



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL

JULIE ANNE HOLANDA AZEVEDO

**MONITORAMENTO ATMOSFÉRICO DE MATERIAL PARTICULADO,
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E METAIS EM UM
TRECHO URBANO DA CIDADE DE FORTALEZA**

FORTALEZA – CEARÁ

2014



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL

JULIE ANNE HOLANDA AZEVEDO

**MONITORAMENTO ATMOSFÉRICO DE MATERIAL PARTICULADO,
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E METAIS EM UM
TRECHO URBANO DA CIDADE DE FORTALEZA**

Orientador: Prof. Dra. Mona Lisa Moura de Oliveira

Co-Orientador: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo

FORTALEZA – CEARÁ

2014

A994m Azevedo, Julie Anne Holanda
Monitoramento atmosférico de material particulado,
hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e metais em um trecho
urbano da cidade de Fortaleza. / Julie Anne Holanda Azevedo . –
Fortaleza : IFCE, 2014.

99f. : il.

DISSERTAÇÃO (Mestrado em Tecnologia e Gestão
Ambiental).

Prof. Dra. Mona Lisa Moura de Oliveira

1. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA 2. MONITORAMENTO 3.
PTS (Partículas Totais em Suspensão) 4. HPA
(Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) 5. METAIS I.
Título

CDD 628.395

Catlogação na Fonte: Tatiana Apolinário Camurça (CRB 3 – Nº917

JULIE ANNE HOLANDA AZEVEDO

**MONITORAMENTO ATMOSFÉRICO DE MATERIAL PARTICULADO,
HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS E METAIS EM UM
TRECHO URBANO DA CIDADE DE FORTALEZA**

Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e
Gestão Ambiental do Instituto Federal do
Ceará como requisito para a obtenção do título
de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

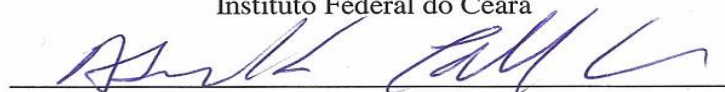
Aprovada em 14/04/14

BANCA EXAMINADORA



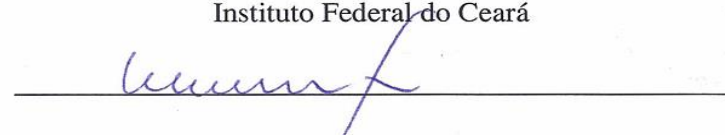
Profa. Dra. Mona Lisa Moura de Oliveira (Orientadora)

Instituto Federal do Ceará



Membro Prof. Dr. Adeildo Cabral da Silva

Instituto Federal do Ceará



Membro Prof. Dr. Raimundo de Oliveira Souza

Universidade Federal do Ceará

A Deus.

A minha família: Eliane, Júnior e Jamilly.

*Em paz também me deitarei e dormirei,
porque só tu, Senhor, me fazes habitar em segurança.*

Salmo 4.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e todas as graças recebidas.

Aos meus pais Ritomar Júnior e Eliane pelo amor, carinho, cuidado, incentivo, esforços e formação e a minha melhor irmã Jamilly, minha companheira e amiga de todas as horas.

Aos meus avós maternos, Ivone e Eleomar (*in memoriam*), e paternos, Aracy e Ritomar, pelo carinho, dedicação, atenção, criação e ensinamentos; e aos meus tios Neto e Rivana (Tiona) pelo incentivo e apoio.

Aos professores doutores Rinaldo dos Santos Araújo e Mona Lisa Moura de Oliveira pela orientação, esforços incondicionais, ajuda plena e paciência.

Ao professor Dr. Adeildo Cabral pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao colega Marcus Vinícius por sua ajuda com os artigos.

Aos colegas do Laboratório de Tecnologia Química, minha segunda casa: Alice Charmy, Aline, Bárbara, Carine, Danilo, Hermeson, Luana, Paulo Henrique, Rodrigo, Sannara, Suzana, Wesley e Ygor pela companhia e compartilhamento de cada momento.

Aos meus queridos amigos Amanda “Trix” e Cassiano pela paciência, apoio, ajuda incondicional e momentos de felicidade.

À FUNCAP pelo suporte financeiro concedido para a execução do trabalho.

RESUMO

A Poluição atmosférica, segundo as organizações mundiais de saúde, está intensamente relacionada à ocorrência de doenças ligadas a irritação no trato respiratório, alergias, asma e câncer. No Brasil, segundo a Resolução CONAMA 03/1990, são considerados poluentes atmosféricos as partículas totais em suspensão, as partículas inaláveis, a fumaça, o dióxido de enxofre, o dióxido de nitrogênio, o monóxido de carbono e o ozônio, os quais devem ser medidos regularmente pelos órgãos municipais e/ou estaduais de controle. Particularmente no Estado do Ceará, o monitoramento da qualidade do ar ainda é deficiente, principalmente quando comparado a outros estados. Assim, neste trabalho foram avaliadas as concentrações de partículas totais em suspensão (PTS), metais (Fe, Cu, Zn e Pb) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em um trecho urbano localizado na área metropolitana da cidade de Fortaleza. O monitoramento foi realizado para uma frequência temporal de seis dias usando bombas com vazão de 3,75 L/min e membranas filtrantes em PTFE de 37 mm e 0,45 µm de porosidade. As coletas do material particulado foram realizadas entre 07 de agosto e 05 de novembro de 2013, período de verão na região nordeste do Brasil. As concentrações de PTS, HPAs prioritários (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) e Fe, Cu, Zn e Pb associados foram estimadas por métodos gravimétricos e por cromatografia líquida e absorção atômica. Os resultados mostraram níveis de PTS entre 50,4 e 154,02 µg/m³/dia, os quais são inferiores ao recomendado pela legislação brasileira (240 µg/m³/dia). Os HPAs individuais apresentaram uma grande variabilidade nos valores de concentração para as amostras coletadas. Particularmente, somente fluoreno (média de 0,80 µg/m³/dia) e pireno (média de 0,06 ng/m³/dia) foram encontrados em todas as amostras, enquanto que HPAs com seis anéis aromáticos não foram detectados. Estimativas pelo método das razões de diagnóstico evidenciam a origem petrogênica e as emissões veiculares como as prováveis fontes de HPAs no local em estudo. Os metais Fe e Zn apresentaram as concentrações mais elevadas (> 2µg/m³), enquanto que os maiores valores de Cu e de Pb encontrados foram de 0,94µg/m³ e 0,58 µg/m³, respectivamente.

Palavras-Chave: Poluição atmosférica. Monitoramento. PTS. HPA. Metais.

ABSTRACT

Atmospheric pollution according for the global health organizations is strongly related for the occurrence of diseases attached to respiratory tract irritation, allergies, asthma and cancer. In Brazil, according to CONAMA Resolution 03/1990 are considered air pollutants the total suspended particles, fine particles, smoke, sulfur dioxide, nitrogen dioxide, carbon monoxide and ozone, which should be measured regularly by municipal or state control agencies. Particularly the State of Ceará, monitoring of air quality is even insufficient, especially when compared to other Brazilian states. Therefore, in this study were evaluated the concentrations of total suspended particulates (TSP), metals (Fe, Cu, Zn and Pb) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in an urban stretch located in the metropolitan area of Fortaleza. The monitoring was performed for a six day temporal frequency using a pumps flow rate of 3.75 L/min and PTFE filter of 37 mm and 0.45 mm of porosity. Particulate matter sampling was conducted between August 7 and November 5, 2013, the summer period northeastern in Brazil. Concentrations of PTS, priority PAH (naphthalene, acenaphthalene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo (a) anthracene, chrysene, benzo (b) fluoranthene, benzo (k) fluoranthene, benzo (a) pyrene, dibenzo (a, h) anthracene benzo (g, h, i) perylene and indeno (1,2,3-cd) pyrene) and metals Fe, Cu, Zn and Pb associated the particulate were estimated by gravimetric, liquid chromatography and atomic absorption methods. The results showed TSP levels between 50.4 and 154.02 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{day}$, which are lower than recommended by Brazilian legislation (240 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{day}$). Individual PAHs showed a great variability in concentration values for the samples collected. Particularly, only fluorene (mean 0.80 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{day}$) and pyrene (mean 0.06 $\text{ng}/\text{m}^3/\text{day}$) were found in all samples and PAH containing six aromatic rings were not detected. Diagnostic ratio indicates the petrogenic and vehicular exhaustion as the likely source of emissions of PAH at the study area. Fe and Zn showed the highest concentrations ($> 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) while the highest values estimated of Cu and Pb were 0.94 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 0.58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively.

Keywords: Atmospheric Pollution. Monitoring. TSP. PAH. Metal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estruturas moleculares dos HPAs prioritários	27
Figura 2	Mapa de localização do sítio de amostragem na Avenida Treze de Maio (ponto em azul) na área da estação meteorológica do Instituto Federal do Ceará (IFCE)	37
Figura 3	Sistema de amostragem de material particulado MiniVol da AirMetrics® (a) e Bomba AirCheck XR5000 da SKC (b)	38
Figura 4	(a) Aparatos experimentais usados nas coletas dos poluentes atmosféricos: i) balança analítica, ii) cassetes plásticos, iii) filtro após coleta, iv) câmara dessecadora, v) pinça de manuseio dos filtros. (b) Conjuntos de bombas e estação meteorológica no ponto de amostragem	41
Figura 5	Cromatogramas típicos da análise do padrão analítico de HPAs prioritários por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC/UV-Vis) (a) e por cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas (CG/MS) (b)	44
Figura 6	Membranas de acetato de celulose (AC) e fibra de vidro (FG) em dissolução nos solventes: diclorometano e mistura acetona:hexano (1:1 v/v)	46
Figura 7	Concentração de PTS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (a) e índices de qualidade do ar para PTS (b) no período de 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio	50
Figura 8	Rosa dos ventos para os meses de agosto, setembro, outubro e novembro de 2013 no período de 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio	55
Figura 9	Frequência dos ventos para os meses de agosto, setembro, outubro e novembro de 2013 no período de 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio	57
Figura 10	Concentrações médias de HPAs prioritários associados ao material particulado nas amostras coletadas no período de 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio	59

Figura 11	Concentrações dos HPAs totais presentes nas amostras coletadas no período 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio	64
Figura 12	Contribuição dos HPAs agrupados por número de anéis para o total de HPAs nas amostras de material particulado coletadas no período de 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio	65
Figura 13	Concentração dos metais ferro, zinco, cobre e chumbo nas amostras de PTS coletadas no período de 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Padrões nacionais de qualidade do ar	21
Tabela 2	Principais fontes de poluentes do ar atmosférico	23
Tabela 3	Propriedades físico-químicas de interesse dos HPAs prioritários	28
Tabela 4	Composição do gradiente de eluição empregado nas análises por cromatografia líquida dos HPAs (HPLC)	43
Tabela 5	Condições analíticas usadas nas determinações dos metais pesados associados aos materiais particulados (PTS)	45
Tabela 6	Ensaio de seleção da membrana filtrante a ser empregada na amostragem do material particulado usando os diferentes solventes selecionados. V (solvente) = 10 mL	46
Tabela 7	Ensaio de seleção do solvente a ser empregado na extração dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos selecionados usando membrana em PTFE como filtro. C_0 (HPA) = 100 mg.L ⁻¹ . V (solvente) = 10 mL	47
Tabela 8	Concentrações mássicas (µg/m ³) dos materiais particulados em filtro de PTFE nos dois sistemas de coletas selecionados em estudo: MiniVol e bombas AirCheck	48
Tabela 9	Níveis mensais médios de PTS relatados por Silva (2010) e observados nesta pesquisa para os meses de agosto a outubro no período na Estação I da SEMACE localizada no Centro comercial de Fortaleza	51
Tabela 10	Dados meteorológicos diários e concentração de PTS obtidos durante o período de 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio	53
Tabela 11	Valores sumarizados e estatísticas básicas para a quantificação dos HPAs prioritários associados ao material particulado nas amostras coletadas no período de 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio	62
Tabela 12	Estimativa da razão de diagnóstico $\frac{\sum (3 \text{ anéis})}{\sum (4 \text{ anéis} + 5 \text{ anéis})}$ para identificação da fonte de HPAs nas amostras coletadas no período de 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio	71

Tabela 13	Estimativa da razão de diagnóstico $\frac{FLU}{(FLU+PIR)}$ para identificação da fonte de HPAs nas amostras coletadas no período de 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio ...	71
Tabela 14	Valores sumarizados e estatísticas básicas para a quantificação dos metais associados ao material particulado nas amostras coletadas no período de 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

χ	Média
Σ	Desvio Padrão
AC	Acetato de celulose
ACE	Acenafteno
ACL	Acenaftileno
ANT	Antraceno
BaA	Benzo(a)antraceno
BaP	Benzo(a)pireno
BbF	Benzo(b)fluoranteno
BghiP	Benzo(g,h,i)perileno
BkF	Benzo(k)fluoranteno
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CHO	Aldeídos
CFCs	Clorofluorcarboneto
CH ₄	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
CRI	Criseno
C _v	Coeficiente de variação
DahA	Dibenzo(a,h)antraceno
DENATRAN	Departamento Nacional de Trânsito
DETRAN-CE	Departamento Estadual de Transito do Ceará
ETUFOR	Empresa de Transporte Urbano de Fortaleza
FEN	Fenantreno
FLT	Fluoranteno
FG	Fibra de vidro
FLU	Fluoreno
FP	Fumaça preta

FUNCEME	Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos
H ₂ S	Ácido sulfídrico
HCl	Ácido clorídrico
HClO ₄	Ácido perclórico
HF	Ácido fluorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos, ng/m ³
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i> – Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer
IFCE	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
IND	Indeno
IQAr	Índice de Qualidade do Ar
K _{ow}	Coeficiente de Partição octanol/água
LERCA	Laboratório de Energias Renováveis e Conforto Ambiental
LTQ	Laboratório de Tecnologia Química
MP	Material particulado
MP ₁₀	Material Particulado de tamanho aerodinâmico de 10 µm
MP _{2,5}	Material Particulado de tamanho aerodinâmico de 2,5 µm
N ₂ O	Óxido nitroso
NAF	Naftaleno
NIOSH	<i>National Institute for Occupation Safety and Health</i>
NMHC	Hidrocarbonetos não metano
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
NO _x	Óxidos de nitrogênio
O ₃	Ozônio
OMS	Organização Mundial de Saúde
OSHA	<i>Occupation Safety and Health Administration</i>
PCBs	Bifenilas policloradas
PIR	Pireno
PRONAR	Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PTFE	Politetrafluoretileno

PTS	Partículas Totais em Suspensão, em $\mu\text{g}/\text{m}^3$
SEMACE	Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará
SO ₂	Dióxido de enxofre
SO ₃	Trióxido de enxofre (anidrido sulfúrico)
THC	Hidrocarbonetos totais
UR	Umidade Relativa do ar
US-EPA	<i>US Environmental Protection Agency</i> – Agência de Proteção Ambiental Americana
UV/VIS	Detector Ultravioleta-Visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 OBJETIVOS	19
1.1.1 Geral.....	19
1.1.2 Específicos	19
2 REVISÃO DA LIRETATURA	20
2.1 Poluição atmosférica.....	20
2.2 Principais poluentes de interesse.....	24
2.2.1 Material particulado e metais associados	24
2.2.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	26
2.3 Aspectos gerais sobre o monitoramento da qualidade do ar	30
2.4 Aspectos de saúde ambiental sobre a exposição atmosférica a materiais particulados, metais e HPAs	31
2.5 Aspectos da literatura sobre o monitoramento de material particulado, metais e HPAs	32
2.5.1 O monitoramento da qualidade do ar no Estado do Ceará.....	34
3 MATERIAL E MÉTODOS	36
3.1 Estudo comparativo entre os aparatos e metodologias utilizadas nas amostragens e análise do material particulado	36
3.2 Estudos de monitoramento atmosférico do material particulado	36
3.2.1 Local e Período/frequência de amostragem	36
3.2.2 Dispositivos de amostragem dos particulados e filtros empregados.....	38
3.2.3 Filtros e solventes empregados na extração dos HPAs associados ao material particulado	39
3.2.4 Técnicas de digestão do material particulado	40
3.3 Metodologia de monitoramento atmosférico do material particulado	40
3.4 Metodologias analíticas	41
3.4.1 Quantificação do material particulado	41
3.4.2 Identificação e quantificação do teor de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) associados ao material particulado	42
3.4.3 Determinação dos metais associados ao material particulado	45
4.5 Tratamento estatístico	45

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 Estudo comparativo entre os aparatos e metodologias utilizadas na amostragem e análise do material particulado, HPAs e metais	46
4.2 Partículas totais em suspensão	49
4.3 HPAs associados às partículas totais em suspensão	58
4.4 Metais associados às partículas totais em suspensão	72
5 CONCLUSÕES	76
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
REFERÊNCIAS	79
ANEXOS	91

1 INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica é definida pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como a contaminação de ambientes internos e externos por qualquer agente químico, físico ou biológico que modifica as características naturais da atmosfera.

A evolução industrial, tecnológica e populacional têm ocasionado degradações e afetado a saúde do meio ambiente e dos seres vivos. As emissões antropogênicas de poluentes interferem nos ciclos biogeoquímicos e contaminam os solos, água e ar (MAGALHÃES, 2005). Dentre as principais causas da poluição atmosférica estão as atividades industriais e o aumento de veículos automotores, ambas relacionadas à combustão.

A OMS lista 6 "principais" poluentes do ar: monóxido de carbono (CO), chumbo (Pb), dióxido de nitrogênio (NO₂), partículas totais em suspensão (PTS), dióxido de enxofre (SO₂) e ozônio troposférico (O₃). A poluição do ar interior e exterior é responsável por cerca de 5% da carga global de doenças. O agravamento da poluição do ar é uma das causas de asma e muitas outras doenças respiratórias alérgicas (OMS, 1999; OMS, 2014).

Uma pesquisa realizada pelo Instituto de Saúde e Sustentabilidade, em São Paulo, revelou que, durante 6 anos, a poluição do ar matou cerca de 99 mil pessoas, consequência de doenças respiratórias e cânceres. Ainda segundo a pesquisa, a poluição atmosférica, proveniente basicamente da combustão automotiva, mata 3 vezes mais que os acidentes de trânsito (Jornal Hoje, 2014).

Altas concentrações de NO_x e compostos de carbono no ar urbano podem, sob certas condições climáticas, resultar em *smog* fotoquímico, que afeta severamente a saúde humana. Em muitos centros urbanos e suas áreas circundantes, a alta concentração de O₃ troposférico é um problema adicional por ser este gás um dos responsáveis pelo aumento da temperatura na estratosfera (LISBOA, 2010).

Em detrimento dessa situação foi assinado entre diversos países o Protocolo de Quioto, um tratado internacional com compromissos mais rígidos para a redução da emissão dos gases que agravam o efeito estufa (CO₂, N₂O, CH₄ e CFCs), considerados, de acordo com a maioria das investigações científicas, como causa antropogênica do aquecimento global. Neste tratado se propõe um calendário pelo qual os países membros se comprometem a reduzir a emissão de gases do efeito estufa em pelo menos 5,2 % em relação aos níveis de 1990 no período de 2008 a 2012. Particularmente, a China é responsável por cerca de 40 % das emissões mundiais de CO₂, provenientes basicamente da queima de carvão mineral usado na matriz energética do país. O tratado, no entanto, não foi cumprido e ainda gera bastante

discussão entre os países membros, que se desenvolvem sem se preocupar com a qualidade ambiental (PROTOCOLO DE QUIOTO, 2013).

Frente ao rápido crescimento de economias emergentes, inclua-se o Brasil, Rússia, Índia e China, cuja matriz energética é extremamente dependente da queima de combustíveis fósseis, o aumento nas emissões de gás carbônico parece inevitável para as próximas décadas (SAPOVADIA, 2010).

Particularmente na combustão automotiva são liberados gases como o monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x), material particulado, compostos orgânicos como Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos (BTEX), os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), aldeídos, cetonas, etc. e compostos inorgânicos, como os metais ferro, zinco, manganês, cádmio, cobre, chumbo, molibdênio, antimônio, etc. (CARVALHO Jr. e LACAVA, 2003; AMORIM, 2004; CHANG *et al.*, 2012).

Assim, considerando o acelerado crescimento urbano e industrial brasileiro e da frota de veículos automotores o governo brasileiro resolveu, a partir do previsto na Lei 6.938 de 31 de agosto de 1981, criar o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar – PRONAR, um dos instrumentos básicos da gestão ambiental para proteção da saúde e bem estar das populações e melhoria da qualidade de vida (CONAMA 05/89).

No Brasil a legislação contempla os poluentes atmosféricos partículas totais em suspensão (tamanho aerodinâmico menor que 100 µm), fumaça, partículas inaláveis (tamanho aerodinâmico de 10 µm), dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio. No estado do Ceará, notadamente na capital cearense, em dez anos, o número de veículos aumentou em 83,3 %, passando a possuir a maior frota do Nordeste, cerca de 1 milhão de carros, sendo 20 % deles com idade superior a 18 anos (DENATRAN, 2013; GIRÃO, 2013; GONÇALVES, 2013).

Mesmo com esses números elevados, a situação da qualidade do ar da capital cearense não é conhecida, pois de fato não há monitoramento desde 2001 dos padrões recomendados pela Resolução CONAMA 03/1990. As estações de monitoramento na capital Fortaleza se resumiam a apenas quatro estações manuais operadas pelo órgão estadual do meio ambiente, a SEMACE (Superintendência Estadual do Meio Ambiente).

Com base nestas considerações este trabalho se propõe a avaliar em um trecho urbano da cidade de Fortaleza as concentrações de partículas totais em suspensão (PTS), metais pesados (Fe, Cu, Zn e Pb) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Geral

Avaliar a poluição atmosférica em um trecho urbano da Cidade de Fortaleza quanto aos níveis de material particulado, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritários e metais associados (Fe, Zn, Cu e Pb).

1.1.2 Específicos

- Investigar, através de testes de triagem, as melhores condições analíticas para a amostragem atmosférica envolvendo: o tipo de amostrador do material particulado, a natureza do filtro empregado, o solvente utilizado para extração dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritários e a técnica de digestão do material particulado e extração dos metais.
- Avaliar a concentração de partículas totais em suspensão (PTS) na área em estudo localizada em um trecho da Avenida 13 de Maio.
- Caracterizar o perfil de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos prioritários nas emissões gasosas inferindo, através de cálculos de razões de diagnóstico, as possíveis fontes dos mesmos.
- Avaliar os níveis de metais como ferro, zinco, cobre e chumbo associados ao material particulado coletado no trecho urbano em estudo.

2 REVISAO DA LITERATURA

2.1 Poluição atmosférica

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; CONAMA 03/90).

A crescente expansão econômica e industrial tem contribuído com o aumento das emissões de gases e materiais poluentes no ambiente causando impactos à atmosfera e consequentemente à saúde humana (GENG *et al.*, 2013, KURT e OKTAY, 2010).

O aumento da motorização individual, consequência da deficiência crônica dos sistemas de transporte de massa, tem intensificado o tráfego nos grandes centros urbanos. Além de causar congestionamentos e degradação ambiental, devido à poluição do ar e sonora, o crescimento do número de veículos provoca sérios danos à saúde humana (PROCONVE, 2011).

Em virtude dessa situação, Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) o instituiu em 1986 o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores – PROCONVE – como forma de controlar a emissão de poluentes de fontes móveis, responsáveis por degradar a qualidade do ar nos centros urbanos, fixando prazos, limites máximos de emissão e estabelecendo exigências tecnológicas para veículos automotores nacionais e importados. O programa prevê a redução de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos totais (THC), hidrocarbonetos não metano (NMHC), óxido de nitrogênio (NOx), material particulado (MP), aldeídos (CHO) e é uma adaptação das metodologias internacionais, especialmente o Euro, que prevê a redução gradual dos poluentes emitidos pelos veículos automotores, às necessidades brasileiras (PROCONVE, 2011).

O acelerado crescimento urbano e industrial brasileiro e da frota de veículos automotores, os quais causam um progressivo e decorrente aumento da poluição atmosférica com reflexos negativos sobre a sociedade, a economia e o meio ambiente, o governo brasileiro resolveu, a partir do previsto na Lei 6.938 de 31 de agosto de 1981, criar o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar – PRONAR, um dos instrumentos

básicos da gestão ambiental para proteção da saúde e bem estar das populações e melhoria da qualidade de vida (CONAMA 05/89).

Baseado nisso, 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. A CONAMA 03/90 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 (CONAMA 03/90). A classificação, níveis e designações dos poluentes passíveis de monitoramento estabelecidos pela legislação em vigor estão sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1 – Padrões nacionais de qualidade do ar.

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário (µg/m³)	Padrão Secundário (µg/m³)
Partículas	24 h	240	150
Totais em Suspensão	MGA ¹	80	60
Partículas inaláveis	24 h	150	150
	MAA ²	50	50
Fumaça	24 h	150	100
	MAA ²	60	40
Dióxido de enxofre	24 h	365	100
	MAA ²	80	40
Dióxido de nitrogênio	1 hora	320	190
	MAA ²	100	100
Monóxido de carbono	1 hora	40.000	40.000
		35 ppm	35 ppm
	8 horas	10.000	10.000
		9ppm	9ppm
Ozônio	1 hora	160	160

¹MGA - Média geométrica anual, ²MAA - Média aritmética anual. Fonte: adaptada de CONAMA 03/1990.

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo (CETESB) estabeleceu o Índice de Qualidade do Ar (IQA_r) para os poluentes passíveis de monitoramento adotados na Resolução CONAMA 03/90, que é uma ferramenta matemática desenvolvida para simplificar o processo de divulgação da qualidade do ar. O índice é obtido através de uma função linear segmentada, onde os pontos de inflexão são os padrões de qualidade do ar. Desta função, que relaciona a concentração do poluente com o valor do índice, resulta em número adimensional referido a uma escala com base nos padrões de qualidade do ar. Para efeito de divulgação, é utilizado o índice mais elevado dos poluentes medidos em cada estação. Portanto, a qualidade do ar em um ponto de amostragem é determinada pelo pior índice dentre os poluentes monitorados (CETESB, 2012). A relação entre índice, qualidade do ar e efeitos à saúde está apresentada no Anexo A deste trabalho. O IQA_r para as partículas totais em suspensão está apresentado no Anexo B.

Segundo Vieira (2009), as fontes desses poluentes atmosféricos podem ser provenientes de eventos naturais ou antropogênicas. São considerados poluentes de fontes naturais aqueles produzidos por fenômenos naturais, como as erupções vulcânicas. As fontes antropogênicas são os veículos automotores e as atividades industriais, como já citados anteriormente.

As fontes poluentes são classificadas em fixas ou estacionárias e móveis. As fontes fixas produzem cargas pontuais de poluentes, como as emissões industriais, e as fontes móveis produzem carga difusa de poluentes, como os veículos automotores. A Tabela 2 mostra as principais fontes de poluentes no ar ambiente (VIEIRA, 2009).

Tabela 2 – Principais fontes de poluentes do ar atmosférico.

Fontes	Poluentes
Fontes estacionárias	
Combustão	Material particulado, dióxido de enxofre e trióxido de enxofre, monóxido de carbono, hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio.
Processo industrial	Material particulado (fumos, poeiras, névoas), gases – SO ₂ , SO ₃ , HCl, hidrocarbonetos, mercaptanas, HF, H ₂ S, NO _x .
Queima resíduo sólido	Material particulado, gases – SO ₂ , SO ₃ , HCl, NO _x .
Outros	Hidrocarbonetos, material particulado.
Fontes móveis	
Veículos Gasolina/Diesel	Material particulado, monóxidos de carbono, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos, aldeídos, dióxidos de enxofre,
Álcool, Aviões, Motocicletas,	ácidos orgânicos.
Barcos, Locomotivas, etc.	
Fontes naturais	Material particulado – poeiras Gases – SO ₂ , H ₂ S, CO, NO, NO ₂ , hidrocarbonetos.
Reações químicas na atmosfera	Poluentes secundários – O ₃ , aldeídos, ácidos orgânicos, aerossol fotoquímico, etc.

Fonte: Adaptado de VIEIRA (2009).

Os principais compostos responsáveis pela poluição atmosférica incluem os poluentes inorgânicos e oxidantes, tais como ozônio (O₃), óxidos de nitrogênio (NO e NO₂), óxidos de carbono (CO e CO₂) e óxidos de enxofre (SO₂ e SO₃) (CHAN e YAO, 2008; FU *et al.*, 2013).

Os metais como cromo (Cr), ferro (Fe), cobre (Cu), chumbo (Pb), cádmio (Cd) e zinco (Zn) constituem outros importantes compostos inorgânicos presentes na atmosfera (CHEN *et al.*, 2013; SINGH *et al.*, 2011).

Igualmente importante, os compostos orgânicos voláteis (COVs ou VOCs em inglês) estão presentes na atmosfera urbana na forma de gases e são responsáveis pela formação de ozônio e outros oxidantes atmosféricos na presença de luz e óxidos de nitrogênio (ALBUQUERQUE, 2007).

Os COVs são representados pelos compostos aromáticos mais simples (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos – BTEX), os aldeídos e cetonas (formaldeído, acetaldeído, acetona, propanaldeído, acroleína, etc), os cicloalcanos (ciclohexano e metilciclohexano) e os

HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos), dentre diversos outros (CHANG *et al.*, 2012; DURMUSOGLU *et al.*, 2010; KULKARNI *et al.*, 2008).

Em atmosferas industriais além dos poluentes listados anteriormente se adicionam diversas outras espécies e/ou classes de substâncias decorrentes das mais diversas atividades de transformação. Neste caso segundo citam-se como principais poluentes: as dioxinas e furanos (DAVY, 2013), bifenilas policloradas (PCBs) (LUTHARDT *et al.*, 2002) e halometanos originados dos mais diversos tipos de indústrias, como da produção de papel e celulose, química, petróleo, têxtil, couro, dentre outras (CHEMICALS, 2003).

Em termos a mistura de gotículas de líquido e partículas sólidas presentes no ar é denominada de “Partículas Totais em Suspensão” (PTS). O PTS tem ampla gama de tamanhos, que se originam de várias fontes diferentes, incluindo as fixas e as móveis. Numerosos estudos têm mostrado correlação consistente entre a exposição a partículas ambientais e os efeitos adversos à saúde, incluindo doenças respiratórias e mortalidade (EL-FADEL e MASSOUD, 2000; LADEN *et al.*, 2000; LIU e ZHANG, 2009). O tamanho das partículas está diretamente ligado ao potencial efeito danoso à saúde, afetando diretamente pulmões e coração (CHEN, 2012).

Estudos apontam uma forte ligação entre as doenças pulmonares e cardiovasculares oriundas da exposição crônica aos materiais particulados. Tais doenças variam de uma simples infecção a problemas mais sérios como câncer, aterosclerose e óbitos (SAINT-GEORGES *et al.*, 2009; PASCAL *et al.*, 2013).

2.2 Principais poluentes de interesse

2.2.1 Material particulado e metais associados

Material particulado ou aerossol atmosférico é definido como partículas sólidas e líquidas em suspensão na atmosfera e podem ser classificados segundo sua forma de liberação na atmosfera, suas fontes, tamanhos e composição química (BROOK *et al.*, 2004).

Os poluentes primários se classificam como aqueles emitidos diretamente na atmosfera e secundários quando resultam de reações químicas com outros poluentes ou gases presentes naturalmente na atmosfera (BERNSTEIM *et al.*, 2004).

As fontes de emissão desses materiais são diversas, podendo ser de origem natural, como os *sprays* marinhos, erupções vulcânicas e ressuspensão do solo ou antropogênica, provenientes da combustão industrial e automotiva (SCHEIBLE, 1973; BROOK *et al.*, 2004).

Segundo Colombini (2007), em relação ao tamanho, as partículas são classificadas em três classes: 1 – particulado grosso com tamanho aerodinâmico de 2,5 a 10 μm , comumente derivados da ressuspensão do solo, construção civil ou agregado da combustão automotiva; 2 – particulado fino com tamanho aerodinâmico menor que 2,5 μm e 3 – partículas ultrafinas com tamanho aerodinâmico menor que 0,1 μm , formadas a partir da combustão de derivados fósseis.

A composição química dos aerossóis é bastante complexa, chegando a ser constituído de centenas de compostos ou substâncias diferentes, como compostos inorgânicos, orgânicos e íons (ALMEIDA, 1999). A determinação da composição depende de estudos aprofundados da fonte emissora e histórico atmosférico (GODISH, 1991).

Em função da complexidade da composição química e do tamanho das partículas, o material particulado provoca efeitos danosos à saúde humana e ao meio ambiente, além de dificultar a visualização e contribuir com o desgaste de edificações e monumentos (VAN DINGENEM *et al.*, 2004).

Considerando os efeitos diretos à saúde humana, o material particulado pode provocar irritação nos olhos e doenças respiratórias, principalmente em crianças, idosos e pessoas que sofrem de doenças respiratórias e cardiovasculares. Nestas pessoas há um agravamento do quadro através de infecções graves, como pneumonia, bronquite, asma, câncer, o que pode levar o indivíduo à morte (CASTANHO, 1999; OMS, 2000, REUTERS, 2013).

Metais associados ao material particulado são preocupantes por serem absolutamente não degradáveis, poderem se acumular no ambiente e manifestar toxicidade (MAGALHÃES, 2005).

Segundo Baird (2011), são considerados metais pesados elementos com elevadas densidades em relação a outros materiais. Na forma de elementos livres condensados não são tóxicos, no entanto, são perigosos quando nas formas catiônicas e quando ligados às cadeias curtas de carbono. Os íons metálicos formam complexos com uma grande quantidade de ligantes, exercendo forte influência sobre funções biológicas no tocante ao desenvolvimento dos tecidos humanos e seu funcionamento (MAGALHÃES, 2005).

Alguns elementos são naturalmente emitidos por fontes naturais, destacando-se o silício, alumínio, potássio, ferro, cálcio, cloro, iodo e outros. Além destes, são introduzidos através das atividades antropogênicas o cobre, o manganês, o bário, o zinco, o magnésio, o chumbo, o vanádio, o titânio, o berílio, o antimônio, o selênio, o bismuto, o lítio, o cézio, o cobalto, o cádmio, o níquel, o mercúrio, dentre outros (MANAHAN, 1994; MAGALHÃES, 2005).

Alguns metais traço são essenciais ao organismo humano por exercerem papéis importantes nas mais diversas funções celulares e imunológicas, como, por exemplo, o ferro (Fe), zinco, (Zn), cobre (Cu) e manganês (Mn), requeridos pelo organismo apenas como micronutrientes (concentrações muito baixas). No entanto, independente de o metal traço ter ou não importância vital, quando acumulado, pode causar sérios danos ao organismo. Os metais cádmio (Cd), chumbo (Pb) e níquel (Ni) não têm função biológica e são imunotóxicos (SALDIVA *et al.*, 2010).

2.2.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) 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).

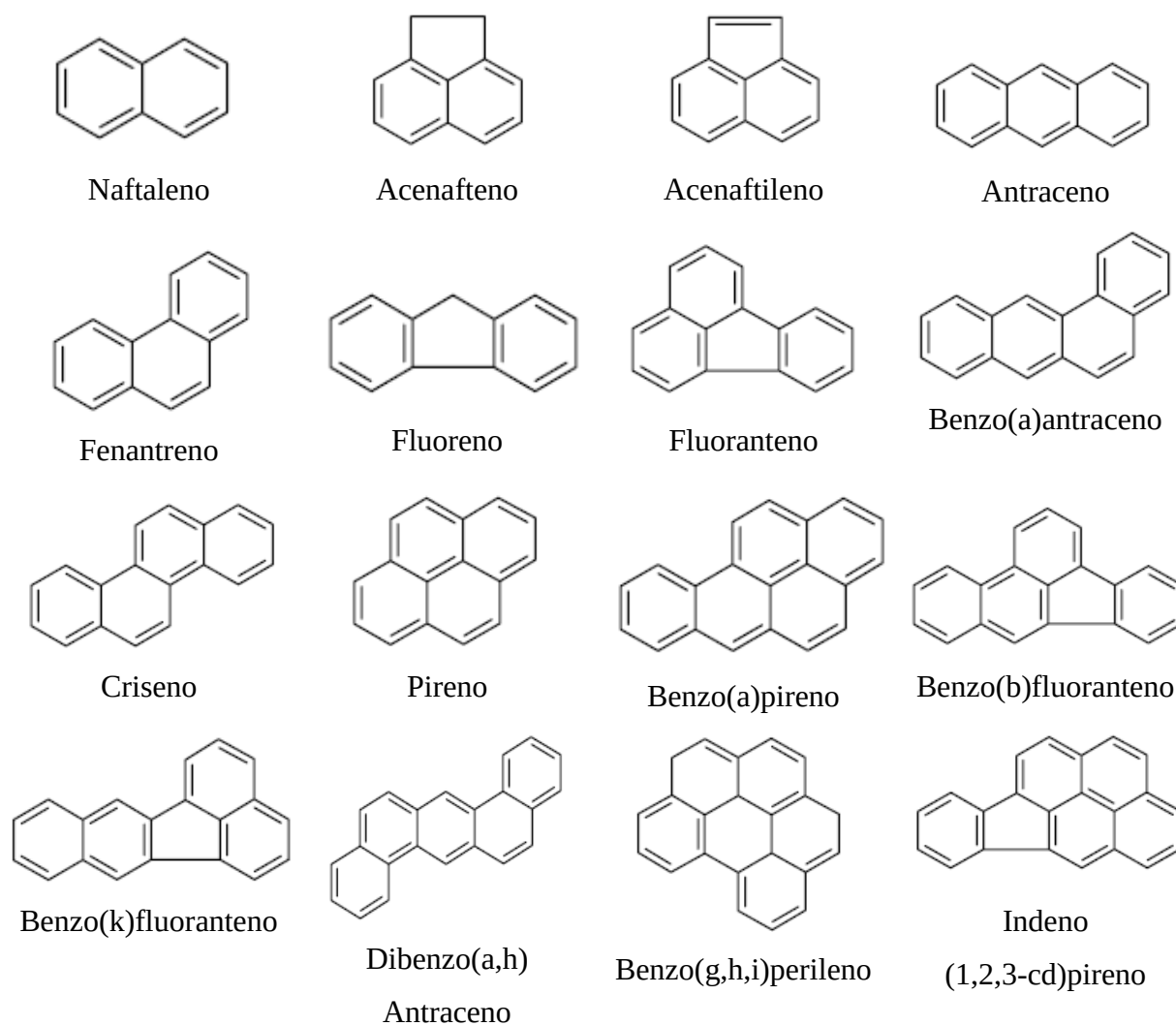
Os HPAs são formados a partir da combustão incompleta e/ou pirólise da matéria orgânica contendo carbono e hidrogênio (JONES e LEBER, 1980), sendo a queima de combustíveis fósseis uma das principais fontes antropogênicas de HPAs na atmosfera (TAVARES JÚNIOR *et al.*, 2004).

Os HPAs de baixo peso molecular, com dois ou três anéis, são geralmente emitidos na fase gasosa, enquanto que, os de peso molecular elevado, com cinco ou mais anéis, são geralmente emitidos na fase particulada, associados às partículas em suspensão (RAMÍREZ *et al.*, 2011). Os HPAs são caracterizados pela baixa solubilidade em água e alto coeficiente de partição octanol/água (K_{ow}) e elevada hidrofobicidade natural (MEADOR *et al.*, 1995).

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 (ATRSD, 1996; ATRSD, 2011).

As estruturas moleculares dos HPAs estão apresentadas na Figura 1 e características físico-químicas estão apresentadas na Tabela 3.

Figura 1 – Estruturas moleculares dos HPAs prioritários.



Fonte: Autor (2014).

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas de interesse dos HPAs prioritários.

Composto	Fórmula Molecular	Log K_{ow}^a	Solubilidade em água (g/m ³) ^b	Pressão de vapor (Pa) ^a	Constante de Henry (kPa) ^a	Ponto de Ebulição (°C) ^b	Razão de Fugacidade a 25 °C ^b	Fator de toxicidade Equivalente relativo ao benzo(a)pireno ^b
Naftaleno (Naf)	C ₁₀ H ₈	3,36	31,0000	10,4	4,89x10 ⁻²	218	0,28300	-
Acenaftileno (Acl)	C ₁₂ H ₈	3,98	16,1000	8,9x10 ⁻¹	1,14x10 ⁻³	265-275	0,21700	0,001
Acenafteno (Ace)	C ₁₂ H ₁₀	4,07	3,8000	2,9x10 ⁻¹	1,48x10 ⁻²	277,5	0,19800	0,001
Fluoreno (Flu)	C ₁₃ H ₁₀	4,18	1,9000	8,0x10 ⁻²	1,01x10 ⁻²	295	0,12600	0,001
Fenantreno (Fen)	C ₁₄ H ₁₀	4,45	4,5700	1,6x10 ⁻²	3,98x10 ⁻³	339	0,17700	0,001
Antraceno (Ant)	C ₁₄ H ₁₀	4,45	0,0450	0,8x10 ⁻³	7,3x10 ⁻²	340	0,01290	0,010
Fluoranteno (Flt)	C ₁₆ H ₁₀	4,90	0,2600	1,2x10 ⁻³	6,5x10 ⁻⁴	375	0,14100	0,001
Pireno (Pir)	C ₁₆ H ₁₀	4,88	0,1320	6,0x10 ⁻⁴	1,1x10 ⁻³	360	0,05060	0,001
Benzo(a)antraceno (BaA)	C ₁₈ H ₁₂	5,61	0,0110	2,8x10 ⁻⁵	1,0x10 ⁻⁴	435	0,04620	0,100
Criseno (Cri)	C ₁₈ H ₁₂	5,16	-	8,4x10 ⁻⁵	1,1x10 ⁻⁴	407	0,00530	0,010
Benzo(b)fluoranteno (BbF)	C ₂₀ H ₁₂	6,04	0,0015	2,0x10 ⁻⁶	5,1x10 ⁻⁵	481	0,03850	0,100
Benzo(k)fluoranteno (BkF)	C ₂₀ H ₁₂	6,06	0,0008	1,3x10 ⁻⁷	4,4x10 ⁻⁵	481	0,01260	0,100
Benzo(a)pireno (BaP) [†]	C ₂₀ H ₁₂	6,06	0,0038	7,3x10 ⁻⁷	3,4x10 ⁻⁵	495	0,03280	-
Dibenzo(a,h)antraceno (DahA)	C ₂₂ H ₁₂	6,50	0,0006	1,3x10 ⁻⁸	7,0x10 ⁻⁶	524	0,04030	5,000
Benzo(g,h,i)perileno (BghiP)	C ₂₂ H ₁₂	6,84	-	1,4x10 ⁻⁸	2,7x10 ⁻⁵	500	0,00321	0,010
Indeno(1,2,3-cd)pireno (Ind)	C ₂₂ H ₁₂	6,58	-	1,3x10 ⁻⁸	2,9x10 ⁻⁵	536 ^c	-	0,100

[†]Potencial relativo de carcinogenicidade = 1.

Fonte: ^aAdaptada de EPA Method TO-13A (1999). ^bDabestani e Ivanov (1999). ^cPAH-Annexes-European Comission (2001).

Particularmente para entender o comportamento dos HPAs nas fases fluidas o coeficiente de partição octanol-água (K_{ow}) é uma propriedade muito importante. O K_{ow} é definido como a concentração de um composto orgânico na fase octanol em relação à concentração na fase aquosa num sistema bifásico octanol/água. Compostos cujo K_{ow} são maiores que 4 são considerados hidrofóbicos e tendem a se acumular nas superfícies orgânicas, como nos tecidos humanos (MESQUITA, 2004).

A emissão de HPAs procedentes de fontes naturais é relativamente baixa e se restringe praticamente à queima espontânea de florestas, emissões vulcânicas e à degradação de matéria orgânica (BAEK *et al.*, 1991). Alguns organismos como bactérias, fungos e algas podem produzir HPAs através de processos biogênicos, porém não existem evidências claras (SOCLO *et al.*, 2000; MATSUNAGA, 2004).

Fontes antropogênicas de contaminação atmosférica são inúmeras e podem ser divididas quanto a sua origem em: domésticas, agrícolas, industriais e móveis (RAVINDRA *et al.*, 2008).

As fontes domésticas caracterizam-se pela queima de carvão e biomassa usada para aquecimento e produção de energia doméstica (ROGGE *et al.*, 1998; JENKINS *et al.*, 1996). A poluição do ar em ambientes fechados nos países em desenvolvimento é um grande desafio à saúde pública e ambiental. Esta exposição pode ser responsável por quase dois milhões de mortes em países em desenvolvimento e cerca de 4% da carga global de doenças (RAJPUT e LAKHANI, 2010; CALLÉN *et al.*, 2011).

Em áreas rurais, compostos como hidrocarbonetos, tióis, aldeídos, cetonas e HPAs representam cerca de 30% a 50% da composição do material particulado de 10 μm (MP_{10}) (CHOW *et al.*, 1993; CHOW *et al.*, 1994). Dentre os HPAs, o fenantreno é o composto mais abundante e frequentemente detectado em amostras domésticas (SHANE *et al.*, 1990).

As fontes industriais comprometem intensamente a qualidade do ar e isso é cada vez mais frequente em países industrializados (KLOCKOW *et al.*, 1998; CHEN *et al.*, 2013). A falta de controle das emissões industriais e o aumento de veículos mal conservados determinam que a maioria dos países em desenvolvimento sofra de grave poluição do ar exterior (VAN METRE *et al.*, 2000).

Dentre as fontes móveis estão incluídas as emissões veiculares, como aeronaves (CHEN *et al.*, 2006), embarcações (COOPER, 2001; COOPER, 2003), composições ferroviárias (DEVOS *et al.*, 2006) e automóveis (ROJAS *et al.*, 2011). O tipo e a idade do motor, o combustível usado e as características de partida a frio são alguns fatores que influenciam diretamente na emissão de HPAs na atmosfera (MARR *et al.*, 1999).

2.3 Aspectos gerais sobre o monitoramento da qualidade do ar

Os níveis reais dos poluentes presentes na atmosfera devem ser revelados através de amostras representativas. No monitoramento desses poluentes podem ser usados métodos ativos, passivos, automáticos, sensores remotos e bioindicadores.

No monitoramento ativo são utilizados amostradores de baixo, médio ou grande volume, em que a quantidade de ar amostrado determina o tipo de amostrador, na qual o ar é forçado a passar através de filtros e de adsorventes, onde ficam retidos certos componentes gasosos e partículas em suspensão. O princípio destes amostradores pode basear-se na absorção, adsorção, impactação/filtração, difusão, reação ou a combinação de alguns destes (LOPES, 2010).

Os amostradores de baixo volume forçam a passagem do ar através de filtros de 37 ou 47 mm de diâmetro, com vazão média de até 0,5 L/min. Os de médio volume operam em uma vazão média de 0,23 m³/min, passando por filtros de 101,6 mm de diâmetro. Já os amostradores de grande volume operam em vazões de 1,13 m³/min e filtros retangulares de 203 mm x 254 mm (ENERGÉTICA, 2012).

O monitoramento passivo baseia-se na difusão natural das moléculas durante um determinado período de tempo, que pode variar de horas a meses. O equipamento é formado por um recipiente (tubo, cartucho ou disco) contendo absorvente ou adsorvente, exposto às contaminações e condições ambientais.

Bioindicadores também são utilizados por serem sensíveis a alguns poluentes específicos: bromélias e líquens, por exemplo, são usados na detecção de metais pesados no ar. Apesar de esta técnica ser simples, é necessária a comprovação da presença de poluentes através dos outros tipos de amostradores. (CERETTI, 2010; LOPES, 2010).

Os amostradores automáticos analisam continuamente a concentração do poluente no ar, sem a necessidade de acompanhamento ou qualquer análise posterior. As vantagens desses amostradores é que possuem cobertura temporal ampla, grande número de dados, não há manuseio das amostras, os resultados são dados em tempo real, possuem validação automática e alta tecnologia. De contra partida, são necessários computadores com elevado desempenho para o processamento dos dados, são amostradores de custo bastante elevados e exigem maior experiência do analista, além de calibração e de manutenção complexas (FRONDIZI, 2008).

A junção de várias estações de monitoramento automáticas em uma determinada região dá-se o nome de rede de monitoramento. No Brasil, a CETESB, em São Paulo, é um exemplo de rede de monitoramento automático (FRONDIZI, 2008).

Ainda existem também os sensores remotos, que fornecem as concentrações dos poluentes de pontos mais distantes dos equipamentos base, através de técnicas de eletroscopia, obtidos por caminhos ópticos.

Na coleta de HPAs associados ao material particulado são coletados com o uso de filtros de fibra de vidro, fibra de quartzo e politetrafluoretileno (PTFE), sendo este o mais comumente utilizado e indicado, por ser quimicamente inerte, estável e apresenta elevada resistência a solventes orgânicos (AZEVEDO *et al.*, 2013).

Independente do tipo de monitoramento ou amostrador, a amostra deve ser representativa e mais próxima possível do real. Cuidados são extremamente necessários antes, durante e após a coleta.

2.4 Aspectos de saúde ambiental sobre a exposição atmosférica a materiais particulados, metais e HPAs

A Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer (IARC) juntamente com a Organização Mundial da Saúde (OMS) declararam no dia 17 de outubro de 2013 que a poluição do ar é cancerígena e classificou o material particulado como agente carcinogênico (Grupo 1), juntamente com outros agentes, como o amianto, cigarro, plutônio, poeira da sílica e radiação ultravioleta (REUTERS, 2013).

Ainda segundo a IARC e a OMS, evidências comprovam que a poluição está associada ao câncer de bexiga e no ano de 2010 mais de 220 mil pessoas morreram de câncer no pulmão relacionado à poluição do ar.

Segundo Lopes (2003), o material particulado possui efeitos nocivos à saúde humana por estarem associados à:

- Capacidade do sistema respiratório em remover as partículas inaladas, restando-as no pulmão;
- Presença de minerais associadas às partículas com propriedades tóxicas;
- Presença de compostos orgânicos, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, que possuem propriedades carcinogênicas;

- Capacidade das partículas finas de aumentar os efeitos fisiológicos dos gases irritantes presentes na atmosfera ou de catalisar e transformar tais gases em espécies ainda mais nocivas.

Os HPAs, por possuírem características hidrofóbicas (lipossolúveis), são dissolvidos e transportados pelas lipoproteínas das membranas celulares, sendo amplamente distribuídos por todo o organismo (OMS, 1998).

Os HPAs causam efeitos sistêmicos, como anemias agudas, náuseas, vômitos, convulsões, distúrbios de consciência, letargias e dermatites; e carcinogênicos nas vias de acesso ao organismo (OMS, 1998).

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; ATRSD, 2011). Os HPAs variam na sua capacidade de induzir tumores em animais ou humanos (DURANT *et al.*, 1996; RIVM, 1999a; RIVM, 1999b; CERNA *et al.*, 2000).

O ar de regiões industrializadas e de intenso tráfego de veículos automotores é um das principais fontes de exposição a metais pesados (BECKETT *et al.*, 2007). A exposição a elevados níveis de ferro, zinco e cobre podem causar irritações no trato respiratório, alergias e até o desenvolvimento de pneumonias. Segundo Martin e Griswold (2009), a exposição a altos níveis de chumbo pode danificar gravemente o cérebro e os rins e causar a morte. Em mulheres grávidas, altos níveis de exposição ao chumbo pode causar aborto. Nos homens pode danificar os órgãos responsáveis pela produção de esperma.

2.5 Aspectos da literatura sobre o monitoramento de materiais particulados, metais e HPAs

Um método alternativo para análise simultânea (no mesmo filtro) dos 16 HPAs prioritários e metais associados ao material particulado foi desenvolvido por Piñeiro-Iglesias *et al.* (2003). Neste trabalho um filtro de 47 mm de diâmetro foi impregnado com uma amostra padrão material particulado contendo 40 metais e 16 HPAs. O filtro foi submetido à extração com solventes para solubilização dos HPAs e seguido de digestão dos metais. Os resultados mostram que não há perdas significantes dos metais durante a extração dos HPAs e bom grau de recuperação (85-136%). O método foi ainda testado para amostras reais, confirmando sua eficiência.

Magalhães *et al.* (2010) mediram a qualidade do ar em Ouro Preto, Minas Gerais, quanto aos níveis de partículas totais em suspensão associados às condições meteorológicas. Maiores níveis de PTS (até $875 \mu\text{g}/\text{m}^3$) foram observados quando a precipitação foi mínima, estabelecendo um estado de emergência.

Níveis elevados de partículas totais em suspensão também foram observados por Carvalho e Jablonski (2000) na Região Metropolitana de Porto Alegre, Rio Grande do Sul. No período em estudo, todas as amostras ultrapassaram os níveis estabelecidos pela CONAMA 03/90, chegando a $692,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no período sem precipitação e com menores velocidades do vento.

Vasconcellos *et al.* (2003) estudaram as emissões atmosféricas de HPAs associados às partículas totais em suspensão na Região Metropolitana de São Paulo, região de industrialização e intenso tráfego veicular. Os autores detectaram maiores concentrações de pireno ($0,079 \text{ ng}/\text{m}^3$), fluoranteno ($0,074 \text{ ng}/\text{m}^3$) e criseno ($0,040 \text{ ng}/\text{m}^3$) e atribuídas à emissão da queima de combustível tipicamente brasileiro (gasolina adicionada de álcool).

Gunawardena *et al.* (2012) relacionaram o tráfego de veículos à poluição nos grandes centros urbanos através da análise de partículas totais em suspensão, HPAs e metais pesados. A coleta foi realizada em um período de 8 horas, abrangendo os períodos mais intensos de tráfego de veículos e com volume de ar fixado em 120 m^3 . Os resultados obtidos mostram que há uma predominância de HPAs de 3 e 4 anéis, provenientes da queima do diesel e que veículos a gasolina geram HPAs de 4 e 5 anéis. Dentre os metais analisados, os maiores níveis detectados foram os de zinco ($0,32 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e chumbo ($0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Hallsal *et al.* (2008) estudaram os níveis de HPAs na atmosfera de Lancaster, Reino Unido, e obtiveram resultados entre $35,3 \text{ ng}/\text{m}^3$ a $95,3 \text{ ng}/\text{m}^3$ de HPAs totais. As maiores concentrações foram observadas para o acenafteno ($7,44 \text{ ng}/\text{m}^3$), o fluoreno ($11,0 \text{ ng}/\text{m}^3$) e o fenantreno ($62,7 \text{ ng}/\text{m}^3$). Segundo os autores tais valores foram relacionados à combustão automotiva e de biomassa.

Na área industrial de Agra, Índia, Lakhani (2012) analisou os 16 HPAs prioritários associados ao PTS. Os níveis médios de PTS foram de $348 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e os HPAs mais abundantes foram os de 4, 5 e 6 anéis representados pelo: benzo(a)antraceno+criseno (média de $14,1 \text{ ng}/\text{m}^3$), benzo(b)fluoranteno+benzo(k)fluoranteno (média de $20,5 \text{ ng}/\text{m}^3$), benzo(a)pireno (média de $12,3 \text{ ng}/\text{m}^3$), dibenzo(a,h)antraceno+indeno(1,2,3-cd)pireno (média de $17,3 \text{ ng}/\text{m}^3$) e benzo(g,h,i)perileno (média de $11,1 \text{ ng}/\text{m}^3$). Tais emissões foram atribuídas principalmente à combustão de diesel e gás natural, juntamente com contribuição das emissões de queima da gasolina, carvão e coque.

Quiterio *et al.* (2005) avaliaram os níveis de partículas totais em suspensão e metais associados da região da Baixada Fluminense, Rio de Janeiro. Dos sete distritos analisados, apenas um não ultrapassou os padrões estabelecidos pela legislação brasileira em vigor quanto às partículas em suspensão. Os metais Ca, Mg, Na, K, Mn, Fe, Zn, Cu, Co, Cr, Ni, Al, Cd e Pb foram analisados. Níveis elevados de zinco ($7465,1 \text{ ng/m}^3$), cobre ($610,7 \text{ ng/m}^3$), cádmio (468 ng/m^3) e chumbo ($46,6 \text{ ng/m}^3$) foram atribuídos às emissões antropogênicas, provavelmente decorrentes da queima do diesel e de atividades industriais típicas da região.

A influência de veículos a diesel, quanto aos níveis de PTS, MP_{10} e metais Cu, Fe, Mn e Zn foi observada em um terminal de ônibus da cidade de Salvador por Pereira *et al.* (2007). As maiores concentrações encontradas foram de: MP_{10} : $393 \text{ } \mu\text{g/m}^3$, zinco: $40,8 \text{ ng/m}^3$ e cobre: $5,88 \text{ ng/m}^3$. A ocorrência foi relacionada à queima do diesel, da gasolina, ao uso dos freios e a detritos de pneus.

Silva *et al.* (2010) analisaram o material particulado de tamanho aerodinâmico de $10 \text{ } \mu\text{m}$ na Região Metropolitana do Rio de Janeiro no ano de 2005 e detectaram a presença de vários metais associados: Cd, Ce, Cu, La, Mo, Ni, Pb, Pd, Rh, Sb e Sn. Os autores sugerem que os metais são provenientes da degradação dos catalisadores automotivos.

Basha *et al.* (2010) analisaram as partículas totais em suspensão (PTS) e sua composição quanto aos metais pesados em uma região industrial do oeste da Índia. A concentração de PTS na região variou de $220,5 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ a $1130 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ nos anos de 2004 e 2005, considerados como níveis extremamente elevados. Em relação aos metais pesados, os maiores níveis foram observados para o ferro ($98,50 \text{ } \mu\text{g/m}^3$), zinco ($24,93 \text{ } \mu\text{g/m}^3$) e cobre ($3,66 \text{ } \mu\text{g/m}^3$).

2.5.1 O monitoramento da qualidade do ar no Estado do Ceará

Entre os anos de 1993 e 2001, a Superintendência Estadual do Meio Ambiente do Ceará (SEMACE) realizou um programa de combate à poluição, implantando estações de monitoramento para as partículas totais em suspensão (PTS), dióxido de enxofre (SO_2) e fumaça preta (FP) na cidade de Fortaleza-Ceará e sua região metropolitana.

Segundo Silva (2010), neste período a SEMACE implantou e monitorou quatro estações de monitoramento da qualidade do ar no município de Fortaleza e em sua Região Metropolitana nos seguintes locais: Estação I, situada na Avenida do Imperador, no centro de Fortaleza, implantada em agosto de 1993 que media as emissões decorrentes do intenso tráfego veicular na região central da cidade; Estação II, também implantada em agosto de

1993, localizada no Conjunto Acaracuzinho no município de Maracanaú que media a influência das emissões atmosféricas do Distrito Industrial; Estação III, localizada na Avenida Presidente Castelo implantada em agosto de 1993 que media as emissões veiculares e industriais da região situada próximo ao mar (Praia da Leste-Oeste) e por fim a Estação IV implantada em janeiro de 1997 na Avenida Padaria Espiritual, no bairro Castelão, que media a poluição atmosférica gerada na região sob influência da queima de lixo do aterro sanitário do Jangurussu.

Os níveis de PTS encontrados pelo órgão Estadual e relatado por Silva (2010) durante o período de 1993 a 2001 variaram entre $77,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $117,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (média de $87,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) na Estação I (centro da cidade), caracterizando como de *bom a regular* a qualidade do ar na região em estudo. Na estação II (área industrial) foram encontrados níveis de PTS entre $46,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $74,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (média de $60,26 \mu\text{g}/\text{m}^3$) para o período entre 1993 e 2000, caracterizando uma *boa* qualidade do ar para este parâmetro. Na estação III os níveis encontrados de PTS variaram entre $65,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $143,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (média de $93,89 \mu\text{g}/\text{m}^3$) no período de 1994 a 2000, sendo também caracterizada como de *boa a regular* quanto a qualidade do ar. Finalmente na Estação IV, no entorno do aterro sanitário, foram encontrados níveis de PTS entre $76,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $122,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (média de $93 \mu\text{g}/\text{m}^3$) no período de 1997 a 2001. A qualidade do ar nesta região apresentou-se *boa* apenas no ano de 1999 e *regular* para todos os demais anos monitorados.

A partir do ano de 2001 o programa de monitoramento de qualidade do ar da SEMACE foi desativado devido a questões de ordem político-governamentais, e, desde então, nenhuma informação a respeito das emissões de poluentes e qualidade do ar em Fortaleza tem sido oficialmente divulgada (OLIVEIRA, 2013). A SEMACE atualmente realiza apenas campanhas periódicas de monitoramento da fumaça preta em avenidas de intenso fluxo de veículos pesados nos principais municípios do Estado do Ceará.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Estudo comparativo entre os aparatos e metodologias utilizados na amostragem e análise do material particulado

Inicialmente estudos comparativos foram conduzidos para as diferentes condições experimentais empregadas no trabalho, especificamente envolvendo: 1 – a eficiência de retenção do material particulado pelas bombas de média vazão e o amostrador padrão MiniVol da AirMetrics®; 2 – a natureza química dos filtros (membranas) empregados na retenção dos materiais particulados; 3 – os solventes empregados para extração dos HPAs da fase particulada e 4 – o tipo de meio ácido e técnica de digestão do material particulado visando extração dos metais associados a fase sólida particulada.

3.2 Estudos de monitoramento atmosférico do material particulado

3.2.1 Local e período/frequência de amostragem

A área de monitoramento estudada localiza-se no entorno do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE), na estação meteorológica do Laboratório de Energias Renováveis e Conforto Ambiental, 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. A localização do sítio de amostragem está indicada na Figura 2.

Em média, cerca de 42.000 veículos trafegam por dia no trecho em estudo, sendo classificado como um dos trechos mais congestionado da cidade de Fortaleza. Além dos veículos de pequeno, médio e grande porte, aproximadamente 21 linhas de ônibus diurnas e 4 linhas noturnas, 3 linhas de *Vans* (transporte alternativo) municipais e 5 intermunicipais percorrem a região (ETUFOR, 2013), caracterizando a região como um local sob forte influência de emissões provenientes da combustão automotiva.

Figura 2 – Mapa de localização do sítio de amostragem na Avenida Treze de Maio (ponto em azul) na área da estação meteorológica do Instituto Federal do Ceará (IFCE).



Fonte: Google Earth (acessado em 25/02/2014). Edição: Autor (2014).

As amostragens foram realizadas com frequência amostral de 6 dias no período de **07 de agosto a 05 de novembro de 2013** e cada uma teve duração de 24 horas, iniciando às 6 horas da manhã, perfazendo um total de **16 coletas**. As amostragens foram realizadas em duplicata usando duas bombas AirCheck devidamente calibradas.

Os parâmetros de temperatura, umidade relativa, precipitação pluviométrica, velocidade e direção dos ventos foram simultaneamente medidos usando uma estação meteorológica automática da Instrutemp modelo ITWH1080. Os dados obtidos de forma diária foram relacionados aos observados pela Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (FUNCEME, 2013) se mostrando semelhantes para os parâmetros de temperatura e umidade relativa do ar. Os dados coletados na estação meteorológica da FUNCEME e na estação Instrutemp modelo ITWH1080 estão apresentados nos Anexos C e D deste trabalho.

3.2.2 Dispositivos de amostragem dos particulados e filtros empregados

Um sistema MiniVol da AirMetrics® (Figura 3a), gentilmente cedido pelo Laboratório de Energias Renováveis e Conforto Ambiental (LERCA) do IFCE, que opera na faixa de 3 a 10 L/min, foi utilizado na coleta das partículas totais em suspensão (PTS) para fins de comparação/validação dos resultados obtidos usando o sistema de bombas AirCheck® (modelo XR5000 da SKC) (Figura 3b), que opera na faixa de 2 a 5 L/min, empregado no estudo. O MiniVol é um equipamento de uso certificado na amostragem de particulados atmosféricos (BALDAUF *et al.*, 2001; SAFAR e LABIB, 2010; TAO *et al.*, 2013) que utiliza o princípio impactoção/filtração para coleta de particulados com tamanhos aerodinâmicos entre as partículas totais (PTS) e as partículas inaláveis até 2,5 µm.

Figura 3 – Sistema de amostragem de material particulado MiniVol da AirMetrics® (a) e Bomba AirCheck XR5000 da SKC (b).



Fonte. Autor (2014).

O sistema MiniVol e as duas bombas AirCheck[®] foram ajustados para uma vazão de $3,75 \pm 0,5$ L/min com o auxílio de um bolhometro calibrado de 1000 mL da DiogoLab[®]. A *inlet* (cabeça seletora do tamanho de partículas) de PTS foi selecionada para o MiniVol. As bombas da SKC foram acopladas a cassetes em acrílico de 37 mm com suporte *PAD* de malha fina em aço inox para comportar o filtro coletor e evitar alterações físicas nas membranas durante as amostragens. Cada bomba foi acoplada a um gasômetro da LAO G0,6 a fim de se obter com precisão o volume de ar amostrado. Para avaliação do desempenho dos dois sistemas de coleta do PTS foram utilizadas membranas em acetato de celulose (Sartorius[®]), fibra de vidro (Macherey-Nagel[®]) e politetrafluoretileno (PTFE) (Unifil[®]).

3.2.3 Filtros e solventes empregados na extração do HPAs associados ao material particulado

Para seleção da membrana filtrante com maior estabilidade química durante a extração dos HPAs seguida da digestão dos metais, três tipos de membrana (filtro) foram imersas, individualmente, em 10 mL dos dois solventes mais comumente usados na extração dos HPAs: diclorometano puro e a mistura acetona:hexano 1:1 v/v. O contato foi mantido por 1 h em frasco fechado.

Para a seleção do melhor solvente extrator de HPAs, 300 µL de uma solução multicomponente de HPAs modelo, representados pelo naftaleno, antraceno e pireno (Acros[®]), reagentes de fácil aquisição no mercado e representantes dos HPAs de 2, 3 e 4 anéis respectivamente, com concentração de 100 mg.L^{-1} em diclorometano foram usados na impregnação das três membranas em estudo (acetato de celulose, fibra de vidro e PTFE). Após a evaporação completa do solvente, as moléculas retidas no carvão foram submetidas à extração com os dois solventes distintos: 10 mL de diclorometano (meio extrator1) e 10 mL de uma mistura acetona:hexano 1:1 v/v (meio extrator 2) com ajudado sistema sonicador Unique Modelo DES500.

Segundo Fernandes *et al.* (2002) e Callén *e tal.* (2007) a sonicação se constitui em um método prático e rápido de extração de HPAs em meios porosos na análise de amostras em estudos de contaminação atmosférica. Cada amostra foi filtrada em filtro seringa em PTFE ($d = 25 \text{ mm}$ e $0,45 \text{ µm}$ de porosidade), avolumada a 10 mL e analisada por cromatografia líquida (HPLC) para calcular o grau de recuperação de cada molécula.

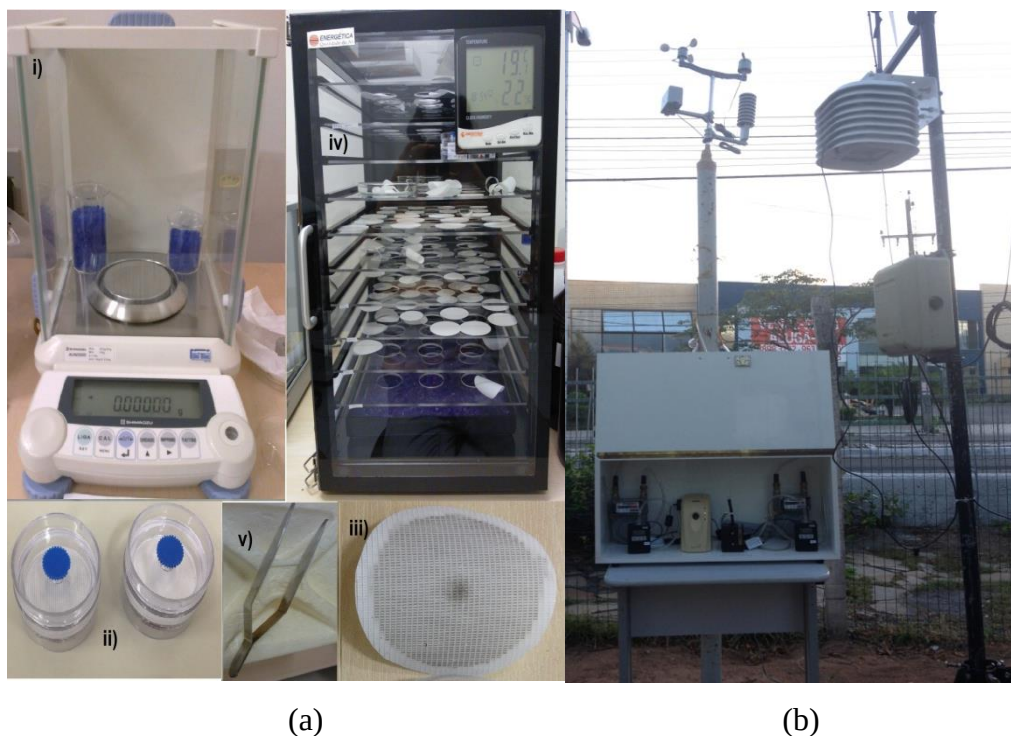
3.2.4 Técnicas de digestão do material particulado

Amostras coletadas de PTS entre abril e julho de 2013 usando filtros em acetato de celulose, fibra de vidro e PTFE foram submetidas a testes de digestão em três meios ácidos: **1** – água régia (HNO_3 conc./ HCl conc. 1:3v/v, Meio A) e **2** – mistura de HNO_3 , HCl , HF e HClO_4 (meio B) e **3** – solução oxidante de HNO_3 P.A, HClO_4 0,1 M e HF P.A (Meio C), conforme descrito por Piñeiro-Iglesias *et al.* (2003). As digestões foram realizadas segundo as técnicas de: **a)** digestão em cápsula aberta com aquecimento a 90 °C por 4 horas, **b)** digestão em tubo fechado em bloco digestor a 180 °C ou 200 °C ou 250 °C por 10 horas, **c)** calcinação em forno mufla a 550 °C por 4 horas, seguido de solubilização das cinzas em água régia e **d)** aquecimento em reator autotérmico (bomba) 90 °C por 12 horas (conforme PIÑEIRO-IGLESIAS *et al.*, 2003) ou a 215 °C por 4 horas. O reator autotérmico cilíndrico utilizado é feito em aço inoxidável com porta amostra em teflon de volume útil de 50 mL.

3.3 Metodologia de monitoramento atmosférico do material particulado (PTS)

Nesta etapa para a coleta do material particulado total em suspensão foram utilizadas duas bomba AirCheck 5000 SKC com fluxo de ar ajustado em 3,75 L/min e cassete em acrílico de 37 mm, com suporte (PAD) em malha fina de aço inox para suporte da membrana (filtro) coletora. A bomba foi acoplada ao gasômetro da LAO G0,6 para medição do volume de ar amostrado. Na amostragem de material particulado, HPAs e metais associados foi utilizado o filtro de melhor reposta da fase anterior (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%). A Figura 4 mostra os diversos aparatos experimentais usados no processo de amostragem.

Figura 4 – (a) Aparatos experimentais usados nas coletas dos poluentes atmosféricos: i) balança analítica, ii) cassetes plásticos, iii) filtro após coleta, iv) câmara dessecadora, v) pinça de manuseio dos filtros. (b) Conjuntos de bombas e estação meteorológica no ponto de amostragem.



Fonte. Autor (2014).

3.4 Metodologias analíticas

3.4.1 Quantificação do material particulado

A avaliação da concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) do material particulado (PTS) foi feita por gravimetria, na qual os filtros foram pesados antes e depois da amostragem em uma balança analítica Shimadzu modelo AUW220D com precisão de $\pm 0,01$ mg, no Laboratório de Tecnologia Química (LTQ) do IFCE. A concentração do material particulado foi determinada a partir da razão entre a massa de sólidos e o volume de ar amostrado, conforme apresentado na Equação 1:

$$\text{PTS}(\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{(m_f - m_i) \times 10^6}{V} \quad (1)$$

Onde: m_f é a massa final do filtro em gramas; m_i é a massa inicial do filtro em gramas, V é o volume do ar amostrado dado pelo gasômetro e 10^6 é o fator de conversão de gramas para microgramas.

3.4.2 Identificação e quantificação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) associados ao material particulado

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 (33 x 88 mm).

Antes da extração adicionou-se cerca de 200 mL de acetona: hexano 1:1 v/v (melhor solvente) ao extrator com o cartucho e se refluxou durante duas horas para fins de limpeza do sistema. Após o resfriamento, o solvente é descartado e o filtro de PTFE contendo o material particulado é conduzido ao cartucho limpo e seco. A amostra foi então extraída com 200 mL da mistura acetona:hexano (1:1) grau cromatográfico durante 10 horas com uma taxa de pelo menos quatro ciclos de extração por hora. Paralelamente um ensaio em branco foi realizado com o filtro (membrana) sem material particulado.

Após a extração dos HPAs, o extrato foi filtrado em lã de vidro, conduzido a um rotaevaporador e concentrado a 1,0mL. A etapa final envolve a filtração do extrato em filtro seringa em PTFE e análise por cromatografia líquida e gasosa.

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 de método da EPA 610 (Thermo Scientific, 2013), em 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), usando comprimento de onda de 225nm, volume de injeção de 20 μ L, fase móvel acetonitrila/água, vazão de 1,25 mL/min, com gradiente de eluição descrito na Tabela 4.

Tabela 4 – Composição do gradiente de eluição empregado nas análises por cromatografia líquida dos HPAs (HPLC).

Tempo (min)	Composição da fase móvel	
	% Água	% Acetonitrila
1,0	40	60
45,0	0	100
50,0	40	60
55,0	40	60

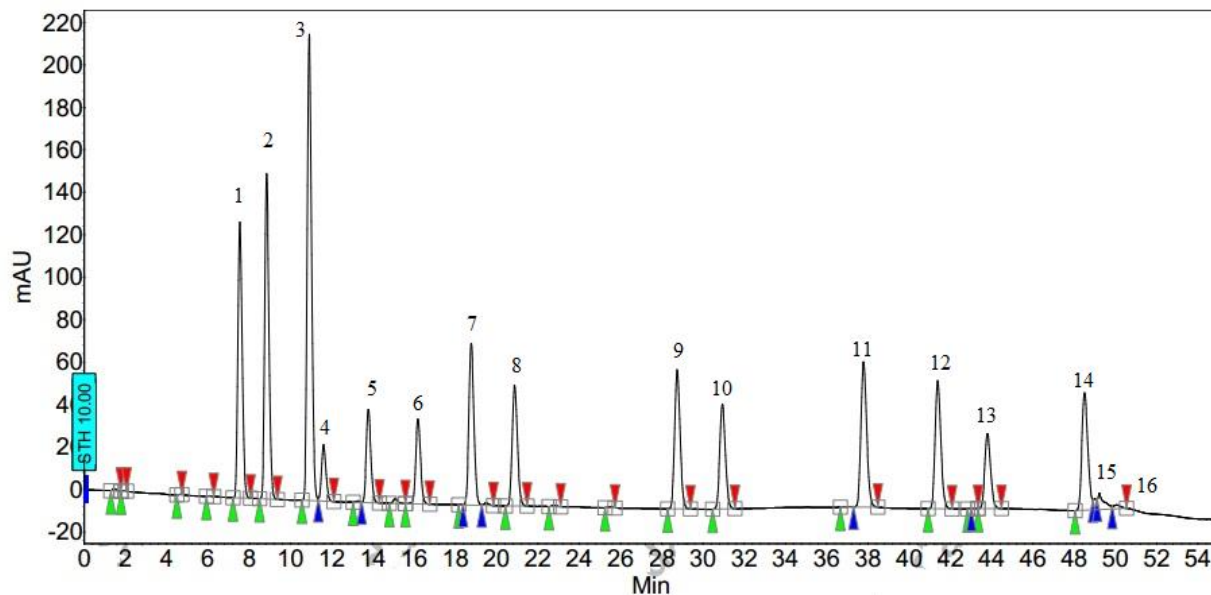
Fonte. Autor (2014).

As concentrações individuais dos 16 HPAs foram estimadas pelo método do padrão externo usando para comparação a 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 calibrationmix 10 $\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$ in acetonitrile. Cod.: 47940-U). Os limites de detecção encontrados para os HPAs foram: naftaleno, acenaftaleno, fenantreno pireno fluoranteno, benzo(a)pireno (1,0 $\mu\text{g}.\text{L}^{-1}$); acenafteno (2,0 $\mu\text{g}.\text{L}^{-1}$), fluoreno, antraceno e dibenzo(a,h)antraceno (4,0 $\mu\text{g}.\text{L}^{-1}$); benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno (3,0 $\mu\text{g}.\text{L}^{-1}$); benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno (5,0 $\mu\text{g}.\text{L}^{-1}$). As curvas de calibração para cada HPA estão apresentadas no Anexo E deste trabalho.

A análise por cromatografia gasosa (GC/MS) para confirmação estrutural dos HPAs foi realizada no Laboratório de Tecnologia Química do IFCE segundo metodologia adaptada de Fernandes *et al.* (2002) usando um GC modelo Thermo FOCUS equipado com detector seletivo de massas DSQ 2. As condições empregadas nas análises foram as seguintes: programação da temperatura do forno de 60°C a 8°C/min até 120°C, seguido de degrau de 6°C/min até 300°C com permanência nesta temperatura (patamar) por 6,5 min; temperatura do injetor de 250°C; He como gás de arraste (1mL/min), volume de injeção de 1 μL e modo de operação tipo *splitless*. Os parâmetros de espectrometria de massa foram: modo de impacto de elétrons a 70 eV, temperatura da fonte de 250°C, linha de transferência a 300°C, eletromultiplicadora a 1200V, velocidade de varredura de 1,5 scans/s no intervalo de massa de 50-500 *m/z*. Particularmente, o registro dos espectros foi feito após 5 minutos da injeção.

Os cromatogramas típicos da mistura padrão de HPAs por HPLC e GC/MS estão apresentados nas Figuras 5a e 5b, respectivamente.

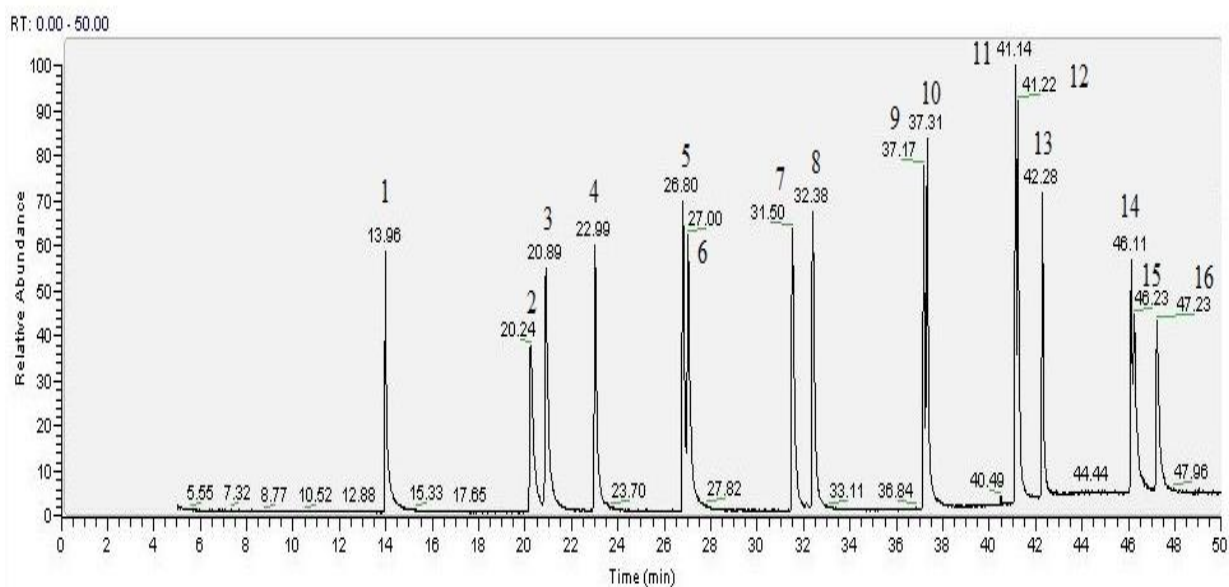
Figura 5 – Cromatogramas típicos da análise do padrão analítico de HPAs prioritários por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC/UV-Vis) (a) e por cromatografia gasosa com detector espectrométrico de massas (CG/MS) (b).



(a)

1 – naftaleno, 2 – acenafteno, 3 – acenaftaleno, 4 – antraceno, 5 – fenantreno, 6 – fluoreno, 7 – fluoranteno, 8 – benzo(a)antraceno, 9 – criseno, 10 – pireno, 11 – benzo(a)pireno, 12 – benzo(b)fluoranteno, 13 – benzo(k)fluoranteno, 14 – dibenzo(a,h)antraceno, 15 – benzo(g,h,i)perileno e 16 – indeno(1,2,3-cd)pireno.

Fonte: Autor (2014).



(b)

1 – naftaleno, 2 – acenaftaleno, 3 – acenafteno, 4 – fluoreno, 5 – fenantreno, 6 – antraceno, 7 – fluoranteno, 8 – pireno, 9 – benzo(a)antraceno, 10 – criseno, 11 – benzo(b)fluoranteno, 12 – benzo(k)fluoranteno, 13 – benzo(a)pireno, 14 – indeno(1,2,3-cd)pireno, 15 – dibenzo(a,h)antraceno e 16 – benzo(g,h,i)perileno.

Fonte: Autor (2014).

3.4.3 Determinação dos metais associados ao material particulado

A digestão do material particulado (PTS) para a análise do teor de metais associados foi realizada segundo Piñeiro-Iglesias *et al.* (2003), técnica que se mostrou mais adequada durante a etapa de triagem inicialmente executada. Em detalhes, neste procedimento, o filtro coletado, e após submetido a extração dos HPAs, foi levado para um béquer em Teflon e tratado com 5mL de HF P.A. (Merck) e 2,5 mL de HNO₃ P.A. (Merck) e acondicionado dentro de um reator autotérmico a 90 °C por 12 horas. Após resfriamento são acrescidos mais 2,5 mL de HClO₄ (Merck) 0,1 M e 1 mL de HNO₃ P.A. Para finalizar, a amostra foi submetida a evaporação lenta em chapa de aquecimento até próximo a secura quando então são adicionados mais 2,5 mL de HNO₃ P.A. A amostra digerida foi diluída a 50 mL usando água ultrapura (< 18 MΩ/cm) obtida em sistema UHQ OS-MK3 ELGA.

Os metais ferro (Fe), cobre (Cu), zinco (Zn) e chumbo (Pb) foram analisados em um espectrofotômetro de absorção atômica GBC932AA do Laboratório de Tecnologia Química do IFCE. As concentrações foram determinadas a partir das respectivas curvas de calibração de cada metal usando padrões analíticos Quimis® dos respectivos metais. As condições absorciométricas utilizadas estão apresentadas na Tabela 5. As curvas de calibração para cada metal estão apresentadas no Anexo F deste trabalho.

Tabela 5 – Condições analíticas usadas nas determinações dos metais pesados associados aos materiais particulados (PTS).

Metal	Corrente da Lâmpada (mA)	Chama	Comprimento de onda (nm)	Limite de detecção (µg.L⁻¹)
Fe	7,0	Ar-acetileno	248,3	0,05
Cu	3,0		324,7	0,025
Zn	5,0		213,9	0,08
Pb	5,0		217	0,06

Fonte: Autor (2014).

3.5 Tratamento estatístico dos dados

Para o tratamento dos dados obtidos neste trabalho foram utilizadas as estatísticas descritivas relacionadas à média (χ), ao desvio padrão (σ) e ao coeficiente de variação (C_v).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo comparativo entre os aparatos e metodologias utilizadas na amostragem e análise do material particulado, HPAs e metais

Nesta etapa do trabalho foram realizados ensaios comparativos entre as performances dos sistemas de amostragem do ar, eficiências das membranas e diferentes solventes utilizados e técnicas de digestão dos filtros empregados. Este estudo inicial foi conduzido visando aumentar o grau de recuperação de cada analito e garantir a reprodutibilidade dos valores obtidos.

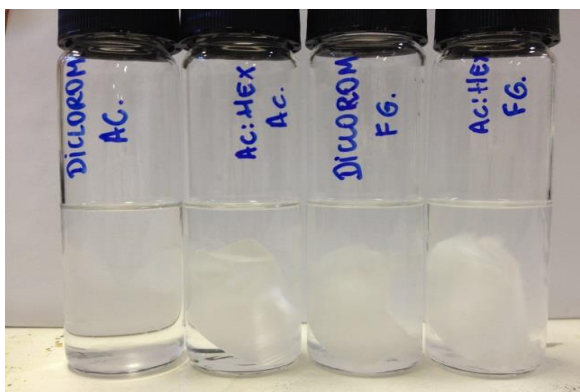
Inicialmente foi avaliada a reatividade das membranas filtrantes de acetato de celulose (AC), fibra de vidro (FG) e politetrafluoretileno (PTFE) aos solventes usados na pesquisa. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela e na Figura 6.

Tabela 6 – Ensaio de seleção da membrana filtrante a ser empregada na amostragem do material particulado usando os diferentes solventes selecionados. V (solvente) = 10 mL.

Membrana	Reatividade ao solvente	
	CH ₂ Cl ₂	Acetona:Hexano (1:1 v/v)
Acetato de celulose	Dissolução	Dissolução parcial
Fibra de vidro	Gelificação	Gelificação
PTFE	Não verificada	Não verificada

Fonte: Autor (2014).

Figura 6 – Membranas de acetato de celulose (AC) e fibra de vidro (FG) em dissolução nos solventes: diclorometano e mistura acetona:hexano (1:1 v/v).



Fonte: Autor (2014).

Neste estudo observa-se que o filtro de acetato de celulose sofre ataque químico pelo diclorometano (dissolução total) e pela mistura acetona:hexano (1:1 v/v) (dissolução parcial). Já o filtro em fibra de vidro assume um aspecto gelificado, formando um material turvo e viscoso, o que dificulta intensamente os desenvolvimentos experimentais subsequentes. Desta forma, apenas a membrana em PTFE que permaneceu inerte ao contato com os solventes pode ser utilizada na etapa de extração dos HPAs, sendo a partir de então o meio mais indicado para a determinação destes compostos aromáticos.

Os resultados dos estudos (ensaios em triplicatas) para seleção do meio solvente com maior seletividade a extração dos HPAs modelo representados pelas moléculas de naftaleno, antraceno e pireno estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Ensaios de seleção do solvente a ser empregado na extração dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos selecionados usando membrana em PTFE como filtro. C_0 (HPA) = 100 mg.L⁻¹. V (solvente) = 10 mL.

HPA	Grau de recuperação %			
	CH ₂ Cl ₂		Acetona:Hexano (1:1 v/v)	
	χ	σ	χ	σ
Naftaleno	49,9	2,81	89,9	4,18
Antraceno	59,6	2,91	103,1	3,23
Pireno	78,1	4,48	99,1	1,21

Fonte. Autor (2014).

Conforme a Tabela 7 a espécie solvente que apresentou melhor resposta na recuperação das moléculas modelo adsorvidas na membrana de PTFE foi representado pela mistura acetona:hexano (1:1 v/v), com 89,9 % de recuperação para o naftaleno 103,1 % de recuperação para o antraceno e 99,1 % para o pireno. O desvio padrão (σ) para os ensaios em triplicata foi menor que 5 % para as três moléculas modelos em ambos os solventes. Resultados semelhantes foram observados por Guerin (1998) e Punín-Crespo *et al.* (2006).

A Tabela 8 apresenta os resultados experimentais de avaliação da eficiência do aparato a ser usado na coleta dos materiais particulado na área em estudo usando membrana de PTFE sobre PAD de aço.

Tabela 8 – Concentrações mássicas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) dos materiais particulados em filtro de PTFE nos dois sistemas de coletas selecionados em estudo: MiniVol e bombas AirCheck.

PTS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	MiniVol	Bomba AirCheck No.01	Bomba AirCheck No.02
			C_v (%)
PTFE	150,1	138,9	141,7
	41,7	40,8	41,5
	113,4	110,0	111,2
	122,7	117,2	116,9
	79,6	72,3	71,8

Fonte: Autor (2014).

Os resultados da Tabela 8 mostram que o coeficiente de variação (C_v) para as concentrações de PTS foi inferior a 6,0 % usando os sistemas MiniVol e bombas AirCheck sobre membrana de PTFE, o que mostra homogeneidade e reprodutibilidade entre os dados quando estes sistemas são empregados. Entre as bombas AirCheck os coeficientes de variação são ainda menores e não ultrapassam 1,4 %, o que mostra que tais sistemas são muito semelhantes quanto a performance de coleta.

Com foco na quantificação apenas do material particulado (PTS) ensaios complementares foram realizados com filtros em fibra de vidro e acetato de celulose, neste caso não se objetivando a quantificação dos HPAs, pois como visto anteriormente estes materiais apresentam incompatibilidade química com os solventes testados. Os resultados de concentração obtidos quando se utilizam as bombas AirCheck e o sistema MiniVol mostraram valores de C_v variando entre 14,6 % a 42,2 % para o filtro em fibra de vidro e de 15,9 % a 47,7 % para o filtro em acetato de celulose, os quais podem ser inadequados para um determinado tipo de aplicação. Apesar disso na literatura são relacionados vários estudos de poluição atmosférica em que filtros em fibra de vidro e acetato de celulose são usados na determinação de PTS e metais presente no material particulado (WITTMAACK e KECK, 2004; SRIVASTAVA *et al.*, 2009; MAGALHÃES *et al.*, 2010).

Adicionalmente, testes nas mesmas condições da Tabela 8 quando executados com um PAD comercial feito em celulose como suporte das membranas de fibra de vidro, acetato de celulose e PTFE mostraram também resultados discrepantes na concentração de PTS medida, neste caso com coeficientes de variação entre 29,8 % e 69,7 %. Esses valores

inviabilizam o uso deste material como suporte das membranas filtrantes, ratificando na pesquisa o uso da malha em aço como material ideal a este tipo de investigação.

Por fim foram realizados estudos de digestão para definição da melhor técnica de solubilização do material particulado nos três tipos de filtros em estudo: acetato de celulose, fibra de vidro e PTFE visando a determinação de metais, por exemplo. Em geral nesta etapa observou-se que a membrana em acetato de celulose foi digerida em todos os meios ácidos utilizados e em quase todas as técnicas utilizadas. O material particulado contido no filtro em acetato de celulose, por sua vez, só não foi digerido nos ensaios usando aquecimento em sistema aberto nas condições mais brandas de aquecimento: 90 °C por 4 horas. Em uma situação em que a fibra celulósica pode ser empregada na coletado material particulado, a mesma pode ser facilmente utilizada na análise conjunta dos metais associados, embora não possa sê-lo para a quantificação simultânea dos HPAs devido ao efeito de dissolução/gelificação da membrana produzida pelo solvente, o que leva a perdas e diversas dificuldades experimentais.

Por outro lado, no filtro em fibra de vidro verifica-se gelificação da membrana em todos os meios e técnicas empregadas, apresentando-se o material particulado apenas parcialmente digerido. Particularmente, na técnica de digestão em forno mufla a 550 °C forma-se um resíduo vítreo que adere a superfície do cadinho impedindo a quantificação precisa dos metais em estudo.

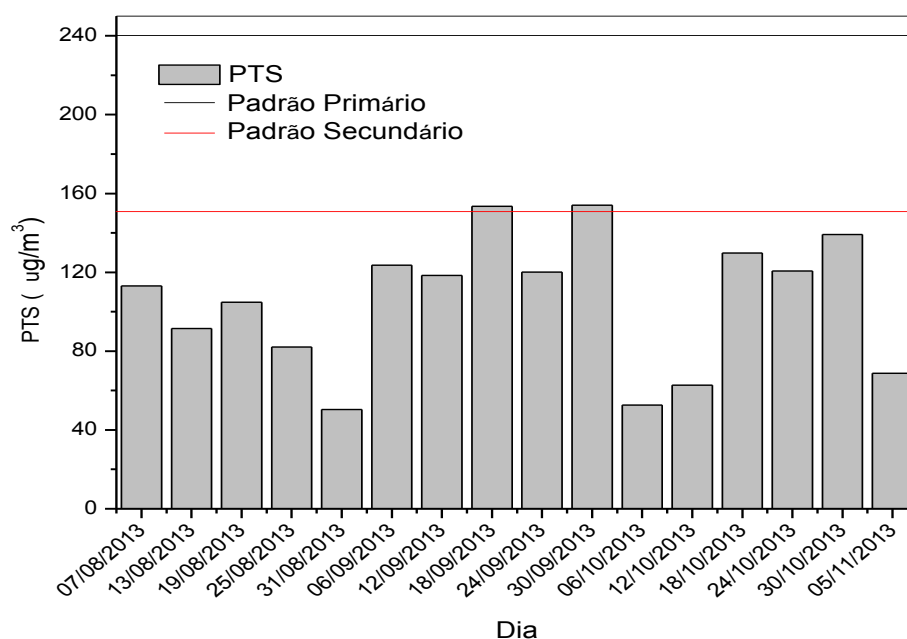
O filtro em PTFE e o material particulado mantiveram-se intactos após os processo de digestão na água-régia (15 mL de HCl:HNO₃ 3:1, Meio A) e mistura ácida contendo 3 mL HNO₃, 1 mL HCl, 1 mL HF, 1 mL HClO₄ (meio B), sendo o PTS somente totalmente digerido a 90 °C/12h quando usada a mistura oxidante (5 mL HF + 2,5 mL HNO₃/2,5 mL HClO₄ + 1 mL HNO₃/ 2,5 mL HNO₃, Meio C) em várias etapas, conforme descrito por Piñeiro-Iglesias *et al.* (2003), sendo esta a melhor técnica experimental para a determinação simultânea de HPAs e digestão do material particulado visando a análise de metais. Os resultados sumarizados desta etapa estão apresentados no Anexo G deste trabalho.

4.2 Partículas totais em suspensão

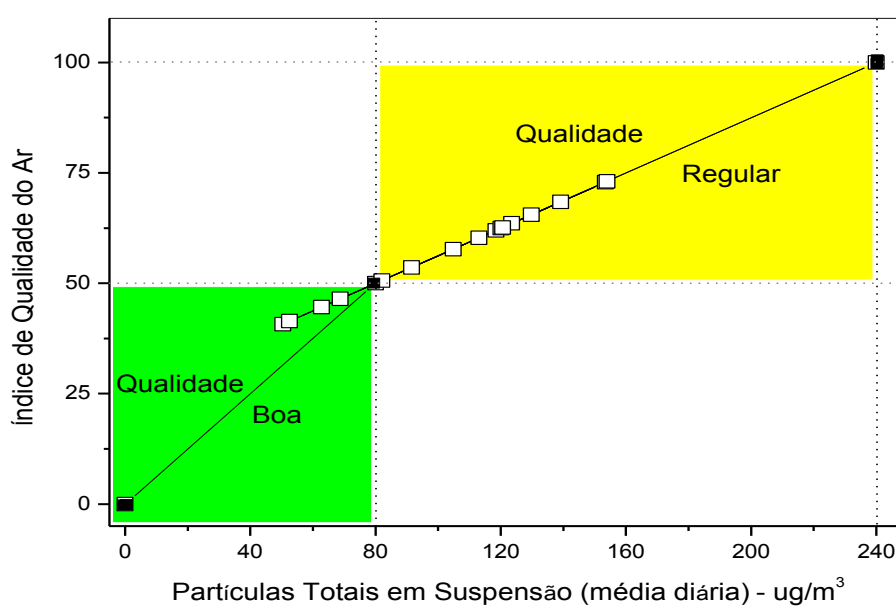
Os níveis de partículas totais em suspensão (PTS) e a estimativa dos índices de qualidade do ar para o parâmetro PTS no período de 07 de agosto a 05 de novembro de 2013 no ponto de amostragem da Avenida Treze de Maio estão apresentados na Figura 7.

Os valores foram comparados e calculados a partir dos limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 03/90 para padrão primário ($240 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e para padrão secundário ($150 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e ainda com os padrões de qualidade do ar relacionados pela CETESB (CETESB, 2012).

Figura 7 – Concentração de PTS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) (a) e índices de qualidade do ar para PTS (b) no período de 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.



(a)



(b)

Fonte: Autor (2014).

Na Figura 7a observa-se que a média diária das concentrações de material particulado amostrado no local (mínima de $50,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e máxima de $154,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$) não excede os valores diários de padrão primário estabelecido pela Resolução CONAMA 03/90 ($240 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e que das 16 coletas somente em dois episódios foram excedidos os valores estabelecidos em relação ao padrão secundário ($150 \mu\text{g}/\text{m}^3$), correspondente a valores de $153,48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $154,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Essa variação entre os níveis de PTS obtidos pode ser atribuída às condições meteorológicas diárias (precipitação pluviométrica, umidade relativa do ar, velocidade dos ventos) e ao fluxo irregular de veículos.

Baseado nos valores obtidos para PTS e no Índice de Qualidade do Ar estabelecido pela CETESB (2012) pode-se inferir que, em relação às PTS, a qualidade do ar no trecho em estudo variou de *bom a regular*, estando 75% do período amostrado o ar na condição *regular* (12 amostras), conforme apresentado na Figura 7b. Estes valores apontam que a qualidade do ar na região, em relação às PTS, tem diminuído, ficando na condição regular principalmente durante os dias da semana com intenso tráfego de veículos.

Para comparação relatamos os resultados obtidos por Silva (2010) e os obtidos neste trabalho, os quais estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Níveis mensais médios de PTS relatados por Silva (2010) e observados nesta pesquisa para os meses de agosto a outubro no período na Estação I da SEMACE localizada no centro comercial de Fortaleza.

Mês/Ano	1997	1998	1999	2000	2001	2013 (Esta pesquisa)
Agosto	110,4	95,1	114,6	145,2	125,2	88,4
Setembro	116,4	101,5	106,8	120,1	111,2	133,9
Outubro	105,5	105,5	90,1	120,8	105,5	100,9
Média do trimestre	110,8	100,7	103,8	128,7	113,9	107,8
Média anual	93,3	100,1	101,3	106,2	105,4	NA

NA – Não avaliado.

Fonte: Autor (2014).

Na Tabela 9 comparando os dados de PTS obtidos no Centro de Fortaleza pelo Programa de Qualidade do Ar da SEMACE no período de 1997 a 2001 na Estação I, com valor mínimo de $90,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e máximo de $145,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para os meses de agosto a outubro, observam-se valores semelhantes aos obtidos em 2013 segundo este trabalho, com mínimo de

88,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e máximo de 133,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Assim pode-se inferir que a qualidade do ar *permanece regular* na maioria dos dias, tendendo a valores mais elevados durante os dias da semana de maior tráfego veicular e mais aceitáveis nos fins de semana, como já observado por Silva (2010). Essa tendência de estabilização nos níveis de PTS na série histórica entre 1997 e 2013 pode está relacionada a implementação de programas de melhoria da qualidade de combustíveis e a eficiência dos catalisadores automotivos (RANGEL e CARVALHO, 2013), cujo uso se tornou obrigatório nos veículos leves a partir de 1997 e pesados entre 2012 e 2016 (PROCONVE, 2011).

Particularmente durante o período em estudo, pode-se observar que os níveis mais baixos de PTS foram observados durante os fins de semana e feriados (entre 50,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 62,76 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), quando o fluxo de veículos é menor, como relatado anteriormente. No dia 25 de agosto de 2013, embora tal amostragem tenha sido realizada em um fim de semana, foi verificado um maior nível de PTS (82,08 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), o que pode ser atribuído às intensas atividades urbanas em um ambiente poliesportivo que fica a cerca de 150 metros do ponto de amostragem. O nível de PTS durante os dias da semana com menor concentração (68,79 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) foi observado no dia 05 de novembro, o que pode ser atribuído a maior incidência de chuva observada durante a amostragem (4,8 mm), haja vista que nos demais dias de coletas as precipitações variaram somente entre 0 mm e 1,2 mm (Tabela 11).

A Tabela 10 apresenta os dados meteorológicos sumarizados obtidos na Estação meteorológica no IFCE durante o período deste estudo.

Tabela 10 – Dados meteorológicos diários e concentrações de PTS obtidos durante o período de 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.

Dia	PTS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Temperatura média (°C)	Umidade relativa média do ar (%)	Precipitação Pluviométrica (mm)	Velocidade dos Ventos (m/s)
07/08/2013	113,05	28,2	58,3	0,0	2,7
13/08/2013	91,53	28,3	63,6	0,2	3,1
19/08/2013	104,83	28,3	62,5	0,2	3,4
25/08/2013	82,08	28,6	62,6	0,0	3,1
31/08/2013	50,41	28,8	62,8	0,0	2,7
06/09/2013	123,55	28,3	65,5	0,8	3,1
12/09/2013	118,48	27,9	63,0	0,0	3,7
18/09/2013	153,48	28,5	63,3	0,2	3,4
24/09/2013	120,05	28,0	67,4	1,2	4,8
30/09/2013	154,02	28,1	63,9	0,9	3,7
06/10/2013	52,57	28,3	68,1	0,0	2,0
12/10/2013	62,76	27,9	63,4	0,0	2,7
18/10/2013	129,8	28,2	67,5	0,0	2,4
24/10/2013	120,59	27,5	71,0	0,2	3,7
30/10/2013	139,21	28,1	64,8	0,0	3,7
05/11/2013	68,79	28,4	68,2	4,8	1,4

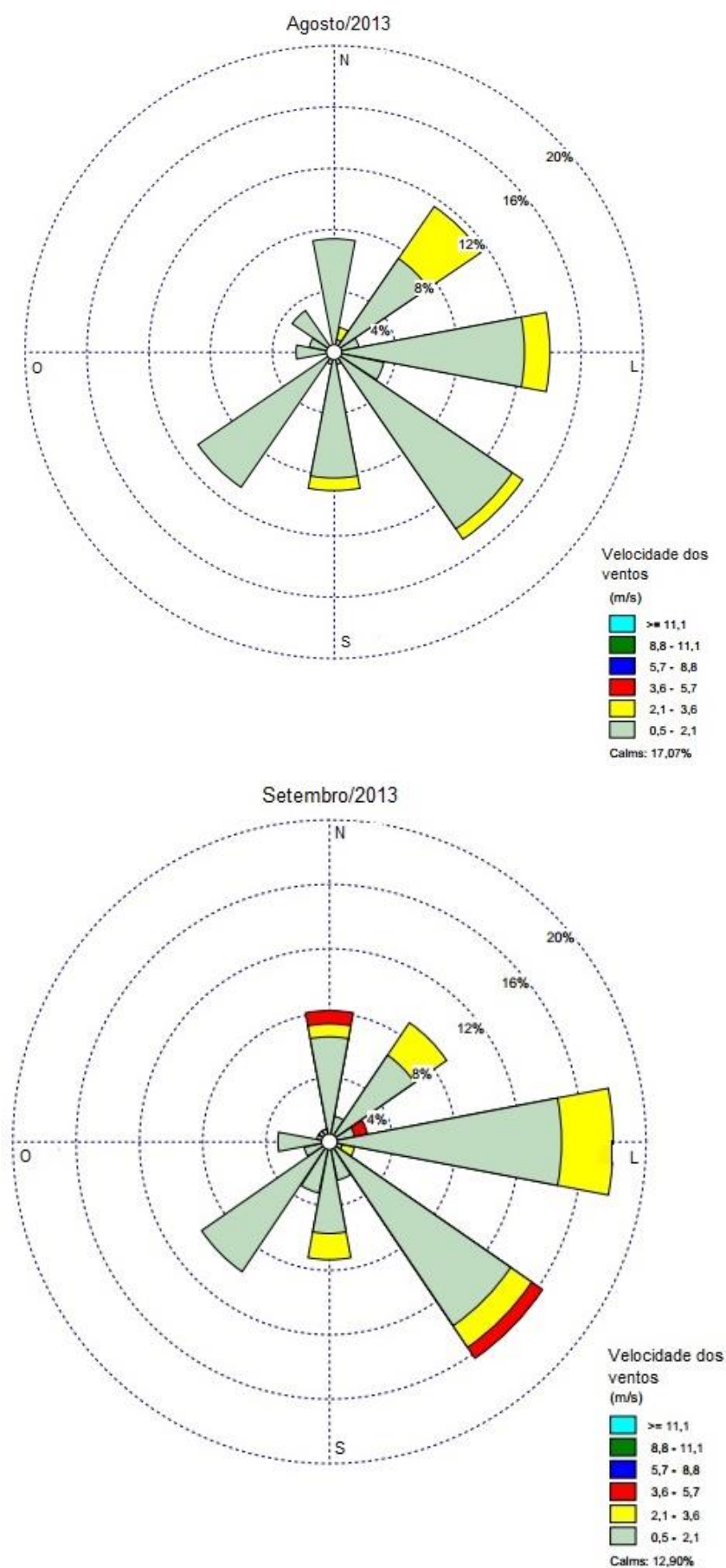
Fonte: Autor (2014).

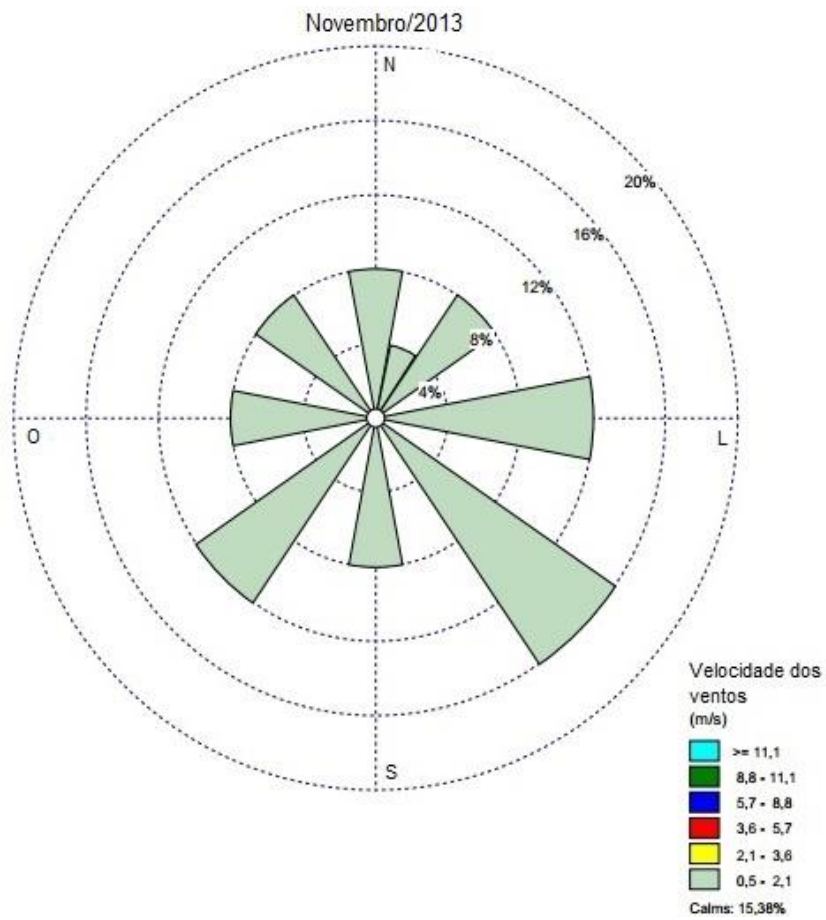
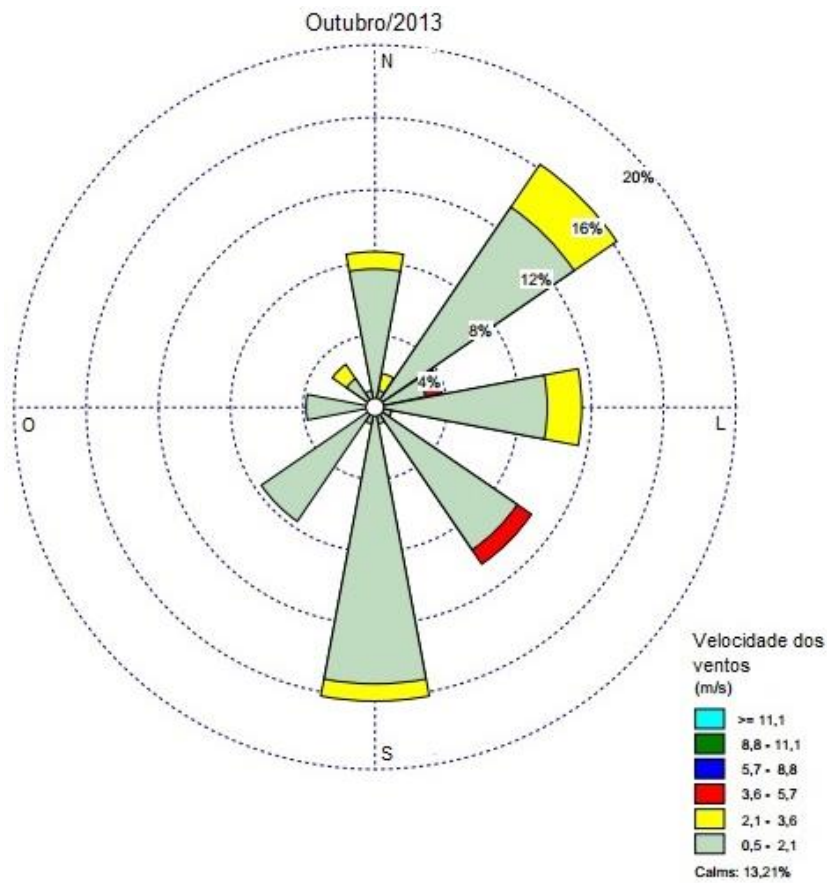
A temperatura média diária no período em estudo foi de 28,2 °C, com amplitudes térmicas diárias até 10,6 °C, temperaturas mínimas de 23,5 °C durante a madrugada e máximas de 34,1 °C entre as 11 e 15 horas em um mesmo dia.

Outros fatores que influenciam na dispersão dos poluentes estão relacionados à velocidade dos ventos e a umidade. A umidade relativa do ar promove a aglomeração das partículas, fazendo com que aumentem de diâmetro e densidade, devido aos processos de coalescência, sedimentando com mais facilidade e diminuindo o tempo de residência dessas partículas na atmosfera (AMORIM, 2004). No período em estudo a umidade relativa diária média foi de 64,7 %, com valor mínimo de 58,3 % e máximo de 71 %.

A velocidade dos ventos é responsável pela dispersão das partículas e poluentes presentes na atmosfera. Para caracterização do perfil de ventos que predominam no local de amostragem foi construída a rosa dos ventos para cada mês de amostragem (agosto a novembro de 2013) (Figura 8). A frequência dos ventos e suas respectivas classes para cada mês de amostragem estão apresentadas na Figura 9.

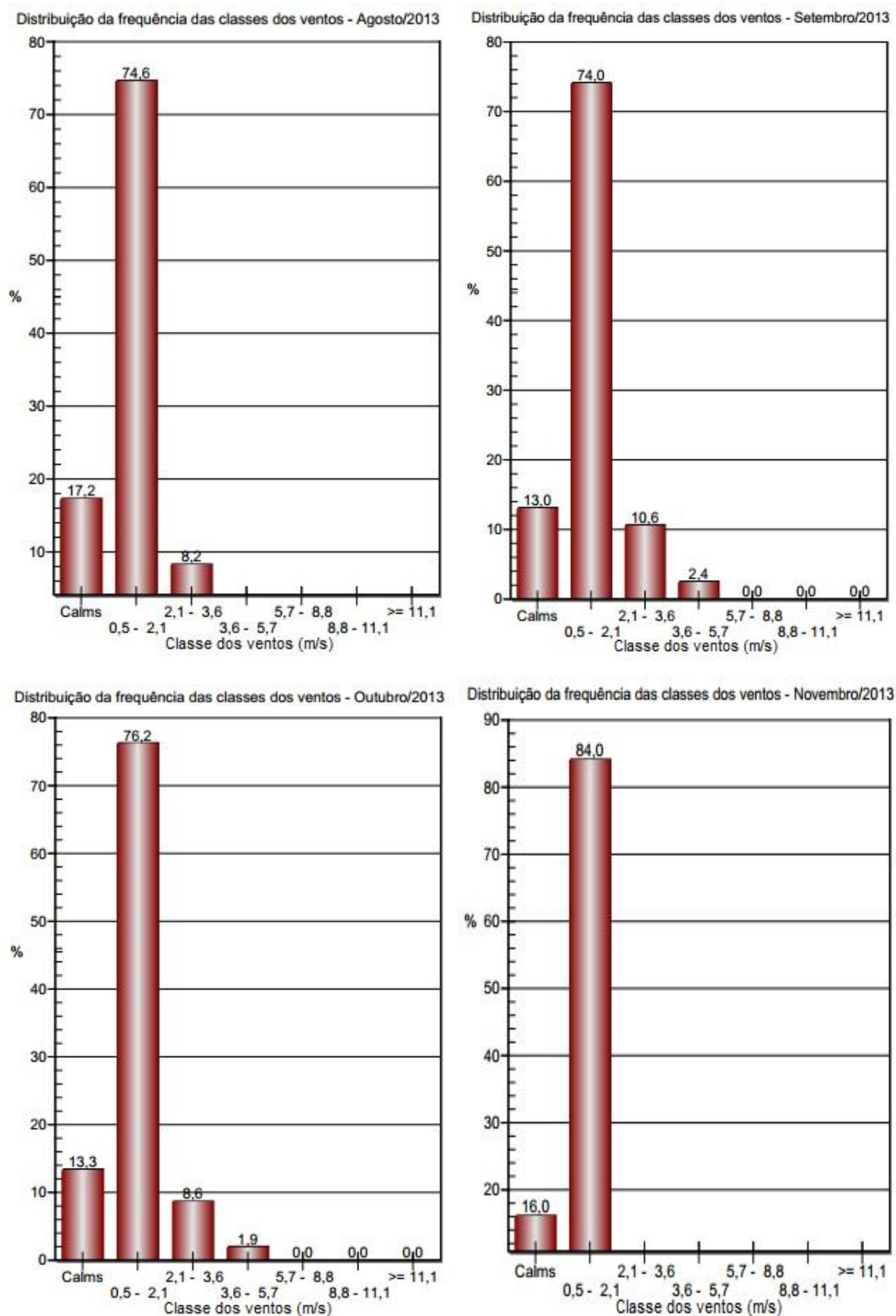
Figura 8 – Rosa dos ventos para os meses de agosto, setembro, outubro e novembro de 2013 no período de 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.





Fonte: Autor (2014).

Figura 9 – Frequencia dos ventos para os meses de agosto, setembro, outubro e novembro de 2013 no período de 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.



Fonte: Autor (2014).

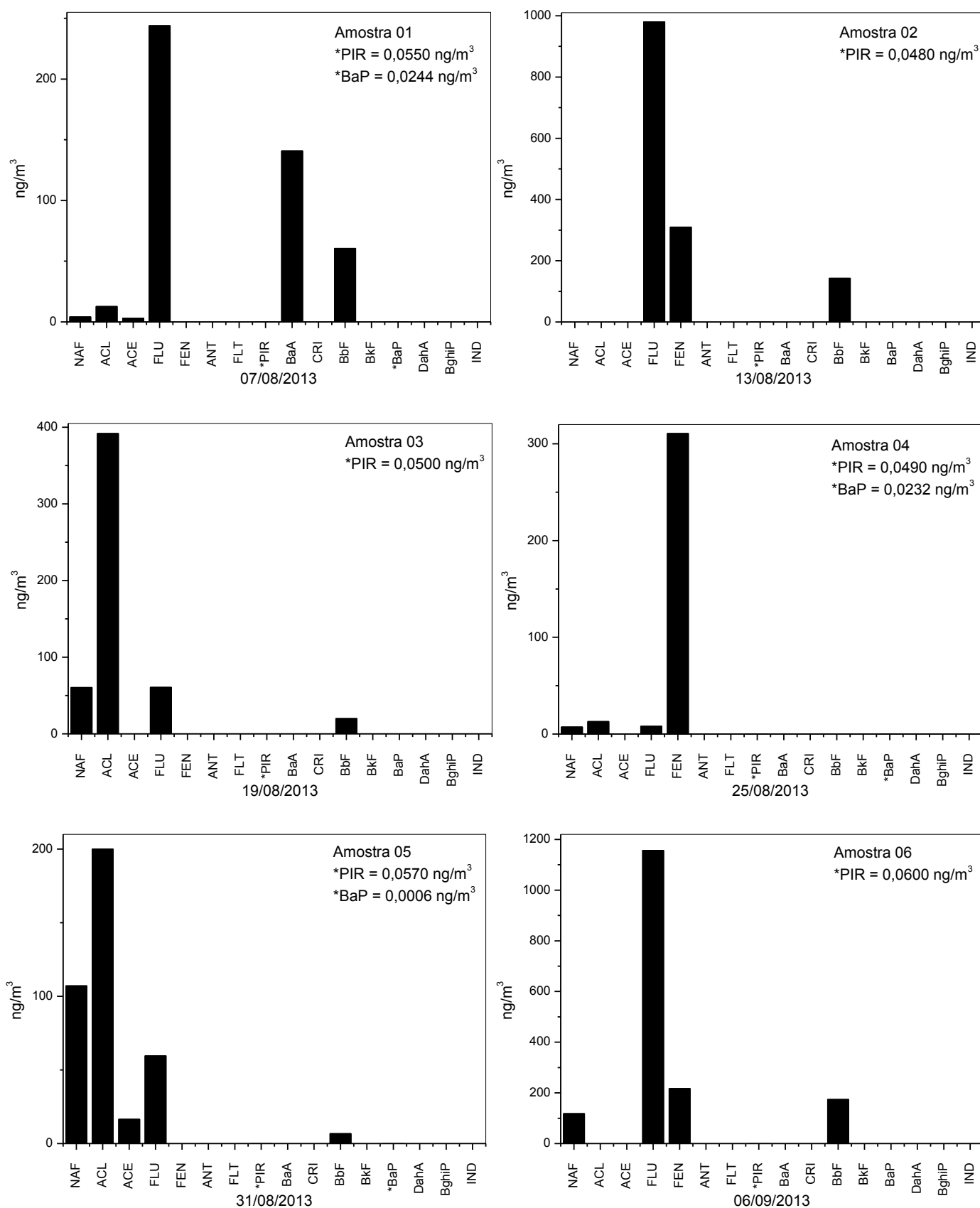
O período de agosto e setembro foi caracterizado pelo aumento das velocidades dos ventos na região. No estado do Ceará, os ventos apresentam uma forte componente na direção E, com direções variando entre os quadrantes E, E-NE e E-SE (Figura 8). A maior frequência da velocidade dos ventos para o mês de agosto foi de 74,6 %, 74 % para o mês de setembro, 76,2 % para o mês de outubro e 84 % para o mês de novembro, todos na faixa de 0,5 e 2,1 m/s. Os meses de agosto e novembro apresentaram maior frequência de ventos mais fracos (calms), com 17,2 % e 16 %, respectivamente; enquanto que os meses de setembro e outubro, caracterizados pelo aumento das velocidades dos ventos na região, apresentaram 13 % e 13,3 % de ventos fracos (calms), respectivamente (Figura 9). A velocidade média para o período de amostragem foi de 3,1 m/s, com mínima de 1,4 m/s e máxima de até de 5,5 m/s.

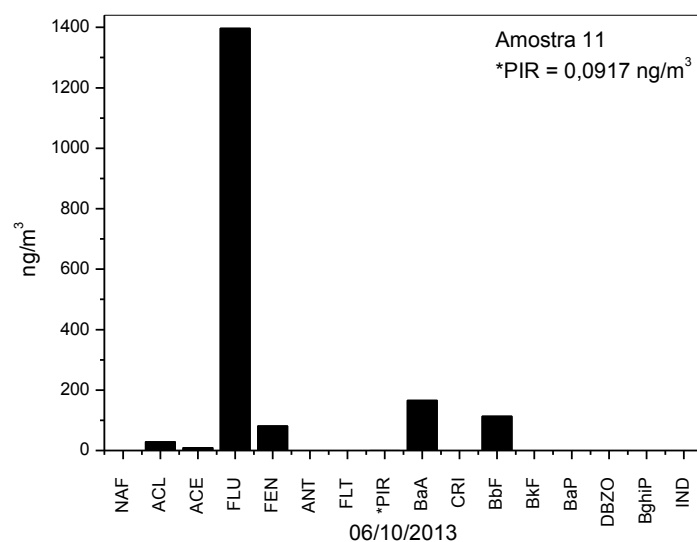
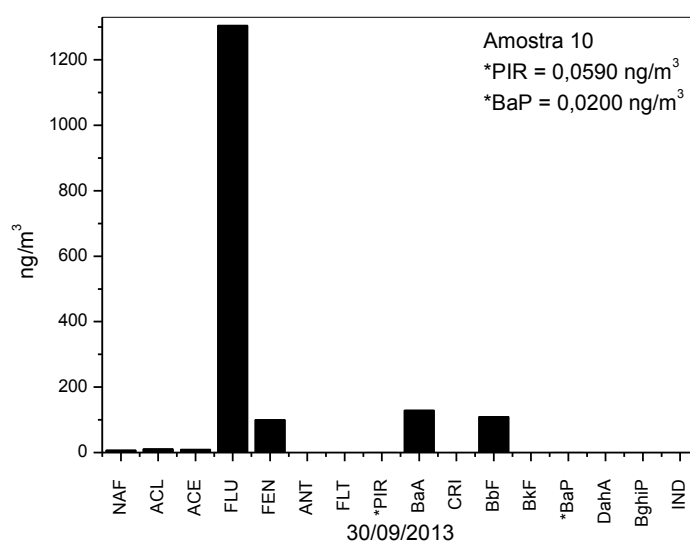
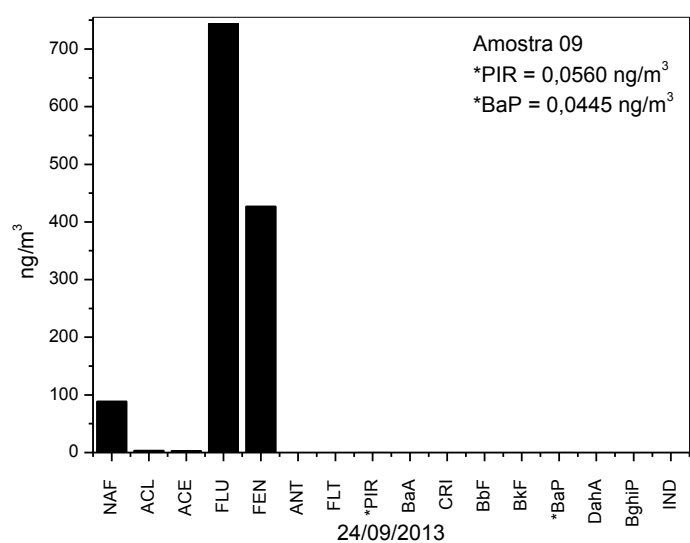
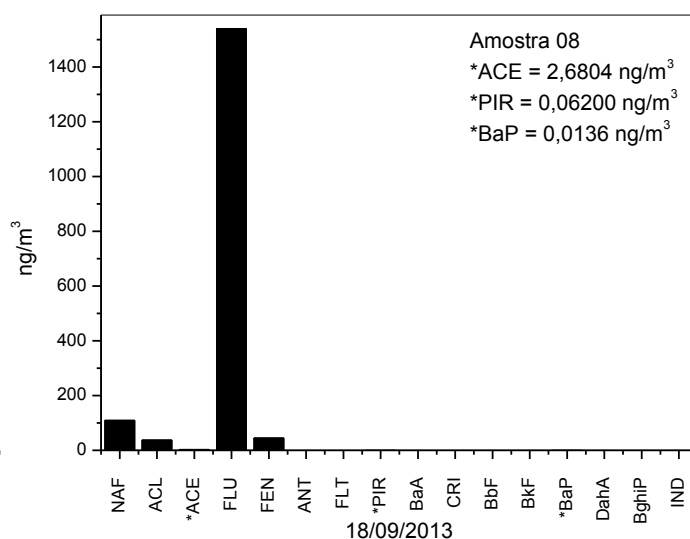
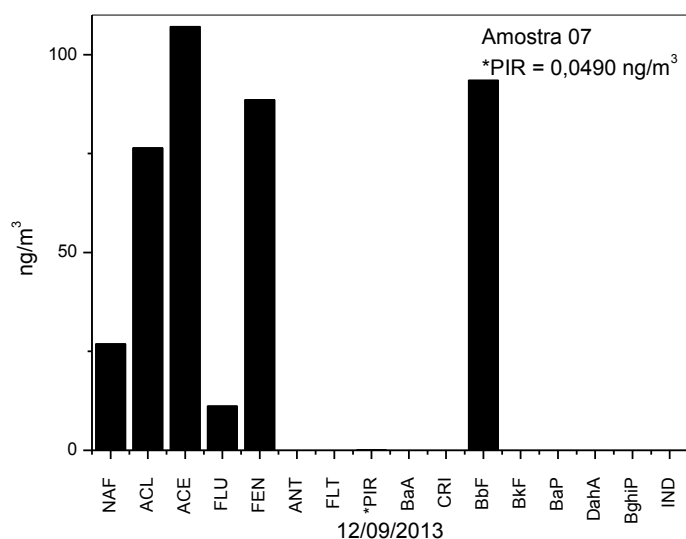
De forma comparativa, os dados obtidos de PTS mostraram fracas correlações com os parâmetros meteorológicos, de forma tal que os valores de R^2 encontrados foram de: 0,116 em relação temperatura, de 0,006 em relação a umidade relativa, de 0,0216 em relação a precipitação pluviométrica e de 0,365 em relação a velocidade dos ventos.

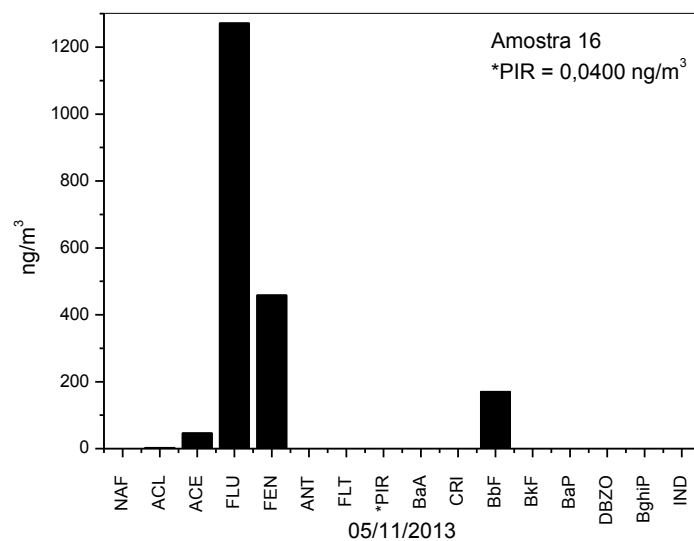
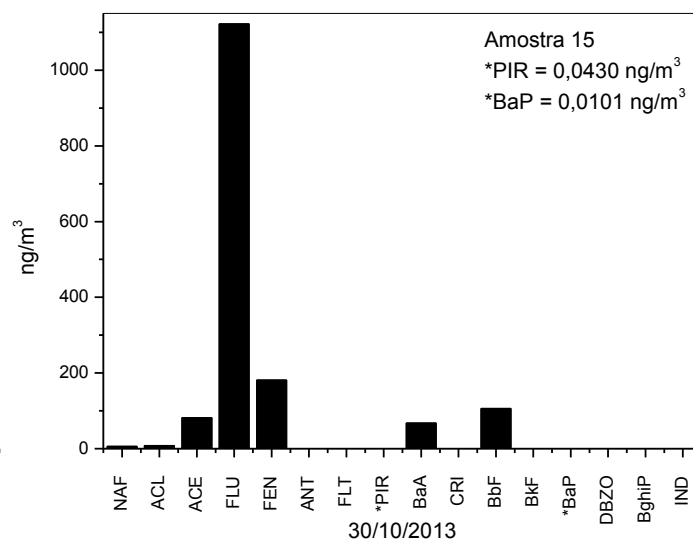
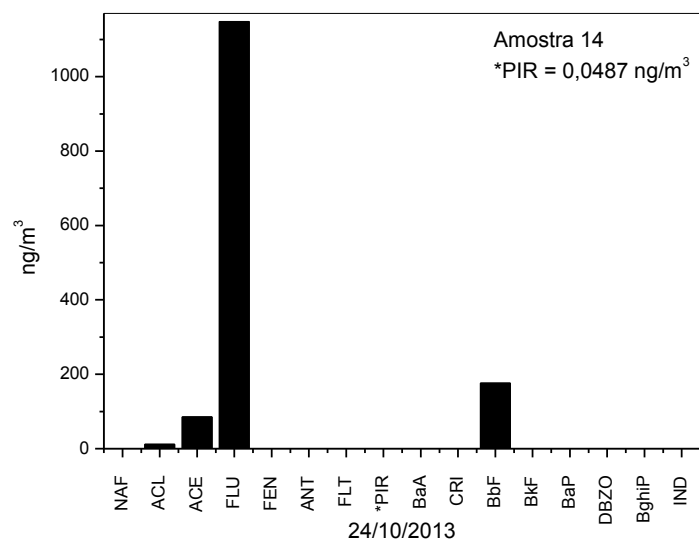
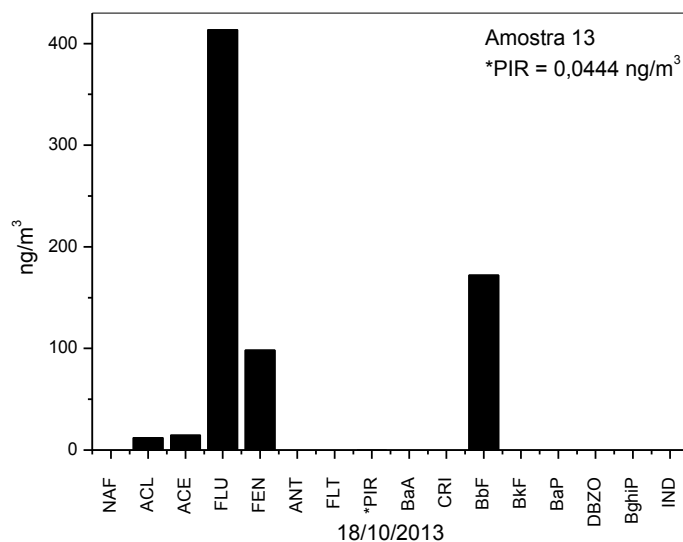
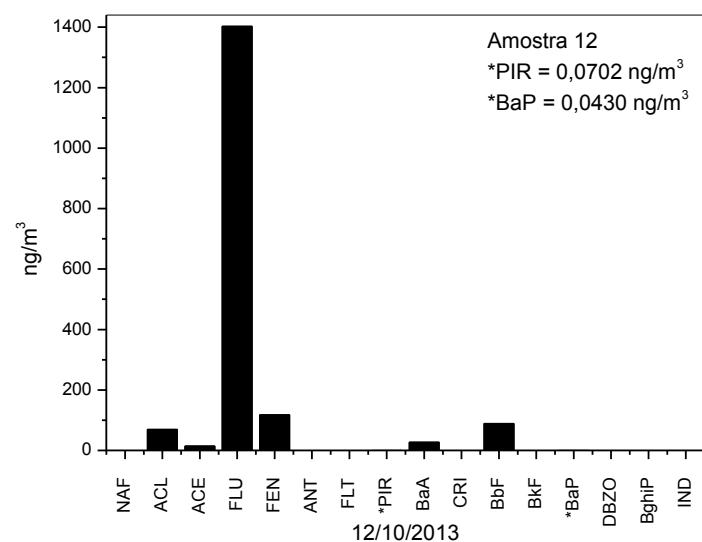
4.3 HPAs associados às partículas totais em suspensão

As concentrações dos HPAs prioritários associados aos materiais particulados obtidos nas amostras coletadas estão apresentadas na Figura 10.

Figura 10 – Concentrações médias de HPAs prioritários associados ao material particulado nas amostras coletadas no período de 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.







*ACE: Acenafteno, BaP: Benzo(a)pireno, PIR: Pireno.

Fonte: Autor (2014).

A Tabela 11 apresenta a análise estática da ocorrência dos HPAs prioritários nas amostras coletadas durante o período de estudo.

Tabela 11 – Valores sumarizados e estatísticas básicas para a quantificação dos HPAs prioritários associados ao material particulado nas amostras coletadas no período de 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.

HPA (ng/m³)	<i>n</i>	<i>Número de ocorrências</i>	<i>χ</i>	Mín.	Máx.	<i>σ</i>
Naftaleno	16	10	33,49	4,20	118,43	46,22
Acenaftileno	16	14	54,94	2,69	391,94	102,98
Acenafteno	16	12	24,62	2,68	107,11	35,39
Fluoreno	16	16	804,08	8,00	1540,01	573,65
Fenantreno	16	12	152,28	45,12	458,75	151,56
Antraceno	16	-	-	-	-	-
Fluoranteno	16	-	-	-	-	-
Pireno	16	16	0,06	0,40	0,09	0,01
Benzo(a)antraceno	16	5	33,17	27,40	166,15	58,75
Criseno	16	-	-	-	-	-
Benzo(b)fluoranteno	16	13	89,78	20,04	176,20	67,74
Benzo(k)fluoranteno	16	-	-	-	-	-
Benzo(a)pireno	16	8	0,011	0,0006	0,045	0,016
Dibenzo(a,h)antraceno	16	-	-	-	-	-
Benzo(g,h,i)perileno	16	-	-	-	-	-
Indeno(1,2,3-cd)pireno	16	-	-	-	-	-

– Não detectado.

Fonte: Autor (2014).

A partir da Figura 10 e Tabela 11 observa-se que somente as moléculas de fluoreno e pireno foram detectadas em todas as amostras (total de 16 coletas). Para os demais HPAs, o acenaftileno foi detectado em 87,5 % das amostras, o benzo(b)fluoranteno em 81,25 % das mesmas, o acenafteno e fenantreno em 75 % das mesmas, o naftaleno em 62,5 % das mesmas, o benzo(a)pireno em 50 % das mesmas e o benzo(a)antraceno em 31,25 % das mesmas. As moléculas de antraceno, fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno,

benzo(g,h,i)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno não foram detectadas em nenhuma das amostras.

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 804,08 ng/m³. O pireno, dentre os HPAs detectados, foi o que apresentou as concentrações mais baixas, com valor máximo de 0,045 ng/m³ e média de ocorrência de 0,011 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.

Em experimentos em um motor estático para a avaliação da produção de HPAs durante a queima de diesel Tancell *et al.* (1995) observaram elevados níveis de fluoreno (0,87%) e ocorrências frequentes de naftaleno (0,47%), pireno (0,17%) e benzo(a)pireno (0,04%), moléculas comumente encontradas neste trabalho.

Particularmente, para o benzo(a)pireno, considerado como referencial de toxicidade e carcinogenicidade, as concentrações detectadas variaram entre 0,0006 e 0,0445 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.

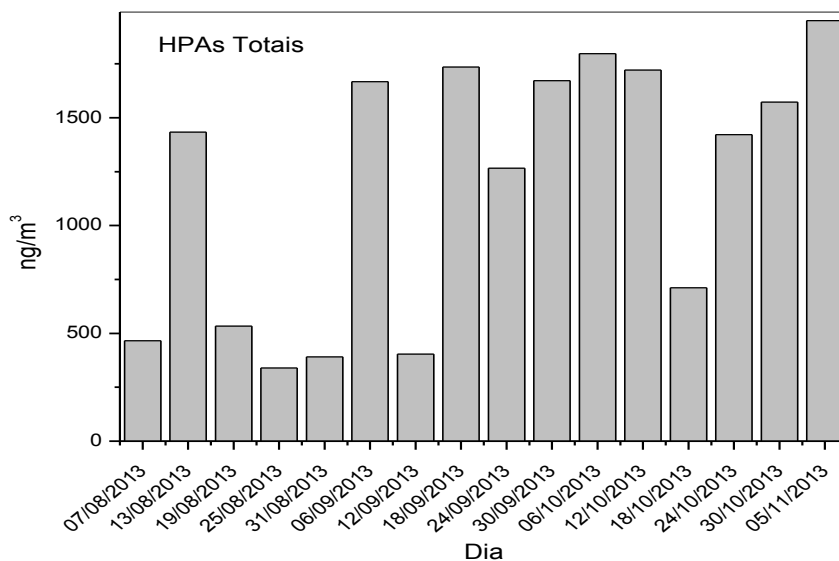
Tavares Júnior *et al.* (2004) analisaram os HPAs presentes no ar de uma estação de ônibus em Londrina, Paraná, e detectaram 10 dos 16 HPAs prioritários: naftaleno (entre 72,4 e 110,1 ng/m³), acenaftileno (entre 65,3 e 92,3 ng/m³), acenafteno (entre 43,2 e 70,0 ng/m³), fluoreno (entre 98,7 e 158,9 ng/m³), fenantreno (entre 267,8 e 389,1 ng/m³), antraceno (entre 17,2 e 39,4 ng/m³), fluoranteno (entre 23,4 e 47,8 ng/m³), pireno (entre 17,9 e 52,5 ng/m³), benzo(a)antraceno (entre 0,8 e 1,8 ng/m³) e criseno (entre 1,7 e 4,9 ng/m³).

Kuusimäki *et al.* (2003) realizou estudos de exposição dos trabalhadores à combustão de diesel em uma garagem de ônibus e verificou que os compostos mais abundantes dentre os HPAs associados ao material particulado e na fase gás foram:

fenantreno, pireno, benzo(ghi)perileno, fluoranteno, naftaleno, e fluoreno, com níveis de HPAs totais entre 1245 e 2241 ng/m^3 .

A Figura 11 apresenta os resultados do total de HPAs (soma dos 16 HPAs prioritários) em todas as coletas realizadas.

Figura 11 – Concentrações dos HPAs totais presentes nas amostras coletadas no período 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.



Fonte: Autor (2014).

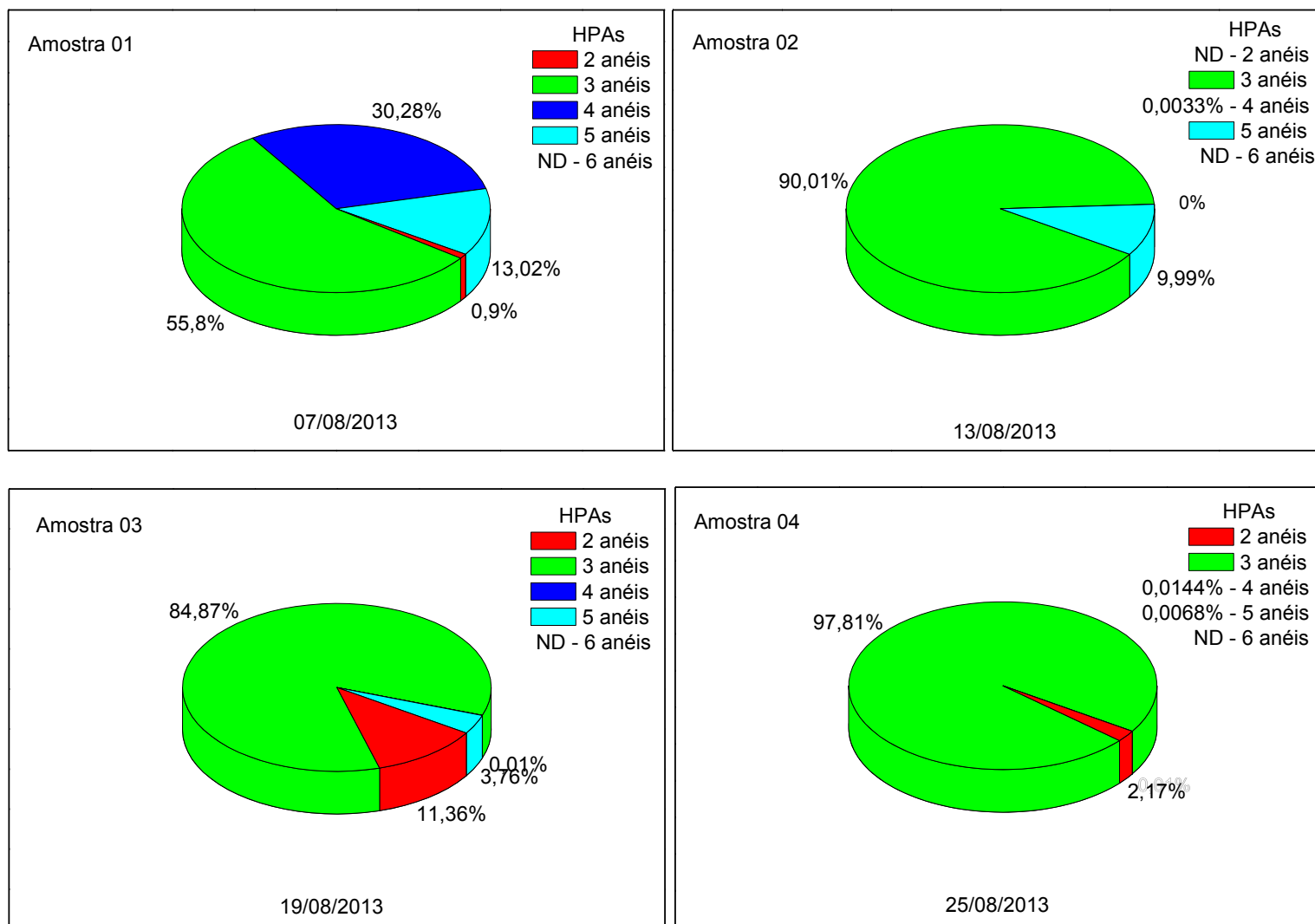
Os níveis de HPAs totais observados neste estudo no trecho urbano da Av. 13 de Meio variaram entre 0,34 e 1,90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, o que pode ser considerado relativamente baixo e ainda pouco preocupante para a saúde humana nesta área. Na literatura níveis bem superiores foram relatados por Lin *et al.* (2002), que observaram concentrações entre 5,21 e 29,20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em uma região de intenso tráfego de veículos no sul de Taiwan.

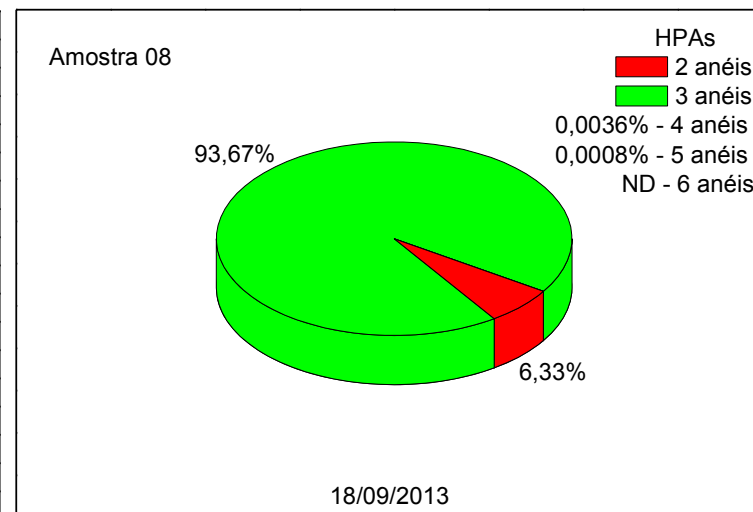
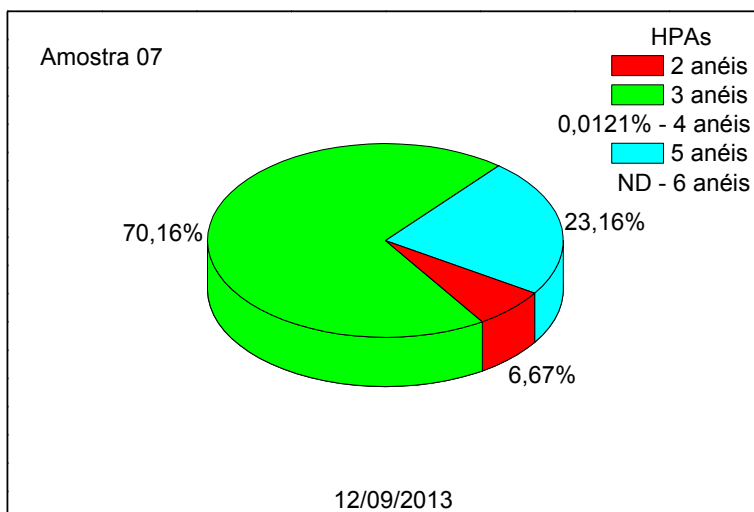
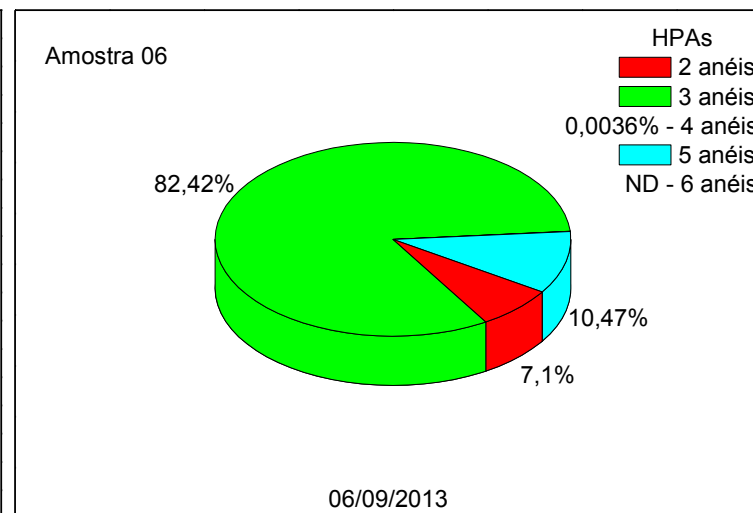
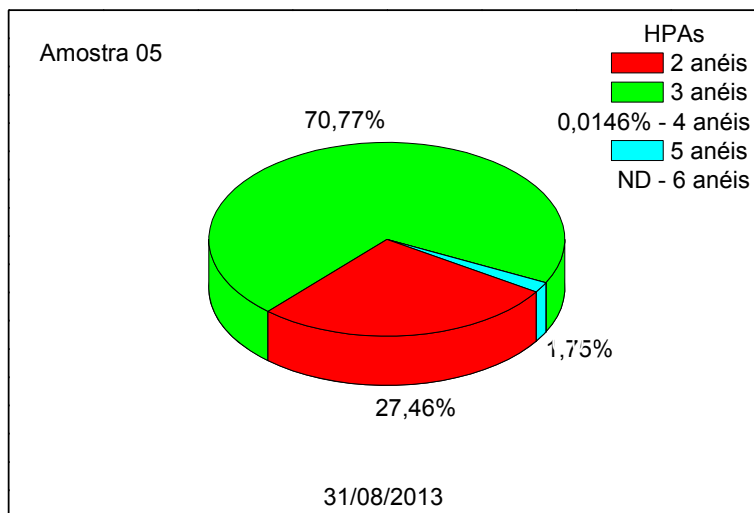
Em Niterói, no Rio de Janeiro, Lima e Netto (2009) observaram valores semelhantes ao deste trabalho para os 16 HPAs prioritários totais associados ao PTS: entre 0,141 ng/m^3 a 1,235 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

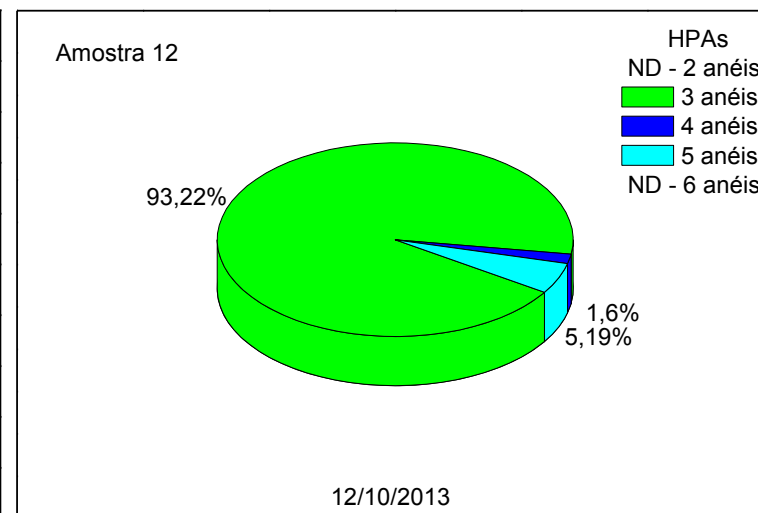
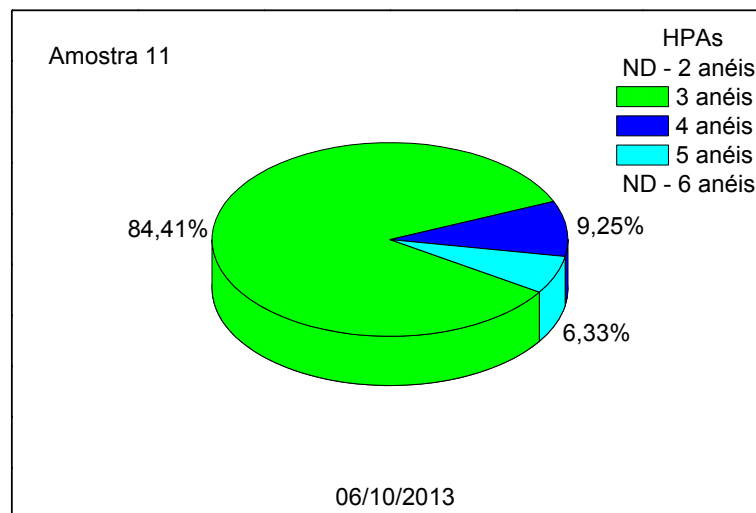
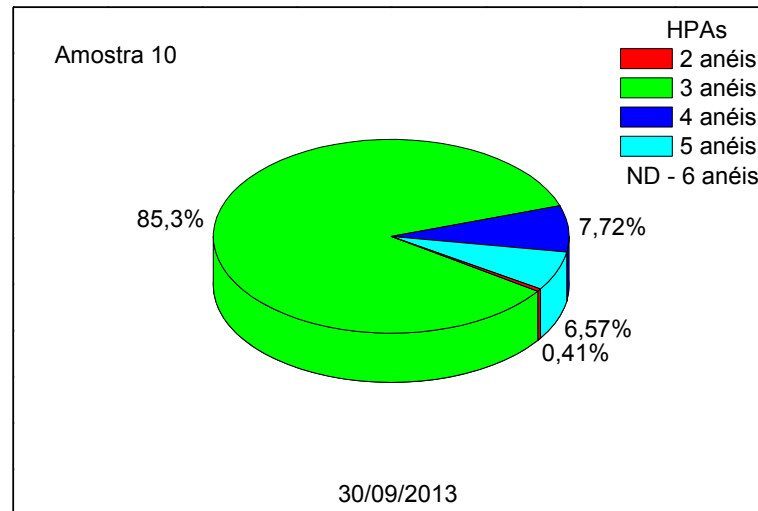
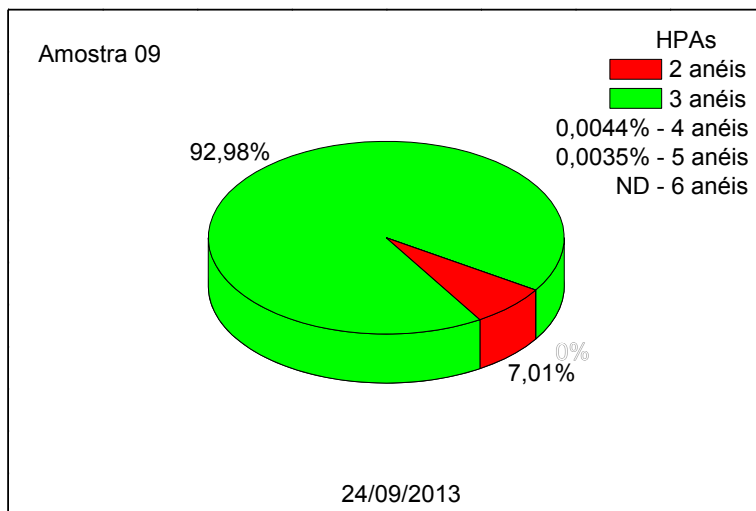
Em Araraquara, São Paulo, durante a safra de 1995 da cana de açúcar os níveis de HPAs variaram entre 0,413 a 1,80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (CETESB, 2002).

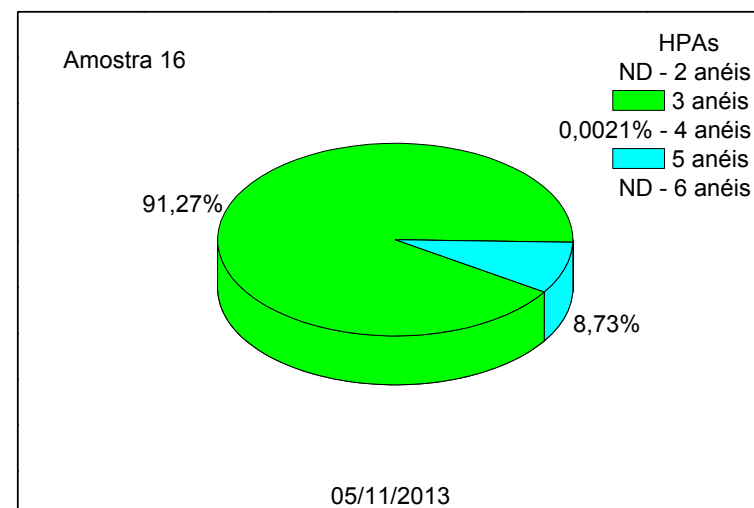
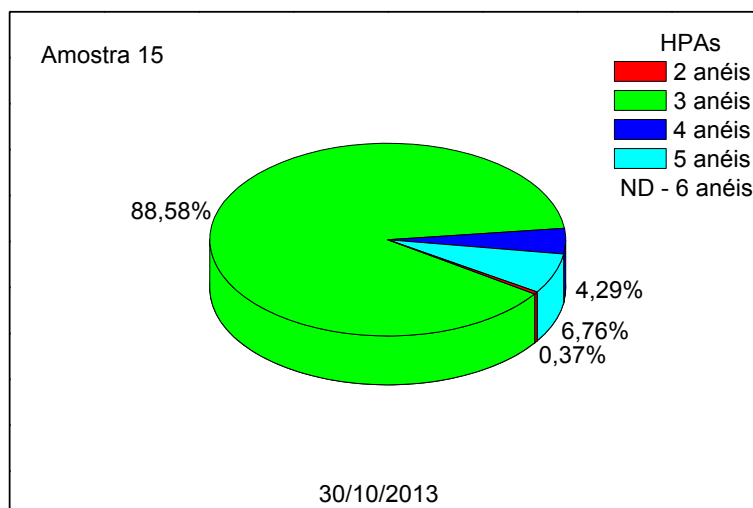
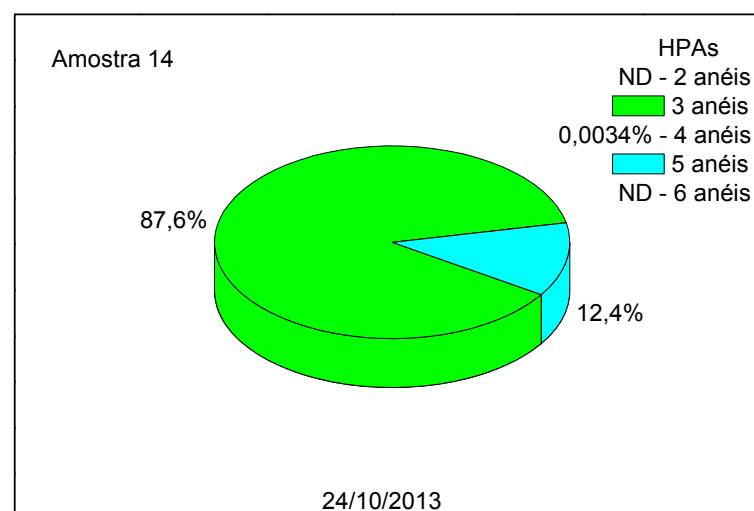
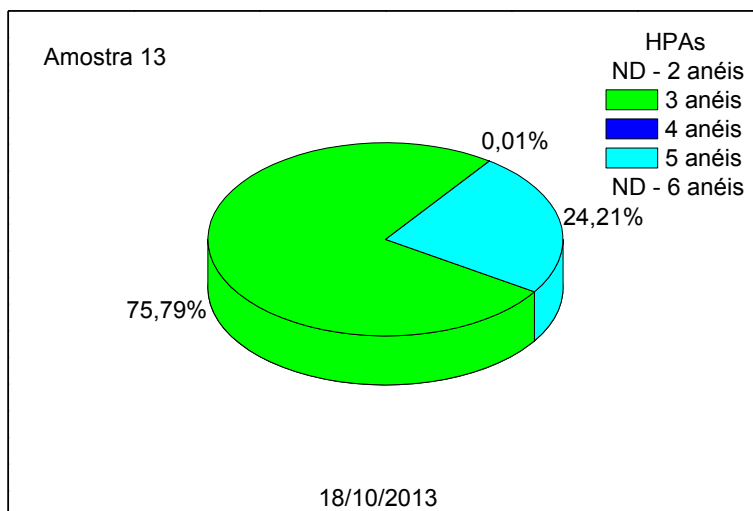
Adicionalmente, a Figura 12 apresenta a distribuição dos compostos quanto ao número de anéis aromáticos condensados, o que caracteriza um aumento da toxicidade desta classe de compostos (DEBASTANI e IVANOV, 1999).

Figura 12 – Contribuição dos HPAs agrupados por número de anéis para o total de HPAs nas amostras de material particulado coletadas no período de 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.









ND – Não detectado.

Fonte: Autor (2014).

Segundo a Figura 12, a contribuição média dos grupos de HPAs para o total de HPAs presente nas 16 amostras coletadas de material particulado mostra uma participação de 4,2 % das estruturas com 2 anéis aromáticos; 79,9 % com 3 anéis aromáticos; 3,3 % com 4 anéis aromáticos e 12,6 % com 5 anéis aromáticos. HPAs com 6 anéis condensados não foram detectados na presente pesquisa.

Ravindra *et al.* (2008) *apud* Khalili *et al.* (1995) encontraram nas emissões de HPAs em motores diesel valores de 8,7% para o grupo de HPAs com 2 anéis aromáticos, 56,2% para o grupo de HPAs com 3 anéis aromáticos, 10,8% para o grupo de HPAs com 4 anéis aromáticos, 18,7% para o grupo de HPAs com 5 anéis aromáticos, 5,2% para o grupo de HPAs com 6 anéis aromáticos e 0,2% para o grupo de HPAs com 7 anéis aromáticos. Considerando de forma particular a soma dos grupos de HPAs com 3 e 5 anéis aromáticos estes autores encontraram um valor aproximado de 75% da composição de HPAs, o qual se aproxima com o valor médio encontrado neste estudo (cerca de 90%).

Khalili *et al.* (1995) determinaram as principais fontes de HPAs na atmosfera urbana de Chicago e descobriram que HPAs de 2 ou 3 anéis foram responsáveis por 92%, 65%, 74%, 99% e 80% da concentração total dos HPAs presentes em túneis, motores a diesel, motores a gasolina, forno de coque e de combustão de madeira, respectivamente.

Oportunamente, para uma possível identificação da fonte emissora de HPAs na região em estudo o método da razão binária ou da razão 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 desses compostos. Assim duas razões de diagnóstico encontradas na literatura foram utilizadas na pesquisa, as quais estão representadas pelas Equações 2 e 3.

$$\frac{\sum (3 \text{ anéis})}{\sum (4 \text{ anéis} + 5 \text{ anéis})} > 1 \quad (2)$$

$$\frac{FLU}{(FLU + PIR)} > 0,5 \quad (3)$$

A Equação 2 representa a razão de diagnóstico $\frac{\sum (3 \text{ anéis})}{\sum (4 \text{ anéis} + 5 \text{ anéis})}$ é atribuída a fontes petrogênicas (queima de combustíveis fósseis), conforme descrito por Zhang *et al.* (2008); Ravindra *et al.* (2008) e Tobiszewski *et al.* (2013).

A Equação 3, por sua vez, representa a razão de diagnóstico $\frac{FLU}{(FLU+PIR)}$ é atribuída aos HPAs cuja fonte é a queima de combustível do tipo diesel, especificamente, conforme relatado por Rogge *et al.* (1993a,b); Khalili *et al.* (1995); Mandalakis *et al.* (2002); Guo *et al.* (2003) e Ravindra *et al.* (2006 a, b).

Baseada nessas equações, as Tabelas 12 e 13 apresentam as estimativas das razões de diagnóstico para os HPAs encontrados associados ao material particulado das amostras coletadas no período e sítio em estudo.

Tabela 12 – Estimativa da razão de diagnóstico $\frac{\sum (3 \text{ anéis})}{\sum (4 \text{ anéis} + 5 \text{ anéis})}$ para identificação da fonte de HPAs nas amostras coletadas no período de 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.

Amostras (ng/m ³)																
	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16
$\Sigma 3 \text{ anéis}$	259,80	1289,9	452,66	331,71	276,24	1374,6	283,31	1625,2	1177,6	1425,6	1516,9	1604,7	538,7	1245,02	1392,70	1780,2
$\Sigma 4 \text{ anéis}$	140,96	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05	0,06	0,06	128,9	166,25	27,47	0,04	0,049	67,46	0,04
$\Sigma 5 \text{ anéis}$	60,62	143,30	20,04	0,02	6,83	174,61	93,53	0,014	0,04	109,74	113,82	89,30	172,1	176,20	106,31	170,26
$\frac{\sum (3 \text{ anéis})}{\sum (4 \text{ anéis} + 5 \text{ anéis})}$	1,29	8,99	22,53	4592,6	40,14	7,87	3,02	21487,1	11719,7	5,97	5,42	13,74	3,13	7,06	8,01	10,45

Fonte: Autor (2014).

Tabela 13 – Estimativa da razão de diagnóstico $\frac{FLU}{(FLU + PIR)}$ para identificação da fonte de HPAs nas amostras coletadas no período de 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.

Amostras (ng/m ³)																
	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16
<i>FLU</i>	244,1	980,17	60,72	8,01	59,63	1157,1	11,16	1540,1	743,7	1305,20	1396,9	1402,9	413,54	1147,7	1122,3	1272,3
<i>PIR</i>	0,055	0,048	0,050	0,049	0,057	0,061	0,049	0,062	0,056	0,059	0,092	0,070	0,044	0,049	0,043	0,040
$\frac{FLU}{(FLU + PIR)}$	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

Fonte: Autor (2014).

Com base na Tabela 12 e Equação 2 pode-se inferir que os HPAs detectados em todas as amostras são provavelmente provenientes da queima de combustível diesel ($\frac{FLU}{(FLU+PIR)} > 0,5$), possivelmente dos motores de ônibus e vans que trafegam nas proximidades do sítio em estudo. Valores inferiores para a razão $\frac{FLU}{(FLU+PIR)}$ inferiores a 0,5 estão associados a motores a gasolina.

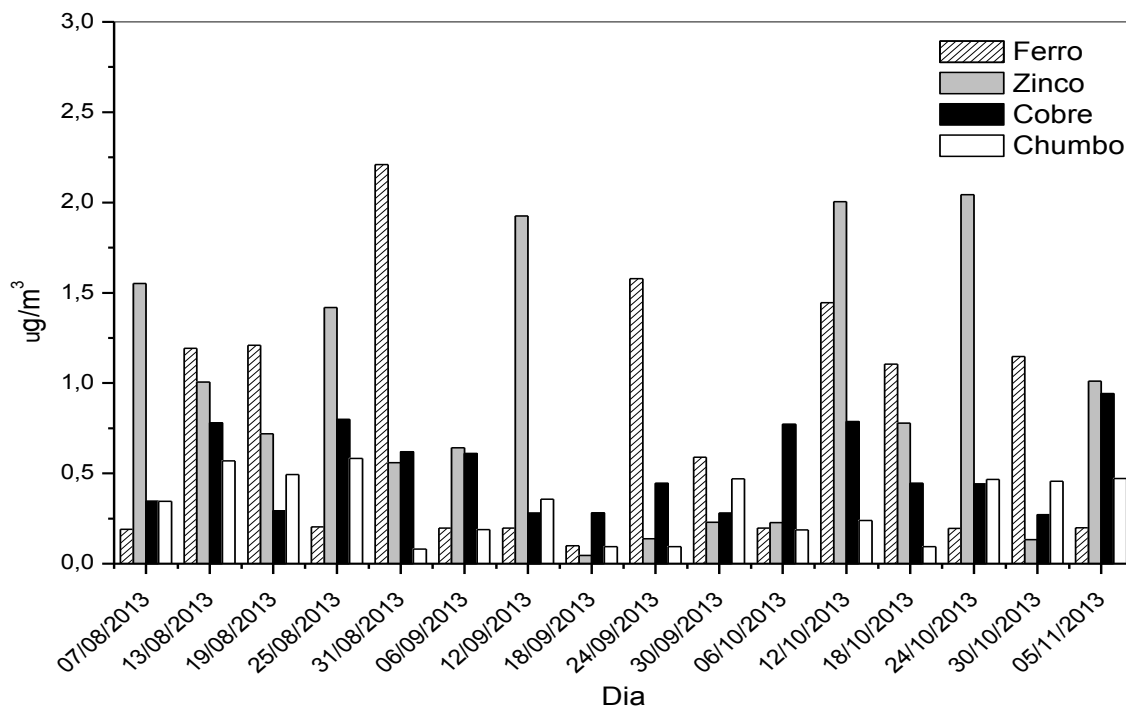
Segundo a Tabela 13 e Equação 3 também pode-se inferir que os HPAs detectados em todas as amostras coletadas são provenientes de origem petrogênica, haja visto que a razão $\frac{\Sigma(3 \text{ anéis})}{\Sigma(4 \text{ anéis}+5 \text{ anéis})}$ é superior a 1,0 em todos os casos, conforme relatado por Ravindra *et al.* (2008).

Os valores obtidos através das razões de diagnóstico mostram que as possíveis fontes de HPAs na região em estudo são a queima de diesel e combustíveis fósseis em geral. Isso pode ser atribuído ao intenso fluxo de veículos na região: circulam cerca de 30 linhas de ônibus e vans ligada a rede municipal e intermunicipal de transportes, os quais possuem frequência de passagem de cerca 20 minutos cada. Com base nestes números são cerca de 1600 veículos a diesel/dia somente ligados ao transporte público, não se inferindo sobre caminhões, caminhonetas e outros veículos pesados que trafegam no local. Além disso, a região em estudo é considerada uma das mais congestionada e de intenso fluxo na cidade: são aproximadamente 42.000 veículos por dia trafegando nesta região (ETUFOR, 2013).

4.4 Metais associados às partículas totais em suspensão

Os resultados encontrados na determinação dos metais ferro (Fe), zinco (Zn), cobre (Cu) e chumbo (Pb) associados ao material particulado estão apresentados na Figura 13. A Tabela 14 mostra o sumário estatístico da análise dos níveis destes metais nas amostras coletadas.

Figura 13 – Concentração dos metais ferro, zinco, cobre e chumbo nas amostras de PTS coletadas no período de 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.



Fonte: Autor (2014).

Tabela 14 – Valores sumarizados e estatísticas básicas para a quantificação dos metais associados ao material particulado nas amostras coletadas no período de 07 de agosto de 2013 a 05 de novembro de 2013 no trecho selecionado da Avenida Treze de Maio.

	Metal ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				Número de ocorrências
	Fe	Zn	Cu	Pb	
χ	0,75	0,90	0,52	0,32	16
Mín.	0,10	0,05	0,27	0,08	16
Máx.	2,21	2,04	0,94	0,58	16
σ	0,66	0,70	0,23	0,18	16

Fonte: Autor (2014).

Os metais pesados Fe, Zn, Cu e Pb foram detectados em todas as amostras. Dentre os metais analisados, o ferro e zinco apresentaram as concentrações mais elevadas ($>2\mu\text{g}/\text{m}^3$), enquanto o maior valor de Cu encontrado no período foi de $0,94 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e de Pb de $0,58 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

O desvio padrão observado na estimativa de cada metal manteve-se baixo ($\sigma_{max} = 0,70$), indicando uma elevada correlação entre os dados experimentais.

Pant e Harrison (2013) associam a presença de Zn, Cu e Pb a aditivação em óleos lubrificantes, enquanto a presença de Fe pode está associada a ressuspensão do solo. Particularmente no caso do chumbo a presença deste metal pode estar relacionada a contaminações residuais decorrente de seu uso em décadas passadas como aditivo da gasolina (ZHENG *et al.*, 2004; SIMÃO *et al.*, 2006; ULRICH *et al.*, 2012). No Brasil, o uso do Pb como antidetonante da gasolina foi autorizado somente até 1992, quando tornou-se proibido por legislação específica (ANP, 2013).

Silva *et al.* (2010) estudaram as emissões dos escapamentos de veículos automotores brasileiros movidos a etanol e gasohol (gasolina brasileira, adicionada de até 26 % de etanol anidro) e detectaram a presença de vários elementos e metais: Fe, S, e Al (mais abundantes) e Ca, Si, Br, e Zn. Em concentrações traço foram ainda encontrados metais como Mn, Pt, Ni, Cu, Pb e Cr. Na combustão de etanol foram detectados diversos elementos e metais, porém em níveis até três vezes menor que os níveis encontrados durante a combustão do gasohol.

Segundo Valavanidis (2000), a presença de ferro no ar pode ser perigosa, por ser um metal gerador de radicais livres ($\text{HO}\cdot$) e causar lesões ainda mais graves nas vias respiratórias e pulmões.

No Brasil, como em outros países do mundo, não há legislação para os metais ferro, cobre e zinco na atmosfera. Entretanto, particularmente para o chumbo, a CETESB (2013) adota um valor de referência de $1,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para a média trimestral em amostras de PTS. Por sua vez, a OMS (2000) estabelece $500 \text{ ng}/\text{m}^3/\text{ano}$ para este metal e a EPA (1998) recomenda uma concentração de $150 \text{ ng}/\text{m}^3/\text{ano}$. A presença de chumbo na atmosfera é preocupante quando relacionados à saúde da população, já que tal metal pesado é bastante tóxico e um provável carcinógeno humano, podendo causar anemia, danos renais, cerebrais e até morte (US EPA, 1998).

Neste trabalho a média de Pb para o período em estudo (3 meses) foi de $0,32 \mu\text{g}/\text{m}^3$, bem abaixo do recomendado pela CETESB. Na prática observa-se que em nenhuma das amostras ultrapassaram os valores estabelecidos de $1,50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Nesse contexto, Magalhães *et al.* (2010) em estudos de metais associados a PTS em atmosfera urbana na cidade de Ouro Preto/MG encontraram valores de $0,27$ a $4,11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de Cu; $0,50$ a $5,80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de Fe e de $0,013$ a $0,11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de Pb.

Pereira *et al.* (2007), em estudo das concentrações atmosféricas de particulados e metais na área urbana próxima ao Porto de Aratu em Salvador/BA, observaram para os metais em análise valores de 0,0005 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a 0,293 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de Cu; 0,007 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a 0,65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de Fe e de 0,001 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a 0,243 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de Zn. Tais níveis encontrados nesses trabalhos corroboram com os deste trabalho.

Níveis elevados de metais pesados foram observados por Duan *et al.* (2014) em região urbana de Tsinghua, na China. Metais como V, As, Ni, Cr, Cd, Cu, Mn, Pb e Zn foram encontrados em material particulado de tamanho aerodinâmico de 10 μm e 2,5 μm . Em destaque, o Pb foi o que apresentou maior nível em relação aos outros metais (2,82 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Tais níveis foram atribuídos à combustão automotiva, veículos antigos e ressuspensão da poeira do solo.

Kim *et al.* (2014) estudaram a composição do PTS coletado em Seul, Coreia, e detectaram a presença de diversos metais. Dentre esses, os maiores níveis foram observados para o Fe (média de 2,82 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), Ba (média de 0,10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), Zn (média de 0,22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), Cu (média de 0,077 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), Pb (média de 0,073 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e Mn (média de 0,073 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). A presença desses metais na atmosfera foi atribuída aos processos de erosão do solo.

Zhang *et al.* (2013) analisaram a presença de diversos metais associados ao PTS e ao $\text{MP}_{2,5}$ μm na região sudeste de Lijiang, Tibet. Dentre esses metais, as maiores concentrações foram observadas para o Ca (média de 5,21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), Al (média de 1,72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), Fe (média de 1,48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), S (média de 1,18 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), Si (média de 1,13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e K (média de 0,97 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Tais valores foram atribuídos à queima de biomassa e atividades antropogênicas em geral.

5 CONCLUSÕES

A realização deste trabalho permitiu as conclusões descritas a seguir.

O sistema para monitoramento de PTS montado neste trabalho (bombas AirCheck, gasômetro, cassetes em acrílico e PADs em aço inox) mostra-se eficiente quando comparados a outros sistemas, como o amostrador MiniVol, equipamento certificado e largamente utilizado para estudos desta natureza.

Em relação à natureza química dos filtros utilizados neste estudo, a membrana em PTFE apresentou melhor desempenho durante o processo de retenção do material particulado, na extração dos HPAs por solventes e na digestão do material particulado para detecção/quantificação dos metais.

Para a extração dos HPAs associados ao material particulado o melhor solvente foi representado pela mistura acetona:hexano (1:1 v/v), com grau de recuperação de 89,9 %, 103,1 % e 99,1 % para moléculas modelo de HPAs representadas pelo naftaleno, antraceno e pireno, respectivamente.

Os níveis de partículas totais em suspensão (PTS) determinados na região em estudo variaram entre 50,40 e 154,02 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, e não ultrapassaram os limites estabelecidos pela legislação brasileira em vigor (CONAMA 03/1990) para o padrão primário, que referencia um máximo de 240 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$ e ultrapassaram em dois episódios o padrão secundário (150 $\mu\text{g}/\text{m}^3/\text{dia}$). Menores concentrações de PTS foram observadas durante os fins de semana e feriados, quando o fluxo de veículos é menor.

Em geral, os dados obtidos de PTS mostraram fracas correlações com os parâmetros meteorológicos, com valores de R^2 de 0,116 em relação temperatura; de 0,006 em relação a umidade relativa; de 0,0216 em relação a precipitação pluviométrica e de 0,365 em relação a velocidade dos ventos.

Considerando o Índice de Qualidade do Ar e comparando os resultados obtidos neste trabalho com os relatados pelo programa de monitoramento realizado pela SEMACE até 2001 observa-se uma diminuição da qualidade do ar, passando a mesma de bom para regular.

Os níveis dos HPAs prioritários totais variaram entre 0,34 e 1,90 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. A molécula de fluoreno (3 anéis aromáticos) 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.

Moléculas de HPAS com 3 anéis aromáticos condensados em sua estrutura predominaram em todas as amostras, representado cerca de 90 % do total de HPAs quantificados.

O benzo(a)pireno, perigoso agente carcinogênico, foi detectado em 8 das 16 amostras analisadas. Os níveis encontrados entre 0,0006 e 0,0445 ng/m³ podem ser considerados ainda pouco preocupantes frente as recomendações internacionais para permanência deste HPA.

O uso do método de razões de diagnóstico mostrou que os HPAs encontrados no trecho em estudo são provavelmente provenientes da queima de diesel e demais 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.

Os metais associados ao material particulado analisados neste trabalho mantiveram-se em níveis baixos quando comparados a outros trabalhos em áreas ambientais urbanas. As concentrações máximas encontradas foram de: 2,21 µg/m³ para o Fe; 0,90 µg/m³ para o Zn e 0,52 µg/m³ para o Cu.

Para o chumbo foram observados níveis atmosféricos entre 0,08 e 0,58 µg/m³, os quais não ultrapassaram os valores estabelecidos pela CETESB (1,5 µg/m³) em um período de um trimestre.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade do tema desenvolvido neste trabalho são sugeridos os seguintes estudos ou investigações:

- Monitoramento das partículas totais em suspensão durante todo o ano a fim de verificar a influência das estações climáticas.
- Comparação entre as concentrações de HPAs associadas às partículas totais em suspensão (PTS) e partículas inaláveis (MP_{10} e $MP_{2,5}$).
- Monitoramento das concentrações de HPAs em fase gás e outros compostos orgânicos voláteis de interesse (benzeno, toluenos, xilenos, aldeídos, cetonas, etc.) em áreas urbanas e industriais.
- Análise de outros metais de interesse (Si, Al, Na, K, Ca, Mn, Cr, etc.) associados ao material particulado.
- Monitoramento dos demais parâmetros legislados na resolução CONAMA 03/1990, envolvendo as partículas inaláveis (MP_{10}), fumaça, dióxido de nitrogênio, dióxido de enxofre, monóxido de carbono na área em estudo.
- Monitoramento em rede visando conhecimento da qualidade do ar na capital cearense, a partir de sítios localizados nas 7 Secretarias Executivas Regionais (SER) que dividem territorialmente e urbanamente o município de Fortaleza.

REFERENCIAS

- ALBUQUERQUE, E. L. 2007. 547 f. **Compostos orgânicos voláteis na atmosfera urbana da região metropolitana de São Paulo**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. Campinas. 2007.
- 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.
- ALVES, E. D. L.; BIUDES, N. S. Analysis of air temperature and relative humidity: study of microclimates. **Revista Internacional Interdisciplinar Interthesis**, v.9, n.2, p.139-156, 2012.
- AMORIM, W. D. **Monitoramento da concentração e caracterização do material particulado suspenso na atmosfera**. Tese (Doutorado). Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. 2004.
- Agência Nacional do Petróleo (ANP). Qualidade dos combustíveis. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?pg=65648&m=chumbo&t1=&t2=chumbo&t3=&t4=&ar=0&ps=1&cachebust=1393887978828>. Acessado em: 15/11/2013.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSD). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). US Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, 1996.
- 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.
- AZEVEDO, J. A. H; ARAÚJO, R. S.; SILVA, G. M. M. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de fontes automotivas: uma breve revisão. **Holos**, ano 29, v.1, 2013.
- BAEK, S. O.; FIELD, R. A.; GOLDSTONE, M. E.; KIRK, P. W.; LESTER, J. N.; PERRY, R. A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. **Water, Air and Soil Pollution**, v.60, p.279-300, 1991.
- BAIRD, C. Química Ambiental. 4ª edição. Porto Alegre. Bookman. 2011.
- BALDAUF, R. W.; LANE, D. D.; MAROTZ, G. A.; WIENER, R. W. Performance evaluation of the portable MiniVol particulate matter sampler. **Atmospheric Environment**, v.35, p.6087–6091, 2001.
- 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.

BASHA, S.; JHALA, J.; THORAT, R.; GOEL, S.; TRIVEDI, R.; SHAH, K.; MENON, G.; GAUR, P.; MODY, K. H.; JHA, B. Assessment of heavy metal content in suspended particulate matter of coastal industrial town, Mithapur, Gujarat, India. **Atmospheric Research**, n.97, p.257-265, 2010.

BECKETT, W. S.; NORDBERG, G. F.; CLARKSON, T. W. Routes of Exposure, Dose, and Metabolism of Metals. Handbook on the Toxicology of Metals. Third Edition. 2007.

BERNSTEIM, J. A.; ALEXIS, N.; BARNES, C.; BERNSTEIM, I. L.; NEL, A.; PEDEN, D.; DIAZ-SANCHEZ, D. TARLO, S. M.; WILLIAMS, P. B. Health effects of air pollution. **Journal Allergy and Clinical Immunology**, v.114, n.5, p.1116-1123, 2004.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 03/90, de 28 de junho de 1990. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>> Acesso em: 15/10/2013.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. Resolução CONAMA nº 05/89, de 15 de junho de 1989. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br>> Acesso em: 12/08/2013.

BROOK, R. D.; FRANKLIN, B.; CASCIO, W.; HONG, Y.; HOWARD, G.; LIPSETT, M.; LUEPKER, R.; MITTLEMAN, M.; SAMET, J.; SMITH, S. C. Jr.; TAGER, I. Air pollution and cardiovascular disease: a statement for healthcare professionals from the expert panel on population and prevention science of the American Heart Association. **Circulation**, v.109, n.21, p.2655-2671, 2004.

CALLÉN, M. S.; CRUZ, M. T. DE LA; LÓPEZ, J. M.; MASTRAL, A. M. PAH in airborne particulate matter. Carcinogenic character of PM₁₀ samples and assessment of the energy generation impact. **Fuel Processing Technology**, v.92, p.176-182, 2011.

CARVALHO, F. G.; JABLONSKI, A. Estudo das partículas totais em suspensão e metais associados em áreas urbanas. **Química Nova**, v.23, n.5, p.614-617, 2000.

CASTANHO, A. D. A.; ARTAXO, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. **Atmospheric Environment**, v.35, p.4889-4902, 2001.

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.

CARVALHO Jr., J. A.; LACAVA, P. T. Emissões em processos de combustão. UNESP. 2003.

CERETTI, E.; ZANI, C.; ZERBINI, I.; GUZZELLA, L.; SCAGLIA, M.; BERNA, V.; DONATO, F.; MONARCA, S.; FERETTI, D. Comparative assessment of genotoxicity of mineral waterpacked in polyethylene terephthalate (PET) and glass bottles. **Water Research**, n.44, p.1462-1470, 2010.

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.

Chemicals, U. Standardized Toolkit for Identification and Quantification of Dioxin and Furan Releases. Geneva, UNEP. 2003.

CHAN, C. K.; YAO, X. Air pollution in mega cities in China. **Atmospheric Environment**, v.42, n.1, p.1-42, 2008.

CHANG, S. S.; LEE, W. J.; WANG, L. C.; LIN, N. H.; CHANG-CHIEN, G. P. Influence of the Southeast Asian biomass burnings on the atmospheric persistent organic pollutants observed at near sources and receptor site. **Atmospheric Environment**, v.78, p.184-194, 2012.

CHEN, Y. C.; LEE, W. J.; UANG, S. N.; LEE, S. H.; TSAI, P. J. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) emissions from a UH-1H helicopter engine and its impact on the ambient environment. **Atmospheric Environment**, v.40, p.7589-7597, 2006.

CHEN, L.; PENG, S.; LIU, J.; HOU, Q. Dry deposition velocity of total suspended particles and meteorological influence in four locations in Guangzhou, China. **Journal of Environmental Sciences**, v.24, n.4, p 632-639, 2012.

CHEN, B.; STEIN, A. F.; MALDONADO, P. G.; CAMPA, A. M. S.; GONZALEZ-CASTANEDO, Y.; CASTELL, N.; ROSA, J. D. Size distribution and concentrations of heavy metals in atmospheric aerosols originating from industrial emissions as predicted by the HYSPLIT model. **Atmospheric Environment**, v.71, p.234-244, 2013.

CHOW, J. C.; WASTON, J. G.; LOWENTHAL, D. H.; SOLOMAN, P. A.; MAGLIANO, K. L.; ZIMAN, S. D.; RICHARDS, L. W. PM₁₀ and PM_{2.5} composition in California Sari Joaquin valley. **Aerosol Science and Technology**, v.18, p.105-128, 1993.

CHOW, J. C.; WATSON, J. G.; FUJITA, E. M.; LU, Z. Q.; OAWSON, D. R.; ASHBAUGH, L. L. Temporal and spatial variation of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol in the southern California air quality study. **Atmospheric Environment**, v.28, p.2061-2080, 1994.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Avaliação dos compostos orgânicos provenientes da queima de palha de cana-de-açúcar na região de Araraquara e comparação com medições efetuadas em São Paulo e Cubatão relatório final – 2002.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). Qualidade do ar no estado de São Paulo 2012. Série relatórios, 2012.

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB).
<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/chumbo.pdf>. Acessado em 10/11/2013.

COLOMBINI, M. P. 2007. 109 f. **Exposição aguda ao material particulado total em suspensão proveniente de diferentes fontes e suas repercussões nas respostas inflamatórias, sistêmica e local, em ratos.** Tese (Doutorado) – Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo. Departamento de Patologia. São Paulo. 2007.

COOPER, D. A. Exhaust emissions from high speed passenger ferries. **Atmospheric Environment**, v.35, p.4189-4200, 2001.

COOPER, D. A. Exhaust emissions from ships at berth. **Atmospheric Environment**, v.37, p.3817-3830, 2003.

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.

DAVY, C. W. Legislation with respect to dioxins in the workplace. **Environment International**, v.30, p.219–233, 2004.

Departamento Nacional de Trânsito (DENATRAN). <http://www.denatran.gov.br/frota.htm>. Acessado em 25/07/2013.

DEVOS, O.; COMBET, E.; TASSEL, P.; PATUREL, L. Exhaust emissions of PAHs of passenger cars. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v.26, p.69-78, 2006.

Departamento Nacional de Trânsito (DENATRAN). Disponível em <<http://www.denatran.gov.br/frota2013.htm>>. Acessado em 14/02/2014.

DUAN, J.; TAN, J.; HAO, J.; CHAI, F. Size distribution, characteristics and sources of heavy metals in hazes episode in Beinjing. **Journal of Environmental Sciences**, n.26, p.189-196, 2014.

DURANT, J. L.; BUSHY, W. F.; LAFLEUR, A. L.; PENMAN, B. W.; CRESPI, C. L. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. **Mutation Research-Genetic Toxicology**, v.371, n. 3-4, p.123-157, 1996.

DURMUSOGLU, E; TASPINAR, F.; KARADEMIR, A. Health risk assessment of BTEX emissions in the landfill environment. **Journal of Hazardous Materials**, v.176, n.1-3, p.870-877, 2010.

EL-FADEL, M.; MASSOUD, M. Particulate matter in urban areas: health-based economic assessment. **The Science of the Total Environment**, v.257, n.2, p.133-146, 2000.

Energética. Manual de operação do amostrador de grande volume para partículas em suspensão (AGV PTS). 2012. Disponível em: http://www.energetica.ind.br/pdf/Manual_PTS_Rev_06.pdf. Acessado em: 10/10/2013.

Environmental Protection Agency (EPA). Guidance for siting ambient air monitors around stationary lead sources 1998. Disponível em:

<www.epa.gov:80/ttnamti1/files/ambient/criteria/reldocs/pbgde997.pdf>

Acessado em 11/11/2013.

Environmental Protection Agency (EPA). Compendium Method TO-13A. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), 1999.

Environmental Protection Agency (EPA). 2006. Benzo(a)pyrene (BaP): TEACH Chemical Summary. http://www.epa.gov/teach/chem_summ/BaP_summary.pdf. Acessado em 14/11/2013.

Empresa de Transporte Urbano de Fortaleza (ETUFOR). 2013. Disponível em: <http://www.fortaleza.ce.gov.br/etufor>. Acessado em: 02/07/2013.

FERNANDES, M. B.; BRICKUS, L. S. R.; MOREIRA, J. C.; CARDOSO, J. N. Atmospheric BTX and polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil. **Chemosphere**, n.47, p.417–425, 2002.

FRONDIZI, C. A. Monitoramento da qualidade do ar. Teoria e prática. E-papers Serviços Editoriais. Rio de Janeiro, 2008.

FU, X.; WANG, S.; ZHAO, B.; XING, J.; CHENG, Z.; LIU, H.; HAO, J. Emission inventory of primary pollutants and chemical speciation in 2010 for the Yangtze River Delta region, China. **Atmospheric Environment**, v.70, p.39-59, 2013.

Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos (FUNCEME). Disponível em <<http://www.funceme.br/index.php/areas/tempo/previsao-do-tempo/previsao-numerica/previsao-do-tempo-por-cidades>>. Acessado no período de março a dezembro de 2013.

GENG, Y.; SARKIS, J. S.; WANG, X.; ZHAO, H.; ZHONG, Y. Regional application of ground source heat pump in China: A case of Shenyang. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.18, p.95-102, 2013.

GIRÃO, I. 22% da frota do Ceará tem acima de 15 anos. Diário do Nordeste, Fortaleza, 20 de mar. de 2013, <http://diariodonordeste.globo.com/materia.asp?codigo=1244102>. Acessado em: 07/06/2013.

GODISH, T. Air Quality. 2th Ed. Chelsea, Lewis, 1991.

GONÇALVES, L. Capital terá frota acima de 1 milhão neste mês. Diário do Nordeste, Fortaleza, 04 de jun. de 2013, Disponível em: <<http://diariodonordeste.globo.com/materia.asp?codigo=1275258>> Acessado em: 28/05/2013.

GUNAWARDENA, J.; EGODAWATTA, P.; AYOKO, G. A.; GOONETILLEKE, A. Role of traffic in atmospheric accumulation of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Atmospheric Environment**, v.54, p.502-510, 2012.

GUERIN, T. F. The extraction of aged polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) residues from a clay soil using sonication and a Soxhlet procedure: a comparative study. **Journal of Environmental Monitoring**, v.1, p.63–67, 1999.

GUNNAR F. NORDBERG, BRUCE A. FOWLER, MONICA NORDBERG, AND LARS T. GUO, H.; LEE, S. C.; HO, K. F.; WANG, X. M.; ZOU, S. C. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. **Atmospheric Environment**, v.37, p.5307–5317, 2003.

GUO, H.; LEE, S. C.; HO, K.F.; WANG, X. M.; ZOU, S. C. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. **Atmospheric Environment**, v.37, p.5307–5317, 2003.

HALSALL, C. J.; MAHER, B. A.; KARLOUKOVSKI, V. V.; SHAH, P.; WATKINS, S.J. A novel approach to investigating indoor/outdoor pollution links: Combined magnetic and PAH measurements. **Atmospheric Environment**, v.42, p.8902–8909, 2008.

International Agency for Research on Cancer (IARC). Evaluations of carcinogenicity to humans. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures/IARC. Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans (2005: Lyon, France), v.92, 2005.

JENKINS, B. M.; JONES, A. D.; TURN, S. Q.; WILLIAMS, R. B. Particle concentrations, gas-particle partitioning and species intercorrelations for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) emitted during biomass burning. **Atmospheric Environment**, v.30, n.22, p.3825–3835, 1996.

JONES, P. W.; LEBER, P. Polynuclear aromatic hydrocarbons: 3rd international symposium on chemistry and biology carcinogenesis and mutagenesis. **Ann Arbor: Ann Arbor Science**; 1980.

Jornal Hoje. OMS divulga relatório sobre o câncer. Disponível em: <<http://g1.globo.com/jornal-hoje/noticia/2014/02/oms-divulga-relatorio-sobre-o-cancer.html>> acessado em 03/02/2014.

KLOCKOW, D.; TARGA, H. J. Performance and results of a six-year German/Brazilian research Project in the industrial area of Cubatão/SP, Brazil. **Pure and Applied Chemistry**, v.70, p.2287–2293, 1998.

KHALILI, N. R.; SCHEFF, P. A.; HOLSEN, T. M. PAH source fingerprints for cake ovens, diesel, and gasoline engines, highway tunnel and wood combustion emissions. **Atmospheric Environment**, v.29, n.4, p.533–542, 1995.

KIM, Y-H.; KIM, K-H.; MA, C-J.; SHON, Z-H., PARK, C. G.; SONG, S-K.; RO, C-U.; BROWN, R. J. C. An investigation into the relationship between the major chemical components of particulate matter in urban air. **Chemosphere**, v.95, p.387–394, 2014.

KURT, A.; OKTAY, A. B. Forecasting air pollutant indicator levels with geographic models 3 days in advance using neural networks. **Expert Systems with Applications**, v.37, n.12, p.7986–7992, 2010.

ULKARNI, P. S.; BRANCO, L. C.; CRESPO, J. G.; AFONSO, C. A. Capture of dioxins by ionic liquids. **Environmental Science e Technology**, v.42, n.7, p.2570-2574, 2008.

KUUSIMÄKI, L.; PELTONEN, K.; MUTANEN, P.; SVELA, K. Analysis of particle and vapour phase PAHS from the personal air samples of bus garage workers exposed to diesel exhaust. **Annals of Occupational Hygiene**, n.5, p.389-398, 2003.

LADEN, F.; NEAS, L. M.; DOCKERY, D. W.; SCHWARTZ, J. Association of fine particulate matter from different sources with daily mortality in six U.S. cities. **Environmental Health Perspectives**, v. 108, n. 10, p. 941-947, 2000.

LAKHANI, A. source apportionment of particle bound polycyclic aromatic hydrocarbons at an industrial location in Agra, India. **The Scientific World Journal**, v.2012, p.1-10, 2012.

LIMA, F. M.; NETTO, A. D. P. Annual variation of total suspended particulate and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the tropical City of Niterói, RJ, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.20, n.3, p.488-495, 2009.

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.

LISBOA, H. M. Controle da Poluição Atmosférica. 2ª Ed. Florianópolis, 2010.

LIU, L.; ZHANG, J. L. Ambient air pollution and children's lung function in China. **Environment International**, v.35, n.1, p.178-186, 2009.

LOPES, F. 2003. 106 f. **Caracterização química do material particulado suspenso na atmosfera empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF)**. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo. Centro de Energia Nuclear na Agricultura. Piracicaba. 2003.

LUTHARDT, P.; MAYER, J.; FUCHS, J. Total TEQ emissions (PCDD/F and PCB) from industrial sources. **Chemosphere**, v.46, p.1303-1308, 2002.

MAGALHÃES, L. C. 81 f. **Estudo do material particulado atmosférico e metais associados às partículas em suspensão na cidade de Ouro Preto, MG**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Ouro Preto, 2005.

MAGALHÃES, L. C.; NALINI Jr., H. A.; LIMA, A. C.; COUTRIM, M. X. Determinação de metais traço no material particulado em suspensão em Ouro Preto, Minas Gerais. **Química Nova**, v.33, n.3, p.519-523, 2010.

MANDALAKIS, M.; TSAPAKIS, M.; TSOGA, A.; STEPHANOU, E.G. Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). **Atmospheric Environment**, v.36, p.4023-4035, 2002.

MANAHAN, S. E. Environmental Chemistry. 6ª ed., CRC Press, USA, 1994.

MARR, L. C.; KIRCHSTETTER, T. W.; HARLEY, R. A. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicle fuels and exhaust emissions. **Environment Science Technology**, v.33, p.3091-3099, 1999.

MARTIN, S.; GRISWOLD, W. Human health effects of heavy metals. **Center for Hazardous Substance Research**, Kansas State University. 2009.

MATSUNAGA, S. Variation on the atmospheric concentrations of biogenic carbonyl compounds and their removal processes in the northern forest at Moshiri, Hokkaido Island in Japan. **Journal of Geophysical Research**, v.109, D04302, doi:10.1029/2003JD004100, 2004.

MEADOR, J. P.; CASILLAS, E.; SLOAN, C. A.; VARANASI, U. Comparative bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediment by two infaunal invertebrates. **Marine Ecology Progress Series**, v.123, p.107-124, 1995.

MESQUITA, A. C. 2004. 171 f. **Uso das técnicas de oxidação química e biodegradação na remoção de alguns compostos recalcitrantes**. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Civil. Rio de Janeiro. 2004.

NAKAGAWA, L.; COMARÚ, F. A. Impactos na qualidade do ar e na saúde humana da poluição atmosférica na região metropolitana de São Paulo – SP. *V Encontro Nacional da Anppas*. Florianópolis - SC – Brasil. 2010.

OLIVEIRA, S. Cearenses não sabem a qualidade do ar que respiram. *Jornal O Povo*. Disponível em:

<<http://www.opovo.com.br/app/opovo/cotidiano/2013/12/30/noticiasjornalcotidiano,3183662/cearenses-nao-sabem-a-qualidade-do-ar-que-respiram.shtml>> acessado em 30/12/13.

Organização Mundial de Saúde. World Cancer Report 2014. Disponível em:<<http://www.iarc.fr/fr/publications/books/wcr/index.php>> acessado em 03/02/2014.

PAH-Annexes-European Commission. Ambient Air Pollution by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH).Position Paper. Annexes.(2001).
ec.europa.eu/environment/air/pdf/annex_pah.pdf.Acessadoem 10/11/2013.

PANT, P.; HARRISON, R. M. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. **Atmospheric Environment**, v.77, p.78-97, 2013.

PASCAL, M.; CORSO, M.; CHANEL, O.; DECLERCQ, C.; BADALONI, C.; CESARONI, G.; HENSCHER, S.; MEISTER, K.; HALUSA, D.; MARTIN-OLMEDO, P.; MEDINA, S. Assessing the public health impacts of urban air pollution in 25 European cities: Results of the Aphekom project. **Science of the Total Environment**, v.449, p.390-400, 2013.

PEREIRA, P. A. P.; LOPES, W. A.; CARVALHO, L. S.; ROCHA, G. O.; BAHIA, N. C.; LOYOLA, J.; QUITERIO, S. L.; ESCALEIRA, V.; ARBILLA, G.; ANDRADE, J. B. Atmospheric concentrations and dry deposition fluxes of particulate trace metals in Salvador, Bahia, Brazil. **Atmospheric Environment**, v.41, p.7837–7850, 2007.

PiÑEIRO-IGLESIAS, M.; LÓPEZ-MAHÍA, P.; MUNIATEGUI-LORENZO, S.; PRADA-RODRÍGUEZ, D.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A. A new method for the simultaneous determination of PAH and metals in samples of atmospheric particulate matter. **Atmospheric Environment**, v.37, p.4171–4175, 2003.

PINHEIRO, G. M.; AMORIM, M. C. C. T. Uma contribuição ao estudo da temperatura e da umidade relativa do ar em Euclides da Cunha Paulista/SP. **Geografia em Atos**, v.2, n.7, 2007.

PUNÍN CRESPO, M. O.; CAM, D.; GAGNI, S.; LOMBARDI, N.; LAGE YUSTY, M. A. Extraction of hydrocarbons from seaweed samples using sonication and microwave-assisted extraction: A Comparative Study. **Journal of Chromatographic Science**, v.44, p.615-518, 2006.

Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE). Manual PROCONVE/PROMOT. Coleção Meio Ambiente. Série Diretrizes-Gestão n.3 -IBAMA. 3ª Ed. Brasília, 2011.

Protocolo de Quioto. Disponível em <<http://www.kyotoprotocol.com/>>. Acessado em 15/11/2013.

QUITERIO, S. L.; SILVA, C. R. S.; ARBILLA, G.; ESCALEIRA, V. Metals in airborne particulate matter in the industrial district of Santa Cruz, Rio de Janeiro, in an annual period. **Atmospheric Environment**, v.38, p.321-331, 2004.

RAJPUT, N.; LAKHANI, A. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban atmosphere of Agra, India. **Atmósfera**, v.23, n.2, p.165-183, 2010.

RAMÍREZ, N.; CUADRAS, A.; ROVIRA, E.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F. Risk assessment related to atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particle phases near industrial sites. **Environmental Health Perspectives**, v.119, n.8, p.1010–1016, 2011.

RANGEL, M. C.; CARVALHO, M. F. A. Impacto dos catalisadores automotivos no controle da qualidade do ar. **Química Nova**, v.26, n.2, p.265-277, 2003.

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.; BENCS, L.; WAUTERS, E.; DE HOOG, J.; DEUTSCH, F.; ROEKENS, E.; BLEUX, N.; BERGMANS, P.; VAN GRIEKEN, R. Seasonal and site specific variation in vapor and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. **Atmospheric Environment**, v.40, p.771-785, 2006a.

RAVINDRA, K.; WAUTERS, E.; TAYGI, S. K.; MOR, S.; VAN GRIEKEN, R. Assessment of air quality after the implementation of CNG as fuel in public transport in Delhi, India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v.115, p.405–417, 2006b.

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

REUTERS. 2013. Disponível em: <<http://br.reuters.com/article/worldNews/idBRSPE99G02V20131017>>2013. Acessado em 26/10/2013.

RIVM – Dutch National Institute of Public Health and the Environment. Environmental risk limits in the Netherlands. Report no. 601640 001, 1999.

RIVM – Dutch National Institute of Public Health and the Environment. Setting integrated environmental quality standards: environmental quality standards for soil, water and air, 1999.

ROGGE, W. F.; HILDEMAN, L. M.; MAZUREK, M. A.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. Sources of fine organic aerosol: 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy duty diesel trucks. **Environmental Science and Technology**, v.27, p.636-651, 1993a.

ROGGE, W. F.; HILDEMAN, L. M.; MAZUREK, M. A.; CASS, G. R.; SIMONEIT, B. R. T. Sources of fine organic aerosol. 5. Natural gas home appliances. **Environmental Science and Technology**, v.27, p.2736-2744, 1993b.

ROGGE, W. F.; HILDEMAN, L. M.; MAZUREK, M. A.; CASS, G. R. Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, oak, and synthetic log combustion in residential fireplaces. **Environment Science Technology**, v.32, p.13-22, 1998.

ROJAS, N. Y.; MILQUEZ, H. A.; SARMIENTO, H. Characterizing priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in particulate matter from diesel and palm oil-based biodiesel B15 combustion. **Atmospheric Environment**, v.45, p.6158-6162, 2011.

SAFAR, Z.; LABIB, M. W. Assessment of particulate matter and lead levels in the Greater Cairo area for the period 1998-2007. **Journal of Advanced Research**, v.1, p.53-63, 2010.

SAINT-GEORGES, F.; GARÇON, G.; ESCANDE, F.; ABBAS, I.; VERDIN, A.; GOSSET, P.; MULLIEZ, P.; SHIRALI, P. Role of air pollution Particulate Matter (PM_{2.5}) in the occurrence of loss of heterozygosity in multiple critical regions of 3p chromosome in human epithelial lung cells (L132). **Toxicology Letters**, v.187, n.3, p.172-179, 2009.

SALDIVA, P. H. N. *et al.* Meio ambiente e saúde: o desafio das metrópoles. 1ª. Ed. São Paulo: ExLibris Comunicação Integrada, 2010.

SAPOVADIA, V. K. BRIC Potency: Truth or Trance? 2010. Disponível em: <<http://ssrn.com/abstract=1583828>>. Acessado em 10/11/2013.

SCHEIBLE, M. H. Poluição do ar por partícula na Guanabara. Anais do VII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, Salvador-BA, 1973.

SILVA, M. F.; ASSUNÇÃO, J. V.; ANDRADE, M. F.; PESQUERO, C. R. Characterization of metal and trace element contents of particulate matter (PM₁₀) emitted by vehicles running on Brazilian fuels – hydrated ethanol and gasoline with 22% of anhydrous ethanol. **Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A**, 2010.

SILVA, J. A. 114 f. **Um estudo da qualidade do ar na cidade de Fortaleza**. Dissertação (Mestrado). Universidade Estadual do Ceará. Mestrado Acadêmico em Ciências Físicas Aplicadas. 2010.

SIMÃO, J.; RUIZ-AGUDO, E.; RODRIGUEZ-NAVARRO, C. Effects of particulate matter from gasoline and diesel vehicle exhaust emissions on silicate stones sulfation. **Atmospheric Environment**, v.40, p.6905–6917, 2006.

SINGH, D. P.; GADI, R.; MANDAL, T. K. Characterization of particulate-bound polycyclic aromatic hydrocarbons and trace metals composition of urban air in Delhi, India. **Atmospheric Environment**, v.45, n.40, p.7653-7663, 2011.

SHANE, B. S.; HENRY, C. B.; HOTCHKISS, J. H.; KLAUSNER, K. A.; GUTENMANN, W. H.; LISK, D. J. Organic toxicants and mutagens in ashes from eighteen municipal refuse incinerators. **Archives Environmental Contamination Toxicology**, v.19, n.5, p.665-673, 1990.

SOCLO, H. H.; GARRUGUES, P.; EWALD, M. Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. **Marine Pollution Bulletin**, v.40, p.387-396, 2000.

SRIVASTAVA, A.; GUPTA, S.; JAIN, V. K. Winter-time size distribution and source apportionment of total suspended particulate matter and associated metals in Delhi. **Atmospheric Research**, n.92, p.88–99, 2009.

TANCELL, P. J.; RHEAD, M. M.; PEMBERTON, R. D.; BRAVEN, J. Survival of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons during Diesel – Combustion. **Environmental Science & Technology**, v.29, p.2871-2876, 1995.

TAO, J.; ZHANG, L.; ENGLING, G.; ZHANG, R.; YANG, Y.; CAO, J.; ZHU, C.; WANG, Q.; LUO, L. Chemical composition of PM_{2.5} in an urban environment in Chengdu, China: Importance of springtime dust storms and biomass burning. **Atmospheric Research**, v.122, p.270–283, 2013.

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. Disponível em: http://www.bioszeparacio.hu/_user/browser/File/Thermo/Applik%C3%A1ci%C3%B3/AN20572_E%2008-12S_v3_18PAHs_Hypersil_GREEN_PAH.pdf. Acessado em: 07/01/2013.

TOBISZEWSKI, M.; NAMIENIK, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. **Environmental Pollution**, v.162, p.110-119, 2012.

ULRICH, A.; WICHSER, A.; HESS, A.; HEEB, N.; EMMENEGGER, L.; CZERWINSKI, J.; KASPER, M.; MOONEY, J.; MAYER, A. Particle and metal emissions of diesel and gasoline engines - Are particle filters appropriate measures? 16th Conference on Combustion Generated Nanoparticles, Switzerland, 2012.

VALAVANIDIS, A.; SALIKA, A.; THEODOROPOULOU, A. Generation of hydroxyl radicals by urban suspended particulate air matter. The role of iron ions. **Atmospheric Environment**, n.34, p.2379-2386, 2000.

VAN DINGENEN, R. *et al.* A European aerosol phenomenology-1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. **Atmospheric Environment**, v.38, n.16, p. 2561-2577, 2004.

VAN METRE, P. C.; MAHLER, B. J.; FURLONG, E. T. Urban sprawl leaves its PAH signature. **Environmental Science and Technology**, v.34, p.4064-4070, 2000.

VASCONCELLOS, P. C.; ZACARIAS, D.; PIRES, M. A. F.; POOL, C. S.; CARVALHO, L. R. F. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo City, Brazil. **Atmospheric Environment**, v.37, p.3009-3018, 2003.

VIEIRA, N. R. Poluição do ar: indicadores ambientais. E-papers Serviços Editoriais. 2009.

WITTMAACK, K.; KECK, L. Thermodesorption of aerosol matter on multiple filters of different materials for a more detailed evaluation of sampling artifacts. **Atmospheric Environment**, v.38, p.5205–5215, 2004.

World Health Organization (OMS). Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons, environmental health criteria, 202, United Nations Environment Programme, International Labour Organisation, World Health Organization, Geneva, 1998.

World Health Organization (OMS). 1999. Disponível em <http://www.epa.gov/airtrends/>. Acessado em: 10/11/2013.

World Health Organization (OMS). Air Quality Guidelines for Europe. Copenhagen: OMS Regional Publications. n.91, p.288, 2000.

ZHANG, N.; JUNJI, C.; XU, H.; ZHU, C. Elemental compositions of PM_{2.5} and TSP in Lijiang, southeastern edge of Tibetan Plateau during pre-monsoon period. **Particuology**, v.11, p.63-69, 2013.

ZHANG, W.; ZHANG, S.; WAN, C.; YUE, D.; YE, Y.; WANG, X. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy through fall. **Environmental Pollution**, v.153, p.594-601, 2008.

ZHENG, J.; TAN, M.; SHIBATA, Y.; TANAKA, A.; LI, Y.; ZHANG, G.; ZHANG, Y.; SHAN, Z. Characteristics of lead isotope ratios and elemental concentrations in PM₁₀ fraction of airborne particulate matter in Shanghai after the phase-out of leaded gasoline. **Atmospheric Environment**, v.38, p.1191-1200, 2004.

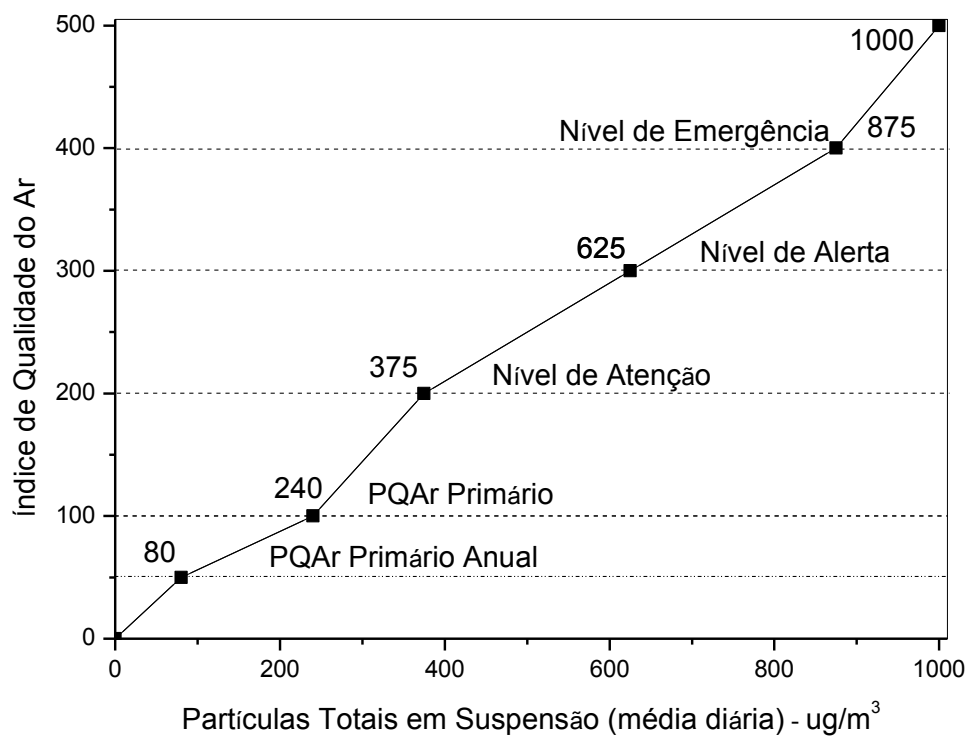
ANEXOS

Anexo A – Índice de Qualidade do Ar adotado pela CETESB até o ano de 2012.

Qualidade	Índice	PTS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MP ₁₀ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Fumaça ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CO (ppm)	SO ₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NO ₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	O ₃ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Significado
Boa	0-50	0-80	0-50	0-60	0-4,5	0-80	0-100	0-80	Praticamente não há riscos à saúde.
Regular	51-100	>80-240	>50-150	>60-150	>4,5-9	>80-365	>100-320	>80-160	Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas), podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço. A população, em geral, não é afetada.
Inadequada	101-199	>240-375	>150-250	>150-250	>9-15	>365-800	>320-1130	>160-200	Toda a população pode apresentar sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta. Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas), podem apresentar efeitos mais sérios na saúde.
Má	200-299	>375-625	>250-420	>250-420	>15-30	>800-1600	>1130-2260	>200-800	Toda a população pode apresentar agravamento dos sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta e ainda apresentar falta de ar e respiração ofegante. Efeitos ainda mais graves à saúde de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com problemas cardiovasculares).
Péssima	≥ 300	≥ 625	≥ 420	≥ 420	≥ 30	≥ 1600	≥ 2260	≥ 800	Toda a população pode apresentar sérios riscos de manifestações de doenças respiratórias e cardiovasculares. Aumento de mortes prematuras em pessoas de grupos sensíveis.

Fonte: Adaptado de CETESB (2010).

Anexo B – Índice de qualidade do ar para as partículas em suspensão.



Fonte: Adaptado de CETESB (2012).

Anexo C – Dados meteorológicos obtidos na estação localizada no IFCE.

Dia	Temperatura média (°C)	Umidade Relativa média (%)	Precipitação (mm)	Velocidade dos Ventos (m/s)	Observações do autor
07/08/2013	28,2	58,3	0,0	2,7	Sol forte durante todo o dia.
13/08/2013	28,3	63,6	0,2	3,1	Chuva leve no início da manhã. Sol forte durante todo o dia.
19/08/2013	28,3	62,5	0,2	3,4	Chuva leve na madrugada. Sol forte durante todo o dia.
25/08/2013	28,6	62,6	0,0	3,1	Sol forte durante todo o dia.
31/08/2013	28,8	62,8	0,0	2,7	Sol forte durante todo o dia.
06/09/2013	28,3	65,5	0,8	3,1	Chuva na madrugada e no início da manhã. Sol forte durante o restante do dia.
12/09/2013	27,9	63,0	0,0	3,7	Sol forte durante todo o dia.
18/09/2013	28,5	63,3	0,2	3,4	Chuva fraca na madrugada. Sol forte no restante do dia.
24/09/2013	28,0	67,4	1,2	4,8	Chuva de madrugada. Sol no restante do dia.
30/09/2013	28,1	63,9	0,9	3,7	Chuva de madrugada. Sol no restante do dia.
06/10/2013	28,3	68,1	0,0	2,0	Sol forte durante todo o dia.
12/10/2013	27,9	63,4	0,0	2,7	Sol forte durante todo o dia.
18/10/2013	28,2	67,5	0,0	2,4	Sol forte durante todo o dia.
24/10/2013	27,5	71,0	0,2	3,7	Chuva fraca no início da manhã. Sol no restante do dia.
30/10/2013	28,1	64,8	0,0	3,7	Sol durante todo o dia.
05/11/2013	28,4	68,2	4,8	1,4	Chuva fraca durante todo o dia.

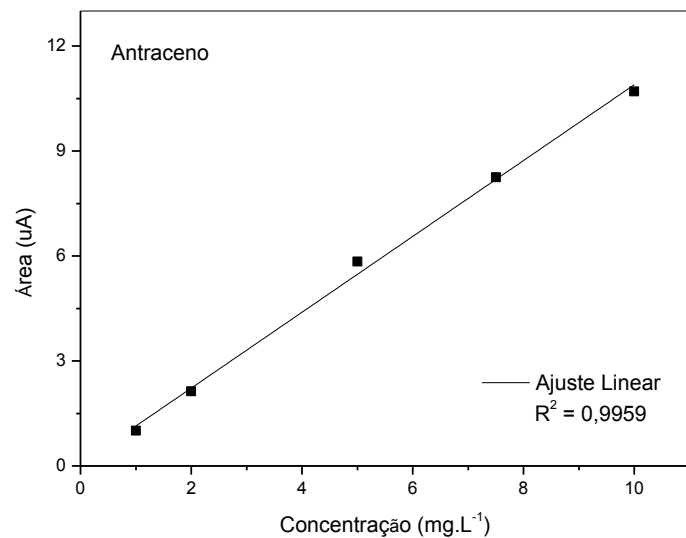
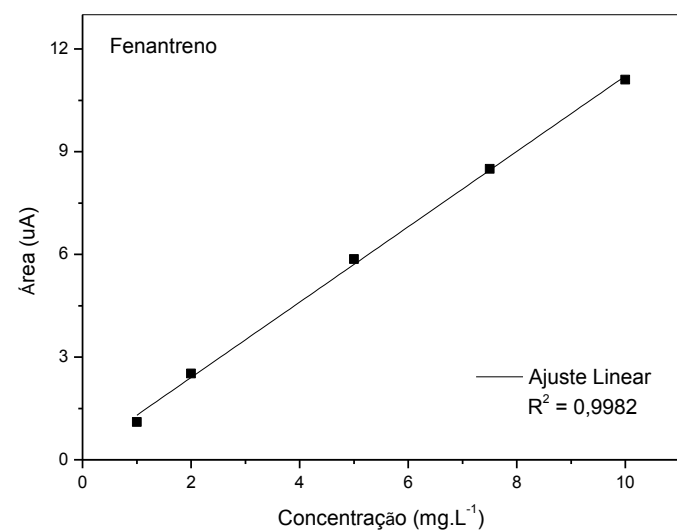
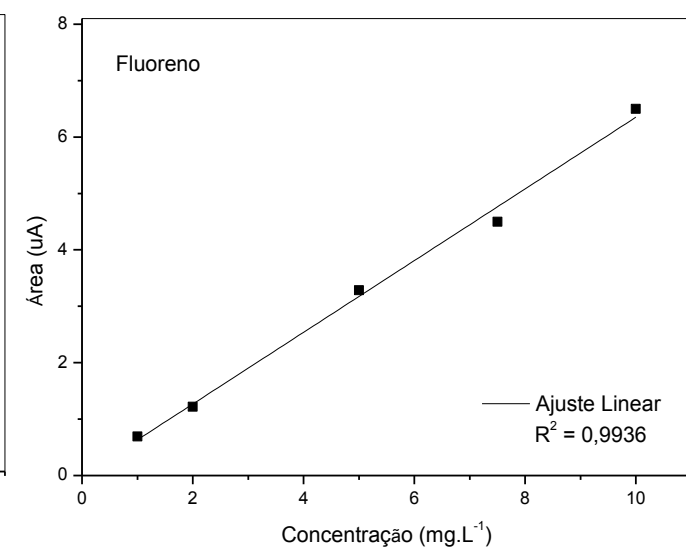
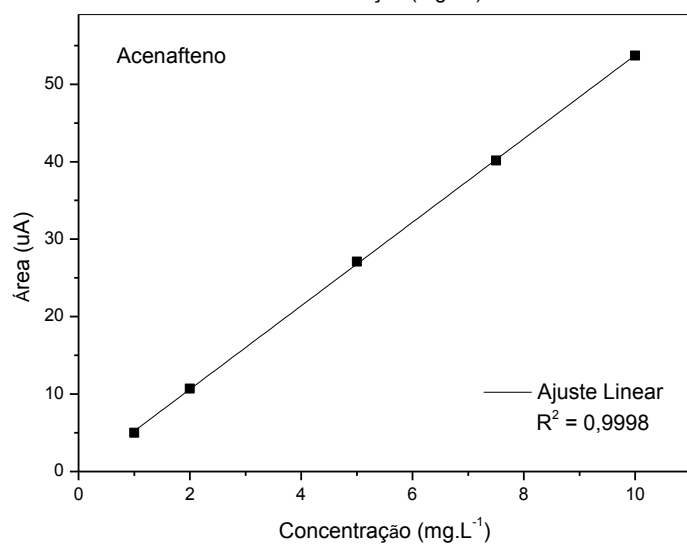
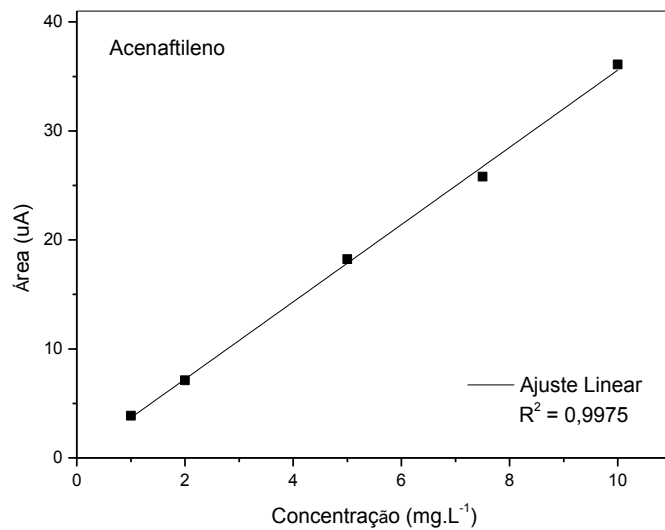
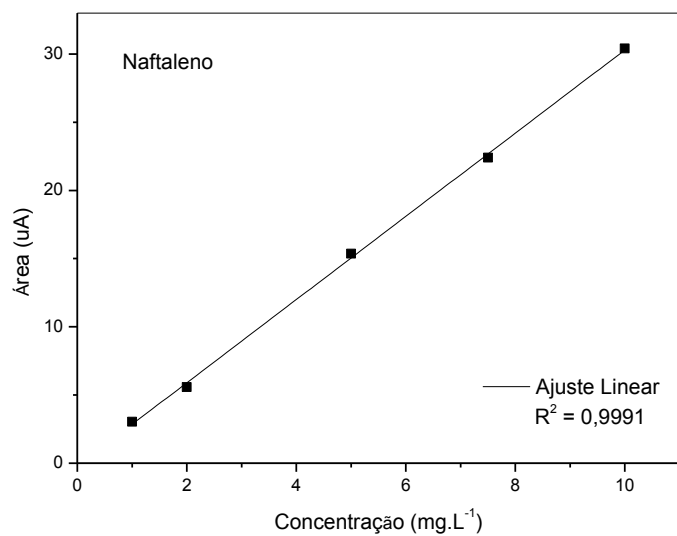
Fonte: Autor (2014).

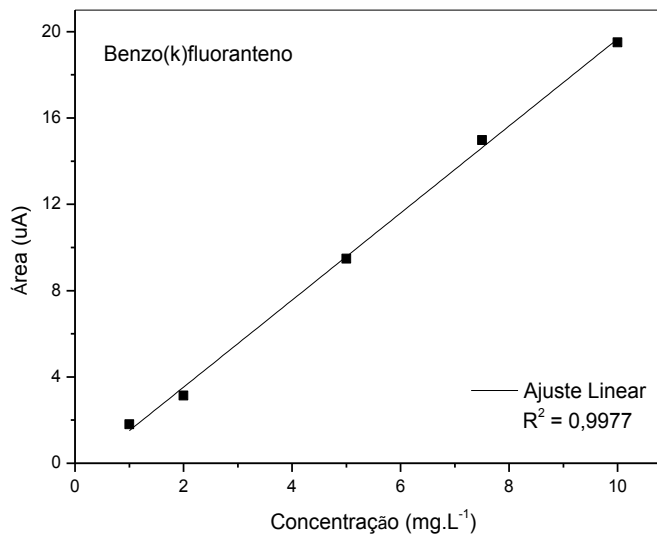
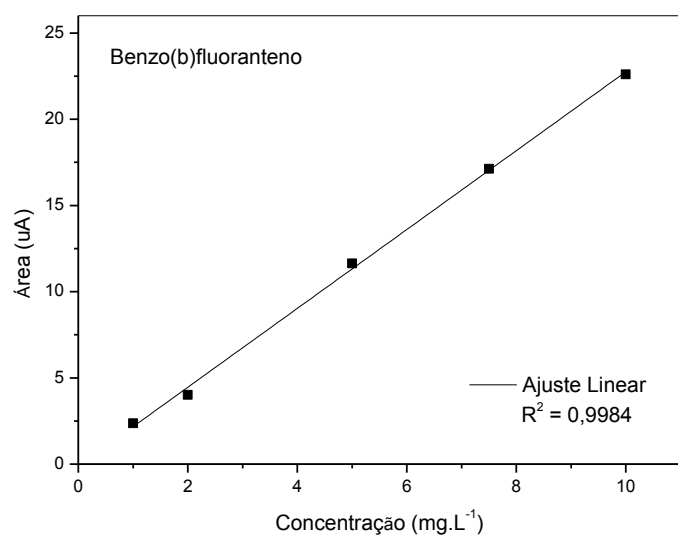
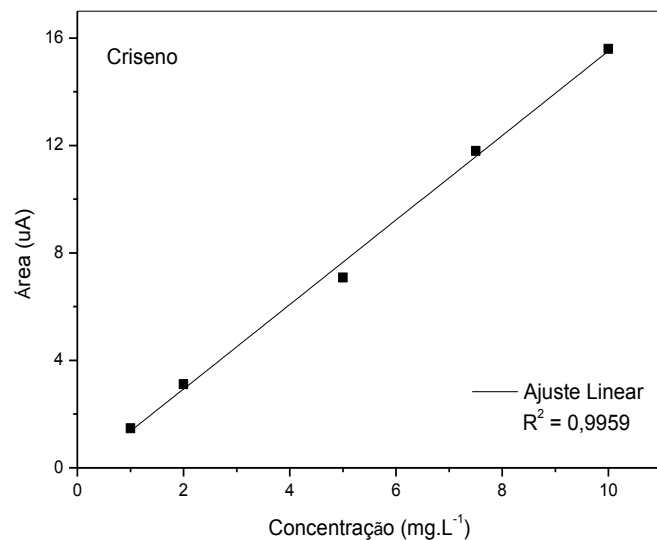
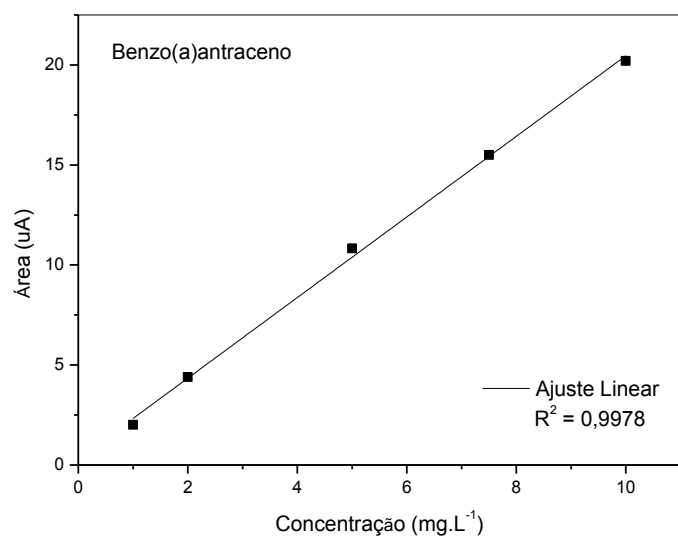
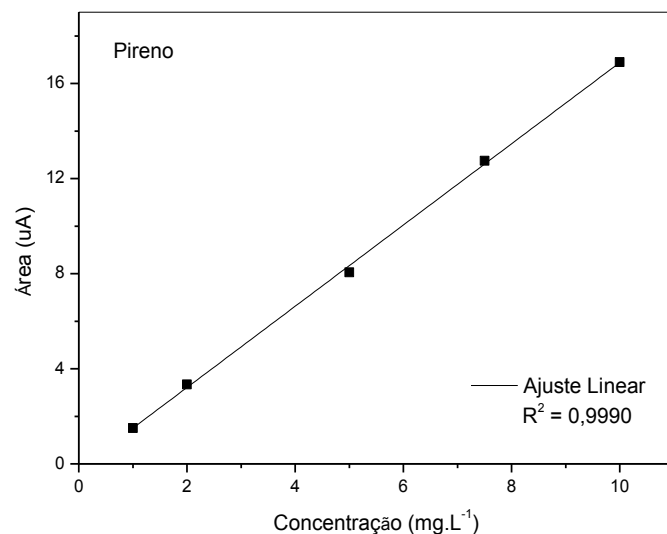
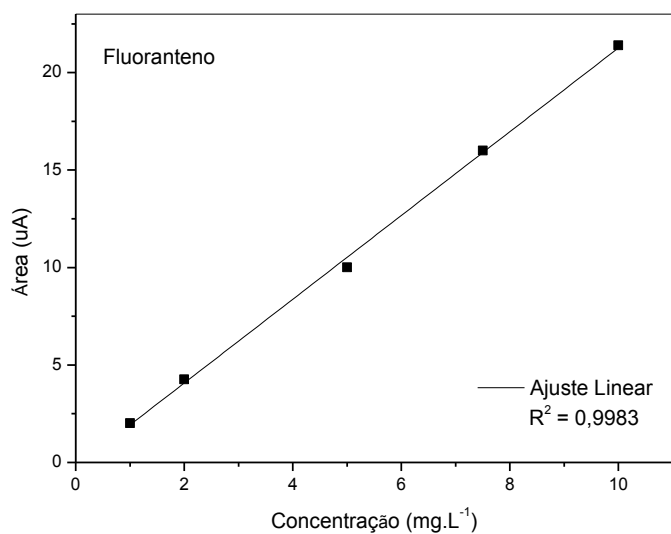
Anexo D – Dados meteorológicos obtidos no site da FUNCEME.

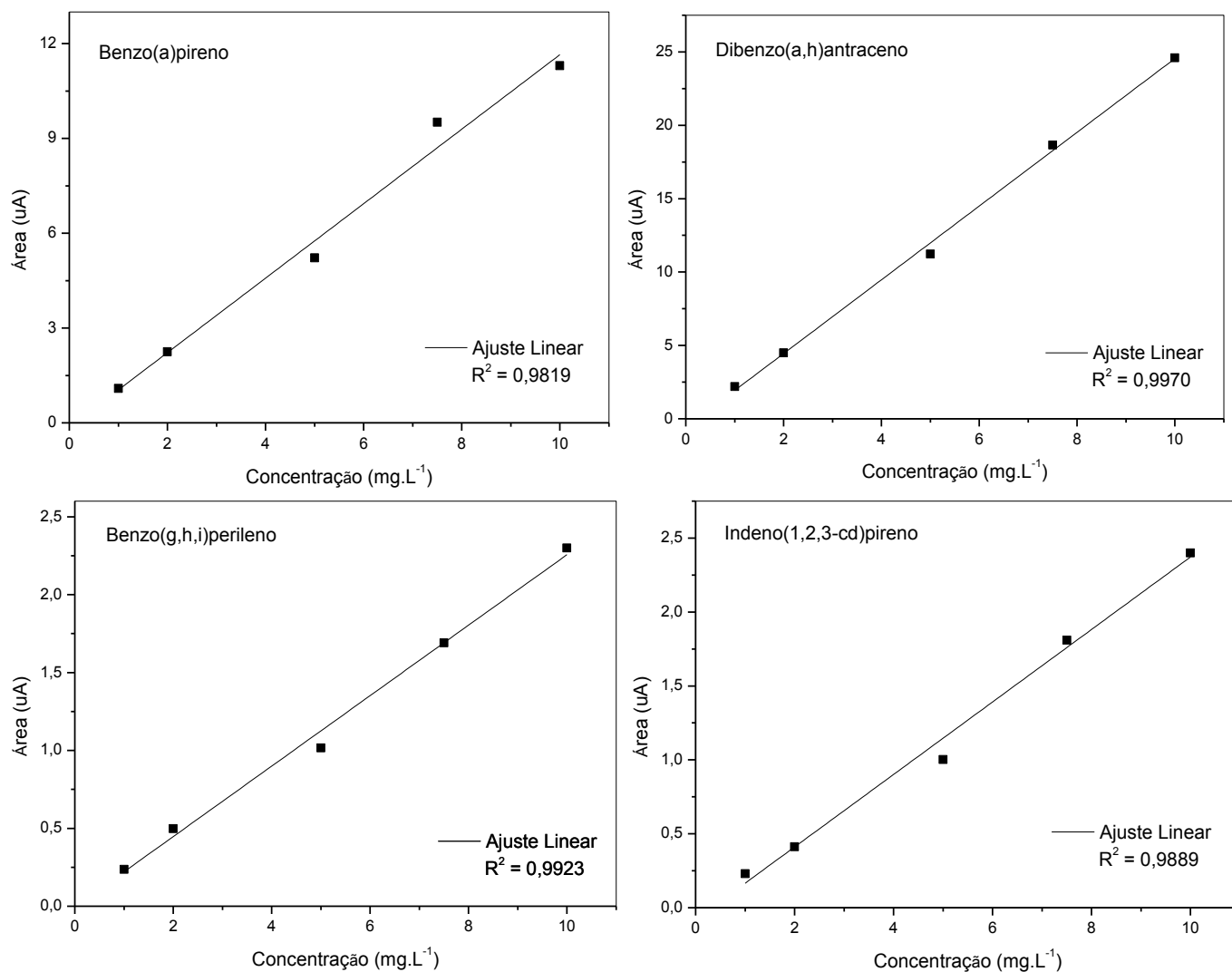
Dia	Temperatura	Umidade Relativa	Precipitação	Velocidade dos ventos
	média (°C)	média (%)	(mm)	(m/s)
07/08/2013	26,3	67,2	0,1	7,0
13/08/2013	27,0	70,5	1,7	6,5
19/08/2013	27,0	69,9	4,8	6,0
25/08/2013	27,4	68,6	2,4	6,3
31/08/2013	26,8	72,3	3,9	6,3
06/09/2013	27,3	67,7	0,8	6,8
12/09/2013	23,6	69,0	0,3	7,5
18/09/2013	27,3	67,2	1,0	7,6
24/09/2013	27,1	71,0	1,2	6,2
30/09/2013	26,9	68,1	0,9	6,6
06/10/2013	27,1	72,0	1,1	5,7
12/10/2013	24,0	66,9	0,5	7,9
18/10/2013	26,8	71,4	0,8	6,6
24/10/2013	27,0	70,1	0,2	6,7
30/10/2013	27,0	70,0	1,8	6,8
05/11/2013	26,9	76,1	4,8	6,2

Fonte: Autor (2014).

Anexo E – Curvas de calibração para os 16 HPAs prioritários.

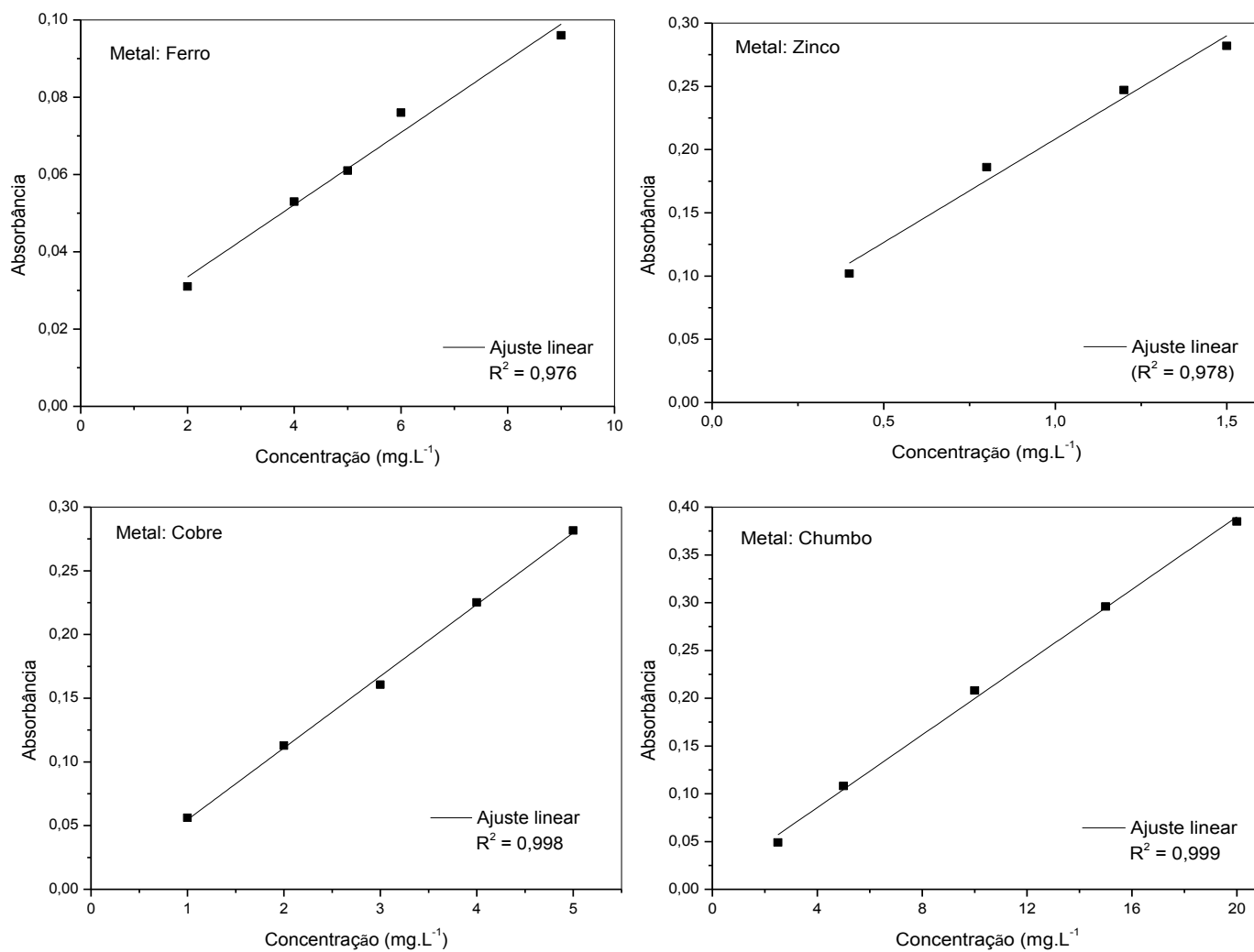






Fonte: Autor (2014).

Anexo F – Curvas de calibração para os metais: ferro, zinco, cobre e chumbo.



Fonte: Autor (2014).

ANEXO G – Ensaios de seleção da técnica de digestão do material particulado (MP) atmosférico para determinação dos metais pesados associados. Massa de MP: $20 \pm 5 \mu\text{g}$.

Técnica	Condições	Tipo membrana		
		Acetato de Celulose	Fibra de Vidro	PTFE
Meio A (15 mL HCl:HNO ₃ 3:1)				
Aquecimento aberto	90 °C/4h	Digestão do filtro MP não digerido	Não digerido	Não digerido
Refluxação em tubo fechado	180 °C/10h	Digestão total: MP e filtro	Gelificação do filtro	Não digerido
	200 °C/10h	Digestão total: MP e filtro	Gelificação do filtro	Não digerido
	250 °C /10h	Digestão total: MP e filtro	Gelificação do filtro	Não digerido
	Forno mufla/digestão	550 °C/4h	Digestão parcial	Formação de resíduo vítreo
Meio B (3mL HNO ₃ , 1 mL HCl, 1 mL HF, 1 mL HClO ₄)				
Reator autotérmico	215 °C /4h	Digestão total: MP e filtro	Gelificação do filtro	Não digerido
Meio C (5mL HF+2,5 mL HNO ₃ /2,5 mL HClO ₄ +1 mL HNO ₃ / 2,5 mL HNO ₃)				
Reator autotérmico	90 °C/12h	Digestão total: MP e filtro	Gelificação do filtro	MP digerido/Filtro intacto

Fonte: Autor (2014).

