

## CONTRIBUIÇÃO DA QUEIMA DE COMBUSTÍVEIS DERIVADOS DO PETRÓLEO ÀS EMISSÕES DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)

Larissa Figueiredo Costa Silva Marques<sup>1</sup> (Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro), Simone Lorena Quiterio<sup>2</sup> (CEFETEQU-RIO), Graciela Arbilla de Klachquin<sup>1</sup> (Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro), Mauro Cesar Silva Machado<sup>3</sup> (Analytical Solutions)

<sup>1</sup>Centro de Tecnologia, Bloco A, sala 402A, Instituto de Química - UFRJ- Cidade Universitária – Rio de Janeiro/RJ, [larissafcsm@hotmail.com](mailto:larissafcsm@hotmail.com), [graciela@iq.ufrj.br](mailto:graciela@iq.ufrj.br)

<sup>2</sup>Rua Senador Furtado, 121, Maracanã - Rio de Janeiro/RJ – CEP: 20270-021, [simone@iq.ufrj.br](mailto:simone@iq.ufrj.br)

<sup>3</sup>Rua Professor Saldanha, 115 - Jardim Botânico – Rio de Janeiro/RJ - CEP 22461-220, [mauro.machado@anasol.com.br](mailto:mauro.machado@anasol.com.br)

Neste trabalho foram avaliadas as concentrações dos compostos policíclicos aromáticos (HPAs) presentes no material particulado total (MPT) e nas partículas menores que 10 µm (PM10) no campus da FIOCRUZ, Avenida Brasil, localizado em Manguinhos, na Bacia Aérea III. A coleta das amostras foi realizada entre abril de 2006 e março de 2007, de 6 em 6 dias, conforme a orientação da EPA, usando duas bombas de alto volume com vazão de 500 L min<sup>-1</sup> e filtros de fibra de vidro com diâmetro de 110 mm. As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa de alta resolução com detecção de massas. Foram determinados os 16 HPA considerados prioritários pela EPA: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, indeno[123-cd] pireno, dibenzo[a,h]antraceno e benzo[g,h,i]perileno. Os seis compostos mais abundantes no material particulado total (MPT) foram (em ordem decrescente de concentração): benzo[b]fluoranteno (2,369), benzo[g,h,i]perileno (2,113), pireno (1,892), criseno (1,400), indeno[123-cd]pireno (1,379) e fluoranteno (1,259). No PM10, os compostos mais abundantes foram: benzo[b]fluoranteno (1,528), benzo[g,h,i]perileno (1,105), pireno (1,012), criseno (0,822), benzo[a]pireno (0,669) e fluoranteno (0,637). Todas as concentrações estão em unidades de ng m<sup>-3</sup>. A concentração média total foi de 0,971 e 0,532 ng m<sup>-3</sup> no MPT e no PM10, respectivamente. As partículas grossas, por serem maiores se sedimentam mais rapidamente e quando inaladas são filtradas de modo eficiente pelo nariz e pela garganta e, geralmente não são transportadas até os pulmões. Ao contrário, as partículas finas inaladas usualmente chegam até os pulmões aumentando os danos à saúde humana. Determinou-se que os compostos se distribuem entre as duas frações, em média 54,52% se encontram na fração inalável (PM10), sendo assim mais nocivos à saúde. A análise das relações de concentração características entre os diversos HPA, mostra que os compostos são provenientes principalmente das emissões dos veículos leves, movidos a gasolina, e dos veículos pesados movidos a diesel. Os valores encontrados estão em bom acordo com resultados obtidos em 1999 por este grupo de pesquisa para o mesmo local. As relações determinadas são indicativas das características dos combustíveis brasileiros e poderão ser usadas em outros trabalhos para caracterizar fontes de emissão e, eventualmente, propor mudanças na formulação dos combustíveis e catalisadores automotivos.

*HPAs, Material Particulado, Material Particulado Total, PM10, CG-EM*

### 1. INTRODUÇÃO

O material particulado é uma mistura complexa de substâncias orgânicas e inorgânicas. O sistema respiratório é a principal via de ingresso no organismo humano e os efeitos na saúde humana dependem da composição química das partículas, a duração da exposição e a suscetibilidade individual.

Os compostos policíclicos aromáticos (HPAs) são produto da combustão incompleta e pirólise de matéria orgânica como carvão, óleo, diesel e outros derivados do petróleo (Silva, 2005). Em condições atmosféricas estes compostos são semi-voláteis. Os mais pesados (geralmente com mais de três anéis) se incorporam fundamentalmente no material particulado em tanto que os mais leves se encontram em uma proporção significativa na fase gasosa (Oanh et al., 2000). As concentrações de HPAs na atmosfera são normalmente da ordem de ng m<sup>-3</sup>. Os compostos mais leves são tóxicos para a saúde humana e muitos deles são carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos (Vaech e Cauwenberghe, 1978; Nicolaou et al., 1984).

Nos ambientes urbanos geralmente o tráfego veicular é considerada a maior fonte de emissão de HPAs assim como de outros compostos orgânicos e metais.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

Os trabalhos desenvolvidos na Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) são bastante escassos e em geral estão referidos a material particulado total, MPT (Pereira Netto et al., 2001). Neste estudo foram determinados concentrações médias dos HPAs presentes no Material Particulado Total. Obteve-se que os compostos analisados estavam na faixa de  $0,140 \text{ ng m}^{-3}$  (antraceno) a  $4,010 \text{ ng m}^{-3}$  (benzo[b]fluoranteno). A média aritmética da concentração dos HPAs foi de  $1,720 \text{ ng m}^{-3}$ . Recentemente foram publicados dados para PM10 (Quiterio et al., 2007) que se mostram bastantes discordantes com resultados anteriores já que os níveis medidos foram aproximadamente 10 vezes menores que os determinados para o mesmo local (Quiterio et al., 2007). A média dos HPAs encontrada neste trabalho foi de  $0,184 \text{ ng m}^{-3}$ . Outros trabalhos em MPT foram realizados recentemente em cidades próximas como Niterói (Pereira Netto et al., 2001, 2002a, 2002b, 2004) sendo determinados concentrações totais no intervalo de 0,451 (verão de 1999) e  $0,496 \text{ ng m}^{-3}$  (inverno de 1999). Assim como ocorreu na RMRJ estudos mais recentes (Lima, 2006) mostraram uma diminuição em aproximadamente 10 vezes na concentração média dos HPAs. As variações nos níveis achados podem ser atribuídas a diferentes fatores como método de coleta e análise, condições ambientais, níveis de emissão das fontes e contribuição eventual de outras fontes fixas ou móveis.

Os níveis de material particulado são considerados pela FEEMA como o fator que mais contribui para a deterioração da qualidade do ar na RMRJ (FEEMA, 2004). Sendo assim e considerando as propriedades biológicas dos HPAs, parece de grande importância conhecer os níveis e fontes potenciais destes compostos assim como sua distribuição mássica a tentar associar os níveis encontrados às fontes de emissão. Diversos estudos mostram que podem ser determinadas relações mássicas entre HPAs característicos de fontes específicos, por exemplo, veículos movidos a diesel ou gasolina (Rogge et al., 1993; Guo et al., 2003; Manoli et al., 2004; Li and Kamens, 1993; Sicre et al., 1987; Khalili et al., 1995; Simcik et al., 1999; Gogou et al., 1996; Oda et al., 2001; Yang et al., 1998; Mantis et al., 2005; Sienna et al., 2005; Kavouras et al., 1999; Kavouras et al., 2001; Barale et al., 1991; De Martinis et al., 2002; Masclat et al., 1996). Contudo esses dados foram obtidos em países que utilizam combustíveis diferentes e, portanto, não são diretamente aplicáveis ao Brasil. Este trabalho tem como objetivo, além da determinação dos níveis de HPAs, a obtenção de informações que possam auxiliar na caracterização das emissões veiculares.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1 Local de amostragem

As amostragens foram realizadas no período de março de 2006 a março de 2007 no *campus* da FIOCRUZ, situado no bairro de Bonsucesso (Bacia Aérea III) e, especificamente na saída para a Avenida Brasil dos veículos pesados (S:  $22^{\circ}52'47''$  / W:  $43^{\circ}14'25''$ ). O bairro encontra-se cercado por comunidades de baixa renda como, por exemplo, o Complexo da Maré, um conjunto de 16 comunidades que se estende por  $800.000 \text{ m}^2$  entre a Avenida Brasil e a margem da Baía de Guanabara, atravessado pela Linha Vermelha e pela Linha Amarela.

Segundo levantamento do Denatran, realizado em junho de 2006, estima-se que a frota de automóveis da Bacia Aérea III da RMRJ apresentava 69,22% (1.704.578 automóveis) da frota do estado do Rio de Janeiro e 6,31% da frota nacional. Já em relação à frota de veículos pesados, obteve-se que 58,42% (266.103 veículos) da frota estadual e 3,44% da frota nacional encontravam-se na Bacia Aérea III (DENATRAN, 2006).

Através de dados da Federação das Indústrias do Rio de Janeiro (FIRJAN) realizou-se um levantamento das indústrias localizadas na região analisada. Devido à proximidade dos bairros, consideraram-se todas as indústrias localizadas tanto no bairro de Bonsucesso quanto nos bairros de Manguinhos e Benfica. As principais indústrias são: metalúrgicas (32), fabricação de máquinas e aparelhos não-especificados (15), plástico e borrachas (13), gráfica (8), fábricas de pedras de construção (6), roupas (5), madeireira (4), perfumes e aromas (3), farmacêutica e Veterinária (2), material escolar (2), petroquímica (2), calçados (2), limpeza e inseticidas (1), massas e biscoitos (1), bebidas alcoólicas (1), recondicionamento de motor (1), produtos químicos (1).

### 3.2 Amostragem

Foram coletados, simultaneamente, o material particulado total (MPT) e o material particulado menor que  $10 \mu\text{m}$  (PM10), usando duas bombas de alto volume da marca Sibata, modelo HVC 500, com um fluxo de  $500 \text{ L min}^{-1}$  e filtros de fibra de vidro da marca Sibata, com 110 mm de diâmetro e poro de  $0,8 \mu\text{m}$ , sem resina ligante. Os amostradores foram colocados a aproximadamente a 50 m da Avenida Brasil e 200 m do Rio Faria Timbó e foram direcionados para a Avenida Brasil e na direção do vento, a fim de coletar a maior quantidade possível de material particulado. Foram coletadas neste período 30 amostras de MPT e 30 amostras de PM10. O período de amostragem foi de seis horas.

### 3.3 Análise

A extração dos filtros foi realizada com diclorometano (grau HPLC) e ultrassom, num total de cinco ciclos, conforme a metodologia da EPA (EPA, Método 3550B).

As amostras foram concentradas e analisadas usando um CG modelo 6890, acoplado ao detector seletivo de massas (DSM) modelo 5973, ambos da *Agilent*, com ionização por impacto eletrônico e filtro de massas por quadrupolo. A aquisição dos dados foi feita pela *Chemstation* modelo *Kayak*. Foi empregada uma coluna capilar: HP-5 (5% de fenilmetilsiloxano e 95% de dimetilsiloxano) com 30 metros de comprimento, 0,25  $\mu\text{m}$  de diâmetro interno e 0,25  $\mu\text{m}$  de fase. O espectrômetro de massas (EM) operou com monitoramento seletivo de íons (MSI) sendo monitorado um íon de quantificação e um íon de qualificação para cada um dos compostos.

Os compostos determinados foram os 16 considerados prioritários pela EPA (TP PAHs, 1995): naftaleno (Na), acenaftileno (Acy), acenafteno (Ace), fluoreno (Flu), fenantreno (Phe), antraceno (Na), fluoranteno (Fl), pireno (Py), benzo[a]antraceno (B[a]An), criseno (Chry), benzo[b]fluoranteno (B[b]F), Benzo[k]fluoranteno (B[k]F), benzo[a]pireno (B[a]Py), indeno[123-cd]pireno (IPy), dibenzo[a,h]antraceno (DB[ah]A), benzo[g,h,i]perileno (B[ghi]P).

Os limites de defecção e quantificação foram de 8 e 10  $\text{ng m}^{-3}$ , respectivamente. Considerando o volume das amostras, os limites foram estimados como 0,044 e 0,055  $\text{ng m}^{-3}$  para detecção e quantificação, respectivamente.

## 4. RESULTADOS

### 4.1 MPT e PM10

Nas Figuras 1 e 2 são mostrados as concentrações médias mensais de MPT e PM10, respectivamente. As concentrações individuais foram determinadas por gravimetria. Os valores médios para MPT são médias geométricas e os valores médios para PM10 são médias aritméticas (CONAMA, 1990). Nas Figuras, os padrões primários e secundários são, também, mostrados como referência. Para MPT, os valores encontrados neste trabalho são entre 3,8 vezes (para o mês de maio de 2006) e 9,3 vezes (para o mês de dezembro de 2006) maiores que o padrão primário. A média geométrica anual do MPT foi de 382,10  $\mu\text{g m}^{-3}$ , 4,8 vezes maior que o padrão primário. No caso do PM10, os valores encontrados neste trabalho são entre 0,4 vezes (para o mês de fevereiro de 2007) e 2,11 vezes (para o mês de novembro de 2007) maiores que o padrão primário. A média aritmética anual foi de 64,09  $\mu\text{g m}^{-3}$ , 1,3 vezes maior que o padrão primário (CONAMA, 1990).

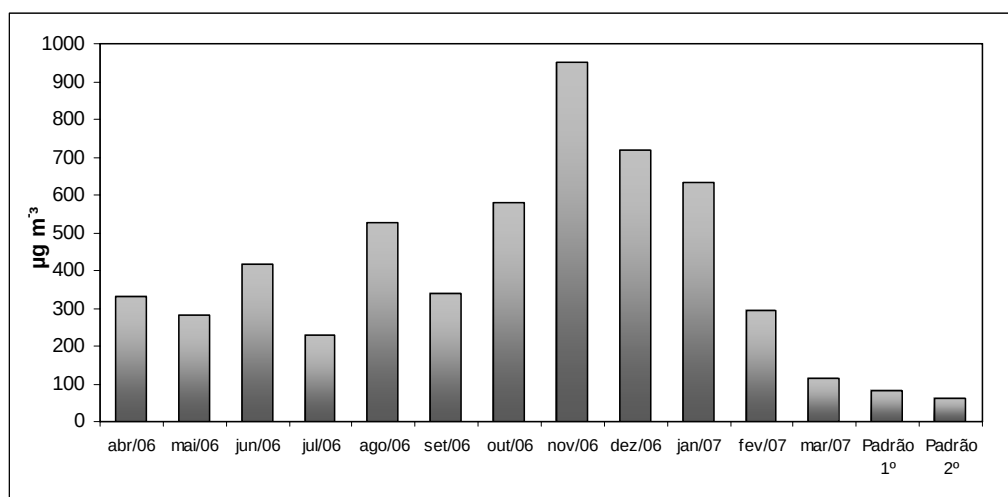


Figura 1 – Concentração média mensal de MPT, obtida no período Abril de 2006 a Março de 2007, no Bairro de Bonsucesso. Os padrões primários e secundários são mostrados como referência.

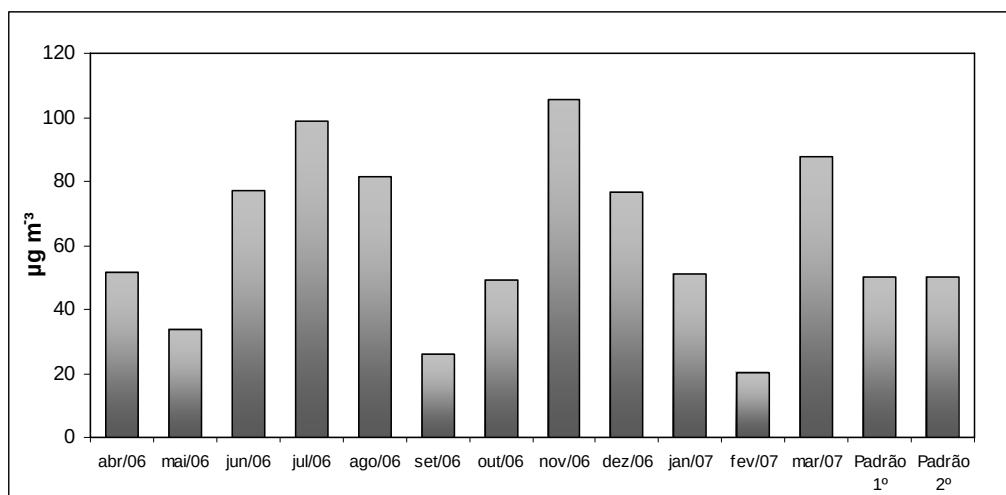


Figura 2 – Concentração média mensal de PM10, obtida no período Abril de 2006 a Março de 2007, no Bairro de Bonsucesso. Os padrões primários e secundários são mostrados como referência.

Os resultados obtidos mostram, mais uma vez, que a Bacia Aérea III é uma das regiões mais críticas quanto à qualidade do ar, sendo a região que mais contribui na emissão de poluentes gerados por fontes fixas. Já a Avenida Brasil contribui com 25 a 30% do total de poluentes emitidos pelas vias de tráfego da Região Metropolitana do Rio de Janeiro (FEEMA, 2004). Deve notar-se, também, que os meses de maiores níveis de MPT e PM10 corresponderam a um período onde foram realizadas obras de construção de um muro próximo da área amostrada.

#### 4.2 Concentrações de HPAs no MPT e PM10

As concentrações dos HPAs estudados são mostradas nas Figuras 3 e 4, para MPT e PM10, respectivamente. As concentrações totais de HPAs são 15,618 e 8,515 em  $\text{ng m}^{-3}$  para MPT e PM10, respectivamente. Os seis compostos mais abundantes no material particulado total (MPT) foram (em ordem decrescente de concentração): benzo[b]fluoranteno (2,369), benzo[g,h,i]perileno (2,113), pireno (1,892), criseno (1,400), indeno[123-cd]pireno (1,379) e fluoranteno (1,259). No PM10, os compostos mais abundantes foram: benzo[b]fluoranteno (1,528), benzo[g,h,i]perileno (1,105), pireno (1,012), criseno (0,822), benzo[a]pireno (0,669) e fluoranteno (0,637). Todas as concentrações estão em unidades de  $\text{ng m}^{-3}$ . A concentração média total foi de 0,971 e 0,532  $\text{ng m}^{-3}$  no MPT e no PM10, respectivamente.

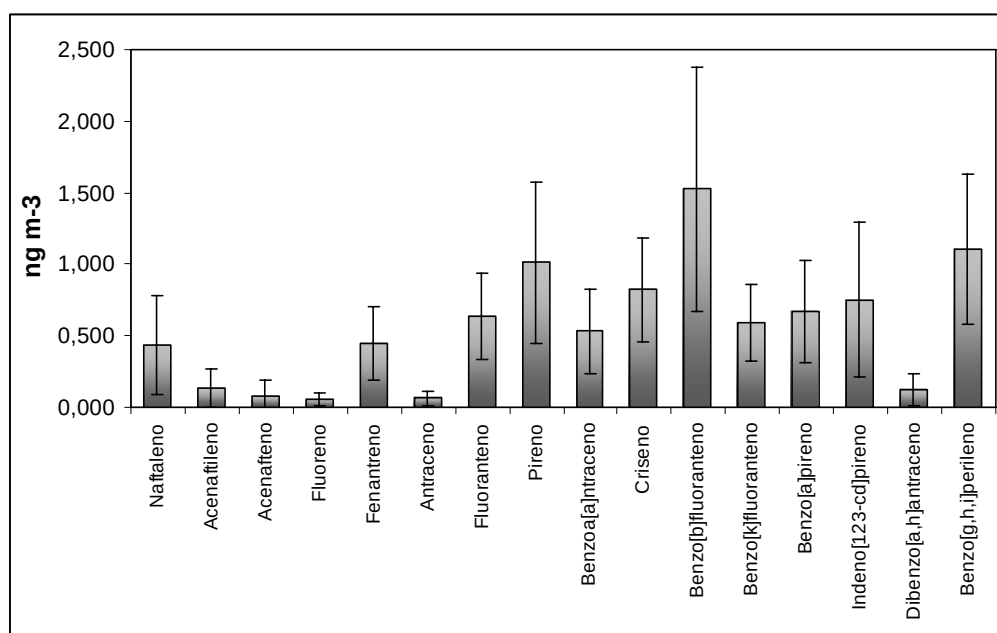


Figura 3 – Concentração média anual dos 16 HPAs presentes no MPT, obtida no período Abril de 2006 a Março de 2007, no Bairro de Bonsucesso.

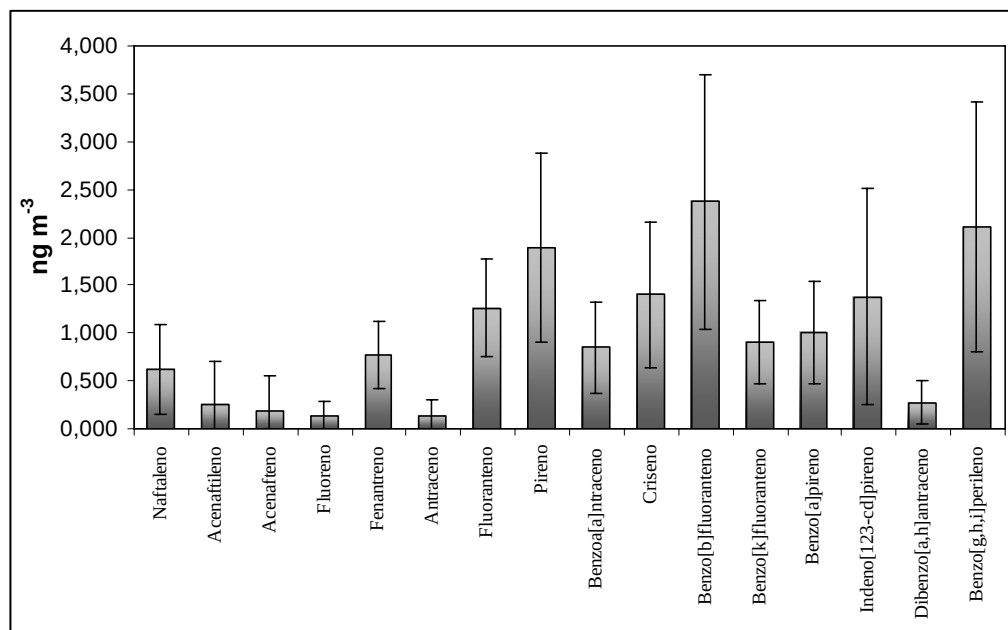


Figura 4 – Concentração média anual dos 16 HPAs presentes no PM10, obtida no período Abril de 2006 a Março de 2007, no Bairro de Bonsucesso.

Uma comparação com valores da literatura nem sempre é válida já que, em cada caso, são usados métodos diferentes de amostragem, extração e análise, e as condições ambientais e de emissões são muitos variáveis. Os valores encontrados são, em geral, comparáveis a outras concentrações determinadas em cidades brasileiras como São Paulo e Porto Alegre (De Martinis et al., 2002; Dallarosa et al., 2005). Em comparação com dados obtidos previamente para este mesmo local, as concentrações determinadas em MPT são similares às obtidas por Pereira Netto et al. (2001) entre os anos de 1998 e 1999, mesmo tendo sido utilizado outro método de análise (HPLC) e 12 horas de amostragem. No caso nos níveis de HPAs em PM10 os valores são entre 2 e 11 vezes superiores aos determinados por Quiterio et al. (2007) entre março e agosto de 2005, usando condições similares revelando condições ambientais diferentes e um possível deterioração na qualidade do ar da região.

Na Tabela 1 são mostradas as relações das concentrações determinadas em MPT e PM10.

Tabela 1 - Concentração dos HPAs no MPT e PM10, em unidades de  $\text{ng m}^{-3}$ , e relações entre estes valores.

| Composto              | PM10  | MPT    | PM10/MPT (%) |
|-----------------------|-------|--------|--------------|
| Naftaleno             | 0,413 | 0,669  | 61,76        |
| Acenaftileno          | 0,122 | 0,407  | 30,02        |
| Acenafteno            | 0,074 | 0,285  | 25,94        |
| Fluoreno              | 0,053 | 0,190  | 27,93        |
| Fenantreno            | 0,432 | 0,809  | 53,43        |
| Antraceno             | 0,059 | 0,172  | 34,23        |
| Fluoranteno           | 0,609 | 1,290  | 47,24        |
| Pireno                | 0,956 | 1,744  | 54,84        |
| Benzo[a]ntraceno      | 0,509 | 0,920  | 55,31        |
| Criseno               | 0,795 | 1,540  | 51,61        |
| Benzo[b]fluoranteno   | 1,421 | 2,559  | 55,51        |
| Benzo[k]fluoranteno   | 0,552 | 0,851  | 64,87        |
| Benzo[a]pireno        | 0,623 | 0,959  | 64,96        |
| Indeno[123-cd]pireno  | 0,715 | 1,134  | 63,01        |
| Dibenzo[a,h]antraceno | 0,117 | 0,250  | 46,61        |
| Benzo[g,h,i]perileno  | 1,064 | 1,837  | 57,94        |
| TOTAL                 | 8,515 | 15,618 | 54,52        |

Os quatro compostos que apresentaram maior proporção no PM10 foram (em ordem decrescente de concentração): benzo[a]pireno (64,96%), benzo[k]fluoranteno (64,87%), indeno[123-cd]pireno (63,01%) e naftaleno (61,76%). Já os quatro compostos que apresentaram menor proporção foram (em ordem crescente de concentração): Acenafteno (25,94%), Fluoreno (27,93%), Acenaftileno (30,02%) e Antraceno (34,23%).

#### 4.3 Possíveis fontes de emissão dos HPAs

Como discutido previamente na literatura (Rogge et al., 1993; Guo et al. 2003; Manoli et al., 2004; Li and Kamens, 1993; Sicre et al., 1987; Khalili et al., 1995; Simcik et al, 1999; Gogou et al., 1996; Oda et al., 2001; Yang et al., 1998; Mantis et al., 2005; Sienna et al., 2005; Kavouras et al., 1999; Kavouras et al., 2001; Barale et al., 1991; De Martinis et al., 2002; Masclet et al., 1996) as relações entre as concentrações dos HPAs podem ser usadas para estabelecer as possíveis fontes de emissão predominantes numa região.

Algumas destas relações são mostradas na Tabela 2, junto com valores típicos da literatura para veículos movidos a diesel, gasolina, veículos leves com catalisador, poeira e emissões industriais. Deve notar-se que os valores da literatura foram obtidos em outros países onde a composição dos combustíveis é diferente. No Brasil são usados gasohol (uma mistura de 78% de gasolina e 22% de etanol), etanol anidro, gás natural veicular (aproximadamente 80% de metano) para os veículos leves e para os veículos pesados diesel e, recentemente, misturas diesel-biodiesel. Isso torna necessário o estabelecimento de relações características para o Brasil e para cada região do país.

Os valores obtidos para MPT e PM10 são muito semelhantes. Similarmente, as relações previamente reportadas por Quiterio et al. (2007), para o mesmo local de amostragem, são muito similares às obtidas nesse trabalho.

A soma das concentrações totais dos nove compostos escolhidos (Fl+Py+B[a]An+Chry+B[b]F+B[k]F+B[a]Py+B[ghi]Pe+Ipy) dividida pela concentração total de HPAs deu um valor de 0,78 e 0,79 em MPT e PM10, respectivamente, valor semelhante ao reportado por Rogge et al. para veículos leves com (0,51) ou sem (0,41) catalisador, por Sienna et al., 2005, em Santiago de Chile (0,60) para veículos com catalisador e por Quiterio et al. (2007), no mesmo local para PM10 (0,62). Entretanto, a contribuição de veículos movidos a diesel, de poeira de rua e de indústrias que usam derivados do petróleo não pode ser descartada.

Similarmente as outras relações indicam uma forte contribuição dos veículos leves às emissões de material particulado. Isto é consistente com a composição da frota veicular no Rio de Janeiro, que é distribuída em 89% de veículos leves, 10% de caminhões e 1% de ônibus. Segundo informações do DETRAN (2006), para os veículos leves, 13% são movidos a álcool, 9% a gás natural veicular, 74% a gasohol e 4% a diesel. Na Avenida Brasil aproximadamente 17% da frota circulante é de veículos movidos a diesel (FEEMA, 2004). Dessa forma, a contribuição do diesel às emissões não pode ser desconsiderada, mas os veículos leves são, certamente, a maior fonte de emissão.

Tabela 3 – Relações características entre as concentrações dos HPAs obtidas nesse trabalho para MPT e PM10. Outros valores típicos são mostrados para comparação.

|                        | Este Trabalho (MPT) | Este trabalho (PM10) | Veículos a diesel                                                                | Carros equipados com catalisador                                                | Carros sem catalisador                | Queima de petróleo     | Poeira de rua                            | Emissões industriais                         |
|------------------------|---------------------|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------|
| CPAH/ PAHs             | 0,78 ± 0,07         | 0,79 ± 0,06          | 0,30 <sup>1</sup> ; 0,78 <sup>3</sup> ; 0,88 <sup>11</sup>                       | 0,60; 0,51 <sup>1</sup> ; 0,73 <sup>3</sup>                                     | 0,41 <sup>1</sup> ; 0,73 <sup>3</sup> | 0,72 <sup>3</sup>      | 0,82-0,87 <sup>3</sup>                   | nd                                           |
| B[ghi]Pe/B[a]Py        | 2,69 ± 2,56         | 2,13 ± 1,44          | 1,2-2,2 <sup>1</sup> ; 1,16 <sup>3</sup> ; 3,69 <sup>11</sup> ; 1,1 <sup>4</sup> | 2,5-3,3 <sup>1</sup> ; 3,05 <sup>3</sup>                                        | 1,72 <sup>3</sup>                     | <0,5; 0,4 <sup>3</sup> | 0,91 <sup>3</sup> ; 1,1-3,5 <sup>3</sup> | 0,02-0,06 <sup>10</sup>                      |
| B[a]An/ (B[a]An +Chry) | 0,37 ± 0,07         | 0,36 ± 0,10          | 0,38-0,64 <sup>5</sup> ; 0,92 <sup>3</sup> ; 0,37 <sup>11</sup>                  | 0,22-0,55 <sup>7</sup>                                                          | 0,58 <sup>3</sup>                     | 0,32 <sup>3</sup>      | 0,38 <sup>9</sup>                        | 0,23-0,89 <sup>10</sup> ; 0,50 <sup>13</sup> |
| B[a]Py/ (B[a]Py+Chry)  | 0,41 ± 0,11         | 0,44 ± 0,16          | 0,46 <sup>12</sup> ; 0,73 <sup>6</sup> ; 0,38-0,65 <sup>13</sup>                 | 0,33 <sup>8</sup> ; 0,49 <sup>6</sup> ; 0,44 <sup>2</sup>                       | nd                                    | nd                     | nd                                       | nd                                           |
| Fl/(Fl+Py)             | 0,42 ± 0,06         | 0,41 ± 0,05          | 0,60-0,70 <sup>5</sup> ; 0,46 <sup>11</sup> ; 0,43 <sup>3</sup>                  | 0,47 <sup>12</sup> ; 0,40 <sup>1</sup> ; 0,41 <sup>13</sup> ; 0,14 <sup>3</sup> | 0,17 <sup>3</sup>                     | 0,62 <sup>3</sup>      | 0,42-0,52 <sup>3</sup>                   | 0,21-0,26 <sup>10</sup>                      |
| Py/B[a]Py              | 2,19 ± 1,34         | 1,72 ± 0,78          | 17,3 <sup>1</sup> ; 1,0 <sup>16</sup>                                            | 0,71 <sup>1</sup> ; 4,7 <sup>14</sup>                                           | 1,3 <sup>1</sup> ; 4,7 <sup>15</sup>  | nd                     | nd                                       | nd                                           |
| B[a]An/B[a]Py          | 0,92 ± 0,32         | 0,91 ± 0,38          | 1,0 <sup>4</sup>                                                                 | 0,5 <sup>4</sup>                                                                | nd                                    | nd                     | nd                                       | nd                                           |

CPAH: Fl+Py+B[a]Na+Chry+B[b]F+B[k]F+B[a]Py+B[ghi]Pe+Ipy

nd - não determinado

<sup>1</sup>Rogge et al., 1993; <sup>2</sup>Guo et al., 2003; <sup>3</sup>Manoli et al., 2004; <sup>4</sup>Li and Kamens, 1993; <sup>5</sup>Sicre et al., 1987; <sup>6</sup>Khalili et al., 1995; <sup>7</sup>Simcik et al., 1999; <sup>8</sup>Gogou et al., 1996; <sup>9</sup>Oda et al., 2001; <sup>10</sup>Yang et al., 1998; <sup>11</sup>Mantis et al., 2005; <sup>12</sup>Sienra et al., 2005; <sup>13</sup>Kavouras et al., 1999; <sup>14</sup>Barale et al., 1991; <sup>15</sup>De Martinis et al., 2002; <sup>16</sup>Masclet et al., 1996.

## 5. CONCLUSÃO

Os níveis de MPT e PM10 encontrados neste trabalho evidenciam a má qualidade do ar da região de Bonsucesso, localizada na Bacia Aérea III. A média anual do MPT (média geométrica anual) e a média anual PM10 (média aritmética anual) foram de 382,10  $\mu\text{m m}^{-3}$  e 64,09  $\mu\text{m m}^{-3}$ , respectivamente, que são 4,8 e 1,3 vezes superiores aos padrões primários. A deterioração da qualidade do ar na região deve-se provavelmente a contribuição das emissões veiculares, a fontes industriais, a características meteorológicas e geográficas que dificultam a dispersão dos poluentes na Bacia e a condições de infra-estrutura e saneamento desfavoráveis (queima de lixo, falta de pavimentação e arborização, despejo de resíduos não tratados, etc).

Em geral os valores obtidos para as concentrações de HPAs são semelhantes as observadas em outras cidades de América Latina e refletem uma forte contribuição dos veículos leves. Claramente as emissões veiculares são a maior fonte poluidora da região, como já observado para a maior parte da Região Metropolitana do Rio de Janeiro.

Consideramos necessários outros estudos a fim de confirmar as relações características típicas da frota veicular e os combustíveis brasileiros obtidas neste trabalho.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a contribuição financeira da FAPERJ e CNPq.

## 7. REFERÊNCIAS

- BARALE, R., GIROMINI, L., GHELARDINI, G., SCAPOLI, C., LOPRIENO, N., PALA, M., et al. (1991). Correlations between 15 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and the mutagenicity of the total PAHs fraction in ambient air particles in La Spezia (Italy). *Mutation Research*, **249**, 227-241.
- CONAMA, 1990. Padrões Nacionais de Qualidade do Ar. 28-06-1990. <http://www.mma.gov.br/port/conama>.
- DALLAROSA, J. B., MÔNEGO, J. G., TEIXEIRA, E. C., STEFENS, J. L., WIEGAND, F. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil, *Atmospheric Environment*, **39**, 1609–1625.
- DE MARTINIS, B., OKAMOTO, R. A. B., KADO, N. Y., GUNDEL, L., & CARVALHO, L. R. F. (2002). Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM10 collected in São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment*, **36**, 307-314.
- DENATRAN, 2006; Departamento Nacional de Trânsito. [www.denatran.gov.br](http://www.denatran.gov.br).
- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) (1996). Method 3550B Ultrasonic Extraction. <http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3550c.pdf>.
- FEEMA, 2004: Inventário de Fontes Emissoras de Poluentes Atmosféricos da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. (Disponível em: [www.feema.rj.gov.br](http://www.feema.rj.gov.br))
- GOGOU, A., STRATIGAKIS, N., KANAKIDOU, M. & STEFANO, E.G. (1996), Organic aerosols in Eastern Mediterranean: components source and reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories, *Organic Geochemistry*, **25**, 79–96.
- GUO, H., LEE, S. C., HO, K.F., WANG, X. M., & ZOU, S. C. (2003). Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment*, **37**, 5307-5317.
- KAVOURAS, I. G., KOUTRAKIS, P., TSAPAKIS, M., LAGOUDAKI, E., STEPHANO, E. G., VON BAER, D., OYOLA, P. (2001). Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods', *Environment Science Technology*, **35**, 2288– 2294.
- KAVOURAS, I. G., LAWEWNCE, J., KOUTRAKIS, P., STEPHANO, E. G., OYOLA, P. (1999). Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts, *Atmospheric Environment*, **33**, 4977–4986.

- KHALILI, N. R., SCHEFF, P. A., & HOLSEN, T. M. (1995). PAHs source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions', *Atmospheric Environment*, **29** (4), 533–542.
- LI, C. K., & KAMENS R. M. (1993). The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling, *Atmospheric Environment*, **27**, 523–532.
- LIMA, F. M. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em material particulado atmosférico na região central de Niterói, RJ. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2006.
- MANOLI, E., KOURAS, A. & SAMARA, C. (2004). Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece, *Chemosphere* **56**, 867–878.
- MASCLET, P., MOURIVER, G. & NIKOLAU, K. (1996). Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons', *Atmospheric Environment*, **20**, 439–446.
- OANH, N.T. K., REUTERGARDH, L. B., DUNG, N. TR., YU, M. H., YAO, W. X., CO, H. X. (2000). Polycyclic aromatic hydrocarbons in the airborne particulate matter at a location 40 km north of Bangkok, Thailand, *Atmospheric Environment*, **34**, 4557–4563.
- ODA, J., NOMURA, S., YASUHARA, A. & SHIBAMOTO, T. (2001). Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel, *Atmospheric Environment*, **35**, 4819–4827.
- OLIVEIRA, A.S., FERNANDES, M.B., MOREIRA, J.C., & FERREIRA, L.F.V. (2002). Ground-State Diffuse Reflectance and Laser-Induced Luminescence on the Evaluation of Total PAHs in Urban Air Particulate Matter from Rio de Janeiro City in Brazil. *Journal of the Brazilian Chemistry Society*, **13**, 245–250.
- PEREIRA NETTO, A. D., BARRETO, R.P., ARBILLA, G., & MOREIRA, J. C. (2001). Preliminary comparison of PAH in total suspended particulate sample taken at Niterói and Rio de Janeiro cities, Brasil. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **66**, 36–43.
- PEREIRA NETTO, A. D., BARRETO, R.P., & MOREIRA, J. C., ARBILLA, G (2002a). Polycyclic aromatic hydrocarbons in total suspended particulate of Niterói, RJ, Brazil: A comparison of summer and winter samples. *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, **69**, 173–180.
- PEREIRA NETTO, A. D., BARRETO, R.P., & MOREIRA, J. C., ARBILLA, G (2005). PAHs in diurnal and nocturnal samples of total suspended particulate in a highly trafficked area of Rio de Janeiro City, Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, **75**, 1001–1011.
- PEREIRA NETTO, A.D., CUNHA, I. F., MUNIZ, F. C., & REGO, E. C. P. (2004). Polycyclic aromatic hydrocarbons in dust of Niterói City, Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, **72**, 829–835.
- PEREIRA NETTO, A.D., MUNIZ, F. C., & REGO, E. C. P. (2002b). Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust of Niterói City, Brazil. *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, **68**, 831–838.
- QUITERIO, S. L., ARBILLA, G., BAUERFELDT, G. F., MOREIRA, J. C. (2007), Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in airborne particles (PM<sub>10</sub>) collected in Rio de Janeiro, Brazil. *Water Air Soil Pollut*, **179**, 79–92.
- ROGGE, W. F., HILDEMAN, L.T. (1993)
- SICRE, M. A., MARTY, J. C., SALIOT, A., APARICIO X., GRIMALT, J., ALBAIGER, J. (1987). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin', *Atmospheric Environment*, **21**, 2247–2259.
- SIENRA, M. R., ROSAZZA, N. G., PRÉNDEZ, M. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter', *Atmospheric Environment*, **75**, 267–281.
- SIMCIK, M. F., EISENREICH, S. J., LIOY, P. J. (1999). Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan', *Atmospheric Environment*, **33**, 5071–5079.
- TP PAHs (1995). Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons. Atlanta, Georgia: U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Services. *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*. [s.v:s.n], Agosto 1995. p.487.
- NICOLAOU, K., MASCLET, P., MOUVIER, G. (1984). Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere – a critical review. *The Science of the Total Environment*, **32**, 103–132.
- SILVA, M.A.B. (2005). Sistema de classificação Fuzzy para áreas contaminadas. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, p 11–13.
- VAECK, L.V., CAUWEBERGHE, K.V., 1985. Cascade impactor measurements of the size distribution of the major classes of organic pollutants in atmospheric particulate matter. *Atmospheric Environment*, **12**, 2229–2239.
- YANG, H.H., LEE, W. J., CHEN S. J., LAI, S. O. (1998). PAH emission from various industrial stacks, *Journal of Hazardous Material*, **60**, 159–174.



## THE CONTRIBUTION OF PETROLEUM FUEL COMBUSTION TO POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) EMISSIONS

Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were determined in total suspended particulate (TSP) and particles with diameter  $\leq 10 \mu\text{m}$  (PM10) collected in the FIOCRUZ Campus, Brazil Avenue, located in Manguinhos, Basin III. Samples were collected between April 2006 and March 2007, every six days, following EPA recommendations and using high volume samplers. A flow rate of aspiration of  $500 \text{ L min}^{-1}$  and borosilicate glass microfiber filters (diameter 110 mm) were used. Samples were analyzed by gas chromatography coupled to a mass spectrometer (GC/MS). In this work, the concentrations of the 16 PM10-bound PAHs included in the EPA's Priority Pollutant list were determined: naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo[a]anthracene, chrysene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene, benzo[a]pyrene, indene[1,2,3-cd]pyrene, dibenz[ah]anthracene and benzo[ghi]perylene. The six more abundant compounds in TSP were (in decreasing concentration order): benzo[b]fluoranthene (2.369), benzo[ghi]perylene (2.113), pyrene (1.892), chrysene (1.400), indene[1,2,3-cd]pyrene (1.379) and fluoranthene (1.259). In PM10, the more abundant compounds were: benzo[b]fluoranthene (1.528), benzo[ghi]perylene (1.015), pyrene (1.012), chrysene (0.822), benzo[a]pyrene (0.669) and fluoranthene (0.637). All concentrations were reported in units of  $\text{ng m}^{-3}$ . The PAHs average total concentrations were  $0.971$  and  $0.532 \text{ ng m}^{-3}$  in TSP and PM10, respectively. Larger particles, if inhaled, are removed in the head or upper respiratory track and are not transported to lung. On the other side, fine particles reach the alveolar region and are associated with numerous health effects. PAHs distribute between the two particulate matter fractions: about 54.52% of the total mass is associated to PM10 and may cause severe health effects. Diagnostic ratios between PAHs show that these compounds are mainly emitted by light gasoline cars and high duty diesel vehicles. The reported results are in good agreement with previous published results obtained by our group, in 1999, in the same location. The diagnostic ratios are characteristic of Brazilian fuels and may be used in future studies of automotive emissions and also in the formulation of new fuels and catalysts.

*PAHs, Particulate Matter, Total Suspended Particulate, PM10, GC-MS*

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.