

MONITORAMENTO ATMOSFÉRICO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM UMA ÁREA DE INTENSO FLUXO VEICULAR DA CIDADE DE FORTALEZA-CEARÁ

J. A. H. AZEVEDO¹, A. H. S. CASTRO¹, R. M. LIMA¹, D. R. CASSIANO², P. H. F. BRITO², R. S. B. NASCIMENTO², M. L. M. OLIVEIRA^{1,3} e R. S. ARAÚJO^{1,2}

¹ Instituto Federal do Ceará, Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental

² Instituto Federal do Ceará, Departamento de Química e Meio Ambiente

³ Universidade Estadual do Ceará, Mestrado em Ciências Físicas Aplicadas

E-mail para contato: julieholandazevedo@gmail.com

RESUMO – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são poluentes carcinogênicos formados a partir da combustão incompleta e/ou pirólise da matéria orgânica, sendo a queima de combustíveis fósseis uma das principais fontes destes contaminantes na atmosfera. Neste trabalho, o monitoramento de HPAs associados ao material particulado foi realizado em um trecho urbano da cidade de Fortaleza para uma frequência temporal de 6 dias usando bombas com vazão de 3,75 L/min e filtros em PTFE (37 mm e 0,45 µm de porosidade). As coletas foram realizadas entre 07 de agosto e 30 de setembro de 2013, período do verão na região Nordeste do Brasil. Os HPAs prioritários segundo a US EPA foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência a 225 nm. Os resultados mostraram níveis de HPAs totais entre 0,34 e 1,67 µg/m³. Particularmente, as concentrações de benzo(a)pireno no ar variaram entre 0,001 e 0,044 ng/m³, as quais são inferiores aos valores recomendados pela Organização Mundial de Saúde (OMS).

1. INTRODUÇÃO

A presença de substâncias no ar que envolve risco, perigo ou sérios problemas para a saúde das pessoas é conhecida como a poluição atmosférica. As principais fontes de poluição do ar, em geral, estão relacionadas aos processos que envolvem a combustão, seja industrial, automotiva ou da matéria orgânica (BARTRA *et al.*, 2007). O poluente atmosférico é qualquer matéria que prejudica a saúde humana e o ambiente circundante, podendo estar presentes em diversas formas, principalmente como partículas sólidas e/ou gases (CARBAJAL-HERNÁNDEZ *et al.*, 2012; BRASIL, 2014).

A legislação brasileira, através da Resolução 03 do CONAMA de 1990 estabeleceu os poluentes passíveis de monitoramento, como monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂), dióxido de nitrogênio (NO₂), ozônio (O₃), fumaça, partículas inaláveis (de tamanho aerodinâmico de 10 µm – MP₁₀) e material particulado total em suspensão (PTS). A Resolução ainda considerada como padrões primários de qualidade do ar as concentrações de poluentes que, quando ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população, enquanto que os padrões secundários de qualidade do ar são as

concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral.

Material particulado ou aerossol atmosférico é definido como partículas sólidas e líquidas em suspensão na atmosfera e sua composição química é bastante complexa, chegando a ser constituído de centenas de compostos ou substâncias diferentes, como compostos orgânicos, inorgânicos e íons (ALMEIDA, 1999). Dentre esses compostos, pode-se citar os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), que são uma classe de compostos orgânicos contendo dois ou mais anéis benzênicos condensados, podendo também apresentar anéis com menos de seis carbonos (RAVINDRA *et al.*, 2001).

Os HPAs são formados a partir da combustão incompleta e/ou pirólise da matéria orgânica contendo carbono e hidrogênio, sendo a queima de combustíveis fósseis uma das principais fontes antropogênicas de HPAs na atmosfera (TAVARES JÚNIOR *et al.*, 2004). Estes compostos são considerados os contaminantes orgânicos mais comuns no meio ambiente e foram os primeiros a serem observados quanto aos seus efeitos biológicos em termos de potencial carcinogênico, mutagênico, teratogênico e demais propriedades tóxicas que podem afetar a saúde em geral (ATRS, 2011). Estudos de exposição ocupacional a HPAs mostraram um aumento da incidência de tumores de pele, pulmão e bexiga. O câncer de pulmão está frequentemente relacionado à inalação de HPAs (IARC, 2005; ATRS, 2011). Os HPAs variam na sua capacidade de induzir tumores em animais ou humanos (CERNA *et al.*, 2000).

Com base nestas considerações este trabalho visa avaliar as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) associados às partículas totais em suspensão em uma região de intenso tráfego de veículos na cidade de Fortaleza-Ceará.

2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

As amostragens foram realizadas com frequência amostral de 6 dias no período de 07 de agosto a 30 de setembro de 2013 e cada uma teve duração de 24 horas, iniciando às 6 horas da manhã, perfazendo um total de 10 coletas. A área de monitoramento estudada localiza-se no entorno do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), na estação meteorológica automática do Laboratório de Energias Renováveis e Conforto Ambiental (LERCA), no Bairro do Benfica, próximo ao centro comercial do Município de Fortaleza, capital do Estado do Ceará, Brasil. A latitude local é 03°43.566'S e a longitude de 038°32.371'O. A área está compreendida pelo corredor da Avenida Treze de Maio e circundada pela Avenida dos Expedicionários e Ruas Paulino Nogueira e Marechal Deodoro.

As coletas do material particulado total em suspensão foram utilizadas duas bombas AirCheck XR5000 da SKC com fluxo de ar ajustado em 3,75 L/min e cassete acrílico de 37 mm, com suporte (PAD) em malha fina de aço inox para sustentação da membrana (filtro) coletora. A bomba foi acoplada a um gasômetro da LAO G0,6 para medição do volume de ar amostrado. Na amostragem foi utilizado filtro em PTFE com 37 mm de diâmetro e 0,45 µm de porosidade. O sistema completo ficou posicionado a 2,0 metros do solo. Os filtros ficaram condicionados por 24 horas, antes e após a

coleta, em câmara dessecadora de fabricação da Energética Ltda com umidade controlada (UR média de 20%), a qual estava mantida em sala com elevado padrão de desumidificação (UR média de 40%).

Os filtros coletados foram submetidos à extração por solventes visando a separação/recuperação dos HPAs adsorvidos a superfície do material particulado. Nesta etapa foi utilizado um extrator tipo Soxhlet, balão de fundo redondo de 250 mL, condensador e cartucho em celulose. A amostra foi então extraída com 200 mL da mistura acetona:hexano (1:1) grau cromatográfico. Após a extração dos HPAs, o extrato foi filtrado em lã de vidro, conduzido a um rotaevaporador e concentrado a 1,0 mL. A etapa final envolve a filtração do extrato em filtro seringa em PTFE e análise por cromatografia.

As análises por cromatografia líquida de alta eficiência foram realizadas no Laboratório de Tecnologia Química do IFCE conforme metodologia analítica desenvolvida pela Thermo Scientific (Application Note 20572) adaptada do método da EPA 610 (Thermo Scientific, 2013), usando um HPLC Varian ProStar com detector de arranjo de diodos (DAD/HPLC), coluna Hypersil Green PAH (25 cm x 4,6 mm x 5 μ m), em comprimento de onda de 225 nm, volume de injeção de 20 μ L, fase móvel acetonitrila/água, vazão de 1,25 mL/min no modo gradiente. As concentrações individuais dos 16 HPAs foram estimadas pelo método do padrão externo utilizando para comparação um padrão de HPAs (naftaleno, acenaftaleno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno) fornecido pela Supelco[®] (PAH calibration mix 10 μ g.mL⁻¹ in acetonitrile. Cod.: 47940-U).

Para tratamento estatístico dos dados obtidos foram utilizadas as estatísticas descritivas relacionadas à média (χ) e ao desvio padrão (σ). Os ensaios foram realizados em duplicata.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os níveis de Partículas Totais em Suspensão (PTS) variaram entre 50,40 μ g/m³ e 154,02 μ g/m³ no período de agosto a setembro na região em estudo. Em relação aos dados meteorológicos, a temperatura média diária no período em foi de 28,2 °C, com amplitudes térmicas diárias até 10,6 °C e a umidade relativa diária média foi de 64,7 %, com valor mínimo de 58,3 % e máximo de 71 %. No estado do Ceará, os ventos apresentam uma forte componente na direção E, com direções variando entre os quadrantes E, E-NE e E-SE, com velocidade média para o período de amostragem de 3,1 m/s, com mínima de 1,4 m/s e máxima de até de 5,5 m/s.

Os níveis de HPAs totais associados ao material particulado e a estatística descritiva sumarizada estão apresentados na Figura 1 e Tabela 1, respectivamente.

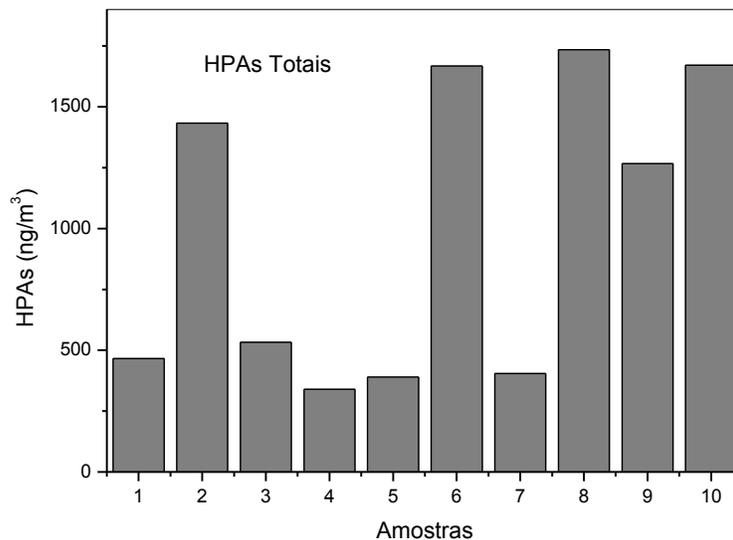


Figura 1 – HPAs totais associados ao material particulado no período de 07 de agosto e 30 de setembro de 2013 na área urbana em estudo.

Tabela 1 – Valores sumarizados e estatísticas descritivas para a quantificação dos HPAs prioritários associados ao material particulado nas amostras coletadas no período de 07 de Agosto a 30 de setembro no trecho em estudo.

HPAs (ng/m ³)	<i>n</i>	Número de ocorrências	χ	Mín.	Máx.	σ
Naftaleno	10	9	53,01	4,20	118,43	49,28
Acenaftileno	10	8	74,57	3,60	391,94	127,25
Acenafteno	10	6	14,20	2,68	107,11	33,08
Fluoreno	10	10	610,97	8,00	1540,01	602,04
Fenantreno	10	7	149,93	45,12	427,11	155,44
Antraceno	10	-	-	-	-	-
Fluoranteno	10	-	-	-	-	-
Pireno	10	10	0,055	0,048	0,062	0,005
Benzo(a)antraceno	10	2	26,98	128,91	140,90	56,91
Criseno	10	-	-	-	-	-
Benzo(b)fluoranteno	10	7	60,86	20,04	174,61	65,73
Benzo(k)fluoranteno	10	-	-	-	-	-
Benzo(a)pireno	10	6	0,013	0,001	0,044	0,15
Dibenzo(a,h)antraceno	10	-	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)perileno	10	-	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	10	-	-	-	-	-

n : total de Coletas. - Não detectado.

Somente as moléculas de fluoreno e pireno foram detectadas em todas as amostras (total de 10 coletas). Para os demais HPAs, o acenaftileno foi detectado em 80 % das amostras, o benzo(b)fluoranteno e fenantreno em 70 % das mesmas, o acenafteno e benzo(a)pireno em 60 % das mesmas, o naftaleno em 90 % das mesmas e o benzo(a)antraceno em 20 % das mesmas. As moléculas de antraceno, fluoranteno, criseno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno não foram detectadas em nenhuma das coletas.

Notadamente, o fluoreno foi a molécula mais abundante presente nas amostras, apresentando concentrações bastante elevadas em relação a todos os outros HPAs analisados com valor máximo de 1540,01 ng/m³ e média de ocorrência de 610,97 ng/m³. O pireno, dentre os HPAs detectados, foi o que apresentou as concentrações mais baixas, com valor máximo de 0,044 ng/m³ e média de ocorrência de 0,013 ng/m³. O desvio padrão observado para os HPAs neste estudo apresentaram-se bastante elevados, indicando uma grande variabilidade entre os valores obtidos a amostragem. Isto pode ser relacionado às condições meteorológicas (precipitação, velocidade dos ventos e umidade) e ao fluxo irregular de veículos em certos dias em que as amostras foram coletadas, tipicamente representados pela movimentação reduzida em fins de semana e feriados.

Particularmente, para o benzo(a)pireno, considerado como referencial de toxicidade e carcinogenicidade, as concentrações detectadas variaram entre 0,001 e 0,044 ng/m³, as quais são bem inferiores aos valores recomendados pelas legislações internacionais estabelecidas pela União Europeia (UE), de 6 ng/m³, Organização Mundial de Saúde (OMS), de 1 ng/m³ e pela Occupation Safety Health Administration (OSHA), de 0,2 ng/m³. O benzo(a)pireno, segundo a EPA (2006), tem sido associado com a replicação cromossômica e alteração do DNA em espermatozoides e óvulos e até mesmo em fetos, crianças e tecidos adultos. Em níveis elevados de exposição aguda de BaP em adultos foi verificado supressão do sistema imune e danos às células vermelhas do sangue, o que pode levar a anemia.

Os níveis de HPAs totais observados neste estudo no trecho urbano da Avenida 13 de Maio variaram entre 0,34 e 1,67 µg/m³, o que pode ser considerado relativamente baixo e ainda pouco preocupante para a saúde humana nesta área. Na literatura níveis bem superiores foram relatados por Lin *et al.* (2002), que observaram concentrações entre 5,21 e 29,20 µg/m³ em uma região de intenso tráfego de veículos no sul de Taiwan.

Segundo Dabestani e Ivanov (1999), o aumento do número de anéis condensados dos HPAs está diretamente relacionado ao aumento da toxicidade. A distribuição dos compostos quanto ao número de anéis aromáticos (ϕ) condensados nas amostras coletas está apresentado na Tabela 2.

Tabela 2 – Contribuição dos HPAs prioritários agrupados por número de anéis nas amostras coletadas no período de 07 de Agosto a 30 de setembro no trecho em estudo.

Amostra	2 ϕ (%)	3 ϕ (%)	4 ϕ (%)	5 ϕ (%)	6 ϕ (%)
1	0,90	55,80	30,28	13,02	0,00
2	0,00	90,00	0,00	10,00	0,00
3	11,36	84,87	0,01	3,76	0,00
4	2,17	97,81	0,01	0,01	0,00
5	27,46	70,77	0,01	1,75	0,00
6	7,10	82,42	0,00	10,47	0,00
7	6,67	70,16	0,01	23,16	0,00
8	6,33	93,67	0,00	0,00	0,00
9	7,01	92,98	0,00	0,00	0,00
10	0,41	85,30	7,72	6,57	0,00

HPAs contendo 3 anéis aromáticos condensados em sua estrutura predominaram em todas as amostras coletadas, variando entre 55,8 % e 97,8 % da composição total dos HPAs associados ao material particulado. HPAs contendo 2 anéis aromáticos condensados representaram até 27,46 %, 4 anéis aromáticos condensados até 30,3 %, 5 anéis aromáticos condensados até 23,2 % e 6 anéis aromáticos condensados não foram detectados em nenhuma das amostras no presente estudo.

Para uma possível identificação das fontes emissoras de HPAs presentes na atmosfera na região em estudo o método da razão binária de diagnóstico foi utilizado. Segundo Ravindra *et al.* (2008) este método envolve a comparação de razões entre pares de HPAs frequentemente encontrados em emissões atmosféricas. Assim, a razão de diagnóstico $\frac{\sum (3 \text{ anéis})}{\sum (4 \text{ anéis} + 5 \text{ anéis})}$ foi utilizada no presente estudo, a qual é atribuída a fontes petrogênicas (queima de combustíveis fósseis) quando maior que 1.

Desta forma, é possível inferir que em todas as amostras coletadas são provenientes de origem petrogênicas, haja visto que a razão de diagnóstico $\frac{\sum (3 \text{ anéis})}{\sum (4 \text{ anéis} + 5 \text{ anéis})}$ é superior a unidade em todos os casos.

4. CONCLUSÕES

Os níveis dos HPAs prioritários totais no período em estudo variaram entre 0,34 e 1,90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. A molécula de fluoreno foi a mais abundante e, juntamente com o pireno (4 anéis aromáticos) foram detectados em todas as amostras. HPAs com 6 anéis aromáticos condensados não foram encontrados nas amostras analisadas. Particularmente, o benzo(a)pireno, perigoso agente carcinogênico, foi detectado em 6 das 10 amostras analisadas. Os níveis encontrados entre 0,001 e 0,044 ng/m^3 podem ser considerados ainda pouco preocupantes frente as recomendações internacionais para permanência deste HPA.

Moléculas de HPAS com 3 anéis aromáticos condensados em sua estrutura predominaram em todas as amostras, representado cerca de 80 % do total de HPAs quantificados. O uso do método de razões de diagnóstico mostrou que os HPAs encontrados no trecho em estudo são provavelmente provenientes da queima de combustíveis fósseis. Isto pode ser atribuído ao intenso fluxo de veículos movidos a diesel, principalmente ônibus e vans que trafegam intensamente no local em estudo.

5. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, I. T. 1999. 186 f. *A poluição atmosférica por material particulado na mineração a céu aberto*. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas. São Paulo. 1999.

Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSD). Support document to the 2011 priority list of hazardous substances that will be the subject of toxicological profiles. *Division of Toxicology and Environmental Medicine*, Atlanta, 2011.

BARTRA, J.; MULLOL, J.; DEL CUVILLO, A.; DÁVILA, I.; FERRER, M.; JÁUREGUI, I.; MONTORO, J.; SASTRE, J.; VALERO, A. Air pollution and allergens. *Journal of Investigational Allergology and Clinical Immunology*, v. 17, p. 3-8, 2007.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 03/90, de 28 de junho de 1990.

CARBAJAL-HERNÁNDEZ, J. J.; SÁNCHEZ-FERNÁNDEZ, L. P.; CARRASCO-OCHOA, J. A.; MARTÍNEZ-TRINIDAD, J. F. Assessment and prediction of air quality using fuzzy logic and autoregressive models. *Atmospheric Environment*, v. 60, p. 37-50, 2012.

CERNA, M.; POCHAMANOVA, D.; PASTORKOVA, A.; BENE, I.; LENICEK, J.; TOPINKA, J.; BINKOVA, B. Genotoxicity of urban air pollutants in Czech Republic. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, v. 469, n. 1, p. 71-82, 2000.

DABESTANI, R; IVANOVI, I. N. Invited Review a compilation of physical, spectroscopic and photophysical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Photochemistry and Photobiology*, v. 70, n. 1, p. 10–34, 1999.

Environmental Protection Agency (EPA). Benzo(a)pyrene (BaP): TEACH Chemical Summary. 2006.

LIN, T-C.; CHANG, F-H.; HSIEH, J-H.; CHAO, H-R.; CHAO, M-R. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons and total suspended particulate in indoor and outdoor atmosphere of a Taiwanese temple. *Journal of Hazardous Materials A*, v. 95, p. 1–12, 2002.

RAVINDRA, K.; MITAL, A. K.; GRIEKEN, R. Health risk assessment of urban suspended particulate matter with special reference to polycyclic aromatic hydrocarbons: A review. *Review on Environmental Health*, v. 16, p. 169-189, 2001.

RAVINDRA, K.; SOKH, R.; GRIEKEN, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, v. 42, p. 2895-2921, 2008.

TAVARES JÚNIOR, M.; PINTO, J. P.; SOUZA, A. L.; SCARMÍNIO, I. S.; SOLCI, M. C. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from diesel engine in a bus station, Londrina, Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 38, p. 5039-5044, 2004.

THERMO SCIENTIFIC. Application Note 20572: Analysis of 18 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Using a Hypersil Green PAH Column. 2012.