoviária	0,239	0,437	0,414	0,209	0,262	0,097	0,286	0,020
Total	Fercal	0,239	0,398	0,431	0,302	0,408	0,073	0,241	0,092
	Rodoviária	0,233	0,440	0,422	0,223	0,294	0,101	0,279	0,030

*Nota: As médias levaram em consideração todas as amostras citadas anteriormente. Para as médias totais, utilizou-se n=24 (Fercal) e n=20 (Rodoviária).*

A Razão R1, BaA / (BaA + Chr), para todos os períodos e nos dois pontos, apresentou valores acima de 0,2 e abaixo de 0,35; podendo se relacionar a diversas fontes. A Razão R1 não traz tantas informações quanto as fontes, não apresentando uma separação entre petrogênicas ou pirogênicas.

Para a razão R5, BaP / (BaP + BghiP), os valores foram em sua maioria entre 0,3 e 0,4, com valores ligeiramente superiores a 0,4 para a estação Fercal. A Rodoviária sempre apresenta valores menores que os obtidos para a Fercal, indicando que possui um impacto menor de outros processos de combustão. Isto também indica que a principal origem para os policíclicos é a emissão veicular, com algum indício de que outras fontes também se somam a esta. Segundo dados do Ministério dos Transportes, o Distrito Federal tinha uma frota de mais de 2 milhões de veículos em dezembro de 2023 (BRASIL, 2023). Este valor é superior a diversos estados brasileiros, mesmo que a unidade federativa tenha dimensões muito menores. É possível considerar que a região tenha na frota veicular a principal fonte de HPA. Devemos também considerar que as duas estações de monitoramento do ar estão instaladas em regiões de alto fluxo de veículos. Na Rodoviária predomina o trânsito de automóveis e ônibus, enquanto na Fercal predomina o trânsito de caminhões.

Em todos os pontos de coleta e independente do período observa-se que os resultados de R2, Ant / (Ant + Phe), de R6, LMW / HMW, e de R8, 2mNaf / Phe, indicam prováveis fontes pirogênicas. Isto também é esperado, uma vez que não há indústrias ou polos petroquímicos (fontes petrogênicas) próximas que justificassem a contaminação direta da atmosfera com estes poluentes. As razões R8 apresentaram valores muito baixos também pelas baixas concentrações de HPA com 2 anéis aromáticos, que têm menor tendência a

permanecer em frações sólidas. A partir das razões R3, Flt / (Flt + Pyr), e R4, lcdP / (lcdP + BghiP), podemos inferir que a principal fonte de HPA vem da queima de combustíveis fósseis, corroborando com as razões analisadas anteriormente. Para a razão R4, em específico, os valores mais baixos para a Rodoviária poderiam indicar que as emissões têm maior relação com fontes petrogênicas, o que não seria esperado. Pelo resultado da razão R7, Flo / (Flo + Pyr), é possível notar uma predominância de queima de gasolina, em detrimento da queima de diesel. Isto mostra que a frota de veículos particulares movidos a gasolina seria mais impactante, para o ar do DF, que as frotas de ônibus, caminhões e outros automóveis movidos a diesel.

As interpretações para as razões de diagnóstico podem ser influenciadas por variações nas concentrações das substâncias usadas no cálculo. Erros relacionados à recuperação dos HPA durante a extração dos analitos ou concentração dos extratos poderiam alterar as interpretações destas razões de diagnóstico. Corrigindo os valores de concentração de cada substância, de acordo com a recuperação percentual do MRC de particulado tipo MP<sub>10</sub>, foram feitos novos cálculos para as razões de diagnóstico. Todos os cálculos corrigidos são apresentados em anexo na sessão 8.2. Os resultados para as médias dos cálculos das razões de diagnóstico, com concentrações corrigidas, foram dispostos na Tabela 24.

Tabela 24 – Resultado para as 8 razões de diagnóstico com concentrações corrigidas pelas recuperações percentuais, para os dois períodos e para os dois pontos.

Período	Local	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
Seca	Fercal	0,402	0,335	0,427	0,393	0,513	0,068	0,157	0,041
	Rodoviária	0,382	0,381	0,424	0,325	0,424	0,112	0,196	0,018
Chuva	Fercal	0,388	0,341	0,421	0,378	0,441	0,111	0,204	0,038
	Rodoviária	0,397	0,374	0,408	0,281	0,318	0,100	0,207	0,009
Total	Fercal	0,398	0,337	0,425	0,389	0,495	0,079	0,171	0,040
	Rodoviária	0,390	0,377	0,416	0,298	0,357	0,105	0,202	0,013

Com a concentração corrigida, muitos dos cálculos de razão de diagnóstico permaneceram com as mesmas tendências. Os resultados com maiores diferenças seriam de R1 e R5, com uma ligeira mudança de R4. A maior diferença está na razão R1, que teve a única mudança no perfil, de emissões não definidas para um perfil de emissões relacionadas principalmente a combustão. Valores mais altos de R5 passam a associar as fontes a outros

processos de combustão além das emissões veiculares. A região Fercal apresentou, consistentemente resultados de R5 maiores que a Rodoviária, indicando uma possível contribuição dos fornos das indústrias. Há, também, uma tendência de valores mais altos para R5 durante a estação de seca, que pode estar associado às queimadas naturais, que ocorrem neste período. Apesar de mudanças nos valores corrigidos, o cenário descrito continua plausível. Para a região podemos considerar a grande frota de veículos, as indústrias e os eventos comuns de incêndios naturais no cerrado. Os resultados, sem correção de concentrações, de R4 para a Rodoviária, que apresentavam valores muito próximos de 0,2; com a correção, se distanciaram deste valor. Ainda que mais baixos que os obtidos para Fercal nos mesmos períodos, mostram menor tendência de fontes petrogênicas, o que é esperado. Estas mudanças corroboram com todas as outras tendências observadas anteriormente.

Considerando ainda que a razão entre BaA/Chr é utilizada, em diferentes estudos, para entender a relação entre fontes locais e fontes distantes, seus resultados foram considerados. Entre os dois isômeros, o BaA tem maior reatividade, sendo facilmente fotodegradado na atmosfera. Valores mais altos da razão BaA/Chr indicam fontes próximas, quando o BaA sofre menos degradação. Valores mais baixos, por sua vez, indicam a influência de fontes distantes. Por não ter um limiar claro, a razão BaA/Chr foi utilizada apenas comparativamente.

Sem correção das concentrações, os valores de BaA/Chr variaram entre 0,243 e 0,364; o que indicaria fontes distantes. Em média, no ponto amostral da Fercal (0,315) observaram-se razões de diagnóstico ligeiramente maiores que na Rodoviária (0,304), com poucas diferenças entre as estações de seca e chuva. A razão de BaA/Chr calculada após a correção das concentrações, teve valores entre 0,511 e 0,765; mostrando uma tendência de fontes mais próximas. Para o período de seca, o ponto Fercal (0,672) apresenta, em média, razões maiores que as calculadas para o ponto Rodoviária (0,619), o que pode indicar um impacto maior das cimenteiras durante este período. Durante a estação de chuvas, a média para a Fercal (0,633) ficou abaixo da média da Rodoviária (0,659), o que pode indicar menor impacto das cimenteiras no MP do DF neste período. Este fenômeno corrobora com a hipótese de *rainout* e *washout* dos contaminantes emitidos pelas cimenteiras, durante o período de chuvas. Para a

média total, Fercal e Rodoviária apresentam respectivamente 0,661 e 0,639 como resultados para a razão de BaA/Chr. A mudança dos valores após a correção reitera a dificuldade em se usar as razões de diagnóstico e o impacto de determinações confiáveis sobre elas. Considerando os resultados corrigidos das concentrações, temos um indicativo de que as fontes dos HPA determinados estão majoritariamente no DF. Contaminantes transportados por longas distâncias, pela reatividade fotoquímica do BaA, apresentariam valores mais baixos para essa razão (BaA/Chr), o que não ocorre nas amostras analisadas.

Além disso, utilizou-se de análises multivariadas para buscar maiores esclarecimentos acerca das principais fontes de HPA no DF.

### 4.3 Análise exploratória dos dados

Em busca de tendências entre as amostras que possam segregar os tipos de fontes emissoras dos HPA ligados ao MP<sub>10</sub>, foram feitas análises exploratórias dos resultados analíticos obtidos para os anos de 2018 e 2022. Como as concentrações obtidas para os compostos de dois ou três anéis aromáticos para o ano de 2018 foram muito baixas e trouxeram suspeitas, elas foram retiradas do conjunto de dados usado nas análises exploratórias.

Para realizar a análise hierárquica de *clusters*, o método de agrupamento usado foi o de Ward. O resultado obtido para os dados, normalizados e centrados na média, da concentração volumétrica de cada HPA é apresentado na Figura 33.

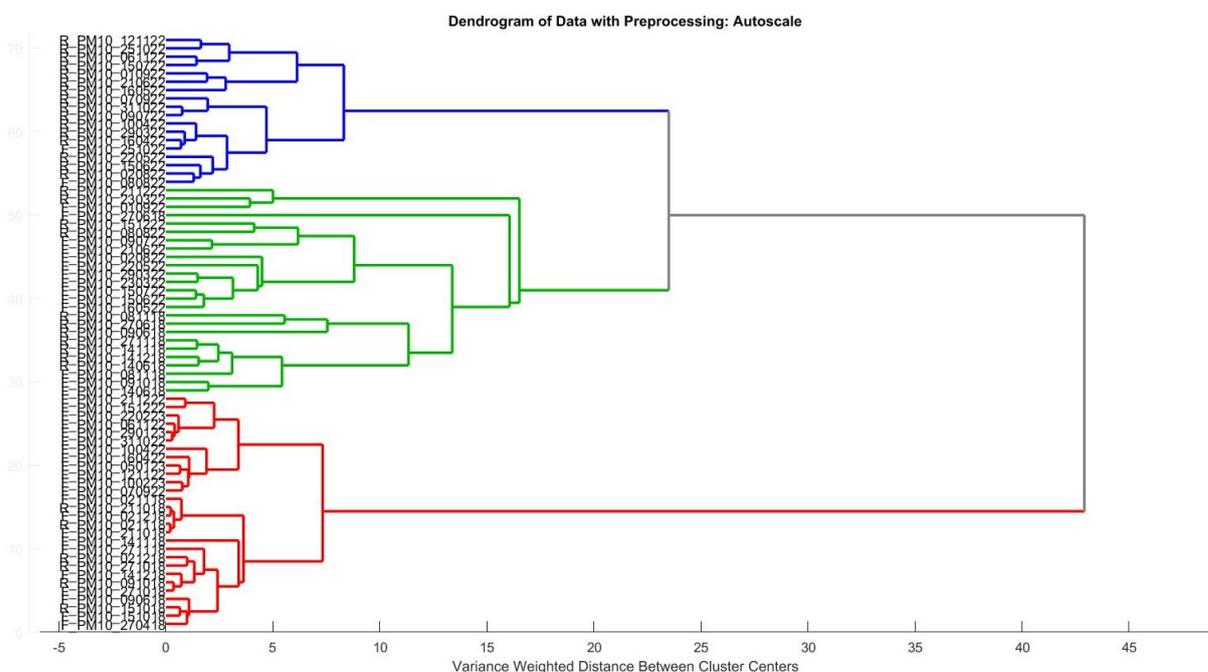


Figura 33 – Dendrograma da distância de agrupamentos entre amostras. Nota: cada amostra é representada pela primeira letra no nome da estação de amostragem, seguido da identificação PM10, e a data de amostragem.

A distância de corte foi escolhida de maneira a representar os grupos mais coesos, diversos entre si. Considerando o agrupamento de amostras de diferentes locais de amostragem e de amostras de diferentes anos ou meses, não é possível identificar tendências claras de separação. Isto indica uma consistência no perfil de emissões ao longo do tempo e uma dispersão ou

homogeneidade em amostras obtidas em diferentes localidades. Considerando os resultados obtidos para as razões de diagnóstico, de que as principais fontes estão relacionadas à queima de combustíveis fósseis, podemos considerar também, que os HPA vêm majoritariamente de um mesmo tipo de combustível.

Para a análise de componentes principais, utilizou-se também os dados normalizados e centrados na média. O modelo com duas componentes foi escolhido para representar visualmente os dados em duas dimensões, sendo que as duas primeiras PCs representam, juntas, quase 90% da variância dos dados. As primeiras duas componentes principais representaram 82,59% e 7,22%. Investigando possíveis outliers nos dados, gerou-se um gráfico representando o resíduo (Q) versus o  $T^2$  de *Hotteling* de cada amostra, como disposto na Figura 34.

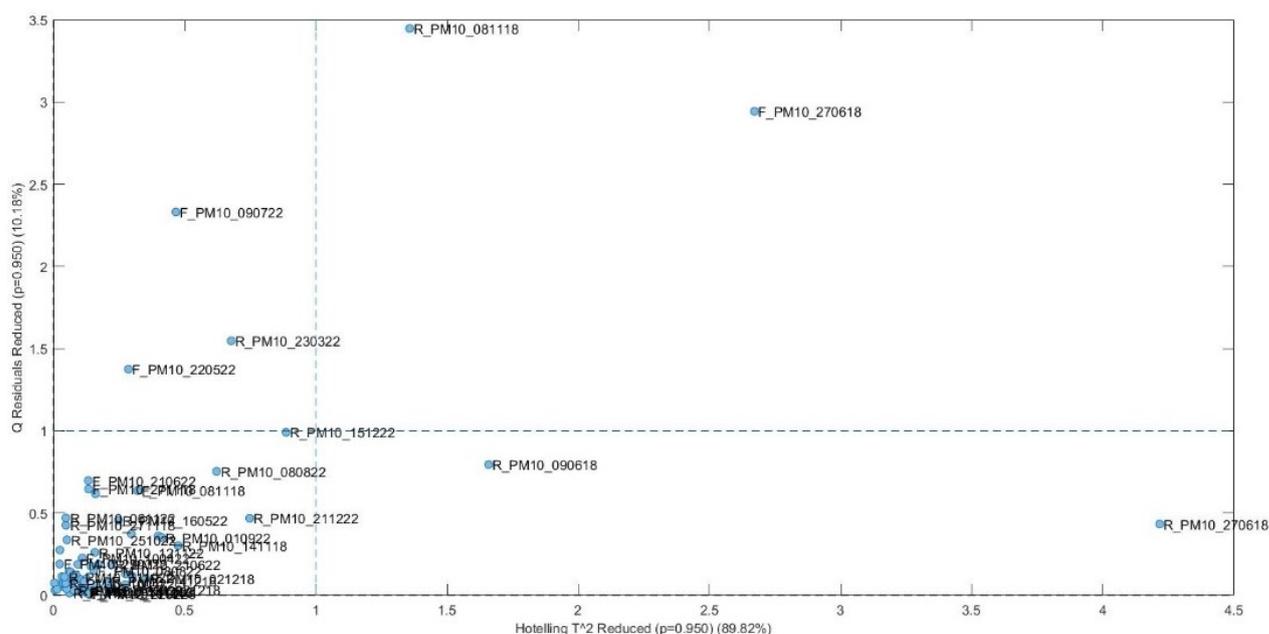


Figura 34 – Resíduos (Q) versus  $T^2$  de Hotelling. Nota: cada amostra é representada pela primeira letra no nome da estação de amostragem, seguido da identificação PM10 e a data de amostragem.

Pelos resultados dos resíduos e das distâncias do centro da dispersão dos escores duas amostras ultrapassam os valores limites de confiança. As amostras R\_PM10\_081118 e F\_PM10\_270618 seriam *outliers* para a população das amostras neste modelo de PCA.

O gráfico de escores para PC1 e PC2 foi apresentado na Figura 35, sem a retirada dos *outliers*.

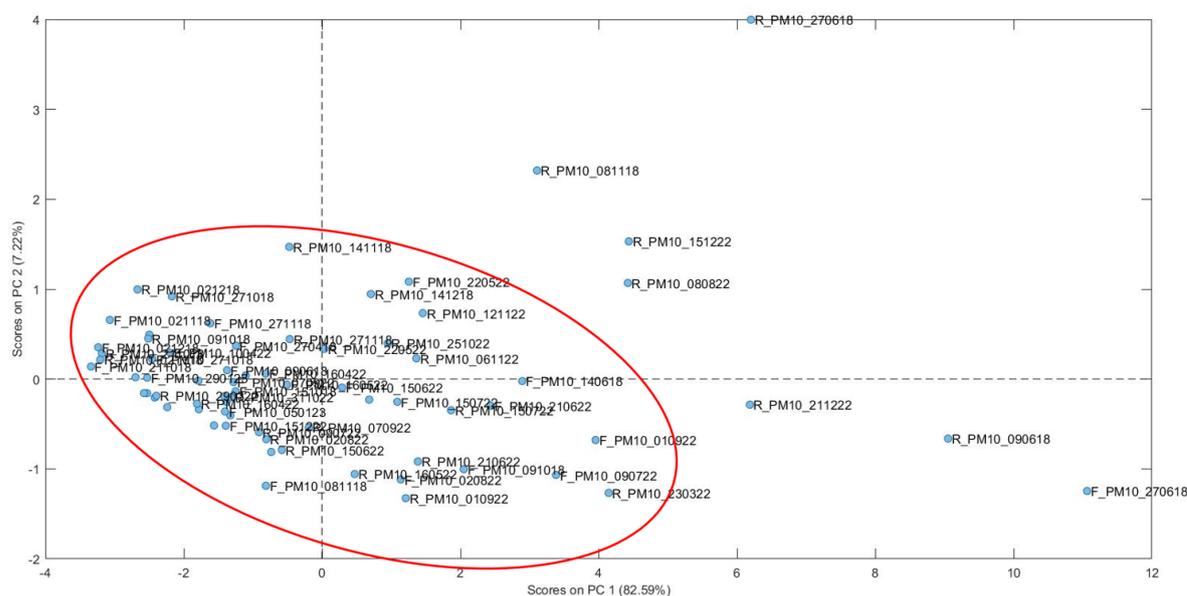


Figura 35 – Gráfico de escores de PC 2 versus escores de PC 1. Nota: cada amostra é representada pela primeira letra no nome da estação de amostragem, seguido da identificação PM10 e a data de amostragem.

As amostras se encontram, em sua maioria, em um grupo coeso dentro da elipse vermelha, com poucas amostras fora dessa região. As amostras consideradas *outliers*, R\_PM10\_081118 e F\_PM10\_270618, se encontram entre os valores positivos de PC1 e PC2.

Em concordância com o resultado da HCA as amostras analisadas têm em sua maioria um perfil, para as concentrações de HPA, muito semelhante. Não há grupos coesos e diferentes, indicando uma homogeneidade entre as amostras, o que corrobora com a hipótese de que as fontes destes poluentes não sofreram grandes alterações por período ou local de amostragem. Considerando as amostras fora da elipse, todas tem valores positivos de PC1, tendo os dois *outliers* mencionados anteriormente e as amostras R\_PM10\_151222 e R\_PM10\_080822 valores positivos de PC2. As amostras R\_PM10\_211222, R\_PM10\_090618 e F\_PM10\_270618 apresentaram valores positivos de PC1 e negativos de PC2. Para os pontos fora da área destacada há uma predominância de amostras da estação Rodoviária, que deve passar por

maiores variações nos perfis de HPA pela quantidade e variedade de veículos que circulam na região.

Para compreender o impacto de cada HPA sobre os escores obtidos em cada PC, observamos os valores dos pesos. O gráfico de pesos de PC2 versus os pesos de PC1 está representado na Figura 36.

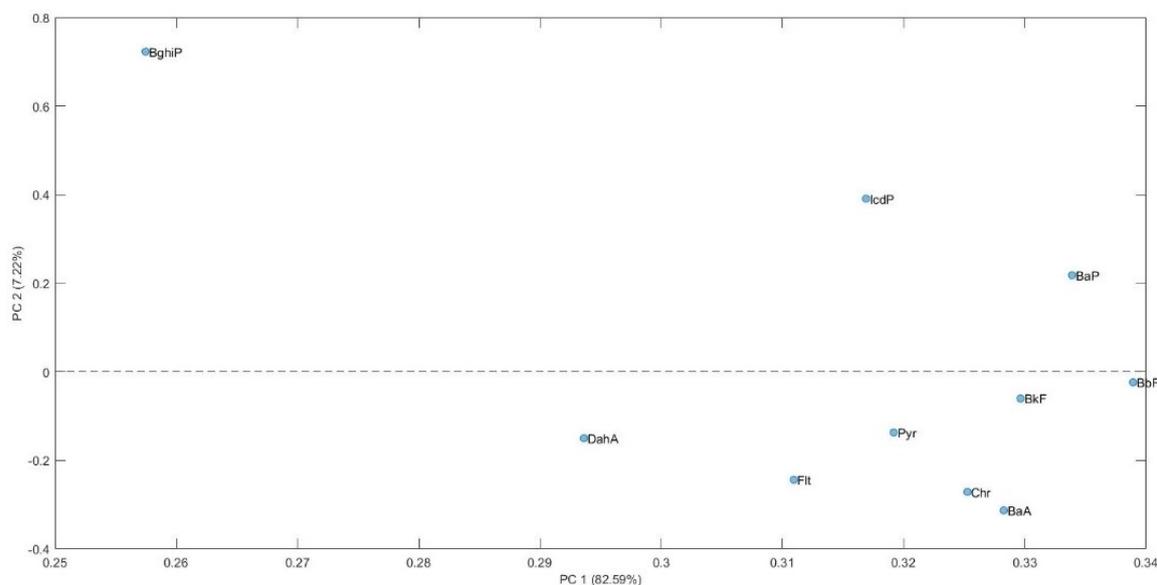


Figura 36 – Gráfico de pesos de PC2 versus pesos de PC1.

Para o gráfico de pesos, nota-se a contribuição da concentração obtida de cada HPA em cada PC. Todos os compostos analisados apresentaram valores positivos de PC1, tendo o BghiP a menor contribuição nesta PC e o BbF a maior. Amostras com baixos níveis de BbF teriam escores de PC1 mais baixos e aquelas com níveis de BbF mais altos apresentam escores de PC1 maiores, por exemplo. Para os pesos de PC2 há uma distribuição diferente, com valores positivos e negativos. Os valores positivos de PC2 incluem contribuições de BaP, lcdP e BghiP progressivamente. Amostras com maiores níveis destes compostos apresentam maiores valores de escores de PC2, amostras com baixos níveis destes compostos apresentam escores com menores valores em PC2. Para os compostos com valores negativos a tendência se inverte, porém numa menor intensidade visto que seus valores são menores em módulo.

Amostras representadas fora da área destacada da Figura 35, com valores de PC2 negativos possuem níveis de BaA, Chr, BkF e BbF acima das demais. Isto pode indicar uma anomalia nas fontes emissoras, onde houve uma

predominância na formação destes compostos de quatro ou cinco anéis aromáticos. Mencionado anteriormente como um marcador de atividade cimenteira o BaA se encontra entre os elementos que mais contribuem para valores positivos de PC1. A presença constante desta substância pode ser associada a uma influência das indústrias de cimento sobre diferentes amostras. Diferenças na dispersão dos valores de PC1 e PC2 das amostras pode estar atrelada também a maiores ou menores impactos das cimenteiras. Para as amostras que estão fora da área destacada, mas têm valores positivos de PC2, houve uma tendência que gerou níveis mais altos de BaP (5 anéis aromáticos), IcdP (6 anéis aromáticos) e BghiP (6 anéis aromáticos).

Apesar de poucas informações discricionárias das amostras, os resultados da PCA corroboram com outras tendências observadas anteriormente. Há uma homogeneidade nas amostras obtidas, o que indica uma característica geral para os materiais particulados do DF. Diferentes fatores podem levar a este quadro, como por exemplo uma possível influência das plantas cimenteiras sobre as amostras obtidas no centro de Brasília. Neste caso teríamos uma homogeneidade das amostras por conta da dispersão generalizada destes contaminantes. Outro cenário muito plausível seria que os materiais particulados são muito mais determinados pelo trânsito de veículos a combustão que qualquer outra fonte. Neste caso, seriam as anomalias observadas as amostras com maiores impactos de outras fontes, como as atividades cimenteiras ou as queimadas naturais.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi possível implementar um método de extração e quantificação para os 16 HPA prioritários da EPA e mais dois compostos metilados do naftaleno. Testes de recuperação em solventes foram utilizados para assegurar menores perdas dos analitos durante a etapa de evaporação dos solventes. A condição otimizada, para a recuperação de HPA foi com a adição de 0,9 mL de isooctano (*keeper*), utilizando n-hexano/acetona (1:1, v/v) e a uma pressão mínima do vácuo de 185 mbar. Recuperações entre 74,22 e 116,55 % foram obtidas, de maneira condizente com outras recuperações reportadas na literatura. Materiais de referência certificados foram utilizados para determinar a recuperação de HPA, considerando tanto as possíveis perdas na extração quanto na secagem. Para o MRC de poeira (tipo MP<sub>10</sub>) os valores de recuperação ficaram entre 43,2 e 139,7 %, sendo considerados satisfatórios dados que estes compostos têm recuperações aceitáveis entre 50 e 150%, e que muitos trabalhos não chegam a reportar suas recuperações.

Dentre as amostras analisadas, para os anos de 2018 e 2022, com o acréscimo de mais dois meses do ano de 2023, foi possível detectar os dezoito compostos. A soma das concentrações dos diferentes HPA variou de 0,05 a 4,24 ng/m<sup>3</sup> em 2018 e 0,24 e 3,22 ng/m<sup>3</sup> em 2022 e 2023. Os dados obtidos para as concentrações somadas de HPA mostraram uma concordância com outros valores reportados por estudos brasileiros. Comparativamente, os valores estimados na região do DF estão abaixo de outros apresentados na literatura científica internacional para diversos países como Polônia, Coréia do Sul, China e Vietnã.

Para amostras do período entre 2022 e 2023 observou-se também as composições médias destes compostos ao longo dos meses, onde foram identificadas variações composicionais e de concentração. As substâncias de 5 e 6 anéis aromáticos, juntas, representaram cerca de 70% da concentração total de HPA. Há uma preocupação quanto à saúde das populações, dos animais e do meio ambiente local, tendo em vista que são as substâncias de 5 e 6 anéis aromáticos, as mais perigosas. Para os dois pontos de amostragem observados, na região central (Rodoviária) e na região administrativa Fercal, foi possível notar também as variações sazonais entre os períodos de chuvas e seca. Tendências

sugerem que os contaminantes sofrem, durante o período chuvoso, efeitos de *rainout* ou *washout*, dada sua diminuição.

Foram investigadas possíveis fontes dos HPA presentes do MP<sub>10</sub>, através de razões diagnósticas usadas na literatura. Estes resultados, junto às análises exploratórias realizadas, mostram uma homogeneidade nas características dos emissores dos poluentes. As principais fontes destes poluentes seriam as emissões veiculares, sendo que adicionalmente há o impacto de outros processos de queima, que podem ser associados às indústrias cimenteiras e queimadas naturais.

Para as composições obtidas, com contribuição majoritária de HPA de 5 ou 6 anéis levanta-se uma preocupação. Os HPA de maior massa molecular são também os que apresentam maior periculosidade. Poucas legislações e normas estabelecem limites para o lançamento destes contaminantes, que podem estar associados a diferentes impactos sobre a saúde dos seres humanos, dos animais e do meio ambiente. No caso do Benzo(a)Pireno os valores observados estavam abaixo do padrão estabelecido pela União Europeia (1 ng/m<sup>3</sup>) mas por vezes atingiu sua faixa de investigação (entre 0,4 e 0,6 ng/m<sup>3</sup>). Considerando também que o padrão para esta substância é estabelecido frente a uma média anual de sua concentração, a falta de um monitoramento contínuo de compostos como os HPA pode ser uma grande falha no monitoramento da qualidade do ar no Brasil.

## 6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Para os dados obtidos, mais análises exploratórias e novas investigações das razões diagnósticas serão feitas. Novos tratamentos nos dados, considerando a variação de umidade e radiação solar nos dias de amostragem, podem trazer mais informações para as análises já feitas de PCA e HCA. Outra análise multivariada que pode ser utilizada é *positive matrix factorization* (PMF), que é usada comumente para HPA de maneira complementar às já realizadas.

Tendo o AQQUA uma rotina pronta e implementada, é possível dar continuidade ao monitoramento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em material particulado do Distrito Federal. Novos estudos podem trazer outras informações sobre a dispersão destes poluentes em outras regiões administrativas. Pode-se adaptar a metodologia usada para determinar HPA em amostras de MP obtidas por auto amostradores portáteis, como os construídos anteriormente por colaboradores do laboratório.

Seria recomendável que a região adotasse também o monitoramento de partículas finas ( $MP_{2,5}$ ) que já possuem padrão de monitoramento nacional, desde a resolução 491 do CONAMA (2018). Este monitoramento ainda não é feito pelo IBRAM mesmo que já esteja no rol mínimo da legislação vigente. Outro passo em direção a um monitoramento mais vanguardista seria planejar uma estrutura que futuramente viesse a amostrar partículas ultrafinas ( $MP_{0,1}$ ), gerando dados sobre as frações de maior poder de penetração nos sistemas respiratórios.

Estudos posteriores podem também investigar mais profundamente as diferenças que possam acontecer entre as fontes de HPA associados a MP. Tendo em vista que a região tem episódios de queimadas naturais recorrentes, como característica natural do bioma de cerrado. Pode-se adaptar esta metodologia para cobrir uma gama maior de substâncias, como nitro-HPA ou oxi-HPA e alcanos, outros compostos orgânicos primários. Outra abordagem possível para a região está na análise de risco para os HPA, considerando a exposição da população ou a equivalência toxicológica dos compostos presentes no MP.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel-Shafy, H.I., Mansour, M.S.M., 2016. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum* 25, 107–123. <https://doi.org/10.1016/J.EJPE.2015.03.011>
- Abril, G.A., Amarillo, A.C., Mateos, A.C., Diez, S.C., Wannaz, E.D., Pignata, M.L., Carreras, H.A., 2022. Exposure to atmospheric particle-bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the vicinity of two cement plants in Córdoba, Argentina. *Microchemical Journal* 177, 107271. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2022.107271>
- Amodio, M., Catino, S., Dambruoso, P.R., De Gennaro, G., Di Gilio, A., Giungato, P., Laiola, E., Marzocca, A., Mazzone, A., Sardaro, A., Tutino, M., 2014. Atmospheric deposition: Sampling procedures, analytical methods, and main recent findings from the scientific literature. *Advances in Meteorology* 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/161730>
- Ari, P.E., Ari, A., Dumanoglu, Y., Odabasi, M., Gaga, E.O., 2020. Organic chemical characterization of size segregated particulate matter samples collected from a thermal power plant area. *Environmental Pollution* 262, 114360. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2020.114360>
- Ari, A., Ari, P.E., Gaga, E.O., 2020. Chemical characterization of size-segregated particulate matter (PM) by inductively coupled plasma – Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS). *Talanta* 208, 120350. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2019.120350>
- Arregocés, H.A., Bonivento, G.J., Ladino, L.A., Beristain-Montiel, E., Restrepo, G., Miranda, J., Alvarez-Ospina, H., Rojano, R., 2023. Human health risk assessment of PM10-bound heavy metals and PAHs around the Latin America's Largest opencast coal mine. *Environmental Science and Pollution Research* 30, 125915–125930. <https://doi.org/10.1007/S11356-023-30787-Z/FIGURES/6>
- Bergmans, B., Cattaneo, A., Duarte, R.M.B.O., Gomes, J.F.P., Saraga, D., Ródenas García, M., Querol, X., Liotta, L.F., Safell, J., Spinazzé, A., Rovelli, S., Borghi, F., Cavallo, D.M., Villanueva, F., Di Gilio, A., Maggos, T., Mihucz, V.G., 2022. Particulate matter indoors: a strategy to sample and monitor

- size-selective fractions. *Appl Spectrosc Rev* 57, 675–704.  
<https://doi.org/10.1080/05704928.2022.2088554>
- Bernardo, D.L., Barros, K.A., Silva, R.C., Pavão, A.C., 2016. Carcinogenicidade de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. *Quim Nova* 39, 789–794.  
<https://doi.org/10.5935/0100-4042.20160093>
- BRASIL, 2023. Frota de veículos, por tipo e com placa, segundo as Grandes Regiões e Unidades da Federação - DEZ/2023.
- BRASIL, 2018. RESOLUÇÃO CONAMA Nº 491, de 19 de novembro de 2018.
- BRASIL, 1989. RESOLUÇÃO CONAMA Nº 005, de 15 de junho de 1989.
- BRASIL. MAPA, M. da A.P. e A., 2011. Manual de garantia da qualidade analítica, 1st ed. MAPA, Brasília.
- BRASIL. MMA, M. do M.A., 2022. PROGRAMA NACIONAL AR PURO. Ministério do Meio Ambiente: Secretaria de Qualidade Ambiental., Brasília, DF.
- BRASIL. MMA, M. do M.Ambiente.S. de Q.A., 2020. Guia técnico para o monitoramento e avaliação da qualidade do ar.
- Brito, G.F.S.;, Sodré, F.F.;, Almeida, F. V, 2018. O Impacto do Material Particulado na Qualidade do Ar Impact of Particulate Matter on Air Quality, *Rev. Virtual Quim.*
- Bro, R., Smilde, A.K., 2014. Principal component analysis. *Analytical Methods* 6, 2812–2831. <https://doi.org/10.1039/C3AY41907J>
- Carrizo, D., Domeño, C., Nerín, I., Alfaro, P., Nerín, C., 2015. Atmospheric pressure solid analysis probe coupled to quadrupole-time of flight mass spectrometry as a tool for screening and semi-quantitative approach of polycyclic aromatic hydrocarbons, nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons and oxo-polycyclic aromatic hydrocarbons in complex matrices. *Talanta* 131, 175–184. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2014.07.034>
- Carvalho, J.S., do Nascimento, R. de K.S., Cintra, J.V.F. da R.F., da Rosa, N.L.C., Grosseli, G.M., Fadini, P.S., Urban, R.C., 2023. Source apportionment and health impact assessment of atmospheric particulate matter in the city of São Carlos, Brazil. *Chemosphere* 326, 138450. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2023.138450>
- Cave, M.R., Wragg, J., Beriro, D.J., Vane, C., Thomas, R., Riding, M., Taylor, C., 2018. An overview of research and development themes in the

- measurement and occurrences of polyaromatic hydrocarbons in dusts and particulates. *J Hazard Mater.* <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.038>
- Chen, G., Farooq, M.Z., Sun, B., Lin, F., Yan, B.B., Rajput, G., Chawla, M., 2021. Pollutants formation, distribution, and reaction mechanism during WT pyrolysis: A review. *J Anal Appl Pyrolysis* 157, 105218. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2021.105218>
- Chen, Y., Ge, C., Liu, Z., Xu, H., Zhang, X., Shen, T., 2023. Characteristics, sources and health risk assessment of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in PM<sub>2.5</sub> from Hefei, China. *Environ Geochem Health* 45, 7651–7663. <https://doi.org/10.1007/S10653-023-01638-0/TABLES/5>
- Cheng, Y., Zhang, Z., Ma, X., Wang, Xuehai, Chen, L., Luo, Y., Cao, X., Yu, S., Wang, Xiangdong, Cao, Y., Zhao, X., 2024. The association between polycyclic aromatic hydrocarbons exposure and neuropsychiatric manifestations in perimenopausal women: A cross-sectional study. *J Affect Disord* 344, 554–562. <https://doi.org/10.1016/J.JAD.2023.10.089>
- Chiaromonte De Castro, B.J., Sartim, R., Guerra, V.G., Lopes Aguiar, M., 2020. Hybrid air filters: A review of the main equipment configurations and results. *Process Safety and Environmental Protection* 144, 193–207. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.07.025>
- Choi, N.R., Lee, S.P., Lee, J.Y., Jung, C.H., Kim, Y.P., 2016. Speciation and source identification of organic compounds in PM<sub>10</sub> over Seoul, South Korea. *Chemosphere* 144, 1589–1596. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.10.041>
- Christensen, A., Östman, C., Westerholm, R., 2005. Ultrasound-assisted extraction and on-line LC-GC-MS for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in urban dust and diesel particulate matter. *Anal Bioanal Chem* 381, 1206–1216. <https://doi.org/10.1007/S00216-005-3065-Z/FIGURES/4>
- Cristale, J., 2008. INFLUÊNCIA DA QUEIMA DE CANA-DE-AÇÚCAR NA PRESENÇA DE HPAS EM AMBIENTE RESIDENCIAL (Dissertação (Mestrado em Química)). Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- Cristale, J., Silva, F.S., Zocolo, G.J., Marchi, M.R.R., 2012. Influence of sugarcane burning on indoor/outdoor PAH air pollution in Brazil.

Environmental Pollution 169, 210–216.  
<https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2012.03.045>

- Dabrowski, Ł., 2020. Evaluation of solvents used as keepers in the determination of organic pollutants by GC/MS. *Molecules* 25. <https://doi.org/10.3390/molecules25194419>
- de Kok, T.M.C.M., Drieste, H.A.L., Hogervorst, J.G.F., Briedé, J.J., 2006. Toxicological assessment of ambient and traffic-related particulate matter: A review of recent studies. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research* 613, 103–122. <https://doi.org/10.1016/J.MRREV.2006.07.001>
- De La Torre-Roche, R.J., Lee, W.Y., Campos-Díaz, S.I., 2009. Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: Analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region. *J Hazard Mater* 163, 946–958. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2008.07.089>
- Deng, Q., Deng, L., Miao, Y., Guo, X., Li, Y., 2019. Particle deposition in the human lung: Health implications of particulate matter from different sources. *Environ Res* 169, 237–245. <https://doi.org/10.1016/J.ENVRES.2018.11.014>
- Dias, J.W.C.D., 2016a. AGV PTS (Amostrador de Grandes Volumes para Partículas Totais em Suspensão) Manual de Operação. ENERGÉTICA, Rio de Janeiro.
- Dias, J.W.C.D., 2016b. AGV MP10 (Amostrador de Grandes Volumes para Partículas menores que 10 µm) Manual de Operação. ENERGETICA, Rio de Janeiro.
- Drventić, I., Šala, M., Vidović, K., Kroflič, A., 2023. Direct quantification of PAHs and nitro-PAHs in atmospheric PM by thermal desorption gas chromatography with electron ionization mass spectroscopic detection. *Talanta* 251, 123761. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2022.123761>
- EC, 2011. COMMISSION REGULATION (EU) No 835/2011 of 19 August 2011 amending Regulation (EC) No 1881/2006 as regards maximum levels for polycyclic aromatic hydrocarbons in foodstuffs. European Union, Brussels.
- EC, 2004. DIRECTIVE 2004/107/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 15 december 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. Strasbourg.

- Ferreira, R.S., Nunes, C.R.O., Souza, M.O., Canela, M.C., 2021. Multivariate optimization of extraction variables of PAH in particulate matter (PM<sub>10</sub>) in Indoor/outdoor air at campos dos goytacazes, Brazil. *J Braz Chem Soc* 32, 618–625. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200216>
- Ferreira, V.H.C., 2016. Identificação das fontes de material particulado atmosférico fino e grosso no Distrito Federal empregando marcadores iônicos solúveis em água (Dissertação (Mestrado em Química)). Universidade de Brasília, Brasília.
- Galmiche, M., Delhomme, O., François, Y.N., Millet, M., 2021. Environmental analysis of polar and non-polar Polycyclic Aromatic Compounds in airborne particulate matter, settled dust and soot: Part II: Instrumental analysis and occurrence. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 134, 116146. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2020.116146>
- Galvão, E.S., Santos, J.M., Lima, A.T., Reis, N.C., Orlando, M.T.D.A., Stuetz, R.M., 2018. Trends in analytical techniques applied to particulate matter characterization: A critical review of fundamentals and applications. *Chemosphere* 199, 546–568. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.02.034>
- Gan, M.A., Kousky, V.E., Ropelewski, C.F., 2004. The South America Monsoon Circulation and Its Relationship to Rainfall over West-Central Brazil. [https://doi.org/https://doi.org/10.1175/1520-0442\(2004\)017<0047:TSAMCA>2.0.CO;2](https://doi.org/https://doi.org/10.1175/1520-0442(2004)017<0047:TSAMCA>2.0.CO;2)
- Granato, D., Santos, J.S., Escher, G.B., Ferreira, B.L., Maggio, R.M., 2018. Use of principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) for multivariate association between bioactive compounds and functional properties in foods: A critical perspective. *Trends Food Sci Technol* 72, 83–90. <https://doi.org/10.1016/J.TIFS.2017.12.006>
- Gui, E.M., Lu, T., Teo, T.L., Cheow, P.S., Lee, T.K., 2017. Optimisation of extraction methods and quantification of benzo[a]pyrene and benz[a]anthracene in yerba maté tea by isotope dilution mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem* 409, 6069–6080. <https://doi.org/10.1007/S00216-017-0544-Y/FIGURES/5>
- Guidotti, T.L., 2015. Health and Sustainability: An Introduction.

- Harrison, R.M., Yin, J., 2000. Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *Sci Total Environ* 249, 85101.
- Hopke, P.K., Dai, Q., Li, L., Feng, Y., 2020. Global review of recent source apportionments for airborne particulate matter. *Science of The Total Environment* 740, 140091. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.140091>
- Hu, R., Liu, G., Zhang, H., Xue, H., Wang, X., 2017. Levels and Sources of PAHs in Air-borne PM2.5 of Hefei City, China. *Bull Environ Contam Toxicol* 98, 270–276. <https://doi.org/10.1007/S00128-016-2019-9/TABLES/5>
- IBGE, 2022. Censo Demográfico 2022 - Panorama do DF [WWW Document]. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. URL <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/df/panorama> (accessed 2.5.24).
- Jacobson, M.Z., 2012. *Air Pollution and Global Warming*, 2nd ed. ed. Cambridge University Press, New York.
- Jacobson, M.Z., 2010. Short-term effects of controlling fossil-fuel soot, biofuel soot and gases, and methane on climate, Arctic ice, and air pollution health. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 115, 14209. <https://doi.org/10.1029/2009JD013795>
- Jacobson, M.Z., 2002. Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107, ACH 16-1. <https://doi.org/10.1029/2001JD001376>
- Ji, X., Huang, J., Teng, L., Li, S., Li, X., Cai, W., Chen, Z., Lai, Y., 2023. Advances in particulate matter filtration: Materials, performance, and application. *Green Energy & Environment* 8, 673–697. <https://doi.org/10.1016/J.GEE.2022.03.012>
- Jia, C., Rogers, R., 2020. *Characterizing Community Exposure to Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in The Memphis Tri-State Area Final Report*.
- Johnson, N.M., Rodrigues Hoffmann, A., Behlen, J.C., Lau, C., Pendleton, D., Harvey, N., Shore, R., Li, Y., Chen, J., Tian, Y., Zhang, R., 2021. Air pollution and children's health-a review of adverse effects associated with prenatal

- exposure from fine to ultrafine particulate matter.  
<https://doi.org/10.1186/s12199-021-00995-5>
- Kalisa, E., Kuuire, V., Adams, M., 2022. A preliminary investigation comparing high-volume and low-volume air samplers for measurement of PAHs, NPAHs and airborne bacterial communities in atmospheric particulate matter. *Environmental Science: Atmospheres* 2, 1120–1131.  
<https://doi.org/10.1039/D2EA00078D>
- Katsoyiannis, A., Breivik, K., 2014. Model-based evaluation of the use of polycyclic aromatic hydrocarbons molecular diagnostic ratios as a source identification tool. *Environmental Pollution* 184, 488–494.  
<https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2013.09.028>
- Kaur, S., Kumar, B., Chakraborty, P., Kumar, V., Kothiyal, N.C., 2022. Polycyclic aromatic hydrocarbons in PM10 of a north-western city, India: distribution, sources, toxicity and health risk assessment. *International Journal of Environmental Science and Technology* 19, 1041–1056.  
<https://doi.org/10.1007/S13762-021-03450-8/FIGURES/5>
- Kelly, F.J., Fussell, J.C., 2012. Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter.  
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.06.039>
- Kermani, M., Taghizadeh, F., Jafari, A.J., Gholami, M., Shahsavani, A., Nakhjirgan, P., 2023. PAHs pollution in the outdoor air of areas with various land uses in the industrial city of Iran: distribution, source apportionment, and risk assessment. *Heliyon* 9, e17357.  
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e17357>
- Keyte, I.J., Harrison, R.M., Lammel, G., 2013. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons-a review. *Chem Soc Rev*. <https://doi.org/10.1039/c3cs60147a>
- Kim, K.H., Jahan, S.A., Kabir, E., Brown, R.J.C., 2013. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environ Int* 60, 71–80. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2013.07.019>
- Kim, K.H., Kabir, E., Kabir, S., 2015. A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environ Int*.  
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.005>

- Kumar, B., Virendra, ., Verma, K., Kumar, S., 2022. Source apportionment and risk of polycyclic aromatic hydrocarbons in Indian sediments: a review. *Arabian Journal of Geosciences* 2022 15:6 15, 1–17. <https://doi.org/10.1007/S12517-022-09771-3>
- Lara, S., Villanueva, F., Martín, P., Salgado, S., Moreno, A., Sánchez-Verdú, P., 2022. Investigation of PAHs, nitrated PAHs and oxygenated PAHs in PM10 urban aerosols. A comprehensive data analysis. *Chemosphere* 294, 133745. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.133745>
- Larrea Valdivia, A.E., Reyes Larico, J.A., Salcedo Peña, J., Wannaz, E.D., 2020. Health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) adsorbed in PM2.5 and PM10 in a region of Arequipa, Peru. *Environmental Science and Pollution Research* 27, 3065–3075. <https://doi.org/10.1007/S11356-019-07185-5/FIGURES/5>
- Lee, Y., Lee, J., Beak, N., Kim, K., Han, J., 2023. Seasonal and Emission Characteristics of PAHs in the Ambient Air of Industrial Complexes. *Atmosphere* 2024, Vol. 15, Page 30 15, 30. <https://doi.org/10.3390/ATMOS15010030>
- Lelieveld, J., Evans, J.S., Fnais, M., Giannadaki, D., Pozzer, A., 2015. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature* 525, 367–371. <https://doi.org/10.1038/nature15371>
- Liu, H., Ma, S., Zhang, X., Yu, Y., 2019. Application of thermal desorption methods for airborne polycyclic aromatic hydrocarbon measurement: A critical review \*. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113018>
- Maceira, A., Marcé, R.M., Borrull, F., 2020. Analytical methods for determining organic compounds present in the particulate matter from outdoor air. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 122, 115707. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2019.115707>
- Maia, P.D., Vieira-Filho, M., Prado, L.F., Martins da Silva, L.C., Sodr e, F.F., Ribeiro, H. dos S.V., Ventura, R.S., 2022. Assessment of atmospheric particulate matter (PM10) in Central Brazil: Chemical and morphological aspects. *Atmos Pollut Res* 13, 101362. <https://doi.org/10.1016/J.APR.2022.101362>

- Manzetti, S., 2013. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment: Environmental Fate and Transformation. *Polycycl Aromat Compd* 33, 311–330. <https://doi.org/10.1080/10406638.2013.781042>
- MAPA, 2015. Manual de Garantia da Qualidade Analítica. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.
- Marmett, B., Carvalho, R.B., Muccillo-Baisch, A.L., Baisch, P.R.M., dos Santos, M., Garcia, E.M., Rhoden, C.R., da Silva Júnior, F.M.R., 2023. Emissions monitoring and carcinogenic risk assessment of PM<sub>10</sub> -bounded PAHs in the air from Candiota's coal activity area, Brazil. *Environ Geochem Health* 45, 899–911. <https://doi.org/10.1007/S10653-022-01253-5/FIGURES/5>
- Marques, L.F.C.S., Arbilla, G., Quiterio, S.L., Machado, M.C.S., 2009. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in a suburban region of Rio de Janeiro, Brazil, with industrial and traffic emissions. *J Braz Chem Soc* 20, 518–529. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000300017>
- Maung, T.Z., Bishop, J.E., Holt, E., Turner, A.M., Pfrang, C., 2022. Indoor Air Pollution and the Health of Vulnerable Groups: A Systematic Review Focused on Particulate Matter (PM), Volatile Organic Compounds (VOCs) and Their Effects on Children and People with Pre-Existing Lung Disease. *Int J Environ Res Public Health* 19, 8752. <https://doi.org/10.3390/IJERPH19148752/S1>
- Mehmood, T., Zhu, T., Ahmad, I., Li, X., 2020. Ambient PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> bound PAHs in Islamabad, Pakistan: Concentration, source and health risk assessment. *Chemosphere* 257, 127187. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.127187>
- Miller, J.N., Miller, J.C., 2010. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry* Sixth edition. Gosport.
- Mishra, A., Kumari, M., Swati, Kumar, R., Iqbal, K., Thakur, I.S., 2022. Persistent organic pollutants in the environment: Risk assessment, hazards, and mitigation strategies. *Bioresour Technol Rep* 19, 101143. <https://doi.org/10.1016/J.BITEB.2022.101143>
- Morais, L.M., 2016. Determinação de mercúrio total no material particulado atmosférico do Distrito Federal, Brasil (Dissertação (Mestrado em Tecnologia Química e Biológica)). Universidade de Brasília, Brasília.

- Mulder, M.D., Heil, A., Kukučka, P., Kuta, J., Příbylová, P., Prokeš, R., Lammel, G., 2015. Long-range atmospheric transport of PAHs, PCBs and PBDEs to the central and eastern Mediterranean and changes of PCB and PBDE congener patterns in summer 2010. *Atmos Environ* 111, 51–59. <https://doi.org/10.1016/J.ATMOENV.2015.03.044>
- Naing, N.N., Lee, H.K., 2020. Microextraction and analysis of contaminants adsorbed on atmospheric fine particulate matter: A review. *J Chromatogr A* 1627, 461433. <https://doi.org/10.1016/J.CHROMA.2020.461433>
- Nisbet, I.C.T., LaGoy, P.K., 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 16, 290–300. [https://doi.org/10.1016/0273-2300\(92\)90009-X](https://doi.org/10.1016/0273-2300(92)90009-X)
- Norouzian Baghani, A., Bahmani, Z., Sorooshian, A., Farzadkia, M., Nabizadeh, R., Delikhoon, M., Barkhordari, A., Rezaei Kalantary, R., Golbaz, S., Kermani, M., Ashournejad, Q., Shahsavani, A., 2021. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM10 emitted from the largest composting facility in the Middle East. *Toxin Rev* 40, 1481–1495. <https://doi.org/10.1080/15569543.2020.1737823>
- Ogrizek, M., Kroflič, A., Šala, M., 2022. Critical review on the development of analytical techniques for the elemental analysis of airborne particulate matter. *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 33, e00155. <https://doi.org/10.1016/J.TEAC.2022.E00155>
- Opuene, K., Agbozu, I.E., Adegboro, O.O., 2009. A critical appraisal of PAH indices as indicators of PAH source and composition in Eledenwo Creek, southern Nigeria. *Environmentalist* 29, 47–55. <https://doi.org/10.1007/S10669-008-9181-5/TABLES/11>
- Paiva, H.B., 2019. Determinação simultânea de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em material particulado e na fase gasosa no ar de Belo Horizonte, Brasil, utilizando CF-SPME-GC/MS (Dissertação (Mestrado em Química Analítica)). UFMG, Belo Horizonte.
- Pereira, F.M.V., Pereira-Filho, E.R., 2018. APLICAÇÃO DE PROGRAMA COMPUTACIONAL LIVRE EM PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS: UM TUTORIAL. *Quim. Nova* 41, 1061–1071. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170254>

- Pies, C., Hoffmann, B., Petrowsky, J., Yang, Y., Ternes, T.A., Hofmann, T., 2008. Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. *Chemosphere* 72, 1594–1601. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2008.04.021>
- Pietrogrande, M.C., Demaria, G., Russo, M., 2023. Determination of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air by gas chromatography-mass spectrometry after molecularly imprinted polymer extraction. *Journal of Environmental Sciences* 124, 644–654. <https://doi.org/10.1016/J.JES.2021.11.021>
- Rajagopalan, S., Brauer, M., Bhatnagar, A., Bhatt, D.L., Brook, J.R., Huang, W., Münzel, T., Newby, D., Siegel, J., Brook, R.D., Balmes, J.R., Burroughs-Peña, M.S., Fuks, K.B., Jones, M.R., Mittleman, M.A., 2020. Personal-Level Protective Actions Against Particulate Matter Air Pollution Exposure A Scientific Statement From the American Heart Association. *Circulation* 142, E411–E431. <https://doi.org/10.1161/CIR.0000000000000931>
- Ravindra, K., Wauters, E., Van Grieken, R., 2008. Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses. *Science of The Total Environment* 396, 100–110. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2008.02.018>
- Réquia, J.W.J., Abreu, L.M., 2011. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA E A SAÚDE DE CRIANÇAS E IDOSOS NO DISTRITO FEDERAL NO PERÍODO DE 2007 A 2009: utilização do método de correlação com time delay AIR POLLUTION AND HEALTH OF CHILDREN AND ELDERLY IN DISTRITO FEDERAL: use of method of correlation with time delay.
- Réquia, W.J., 2015. MODELAGEM ESPACIAL DA EXPOSIÇÃO HUMANA ÀS FONTES DE POLUIÇÃO DO AR NO DISTRITO FEDERAL: o uso e ocupação do solo como variável preditora (Tese (Doutorado em Geociências Aplicadas)). Universidade de Brasília, Brasília.
- Ribani, M., Grespan Bottoli, C.B., Collins, C.H., Fontes Jardim, I.C.S., Costa Melo, L.F., 2004. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quim Nova* 27, 771–780. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500017>
- Ribeiro, F.A. de L., Ferreira, M.M.C., Morano, S.C., Rodrigues Da Silva, L., Schneider, R.P., 2008. PLANILHA DE VALIDAÇÃO: UMA NOVA

FERRAMENTA PARA ESTIMAR FIGURAS DE MÉRITO NA VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS UNIVARIADOS, *Quim. Nova*.

- Ringnér, M., 2008. What is principal component analysis? *Nature Biotechnology* 2008 26:3 26, 303–304. <https://doi.org/10.1038/nbt0308-303>
- Sampaio, G.R., Guizellini, G.M., da Silva, S.A., de Almeida, A.P., Pinaffi-Langley, A.C.C., Rogero, M.M., de Camargo, A.C., Torres, E.A.F.S., 2021. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Foods: Biological Effects, Legislation, Occurrence, Analytical Methods, and Strategies to Reduce Their Formation. *International Journal of Molecular Sciences* 2021, Vol. 22, Page 6010 22, 6010. <https://doi.org/10.3390/IJMS22116010>
- Sánchez-Piñero, J., Moreda-Piñeiro, J., Concha-Graña, E., Fernández-Amado, M., Muniategui-Lorenzo, S., López-Mahía, P., 2021a. Inhalation bioaccessibility estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric particulate matter (PM<sub>10</sub>): Influence of PM<sub>10</sub> composition and health risk assessment. *Chemosphere* 263. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127847>
- Sánchez-Piñero, J., Moreda-Piñeiro, J., Moscoso-Pérez, C., Fernándezgonzález, V., Prada-Rodríguez, D., López-Mahía, P., 2021b. Development and validation of a multi-pollutant method for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons, synthetic musk compounds and plasticizers in atmospheric particulate matter (PM<sub>2.5</sub>). *Talanta Open* 4, 2666–8319. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2021.100057>
- Santos, D.D., Santos, O.S.L., Domingos, M., Rinaldi, M.C.S., 2022. Pah levels in the soil-litter-vegetation-atmosphere system of Atlantic Forest remnants in Southeast Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment* 2022 194:4 194, 1–20. <https://doi.org/10.1007/S10661-022-09946-1>
- Sarra, S.R., Consentino, R., Mülfarth, K., 2021. A poluição atmosférica e a saúde da população na cidade de Cubatão no período de 2010 a 2020/ Atmospheric pollution and population health in the city of Cubatão between 2010 and 2020. *Brazilian Journal of Development* 7, 73509–73531. <https://doi.org/10.34117/BJDV7N7-499>
- Si, J., Bai, L., Xu, X., Li, C., 2023. Pollution characteristics and health hazards of PAHs in PM 1.0 in the cooking environment Polycyclic aromatic

- hydrocarbons (PAHs) Cooking environment Carcinogenic risk. *Build Environ* 237, 110279. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2023.110279>
- Silva, F.S., Cristale, J., André, P.A., Saldiva, P.H.N., Marchi, M.R.R., 2010. PM 2.5 and PM 10 : The influence of sugarcane burning on potential cancer risk. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.09.001>
- Silva, L.C.M., 2021. Caracterização química do material particulado atmosférico (MP10) do Distrito Federal (Trabalho de conclusão de curso). Universidade de Brasília, Brasília.
- Silva, N. V., 2019. Análise exploratória da variação de mercúrio e outros elementos no material particulado associados à atividade cimenteira na região do DF (Trabalho de Conclusão de Curso). Universidade de Brasília, Brasília.
- Siudek, P., 2023. Polycyclic aromatic hydrocarbons in coarse particles (PM10) over the coastal urban region in Poland: Distribution, source analysis and human health risk implications. *Chemosphere* 311, 137130. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.137130>
- Sun, Y., Tian, Y., Xue, Q., Jia, B., Wei, Y., Song, D., Huang, F., Feng, Y., 2021. Source-specific risks of synchronous heavy metals and PAHs in inhalable particles at different pollution levels: Variations and health risks during heavy pollution. *Environ Int* 146, 106162. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2020.106162>
- Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution* 162, 110–119. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2011.10.025>
- UNEP, U.N.E.P., 2021. Pollution Action Note – Data you need to know [WWW Document]. [https://www.unep.org/interactives/air-pollution-note/?gad\\_source=1](https://www.unep.org/interactives/air-pollution-note/?gad_source=1).
- USEPA, 1990. Method 3540A: Soxhlet extraction.
- Vu-Duc, N., Anh, L., Thi, P., Le-Minh, T., Nguyen, L.-A., Nguyen-Thi, H., Pham-Thi, L.-H., Doan-Thi, V.-A., Le-Quang, H., Nguyen-Xuan, H., Nguyen, T.T., Nguyen, P.T., Chu, D.B., 2021. Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in Airborne Particulate Matter Samples by Gas Chromatography in Combination with Tandem Mass Spectrometry (GC-MS/MS). <https://doi.org/10.1155/2021/6641326>

- WHO, 2021. WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide. World Health Organization, Geneva.
- WHO, 2016. Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease. Geneva.
- World Health Organization., 2006. Air quality guidelines : global update 2005 : particulate matter, ozone, nitrogen dioxide, and sulfur dioxide. World Health Organization.
- Yu, Q., Ding, X., He, Q., Yang, W., Zhu, M., Li, S., Zhang, R., Shen, R., Zhang, Y., Bi, X., Wang, Y., Peng, P., Wang, X., 2020. Nationwide increase of polycyclic aromatic hydrocarbons in ultrafine particles during winter over China revealed by size-segregated measurements. *Atmos Chem Phys* 20, 14581–14595. <https://doi.org/10.5194/ACP-20-14581-2020>
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org Geochem* 33, 489–515. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5)
- Zhai, Y., Li, P., Zhu, Y., Xu, B., Chen, H., Zeng, G., 2016. Effects of Solvent and Time on Extraction Efficiency of Ultrasonic Extraction for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Atmospheric Particulate Matter. *https://home.liebertpub.com/ees* 33, 591–600. <https://doi.org/10.1089/EES.2015.0583>
- Zhang, W., Zhang, S., Wan, C., Yue, D., Ye, Y., Wang, X., 2008. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. *Environmental Pollution* 153, 594–601. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2007.09.004>
- Zioła, N., Słaby, K., 2020. The Content of Selected Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in PM<sub>10</sub> in Urban-Industrial Area. *Sustainability* 2020, Vol. 12, Page 5284 12, 5284. <https://doi.org/10.3390/SU12135284>

## **8 ANEXOS**

### **8.1 Curvas analíticas e resultados da análise de variância**

Nesta sessão são apresentadas as curvas analíticas para cada HPA, seguido do gráfico de resíduos da curva e dos principais resultados da análise de variância (ANOVA).

### 8.1.1 Naftaleno (Naf)

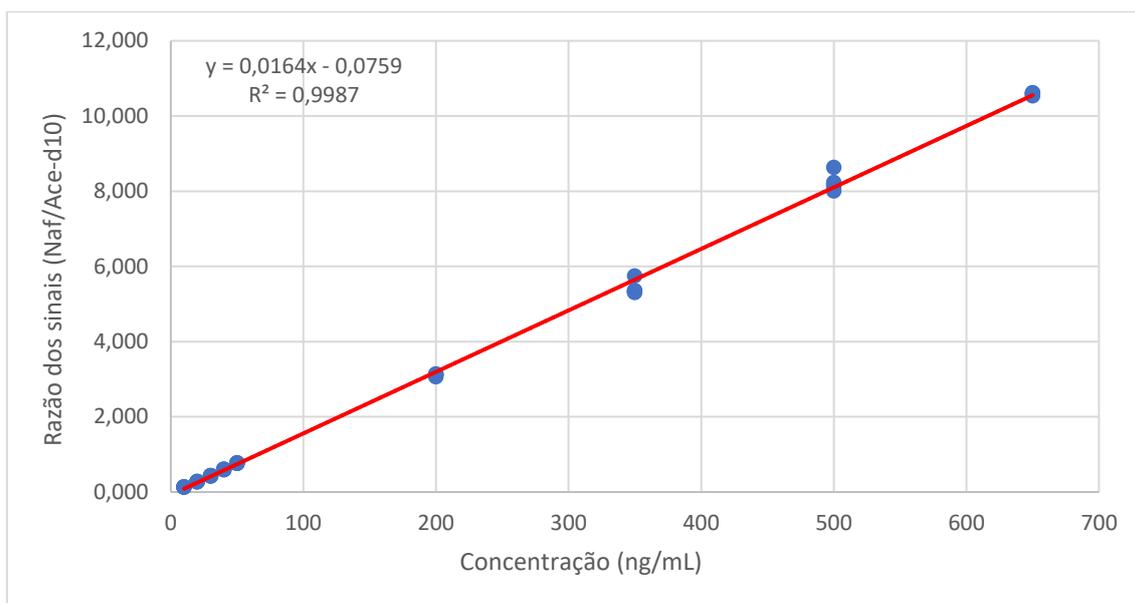


Figura A1 – Curva analítica com padronização interna para o Naf, sendo cada nível feito com 5 leituras. Padrão interno utilizado: Ace-d10.

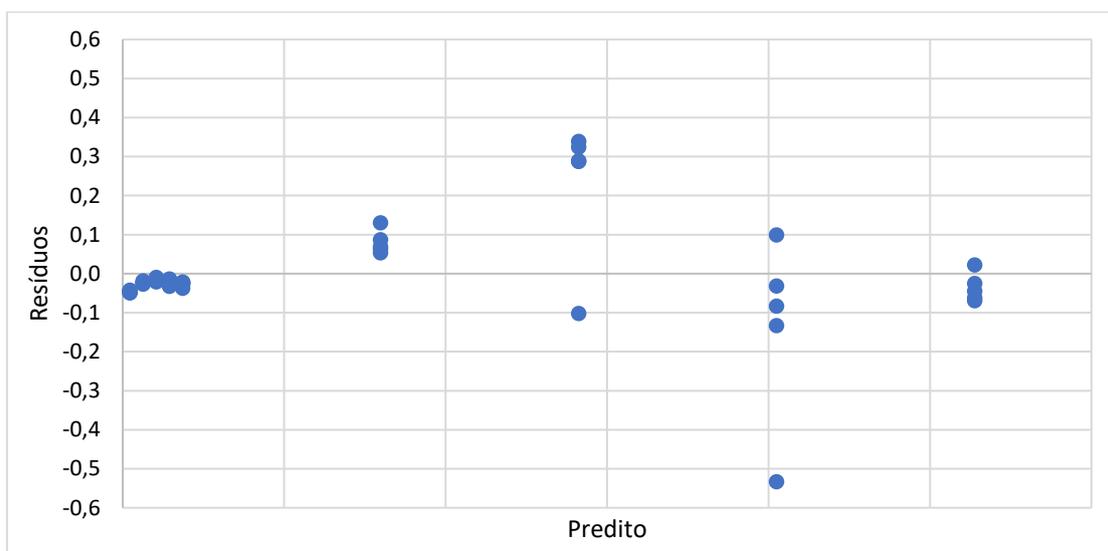


Figura A2 – Gráfico de Resíduos para o naftaleno

Tabela A1 – Análise de variância para o naftaleno

ANOVA	SQ	GL	MQ	Estatística F	F tabelado
Regressão	615,380	1	615,380	33715,978	
Resíduos	0,785	43	0,136		4,067
Falta de Ajuste	0,411	7	0,059	5,650	
Erro Puro	0,374	36	0,010		2,277
Total	616,165	44			

Tabela A2 – Figuras de mérito para naftaleno

Figuras de mérito	
LoD (ng/mL)	0,45
LoQ (ng/mL)	1,49
Precisão (%)	99,4
Exatidão (%)	95,6

### 8.1.2 1-Metilnaftaleno (1mNaf)

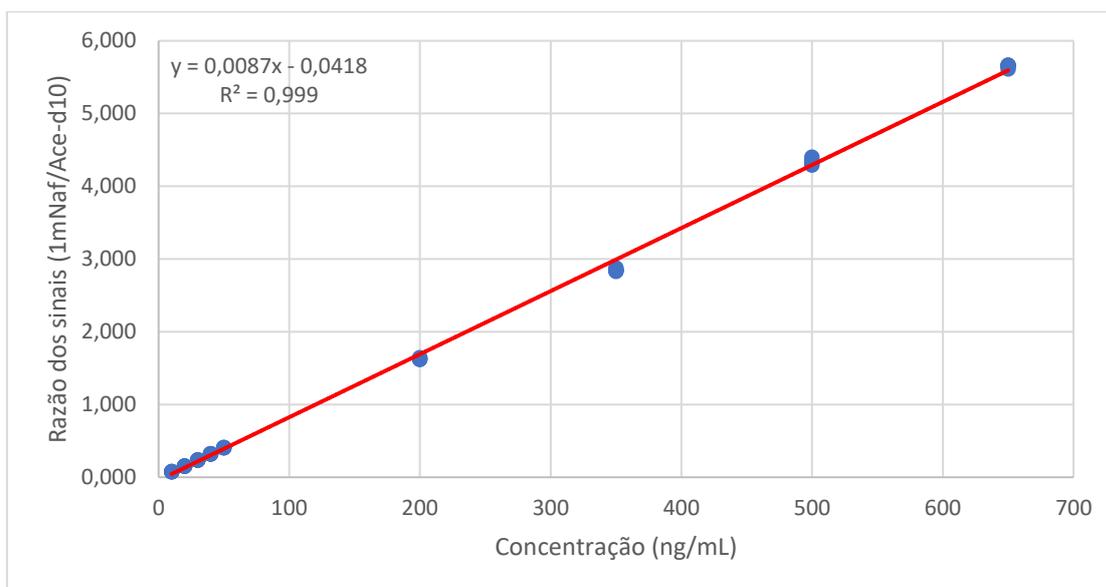


Figura A3 - Curva analítica com padronização interna para o 1mNaf, sendo cada nível feito com 5 leituras. Padrão interno utilizado: Ace-d10.

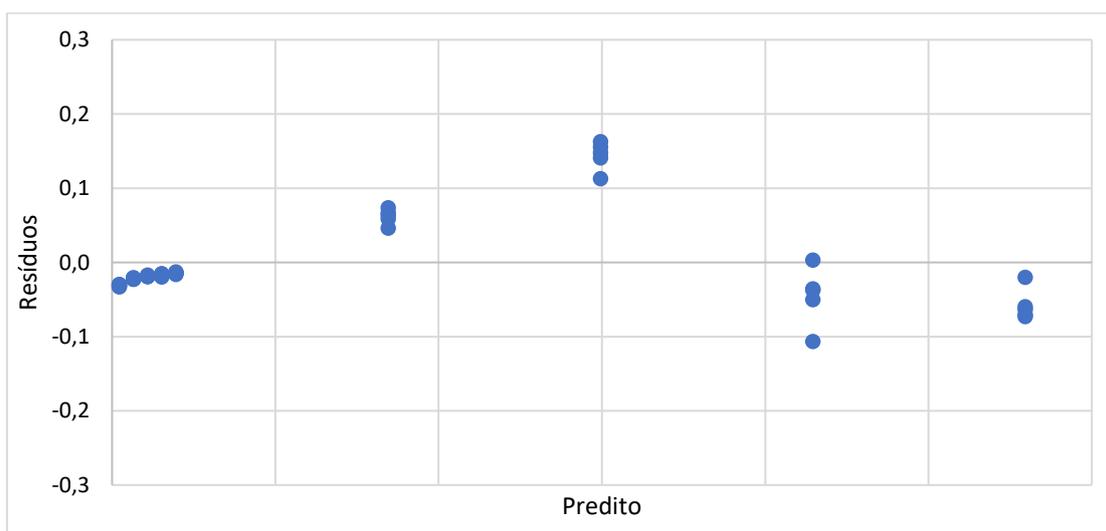


Figura A4 – Gráficos de Resíduos para o 1-metilnaftaleno

Tabela A3 – Análise de variância para o 1-metilnaftaleno

ANOVA	SQ	GL	MQ	Estatística F	F tabelado
Regressão	172,960	1	172,960	43550,212	
Resíduos	0,171	43	0,004		4,067
Falta de Ajuste	0,161	7	0,023	82,183	
Erro Puro	0,010	36	0,001		2,277
Total	173,130	44			

Tabela A4 – Figuras de mérito do 1-metilnaftaleno

Figuras de mérito	
LoD (ng/mL)	0,38
LoQ (ng/mL)	1,25
Precisão (%)	99,8
Exatidão (%)	99,2

### 8.1.3 2-Metilnaftaleno (2mNaf)

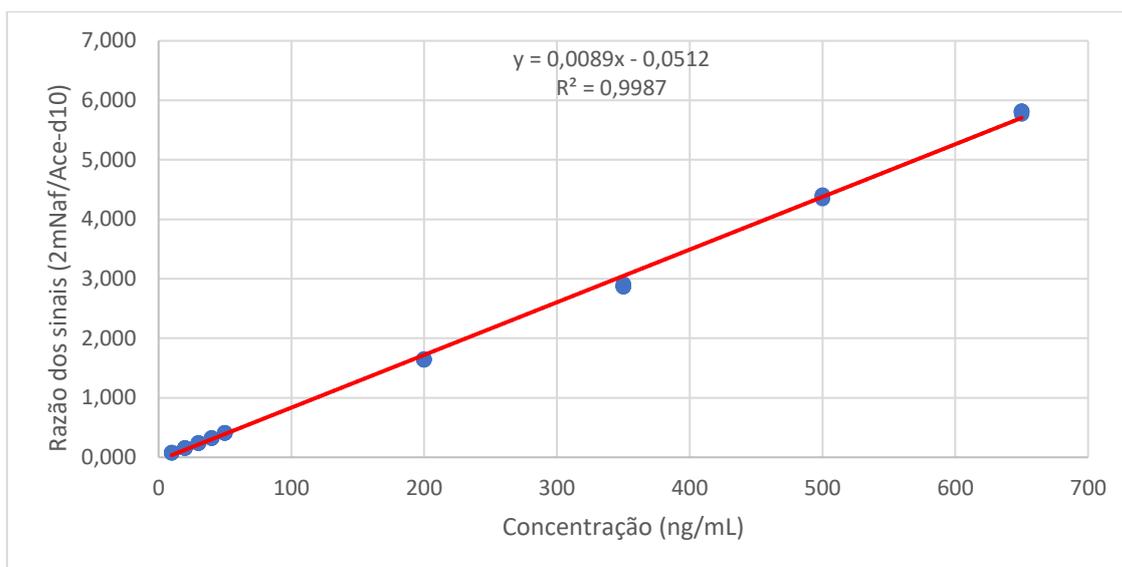


Figura A5 - Curva analítica com padronização interna para o 2mNaf, sendo cada nível feito com 5 leituras. Padrão interno utilizado: Ace-d10.

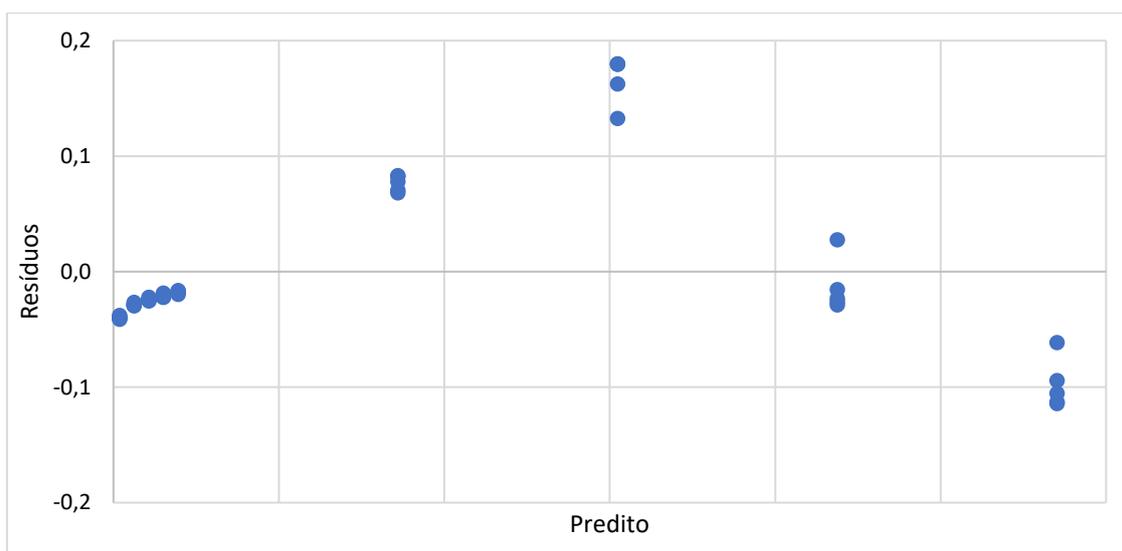


Figura A6 – Gráfico de Resíduos para 2-metilnaftaleno

Tabela A5 – Análise de variância para 2-metilnaftaleno

ANOVA	SQ	GL	MQ	Estatística F	F tabelado
Regressão	180,460	1	180,460	32103,919	
Resíduos	0,242	43	0,006		4,067
Falta de Ajuste	0,236	7	0,034	202,793	
Erro Puro	0,006	36	0,001		2,277
Total	180,701	44			

Tabela A6 – Figuras de mérito para o 2-metilnaftaleno

Figuras de mérito	
LoD (ng/mL)	0,44
LoQ (ng/mL)	1,46
Precisão (%)	99,7
Exatidão (%)	96,9

### 8.1.4 Acenafileno (Acy)

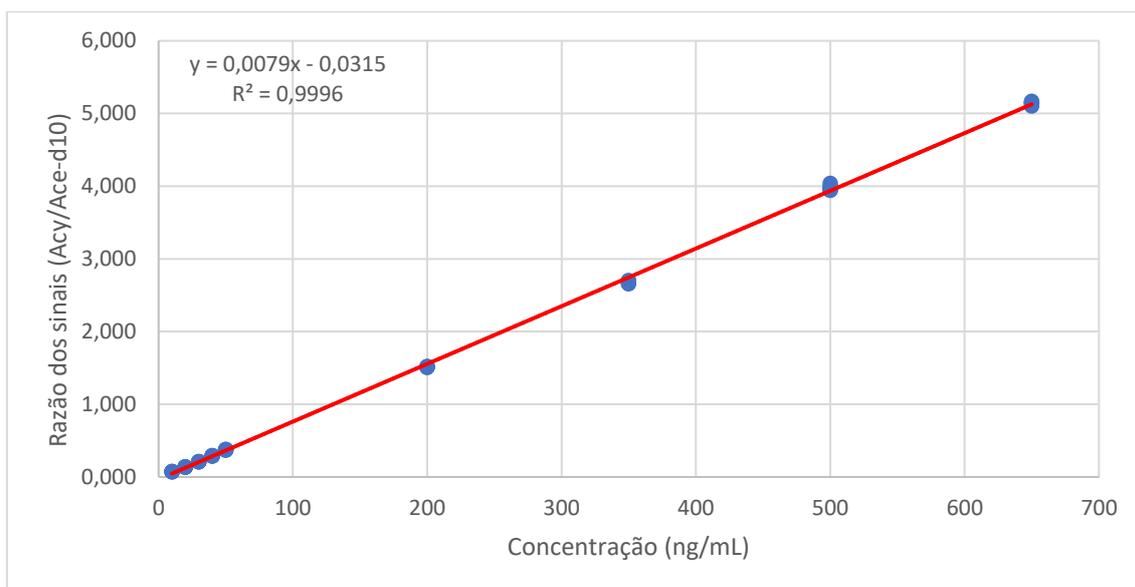


Figura A7 - Curva analítica com padronização interna para o Acy, sendo cada nível feito com 5 leituras. Padrão interno utilizado: Ace-d10.

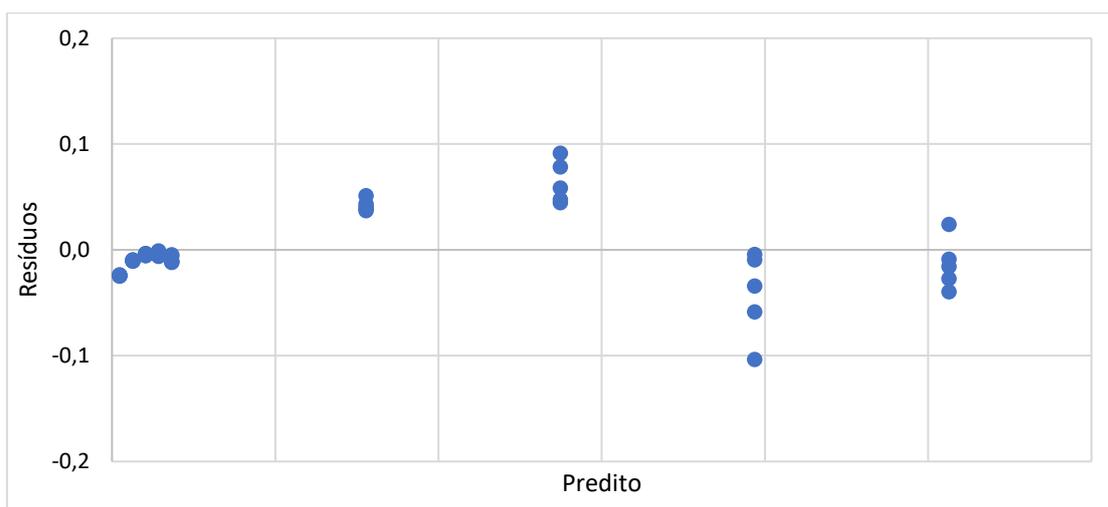


Figura A8 – Gráfico de resíduos para o acenafileno

Tabela A7 – Análise de variância para o acenafileno

ANOVA	SQ	GL	MQ	Estatística F	F tabelado
Regressão	144,943	1	144,943	115455,935	
Resíduos	0,054	43	0,001		4,067
Falta de Ajuste	0,043	7	0,006	20,609	
Erro Puro	0,011	36	0,001		2,277
Total	144,997	44			

Tabela A8 – Figuras de mérito para o acenafileno

Figuras de mérito	
LoD (ng/mL)	0,25
LoQ (ng/mL)	0,83
Precisão (%)	99,7
Exatidão (%)	94,0

### 8.1.5 Acenafeno (Ace)

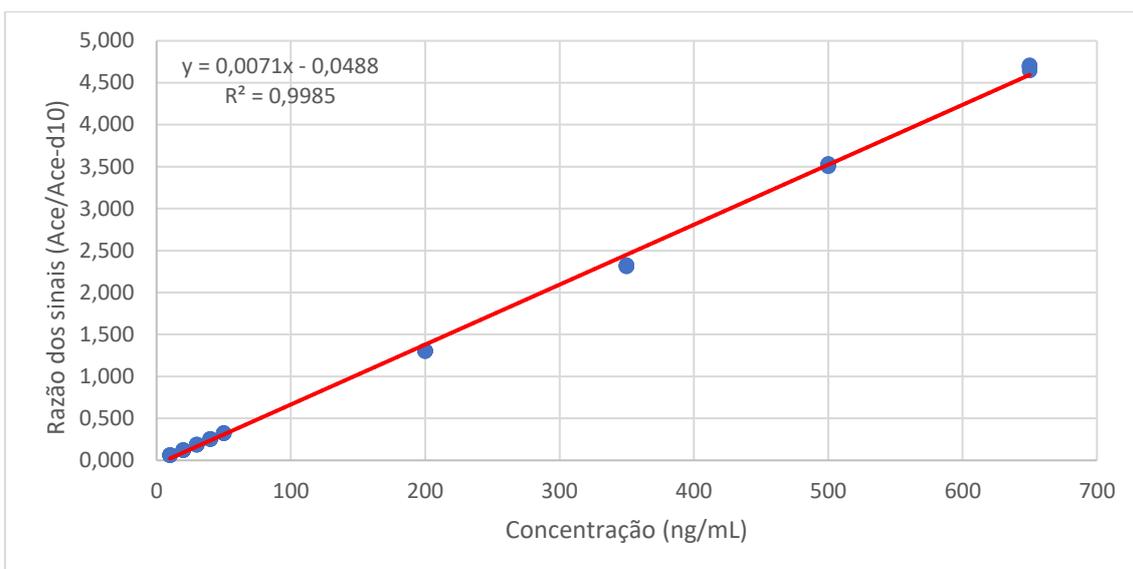


Figura A9 - Curva analítica com padronização interna para o Ace, sendo cada nível feito com 5 leituras. Padrão interno utilizado: Ace-d10.

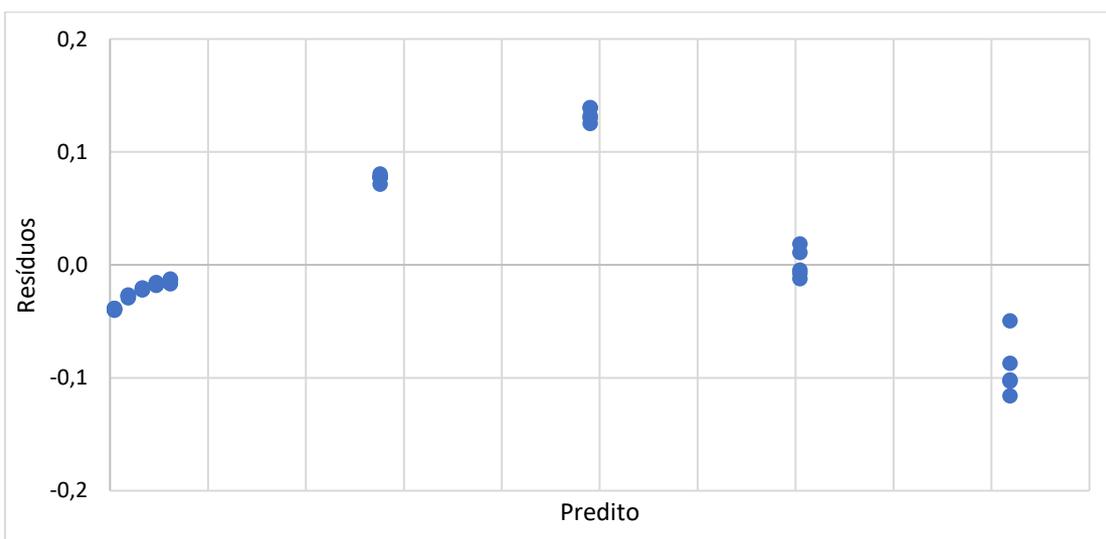


Figura A10 – Gráfico de resíduos para o acenafeno

Tabela A9 – Análise de variância para o acenafeno

ANOVA	SQ	GL	MQ	Estatística F	F tabelado
Regressão	117,434	1	117,434	28075,064	
Resíduos	0,180	43	0,004		4,067
Falta de Ajuste	0,176	7	0,025	258,455	
Erro Puro	0,004	36	0,001		2,277
Total	117,614	44			

Tabela A10 – Figuras de mérito para o acenafeno

Figuras de mérito	
LoD (ng/mL)	0,27
LoQ (ng/mL)	0,89
Precisão (%)	99,5
Exatidão (%)	97,6

### 8.1.6 Fluoreno (Flo)

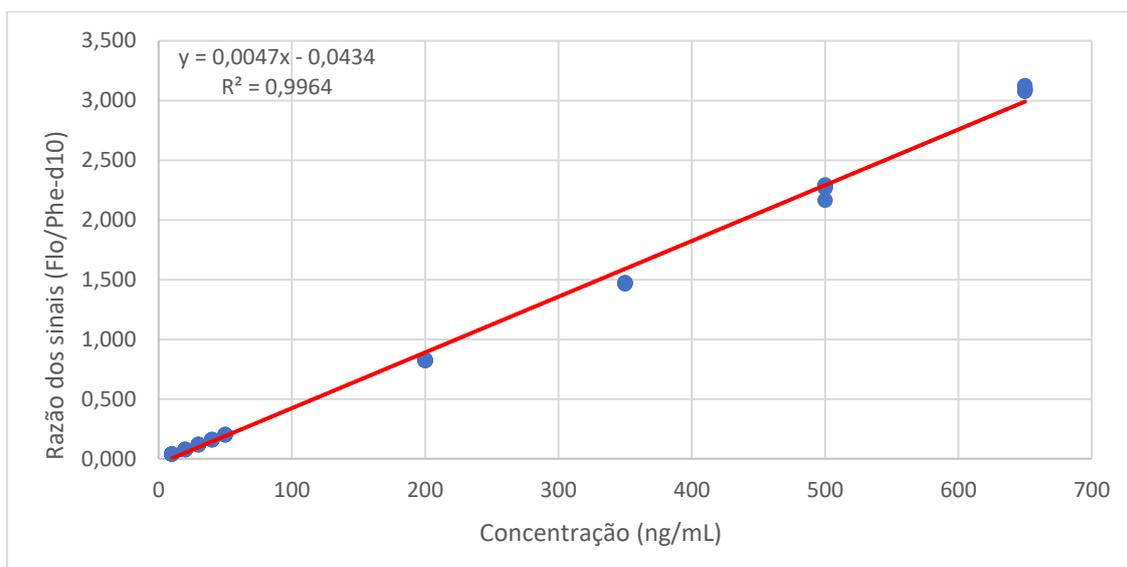


Figura A11 - Curva analítica com padronização interna para o Flo, sendo cada nível feito com 5 leituras. Padrão interno utilizado: Phe-d10.

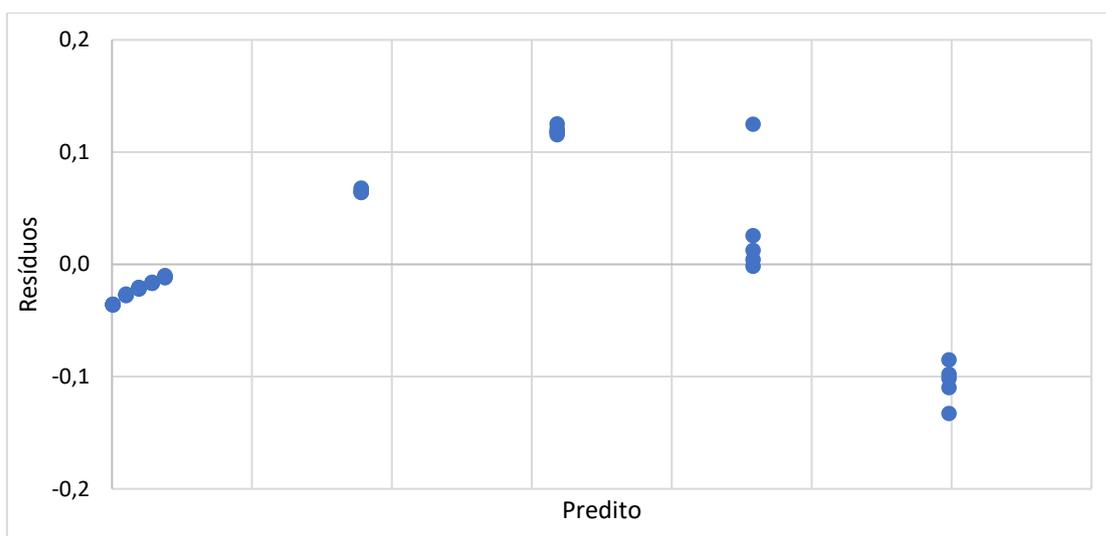


Figura A12 – Gráfico de resíduos para o fluoreno

Tabela A11 – Análise de variância para o fluoreno

ANOVA	SQ	GL	MQ	Estatística F	F tabelado
Regressão	50,155	1	50,155	11951,352	
Resíduos	0,180	43	0,004		4,067
Falta de Ajuste	0,168	7	0,024	70,341	
Erro Puro	0,012	36	0,001		2,277
Total	50,335	44			

Tabela A12 – Figuras de mérito para o fluoreno

Figuras de mérito	
LoD (ng/mL)	0,37
LoQ (ng/mL)	1,23
Precisão (%)	99,7
Exatidão (%)	96,7

### 8.1.7 Fenantreno (Phe)

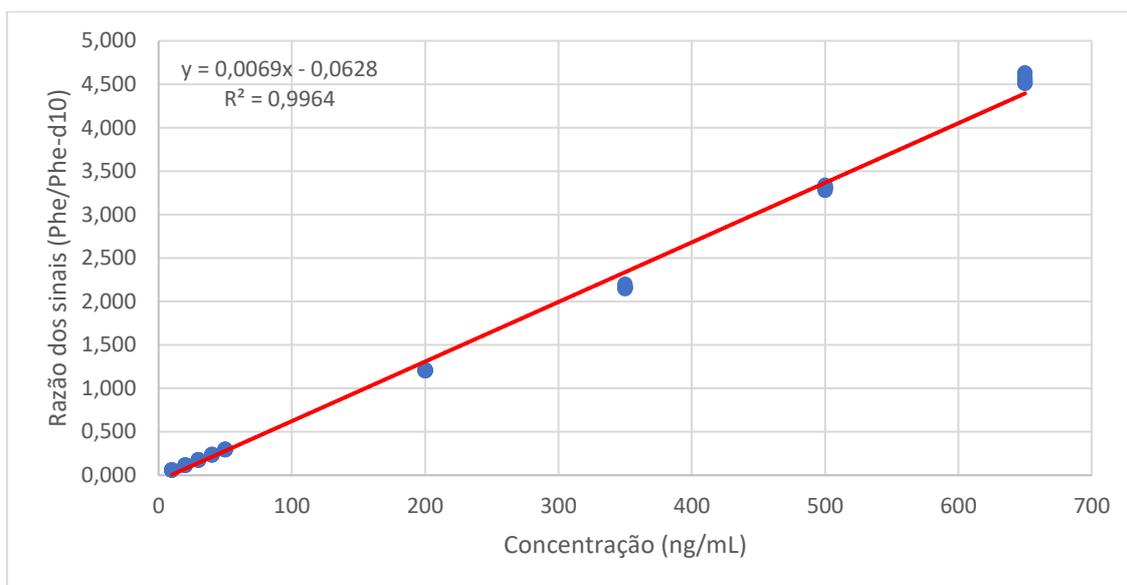


Figura A13 - Curva analítica com padronização interna para o Phe, sendo cada nível feito com 5 leituras. Padrão interno utilizado: Phe-d10.

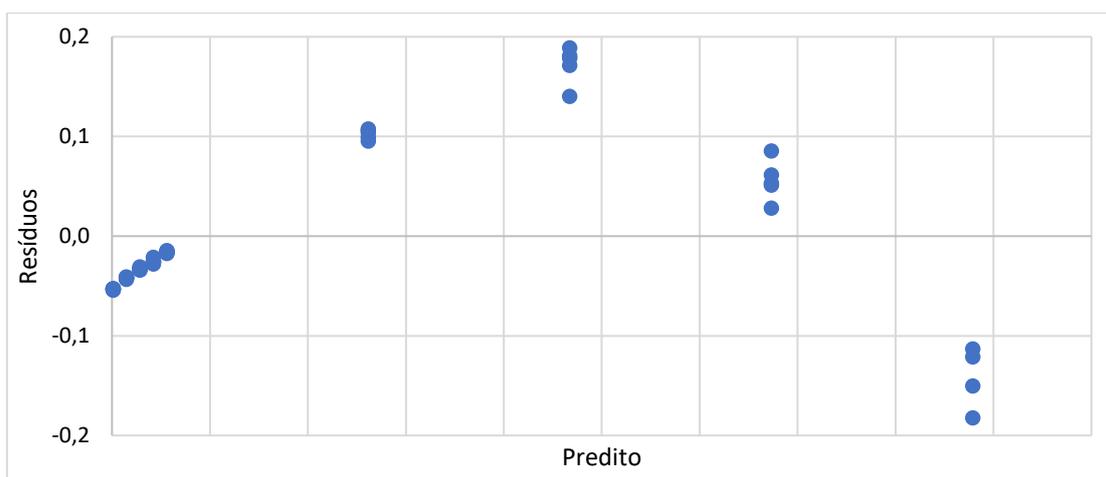


Figura A14 – Gráfico de resíduos para o fenantreno

Tabela A13 – Análise de variância para o fenantreno

ANOVA	SQ	GL	MQ	Estatística F	F tabelado
Regressão	108,214	1	108,214	11922,539	
Resíduos	0,390	43	0,009		4,067
Falta de Ajuste	0,377	7	0,054	146,943	
Erro Puro	0,013	36	0,001		2,277
Total	108,604	44			

Tabela A14 – Figuras de mérito para o fenantreno

Figuras de mérito	
LoD (ng/mL)	0,32
LoQ (ng/mL)	1,07
Precisão (%)	99,9
Exatidão (%)	97,7

### 8.1.8 Antraceno (Ant)

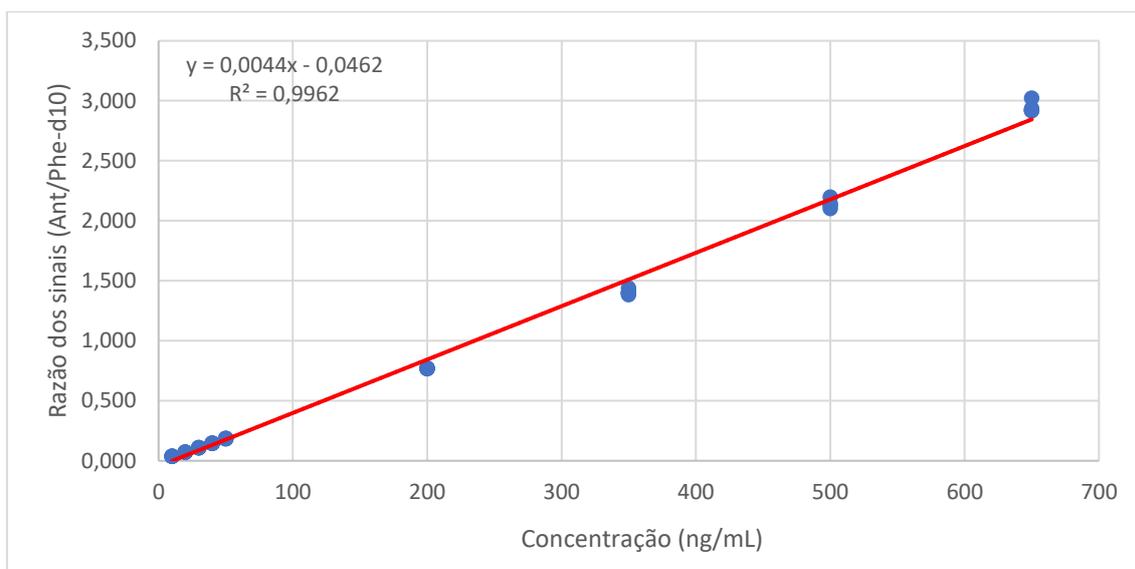


Figura A15 - Curva analítica com padronização interna para o Ant, sendo cada nível feito com 5 leituras. Padrão interno utilizado: Phe-d10.

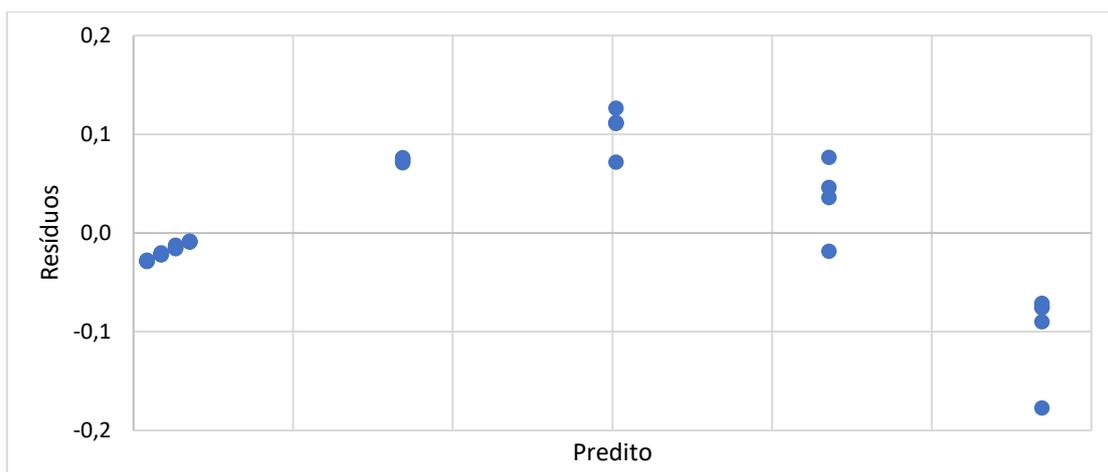


Figura A16 – Gráfico de resíduos para o antraceno

Tabela A15 – Análise de variância para o antraceno

ANOVA	SQ	GL	MQ	Estatística F	F tabelado
Regressão	43,788	1	43,788	43550,212	
Resíduos	0,166	42	0,004		4,067
Falta de Ajuste	0,152	7	0,022	52,351	
Erro Puro	0,014	35	0,001		2,277
Total	43,954	43			

Tabela A16 – Figuras de mérito para o antraceno

Figuras de mérito	
LoD (ng/mL)	0,35
LoQ (ng/mL)	1,17
Precisão (%)	99,8
Exatidão (%)	95,1

### 8.1.9 Fluoranteno (Flt)

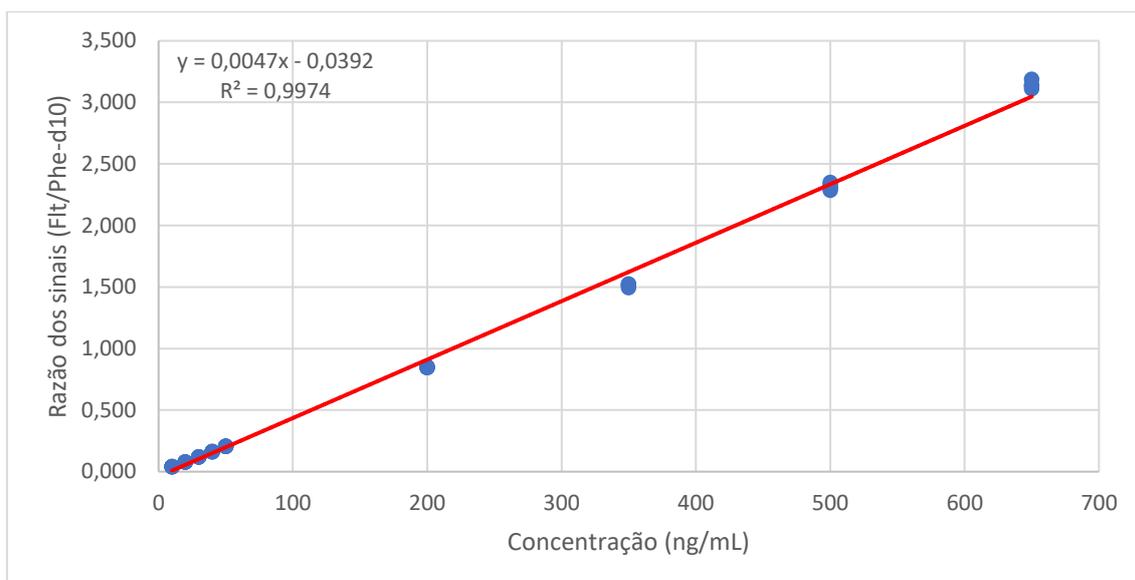


Figura A17 - Curva analítica com padronização interna para o Flt, sendo cada nível feito com 5 leituras. Padrão interno utilizado: Phe-d10.

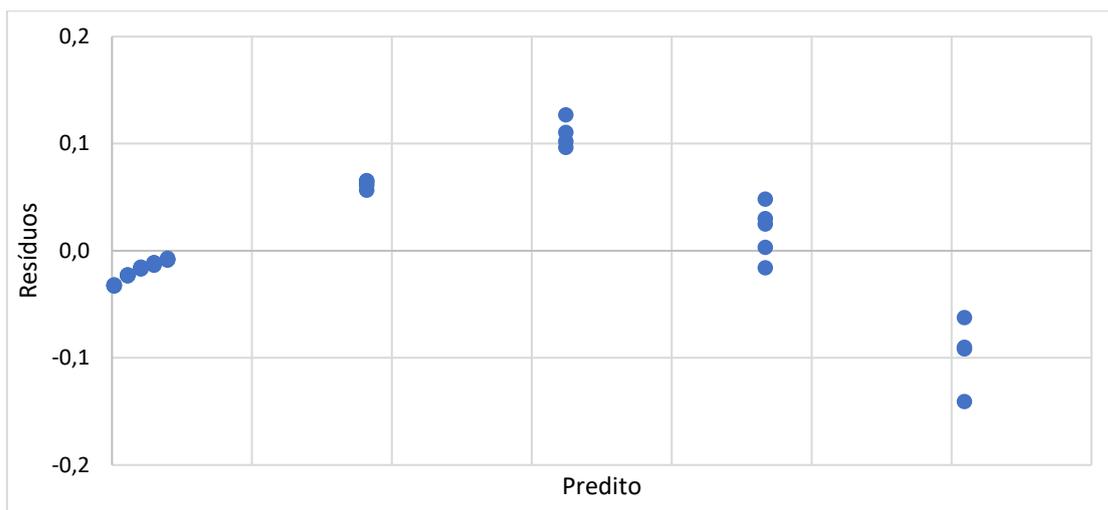


Figura A18 – Gráfico de resíduos para o fluoranteno

Tabela A17 – Análise de variância para o fluoranteno

ANOVA	SQ	GL	MQ	Estatística F	F tabelado
Regressão	46,760	1	46,760	16477,322	
Resíduos	0,122	41	0,003		4,067
Falta de Ajuste	0,116	7	0,017	95,486	
Erro Puro	0,006	34	0,001		2,277
Total	46,882	42			

Tabela A18 – Figuras de mérito para o fluoranteno

Figuras de mérito	
LoD (ng/mL)	0,28
LoQ (ng/mL)	0,93
Precisão (%)	99,9
Exatidão (%)	99,7

### 8.1.10 Pireno (Pyr)

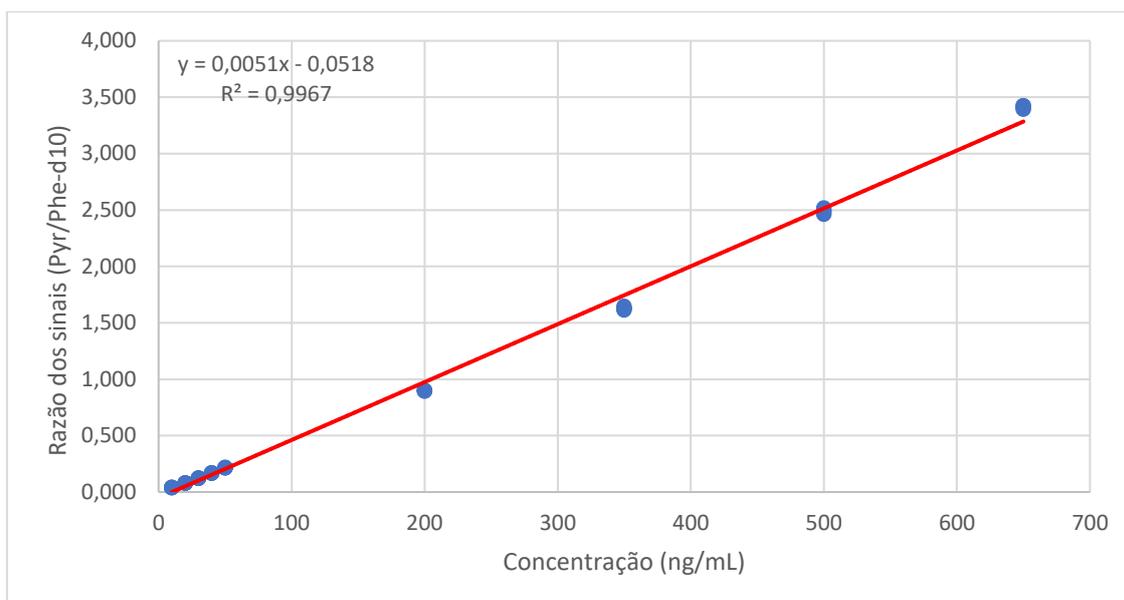


Figura A19 - Curva analítica com padronização interna para o Pyr, sendo cada nível feito com 5 leituras. Padrão interno utilizado: Phe-d10.

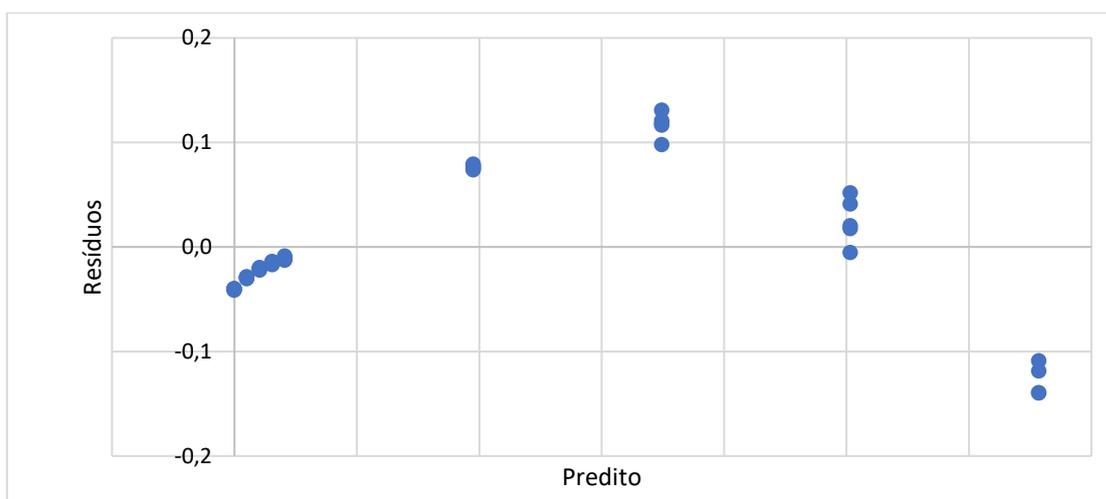


Figura A20 – Gráfico de resíduos para o pireno

Tabela A19 – Análise de variância para o pireno

ANOVA	SQ	GL	MQ	Estatística F	F tabelado
Regressão	55,301	1	55,301	12892,255	
Resíduos	0,184	42	0,004		4,067
Falta de Ajuste	0,181	7	0,026	281,202	
Erro Puro	0,003	35	0,001		2,277
Total	55,485	43			

Tabela A20 – Figuras de mérito para o pireno

Figuras de mérito	
LoD (ng/mL)	0,26
LoQ (ng/mL)	0,86
Precisão (%)	99,9
Exatidão (%)	99,7

### 8.1.11 Benzo(a)antraceno (BaA)

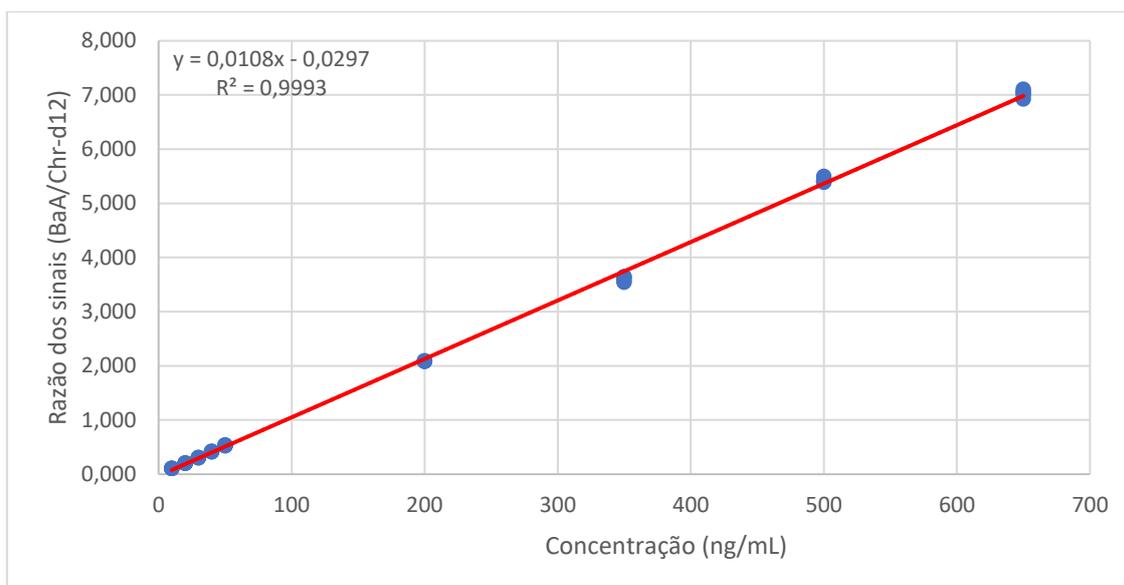


Figura A21 - Curva analítica com padronização interna para o BaA, sendo cada nível feito com 5 leituras. Padrão interno utilizado: Chr-d12.

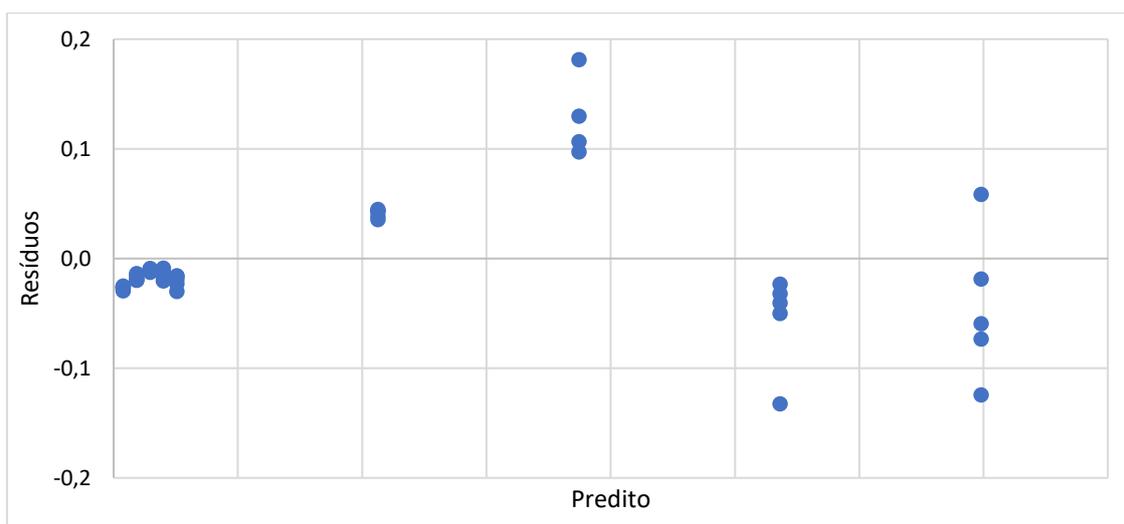


Figura A22 – Gráfico de resíduos para o benzo(a)antraceno

Tabela A21 – Análise de variância para o benzo(a)antraceno

ANOVA	SQ	GL	MQ	Estatística F	F tabelado
Regressão	260,687	1	260,687	61772,627	
Resíduos	0,181	41	0,004		4,067
Falta de Ajuste	0,146	7	0,021	20,910	
Erro Puro	0,036	34	0,001		2,277
Total	260,869	42			

Tabela A22 – Figuras de mérito para o benzo(a)antraceno

Figuras de mérito	
LoD (ng/mL)	0,41
LoQ (ng/mL)	1,36
Precisão (%)	99,9
Exatidão (%)	99,7

### 8.1.12 Criseno (Chr)

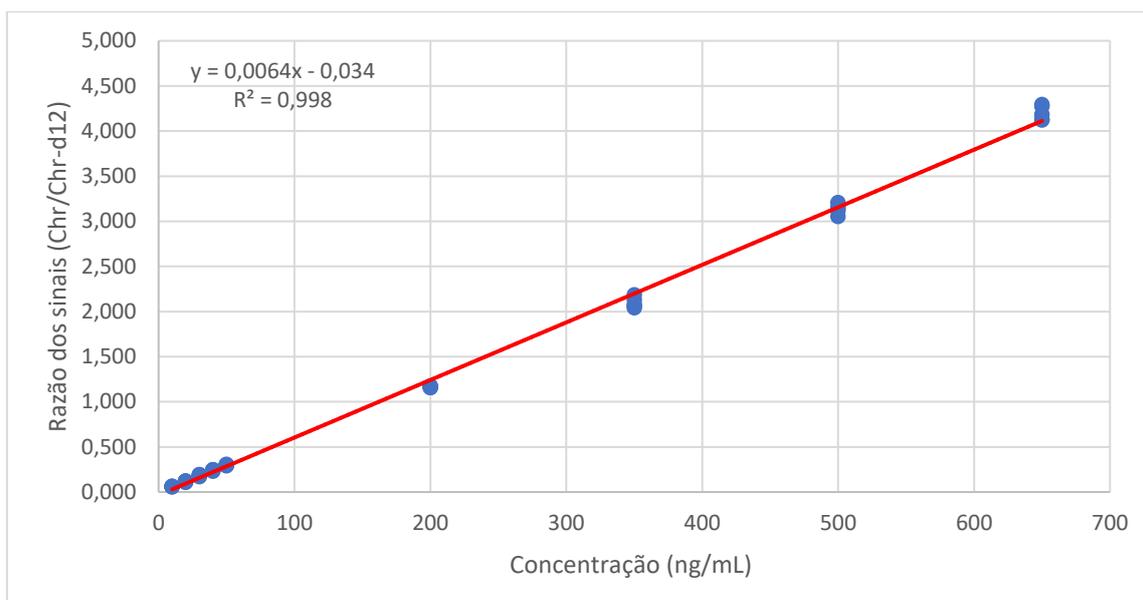


Figura A23 - Curva analítica com padronização interna para o Chr, sendo cada nível feito com 5 leituras. Padrão interno utilizado: Chr-d12.

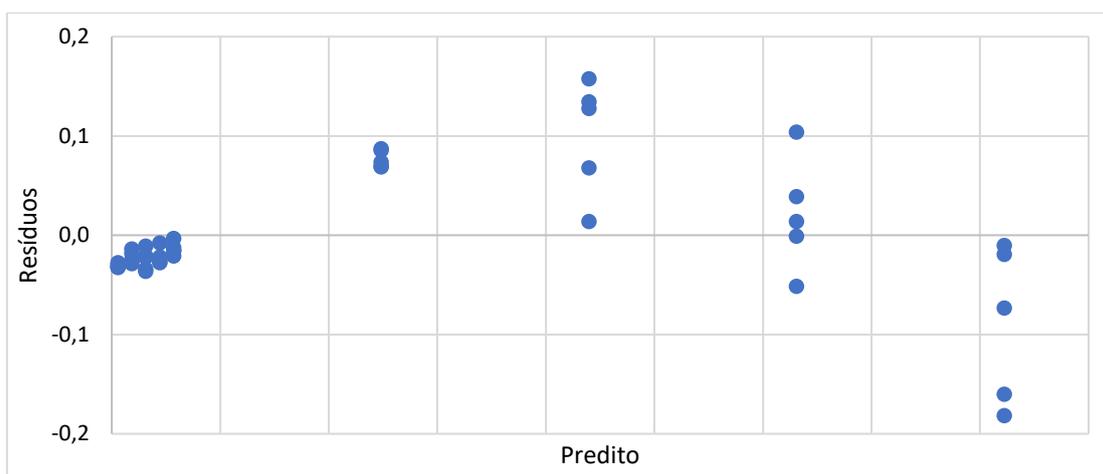


Figura A24 – Gráfico de resíduos para o criseno

Tabela A23 – Análise de variância para o criseno

ANOVA	SQ	GL	MQ	Estatística F	F tabelado
Regressão	92,488	1	92,488	20726,259	
Resíduos	0,187	42	0,004		4,067
Falta de Ajuste	0,135	7	0,019	12,708	
Erro Puro	0,053	35	0,002		2,277
Total	92,676	43			

Tabela A24 – Figuras de mérito para o criseno

Figuras de mérito	
LoD (ng/mL)	0,59
LoQ (ng/mL)	1,95
Precisão (%)	99,9
Exatidão (%)	95,8

### 8.1.13 Benzo(b)fluoranteno (BbF)

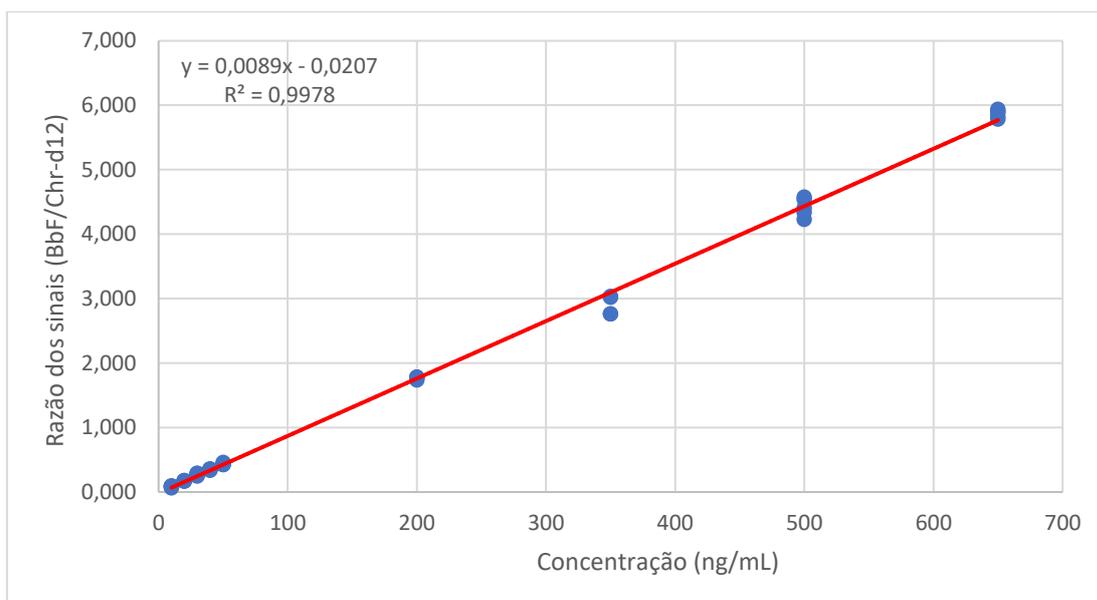


Figura A25 - Curva analítica com padronização interna para o BbF, sendo cada nível feito com 5 leituras. Padrão interno utilizado: Chr-d12.

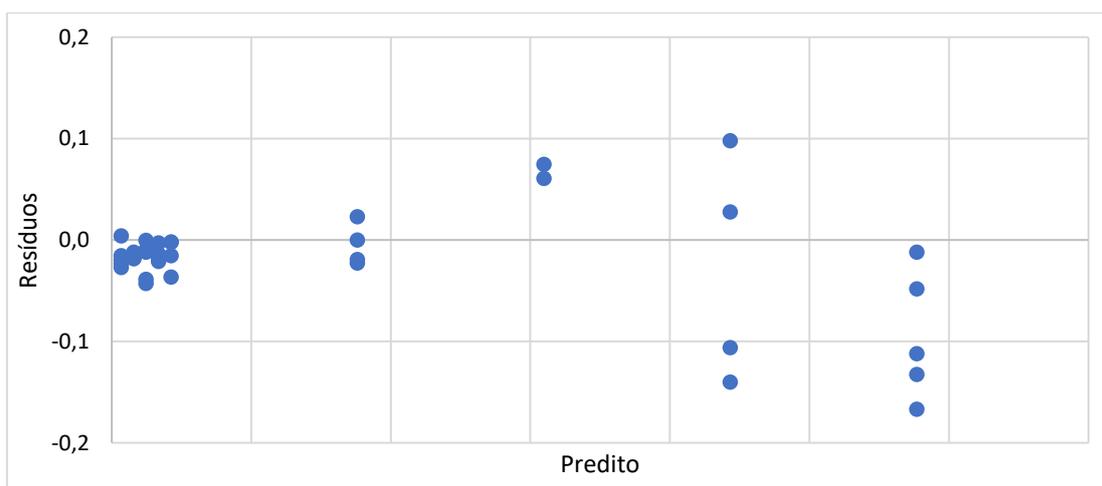


Figura A26 – Gráfico de resíduos para o benzo(b)fluoranteno

Tabela A25 – Análise de variância para o benzo(b)fluoranteno

ANOVA	SQ	GL	MQ	Estatística F	F tabelado
Regressão	179,057	1	179,057	18517,580	
Resíduos	0,387	40	0,010		4,067
Falta de Ajuste	0,214	7	0,031	5,851	
Erro Puro	0,173	33	0,005		2,277
Total	179,444	41			

Tabela A26 – Figuras de mérito para o benzo(b)fluoranteno

Figuras de mérito	
LoD (ng/mL)	1,19
LoQ (ng/mL)	3,94
Precisão (%)	99,9
Exatidão (%)	94,1

### 8.1.14 Benzo(k)fluoranteno (BkF)

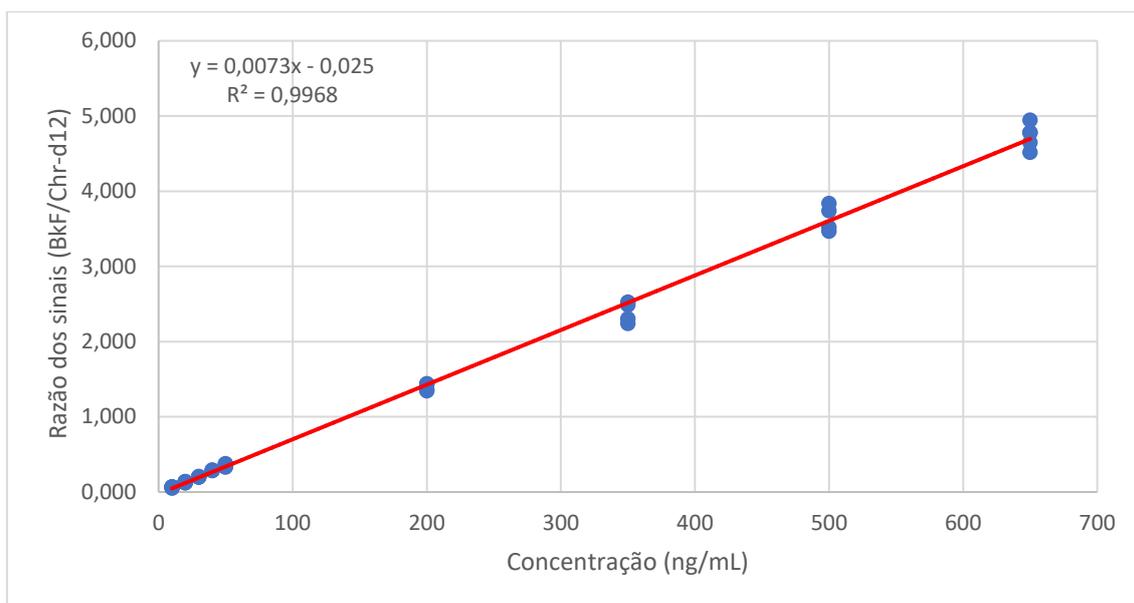


Figura A27 - Curva analítica com padronização interna para o BkF, sendo cada nível feito com 5 leituras. Padrão interno utilizado: Chr-d12.

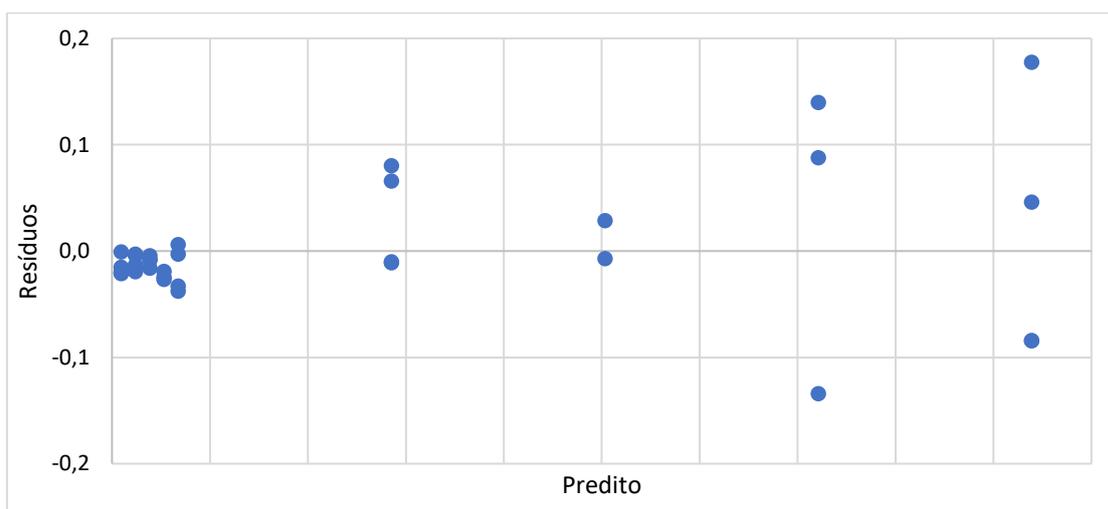


Figura A28 – Gráfico de resíduos para o benzo(k)fluoranteno

Tabela A27 – Análise de variância para o benzo(k)fluoranteno

ANOVA	SQ	GL	MQ	Estatística F	F tabelado
Regressão	109,830	1	109,830	11334,585	
Resíduos	0,349	36	0,010		4,067
Falta de Ajuste	0,086	7	0,012	1,355	
Erro Puro	0,263	29	0,009		2,277
Total	110,179	37			

Tabela A28 – Figuras de mérito para o benzo(k)fluoranteno

Figuras de mérito	
LoD (ng/mL)	1,22
LoQ (ng/mL)	5,50
Precisão (%)	99,9
Exatidão (%)	93,1

### 8.1.15 Benzo(a)pireno (BaP)

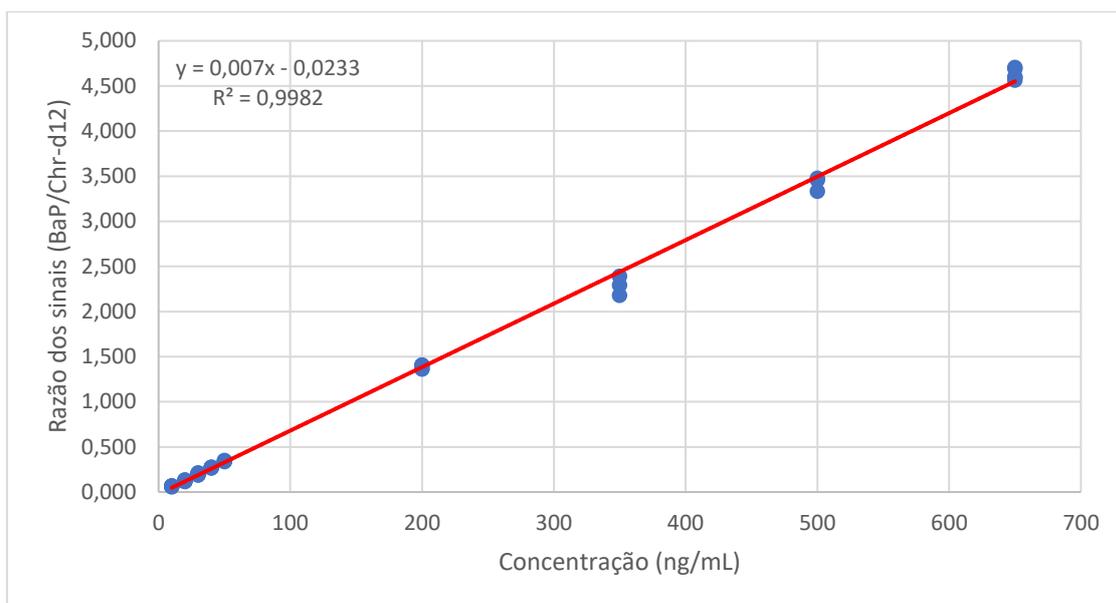


Figura A29 - Curva analítica com padronização interna para o BaP, sendo cada nível feito com 5 leituras. Padrão interno utilizado: Chr-d12.

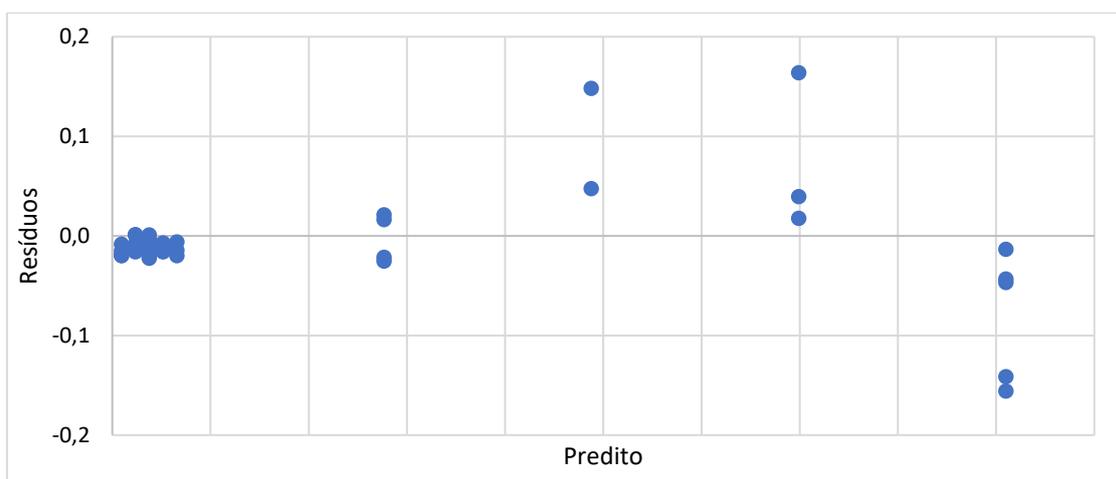


Figura A30 – Gráfico de resíduos para o benzo(a)pireno

Tabela A29 – Análise de variância para o benzo(a)pireno

ANOVA	SQ	GL	MQ	Estatística F	F tabelado
Regressão	99,321	1	99,321	19788,966	
Resíduos	0,176	35	0,005		4,067
Falta de Ajuste	0,121	7	0,017	8,906	
Erro Puro	0,054	28	0,002		2,277
Total	173,130	36			

Tabela A30 – Figuras de mérito para o benzo(a)pireno

Figuras de mérito	
LoD (ng/mL)	1,27
LoQ (ng/mL)	9,86
Precisão (%)	99,8
Exatidão (%)	93,9

### 8.1.16 Indeno(123-cd)pireno (IcdP)

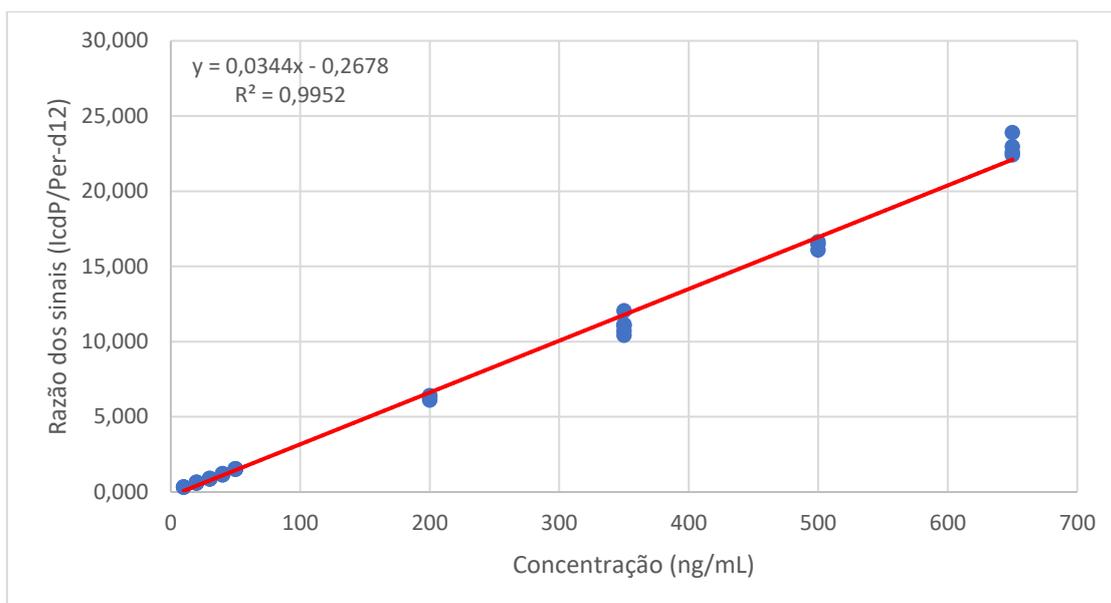


Figura A31 - Curva analítica com padronização interna para o IcdP, sendo cada nível feito com 5 leituras. Padrão interno utilizado: Per-d12.

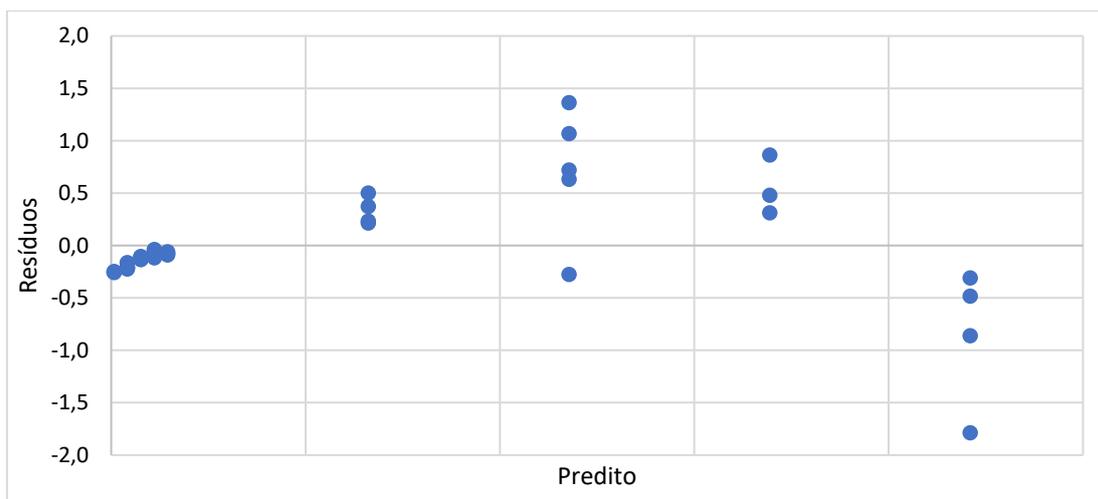


Figura A32 – Gráfico de resíduos para o indeno(1,2,3-cd)pireno

Tabela A31 – Análise de variância para o indeno(1,2,3-cd)pireno

ANOVA	SQ	GL	MQ	Estatística F	F tabelado
Regressão	2160,233	1	2160,233	7532,359	
Resíduos	10,325	36	0,287		4,067
Falta de Ajuste	7,271	7	1,039	9,864	
Erro Puro	3,054	29	0,105		2,277
Total	2170,558	37			

Tabela A32 – Figuras de mérito para o indeno(1,2,3-cd)pireno

Figuras de mérito	
LoD (ng/mL)	0,80
LoQ (ng/mL)	2,64
Precisão (%)	98,8
Exatidão (%)	94,6

### 8.1.17 Benzo(ghi)perileno (BghiP)

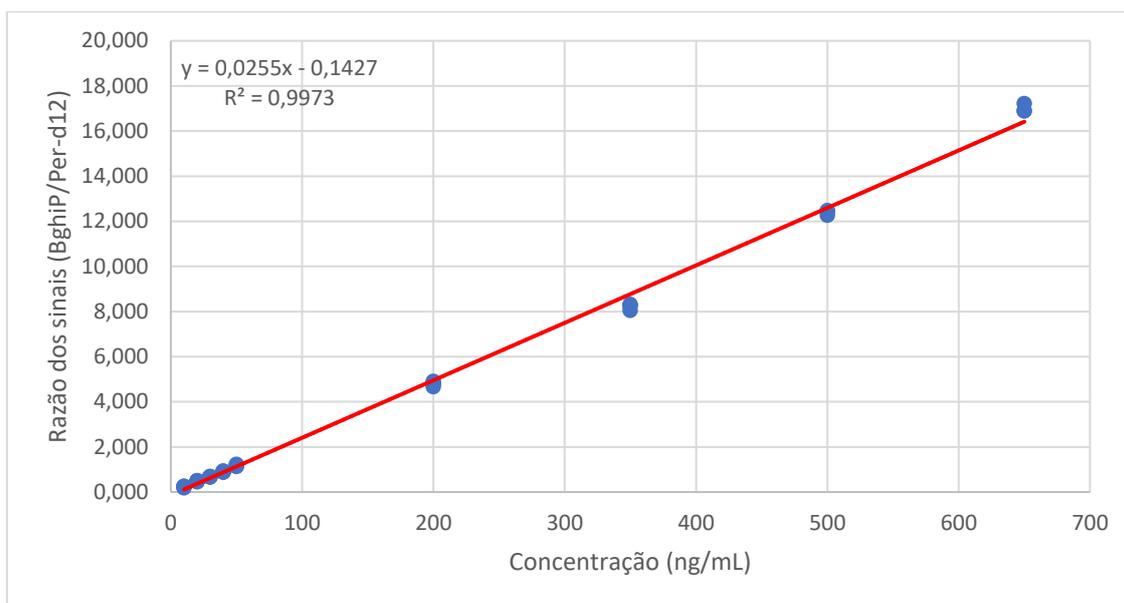


Figura A33 - Curva analítica com padronização interna para o BghiP, sendo cada nível feito com 5 leituras. Padrão interno utilizado: Per-d12.

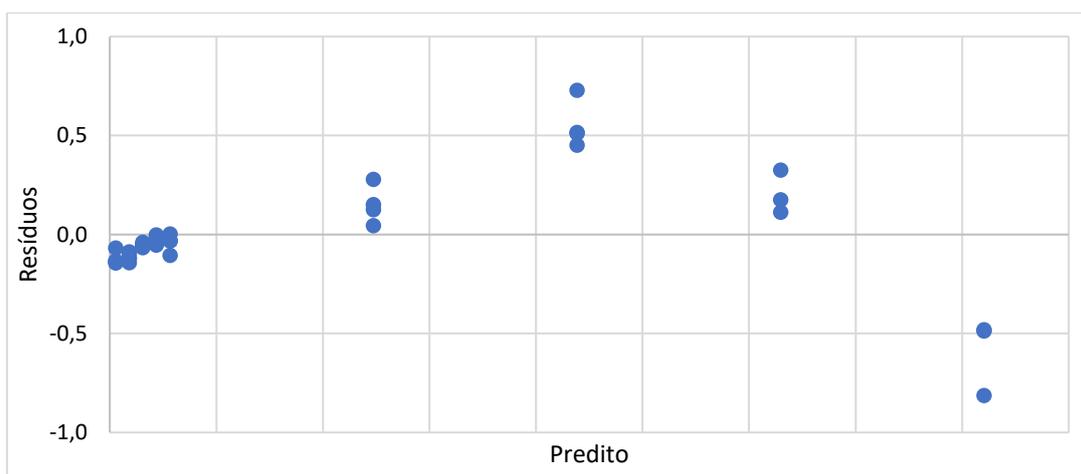


Figura A34 – Gráfico de resíduos para o benzo(g,h,i)perileno

Tabela A33 – Análise de variância para o benzo(g,h,i)perileno

ANOVA	SQ	GL	MQ	Estatística F	F tabelado
Regressão	1041,934	1	1041,934	12935,344	
Resíduos	2,819	35	0,081		4,067
Falta de Ajuste	2,637	7	0,377	57,781	
Erro Puro	0,183	28	0,007		2,277
Total	1044,754	36			

Tabela A34 – Figuras de mérito para o benzo(g,h,i)perileno

Figuras de mérito	
LoD (ng/mL)	1,94
LoQ (ng/mL)	12,93
Precisão (%)	99,7
Exatidão (%)	97,8

### 8.1.18 Dibenzo(a,h)antraceno (DahA)

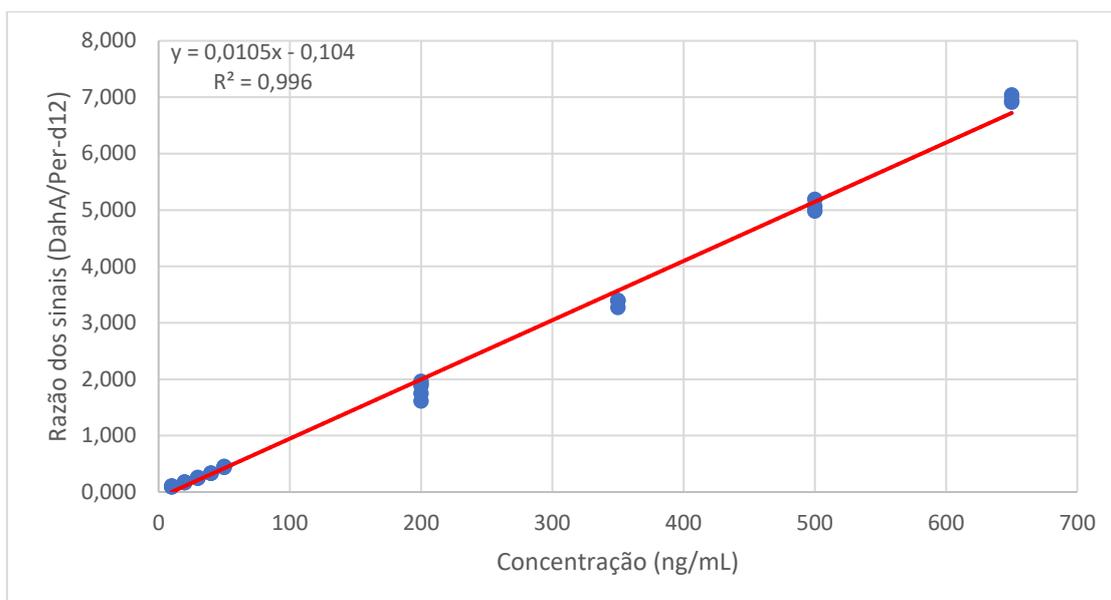


Figura A35 - Curva analítica com padronização interna para o DahA, sendo cada nível feito com 5 leituras. Padrão interno utilizado: Per-d12.

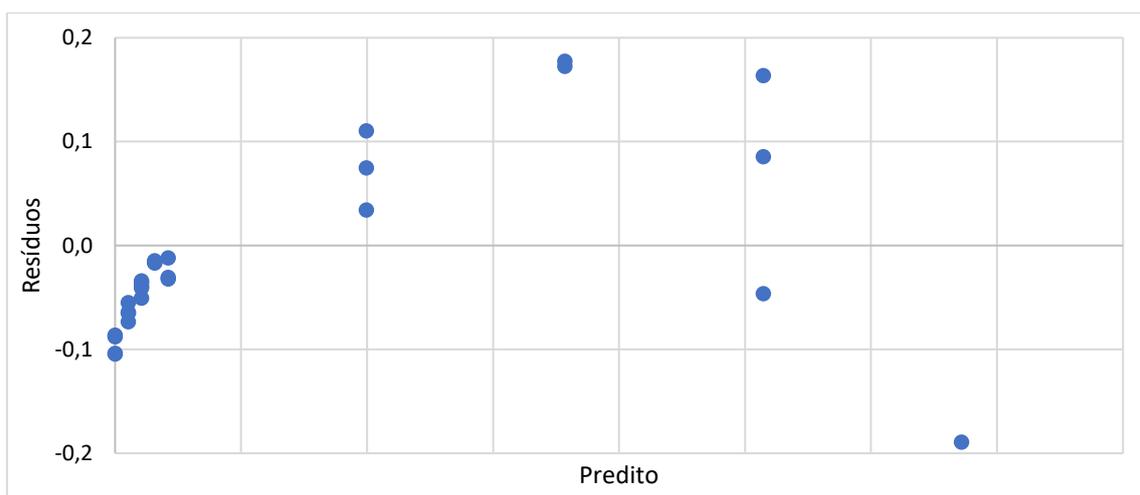


Figura A36 – Gráfico de resíduos para o dibenzo(a,h)antraceno

Tabela A35 – Análise de variância para o dibenzo(a,h)antraceno

ANOVA	SQ	GL	MQ	Estatística F	F tabelado
Regressão	165,121	1	165,121	7672,847	
Resíduos	0,667	31	0,022		4,067
Falta de Ajuste	0,541	7	0,077	14,733	
Erro Puro	0,126	24	0,005		2,277
Total	165,788	32			

Tabela A36 – Figuras de mérito para o dibenzo(a,h)antraceno

Figuras de mérito	
LoD (ng/mL)	0,70
LoQ (ng/mL)	2,32
Precisão (%)	99,5
Exatidão (%)	94,4

## 8.2 Resultados para amostras reais

Cromatogramas obtidos em modo *scan*, para amostras dos pontos Fercal e Rodoviária são apresentados abaixo.

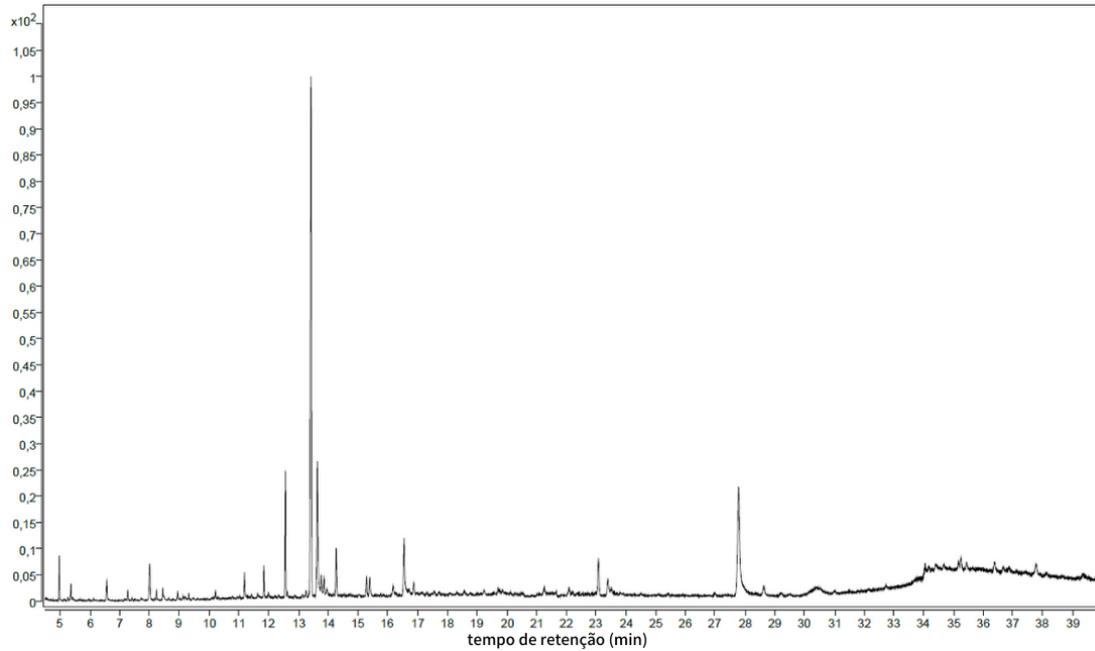


Figura A37 – Cromatograma em modo *scan* de amostra obtida na estação Fercal em 27/06/2018

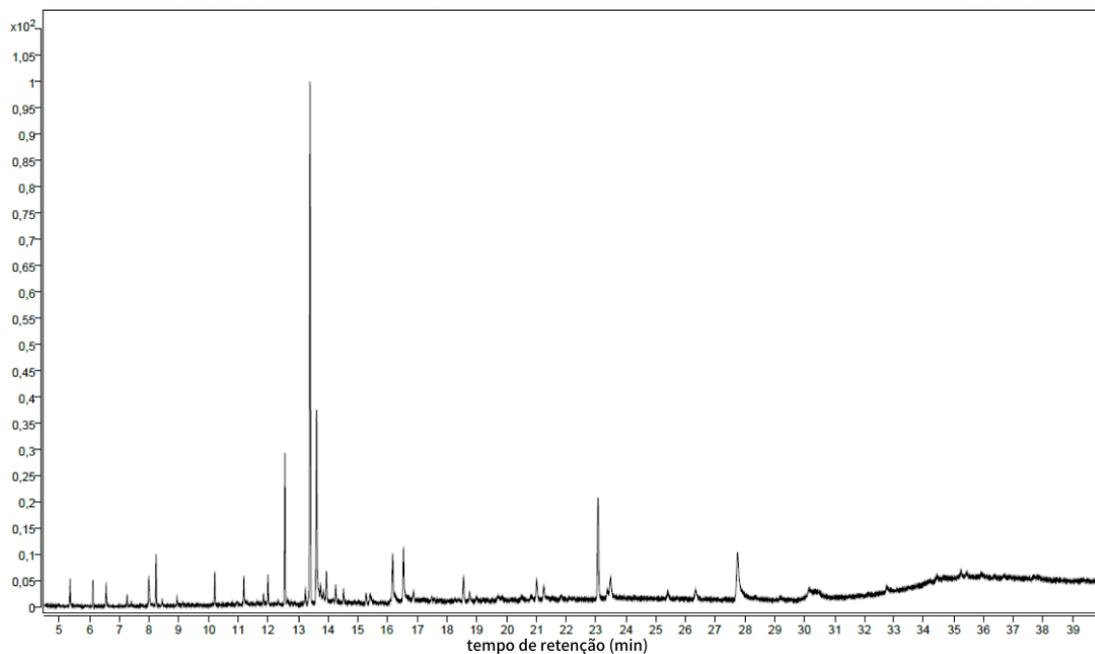


Figura A38 – Cromatograma em modo *scan* de amostra obtida na estação Rodoviária em 27/06/2018

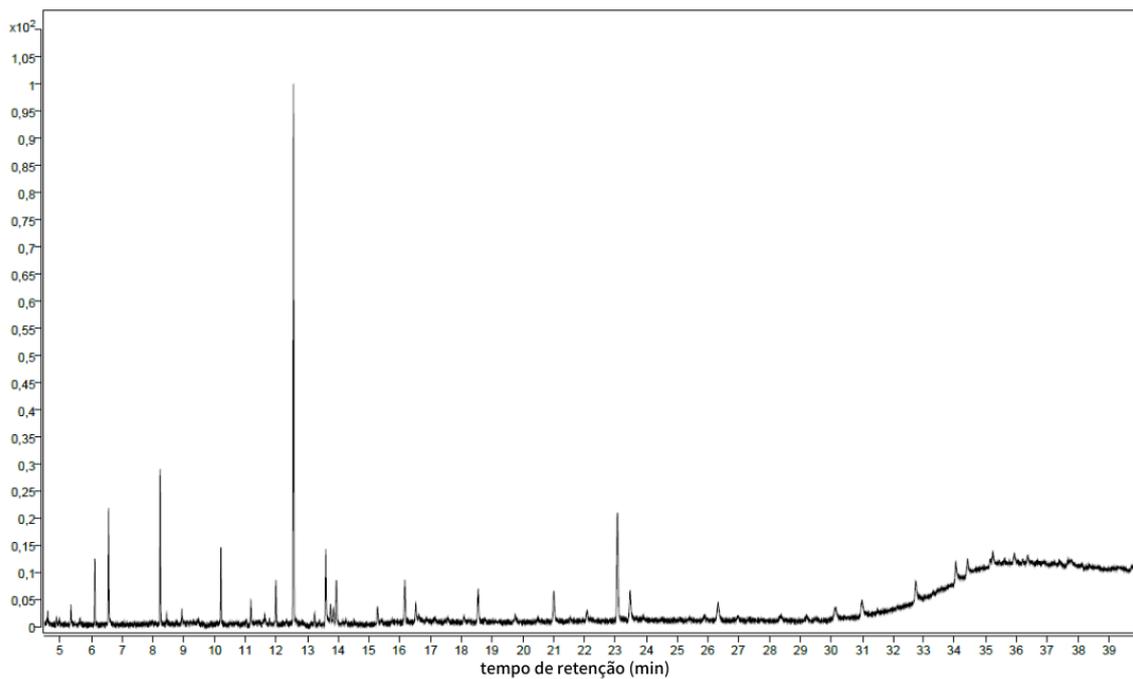


Figura A39 – Cromatograma em modo *scan* de amostra obtida na estação Fercal em 01/09/2022

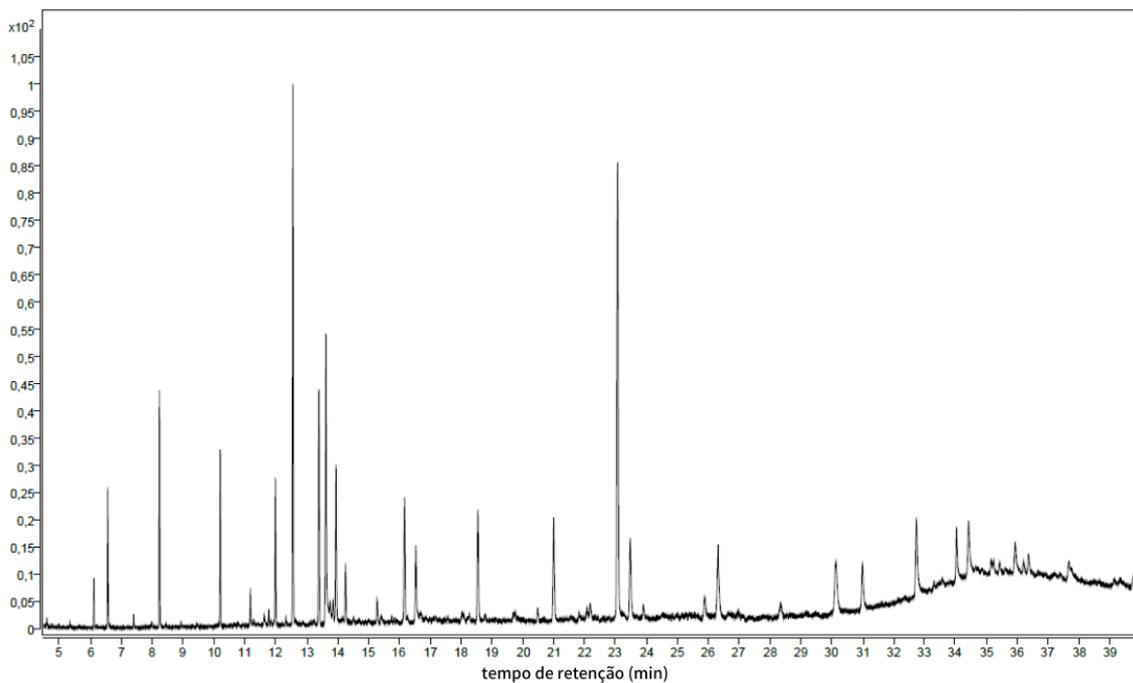


Figura A40 – Cromatograma em modo *scan* de amostra obtida na estação Rodoviária em 08/08/2022

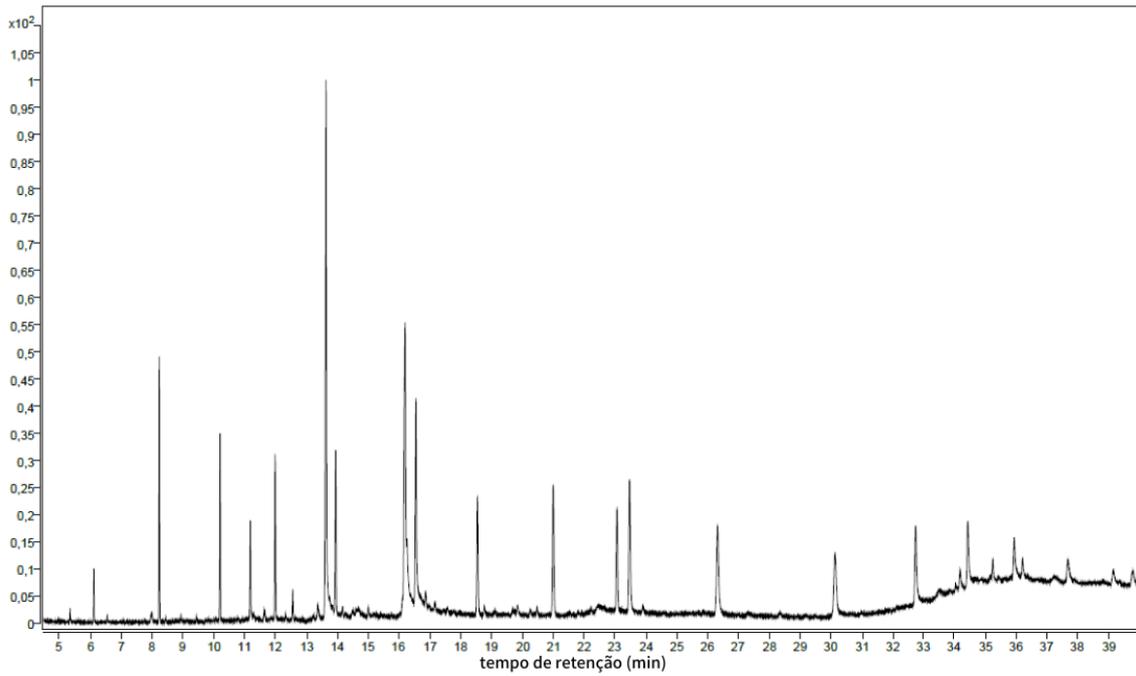


Figura A41 – Cromatograma em modo *scan* de amostra obtida na estação Fercal em 21/12/2022

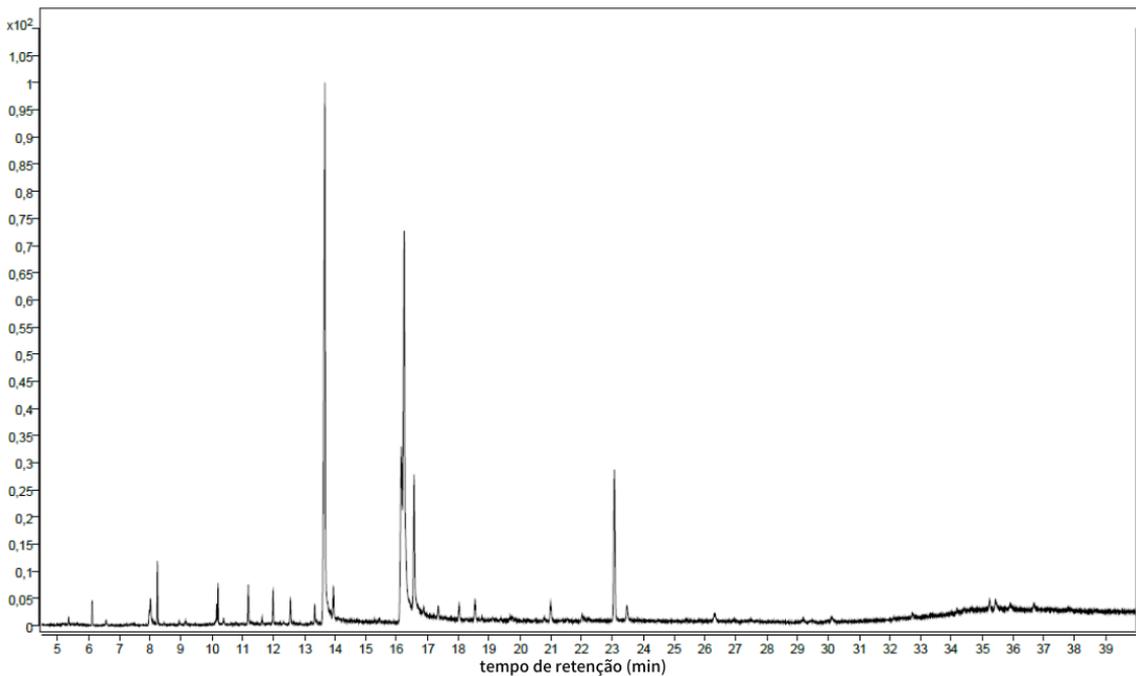


Figura A42 – Cromatograma em modo *scan* de amostra obtida na estação Rodoviária em 21/12/2022

A seguir são apresentados os resultados das razões de diagnóstico obtidas para os períodos de seca e chuva, nas estações Fercal e Rodoviária, para o ano de 2022.

Tabela A37 – Resultados das razões de diagnóstico, com concentrações corrigidas, para período de seca na estação Fercal

Data	R1 (BaA/BaA+Chr)	R2 (Ant/Ant+Phe)	R3 (Flt/(Flt+Pyr))	R4 (IcdP/IcdP+Bghi P)	R5 (BaP/BghiP)	R6 (LMW/HMW)	R7 (Flo/Flo+Pyr)	R8 (2m-Naf/Phe)	BaA/Chr
16/05/2022	0,41555	0,3285589	0,4139671	0,36342	0,3668	0,097	0,1667	0,055345	0,71102
22/05/2022	0,42999	0,2888865	0,4205602	0,43892	0,4369	0,0253	0,08707	0,061719	0,75434
15/06/2022	0,3896	0,3275035	0,4260616	0,38383	0,4226	0,0777	0,15564	0,03736	0,63826
21/06/2022	0,42465	0,3603422	0,4097661	0,40782	0,6172	0,0494	0,16075	0,036672	0,73806
09/07/2022	0,41783	0,3164681	0,4189183	0,40793	0,8278	0,0349	0,11027	0,044161	0,71771
15/07/2022	0,40524	0,3243923	0,424021	0,38256	0,4567	0,066	0,14527	0,050488	0,68134
02/08/2022	0,38733	0,2941173	0,4216903	0,39451	0,6543	0,0656	0,10124	0,044067	0,63221
08/08/2022	0,36579	0,3657735	0,4176232	0,34272	0,4895	0,1119	0,17444	0,033078	0,57676
01/09/2022	0,38513	0,3485928	0,4481007	0,34734	0,4359	0,1122	0,19913	0,026162	0,62637
07/09/2022	0,40172	0,3501242	0,4431865	0,43097	0,4997	0,0842	0,21573	0,053826	0,67146
Média (± desvio)	0,40188	0,3349216	0,4268771	0,3925	0,5132	0,0678	0,15695	0,040532	0,67191

Tabela A38 – Resultados das razões de diagnóstico, com concentrações corrigidas, para período de seca na estação Rodoviária

Data	R1 (BaA/BaA+Chr)	R2 (Ant/Ant+Phe)	R3 (Fit/(Fit+Pyr)	R4 (IcdP/IcdP+Bghi P)	R5 (BaP/BghiP)	R6 (LMW/HMW)	R7 (Flo/Flo+Pyr)	R8 (2m-Naf/Phe)	BaA/Chr
16/05/2022	0,38722	0,3873026	0,4170441	0,33312	0,4858	0,2119	0,22317	0,034668	0,6319
22/05/2022	0,38876	0,3285031	0,424906	0,36028	0,2719	0,0758	0,16857	0,02508	0,63601
15/06/2022	0,38079	0,367592	0,4141711	0,32732	0,5093	0,154	0,1707	0,023531	0,61496
21/06/2022	0,38931	0,3825215	0,4267463	0,35661	0,6362	0,1213	0,1978	0,023344	0,63749
09/07/2022	0,39912	0,4192076	0,4311342	0,37328	0,3878	0,1922	0,24985	0,006802	0,66422
15/07/2022	0,39958	0,3672042	0,409242	0,32047	0,4594	0,0604	0,1291	0,001742	0,6655
02/08/2022	0,36696	0,3880244	0,4210584	0,36269	0,7064	0,119	0,18764	0,004118	0,57968
08/08/2022	0,35815	0,3433425	0,4167051	0,26489	0,3548	0,0464	0,13452	0,038002	0,558
01/09/2022	0,3806	0,3950411	0,4353389	0,34743	0,4814	0,1794	0,2253	0,00951	0,61446
07/09/2022	0,38923	0,4065945	0,4468286	0,4042	0,4183	0,1887	0,27891	0	0,63727
Média (± desvio)	0,38247	0,3811638	0,4237836	0,32465	0,4241	0,1123	0,19564	0,01801	0,61934

Tabela A39 – Resultados das razões de diagnóstico, com concentrações corrigidas, para período de chuvas na estação Fercal

Data	R1 (BaA/BaA+Chr)	R2 (Ant/Ant+Phe)	R3 (Fit/(Fit+Pyr))	R4 (IcdP/IcdP+BghiP)	R5 (BaP/BghiP)	R6 (LMW/HMW)	R7 (Flo/Flo+Pyr)	R8 (2m-Naf/Phe)	BaA/Chr
23/03/2022	0,37223	0,28365	0,411948	0,32043	0,4674	0,15	0,13024	0,049838	0,59295
29/03/2022	0,43334	0,3113946	0,4217877	0,4322	0,6275	0,0726	0,18601	0,082272	0,76472
10/04/2022	0,41931	0,3638666	0,4307843	0,40344	0,1356	0,0745	0,24299	0,072969	0,72209
16/04/2022	0,40849	0,3151602	0,4115319	0,3633	0,4323	0,0725	0,15995	0,037841	0,69059
25/10/2022	0,35041	0,3725934	0,4336691	0,36417	0,4164	0,2144	0,23251	0,016028	0,53944
31/10/2022	0,36162	0,3719098	0,4326457	0,35845	0,2446	0,2244	0,25418	0,013239	0,56647
06/11/2022	0,40495	0,3934413	0,4440406	0,34785	0,2218	0,1622	0,3099	0,023508	0,68052
12/11/2022	0,37598	0,3410468	0,4318386	0,35525	0,5055	0,1023	0,22939	0,054244	0,60252
15/12/2022	0,37442	0,3590258	0,4122651	0,36494	0,6213	0,1095	0,20931	0,033008	0,59853
21/12/2022	0,41036	0,3761682	0,4176754	0,39928	0,5822	0,0878	0,2232	0,024229	0,69596
05/01/2023	0,41173	0,3185186	0,3912194	0,4052	0,7827	0,0904	0,15166	0,048108	0,69991
29/01/2023	0,42952	0,3964069	0,4356039	0,37929	0,2133	0,1866	0,2973	0,020019	0,7529
10/02/2023	0,3632	0,2911581	0,4112077	0,37561	0,5923	0,0944	0,14655	0,033403	0,57035
22/02/2023	0,33817	0,3434241	0,4506718	0,35013	0,2559	0,1582	0,24099	0,005914	0,51096
Média (± desvio)	0,3878	0,3412282	0,4210058	0,3783	0,4413	0,1112	0,20362	0,037891	0,63345

Tabela A40 – Resultados das razões de diagnóstico, com concentrações corrigidas, para período de chuvas na estação Rodoviária

Data	R1 (BaA/BaA+Chr)	R2 (Ant/Ant+Phe)	R3 (Fit/(Fit+Pyr))	R4 (IcdP/IcdP+Bghi P)	R5 (BaP/BghiP)	R6 (LMW/HMW)	R7 (Flo/Flo+Pyr)	R8 (2m-Naf/Phe)	BaA/Chr
23/03/2022	0,38006	0,3437356	0,4048343	0,30341	0,2317	0,1566	0,20962	0,017189	0,61306
29/03/2022	0,41491	0,4018448	0,4361445	0,3822		0,3176	0,31118	0,01901	0,70915
10/04/2022	0,36773	0,3940039	0,4518808	0,37305	0,2114	0,1578	0,27319	0,020017	0,5816
16/04/2022	0,36663	0,4003035	0,4247195	0,34714	0,2775	0,166	0,23819	0,021559	0,57885
25/10/2022	0,38034	0,3965077	0,4161568	0,23771	0,2122	0,0932	0,20898	0,017597	0,61378
31/10/2022	0,41451	0,4219267	0,4253202	0,3175	0,3156	0,1939	0,27874	0	0,70799
06/11/2022	0,40236	0,3959664	0,4103591	0,30303	0,3537	0,0745	0,21517	0	0,67326
12/11/2022	0,39308	0,4059188	0,3985646	0,22529	0,2364	0,0735	0,21143	0	0,64767
15/12/2022	0,41344	0,3883867	0,369519	0,21016	0,3238	0,0497	0,15786	0	0,70485
21/12/2022	0,41555	0,3285589	0,4139671	0,36342	0,3668	0,0923	0,1667	0	0,71102
Média (± desvio)	0,39718	0,3740664	0,4082593	0,2806	0,3179	0,1002	0,20741	0,008607	0,65886

**DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO**

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifique e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 13 de março de 2024.



Documento assinado digitalmente

NICKOLAS VALCARCEL DA SILVA

Data: 13/03/2024 16:03:21-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Assinatura do/a discente: Nickolas Valcarcel da Silva

Programa: Pós-graduação em química (PPGQ)

Nome completo: Nickolas Valcarcel da Silva

Título do Trabalho: Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em material particulado atmosférico do Distrito Federal

Nível:  Mestrado  Doutorado

Orientador/a: Fernando Fabríz Sodré