



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS NO AR AMBIENTE

*Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia da
Universidade do Porto para a obtenção de
grau de Doutor em Engenharia de Ambiente*

Dionísia Maria Oliveira Castro

Orientadora: Professora Doutora Maria do Carmo da Silva Pereira (FEUP)

Co-orientadora: Professora Doutora Simone Barreira Morais (ISEP)



Porto
2010

“Hoje em dia, o ser humano apenas tem ante si três grandes problemas que foram ironicamente provocados por ele próprio: a super povoação, o desaparecimento dos recursos naturais e a destruição do meio ambiente. Triunfar sobre estes problemas, visto sermos nós a sua causa, deveria ser a nossa mais profunda motivação”

Jacques Yves Cousteau (1910-1997)

AGRADECIMENTOS

A todos aqueles que contribuíram e permitiram que este trabalho não fosse apenas um sonho, mas uma realidade o meu muito obrigado.

Em particular agradeço:

À Professora Doutora Maria do Carmo pela supervisão científica, apoio, correcção da tese, total disponibilidade e incentivo.

À Professora Doutora Simone Morais, por ter confiado nas minhas capacidades, por todos os conhecimentos e ensinamentos transmitidos, pelo apoio, ajuda, co-orientação, bem como o esforço permanente em criar e garantir condições necessárias para a execução do trabalho.

À Professora Doutora Cristina Delerue de Matos por me ter acolhido carinhosamente no GRAQ/Requimte, onde realizei a parte experimental do trabalho, e por todas as palavras de incentivo.

À Professora Doutora Teresa Oliva Teles pelos ensinamentos cromatográficos e pelas horas que disponibilizou frente ao HPLC, na tentativa de solucionar problemas que decorreram ao longo do trabalho.

À Professora Doutora Conceição Alvim Ferraz por todo o apoio científico e incentivo.

A todos os elementos do GRAQ, mas em especial à Paula Paíga, pela resposta pronta a todos os pedidos de auxílio, carinho e amizade.

À Eng^a Maria João Ramalhosa, pelo apoio e compreensão durante a partilha dos equipamentos em comum.

Ao José Carlos pela ajuda em algumas questões relacionadas com o tratamento de dados.

À minha colega Klara Slezakova, pela ajuda na realização das campanhas e cedência de algumas amostras, as quais foram cruciais para a realização deste trabalho.

À Fundação Calouste Gulbenkian e à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT), as quais foram responsáveis pelo suporte financeiro deste trabalho e no caso da FCT pela minha bolsa de Doutoramento (SFRH/BD/23605/2005).

Ao Pedro Salgado, por todo o apoio, incentivo, dedicação e carinho.

A todos os meus amigos, pela confiança em mim depositada, por sempre me terem incutido que seria capaz, pelo carinho e pela amizade.

Aos meus pais, que sempre foram a minha referência de vida. A eles dedico inteiramente este trabalho.

RESUMO

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) têm um impacto directo na saúde humana, devido às suas propriedades mutagénicas e/ou cancerígenas. Consequentemente, existe um elevado interesse em analisar e avaliar a exposição aos PAHs presentes no ar ambiente, influenciado por diferentes fontes de emissão. O tráfego automóvel e o fumo de tabaco são consideradas as duas fontes emissoras mais importantes de PAHs no ar exterior e interior, respectivamente. A informação quanto à presença destes poluentes no ar ambiente, especialmente no ar interior, ainda é limitada, principalmente no que se refere à distribuição dos PAHs entre as fases particulada e gasosa.

Neste estudo, foi avaliada a influência do tráfego automóvel e do fumo de tabaco no nível de PM_{2,5} (partículas com diâmetro aerodinâmico < 2,5 µm) e PM₁₀ (partículas com diâmetro aerodinâmico < 10 µm) e na distribuição de 18 PAHs seleccionados (16 considerados pela *United States Environmental Protection Agency* (US-EPA) como poluentes prioritários, o dibenzo[a,l]pireno e o benzo[j]fluoranteno) nas fases particulada (PM_{2,5} e PM₁₀) e gasosa. Foi ainda desenvolvida uma metodologia, baseada na extracção assistida por microondas (MAE) acoplada à cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detector de fluorescência (FLD) e de matriz de díodos (PAD), para a determinação dos PAHs seleccionados nas amostras de ar.

As amostras de ar exterior foram recolhidas num local influenciado pelo tráfego automóvel e num local de referência. As amostras de ar interior foram recolhidas numa habitação directamente influenciada pelo fumo de tabaco e numa outra considerada de referência (sem consumo de tabaco).

Os PAHs foram extraídos das fases particulada e gasosa, aplicando as condições óptimas da extracção assistida por microondas, 30-45 mL de acetonitrilo durante 20 min a 110 °C. Foram atingidos limites de quantificação entre 5,4 pg/m³ para o benz[a]antraceno a 652 pg/m³ para o acenaftileno.

No local influenciado pelo tráfego automóvel, as concentrações de PM_{2,5}, PM₁₀ e de partículas totais em suspensão (TSP) foram, respectivamente, 330, 320 e 360% superiores às registadas no local de referência. Quando influenciado pelo tráfego, a concentração média do somatório dos 18 PAHs (ΣPAHs) nas partículas foi de 20,8 ± 13,6 ng/m³ (3200% superior à concentração detectada no local de referência), e na fase gasosa foi de 49,1 ± 28,1 ng/m³

(1400% superior à concentração determinada no local de referência). Todos os PAHs, incluindo os cancerígenos, foram maioritariamente detectados nas partículas finas (PM_{2,5}).

O papel da poluição atmosférica, e em particular a deposição de PAHs nas crostas negras e filmes negros responsáveis pela degradação das fachadas dos monumentos históricos, foi também avaliado. O Σ PAHs, em amostras recolhidas na Igreja da Lapa (Porto), variou de 5,4 a 429 ng/g nos filmes negros e de 86 a 1349 ng/g nas crostas negras. Os rácios entre os PAHs mais relevantes indicaram que a combustão proveniente dos motores a diesel constitui a fonte principal de deposição de PAHs nas crostas negras e filmes negros.

Na habitação influenciada pelo fumo de tabaco, as concentrações de matéria particulada (PM) foram superiores às registadas na habitação de referência (290% para as PM_{2,5}, 260% para as PM₁₀ e 200% para as TSP). Na presença de fumo de tabaco, a concentração do Σ PAHs no ar variou de 28,3 a 106 ng/m³, tendo sido 95% superior à registada na habitação sem fumo de tabaco (variou de 17,9 a 62,0 ng/m³). Em média, 74 e 78% do Σ PAHs estavam presentes na fase gasosa da habitação com e sem fumo de tabaco, respectivamente, demonstrando que a avaliação adequada dos PAHs no ar exige a determinação destes compostos em ambas as fases. Na presença de fumo de tabaco, os ocupantes apresentaram um risco acrescido, de cerca de 3,5 vezes, de desenvolver doenças respiratórias devido à exposição às PM₁₀. Os valores estimados dos riscos de desenvolver cancro de pulmão obtidos para os ocupantes das habitações, com e sem consumo de tabaco, foram de $4,1 \times 10^{-3}$ e $1,7 \times 10^{-3}$, respectivamente, ambos consideravelmente superiores ao limite proposto pela *World Health Organization* (10^{-6}).

O ar exterior (afectado pelo tráfego automóvel) revelou moderada influência na presença de PAHs no ar interior, sendo o tabaco a fonte dominante desses compostos no interior de espaços.

ABSTRACT

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have a direct impact on human health due to their mutagenic and/or carcinogenic properties. Consequently, there is a widespread interest in analysing and evaluating the exposure to PAH in ambient air influenced by different emission sources. Traffic emissions and tobacco smoke are considered two main sources of PAHs in outdoor and indoor air, respectively. The information about PAHs in ambient air, especially in indoor air, is still limited, mainly in terms of PAHs distribution in particles of different sizes and gaseous phase.

In this study, the influence of traffic emissions and tobacco smoke on the level of PM_{2.5} (particles with aerodynamic diameter < 2.5 μm) and PM₁₀ (particles with aerodynamic diameter < 10 μm) and on the distribution of the selected 18 PAHs (the 16 PAHs considered by United States Environmental Protection Agency (US-EPA) as priority pollutants, dibenzo[a,l]pyrene and benzo[j]fluoranthene) in gas phase and particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀) was evaluated. Furthermore, a methodology based on microwave-assisted extraction (MAE) and high performance liquid chromatography (HPLC) with fluorescence (FLD) and photodiode array detectors was developed for the efficient PAHs determination in ambient air.

The outdoor air samples were collected at one site influenced by traffic emissions and at one reference site. The indoor air samples were collected at one home influenced by tobacco smoke and at one reference (non-smoking) home.

PAHs were successfully extracted from air samples (particulate matter and gaseous phase) under the optimum microwave-assisted extraction conditions, 30-45 mL acetonitrile for 20 minutes at 110 °C. Quantification limits ranging from 5.4 pg/m³ for benz[a]anthracene to 652 pg/m³ for acenaphthylene were reached.

At the site influenced by traffic emissions, PM_{2.5}, PM₁₀ and TSP (total suspended particles) concentrations were, respectively, 330, 320 and 360% higher than at the background site. When influenced by traffic emissions, the mean total concentration of 18 PAHs (ΣPAHs) in particulate matter was 20.8 ± 13.6 ng/m³ (3200% higher than at reference site) and in gas phase the mean concentration of ΣPAHs was 49.1 ± 28.1 ng/m³ (1400% higher than at reference site). All PAHs, including the carcinogenic ones, were mainly present in fine particles (PM_{2.5}).

The role of atmospheric pollution, and particularly the deposition of PAHs during formation of black crusts and black films responsible for the degradation of historical monuments, was also evaluated. The contents of Σ PAHs ranged from 5.4 to 429 ng/g for black films and from 86 to 1349 ng/g for black crusts collected from Church of Lapa (Porto, Portugal). The ratios between some of the relevant PAHs indicated combustion of diesel as the main source of atmospheric deterioration for the studied historical monument.

At the home influenced by tobacco smoke, PM concentrations were higher than at the non-smoking one (290% for PM_{2.5}, 260% for PM₁₀ and 200% for TSP). In the presence of tobacco smoke, the Σ PAHs in air ranged from 28.3 to 106 ng/m³, being 95% higher than at the non-smoking home (ranging from 17.9 to 62.0 ng/m³). On average, 74 and 78% of Σ PAHs were present in gas phase at the smoking and non-smoking home, respectively, demonstrating that adequate assessment of PAHs in air requires evaluation of PAHs in both gas and particulate phases. When influenced by tobacco smoke, the occupants had 3.5 times higher risks of developing respiratory diseases due to the exposure of PM₁₀. The estimated values of lifetime lung cancer risks were 4.1×10^{-3} and 1.7×10^{-3} for the smoking and non-smoking home, respectively, considerably exceeding the health-based guideline level, established by the World Health Organization (10^{-6}) for lifetime (70 years) PAHs exposure, at both homes.

The outdoor air (affected by traffic emissions) revealed moderate influence on the presence of PAHs in indoor air, being tobacco smoke the major source of these compounds indoors .

LISTA DE PUBLICAÇÕES

Artigos em Revistas Científicas Internacionais

D. Castro, K. Slezakova, C. Delerue-Matos, M. C. Alvim-Ferraz., S. Morais, M. C. Pereira., “*Polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particulate phases of indoor environments influenced by tobacco smoke: levels, phase distributions, and health risks*”, Atmospheric Environment, 2010, submitted.

D. Castro, K. Slezakova, C. Delerue-Matos, M. C. Alvim-Ferraz., S. Morais, M. C. Pereira, “*Contribution of traffic and tobacco smoke in the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons on outdoor and indoor PM_{2.5}*”, Global NEST Journal, 2010, 12, 3-11.

K. Slezakova, D. Castro, M. C. Pereira, S. Morais, C. Delerue-Matos, M. C. Alvim-Ferraz, “*Influence of traffic emissions on the carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in outdoor breathable particles*”, Journal of the Air & Waste Management Association, 2010, 60, 393-401.

K. Slezakova, D. Castro, M. C. Pereira, S. Morais, C. Delerue-Matos, M. C. Alvim-Ferraz, “*Influence of tobacco smoke on carcinogenic PAH composition in indoor PM₁₀ and PM_{2.5}*”, Atmospheric Environment, 2009, 43, 6376-6382.

D. Castro, K. Slezakova, M. T. Oliva-Teles, C. Delerue-Matos, M. C. Alvim-Ferraz, S. Morais, M. C. Pereira, “*Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate samples by microwave-assisted extraction and liquid chromatography*”, Journal Separation Science, 2009, 32, 501-510.

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS.....	V
RESUMO	VII
ABSTRACT	IX
LISTA DE PUBLICAÇÕES	XI
ÍNDICE GERAL	XII
ÍNDICE de FIGURAS	XV
ÍNDICE de TABELAS.....	XVIII
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	XXI
ENQUADRAMENTO DO TRABALHO.....	XXIV

CAPÍTULO I

1. HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS	3
1.1. ASPECTOS GERAIS.....	3
1.2. ESTRUTURA E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	3
1.3. EFEITOS NA SAÚDE	8
1.4. EXPOSIÇÃO	11
1.5. DISTRIBUIÇÃO/PARTIÇÃO NO AR AMBIENTE.....	15
1.6. BIBLIOGRAFIA	19

CAPÍTULO II

2. ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EM AMOSTRAS DE AR AMBIENTE	29
2.1. INTRODUÇÃO	29
2.1.1. Amostragem.....	29
2.1.2. Preparação da Amostra	31
2.1.3. Identificação e Quantificação.....	38
2.2. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	41
2.2.1. Amostragem.....	41
2.2.2. Reagentes e Material.....	44
2.2.3. Extracção dos PAHs das Partículas	45
2.2.4. Extracção dos PAHs da Fase Gasosa.....	48
2.2.5. Análise Cromatográfica	49
2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52

2.3.1. Análise Cromatográfica	52
2.3.1.1. Linearidade e Gama de Aplicação	54
2.3.1.2. Precisão Instrumental	55
2.3.1.3. Precisão Intermédia e Estabilidade das Soluções Padrão	56
2.3.1.4. Reprodutibilidade.....	57
2.3.2. Otimização e Validação da Metodologia de Análise dos PAHs nas Partículas	58
2.3.3. Validação da Metodologia de Análise dos PAHs na Fase Gasosa	67
2.4. CONCLUSÕES-----	71
2.5. BIBLIOGRAFIA -----	71

CAPÍTULO III

3. HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS NO AR EXTERIOR	86
3.1. INTRODUÇÃO -----	86
3.2. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL -----	96
3.2.1. Amostragem	96
3.2.1.1. Seleção dos Locais de Estudo	96
3.2.1.2. Crostas e Filmes Negros	99
3.2.2. Determinação e Análise dos PAHs	100
3.2.3. Análise Morfológica e Elementar das Crostas e Filmes Negros.....	100
3.2.4. Determinação do Carbono Orgânico Total nas Crostas e Filmes Negros.....	101
3.2.5. Análise Estatística	101
3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO-----	101
3.3.1. Influência do Tráfego Automóvel na Emissão de Partículas e de PAHs.....	101
3.3.1.1. PM _{2,5} , PM ₁₀ e TSP	102
3.3.1.2. Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos.....	104
3.3.1.3. Análise Cluster	112
3.3.1.4. Análise de Componentes Principais.....	115
3.3.1.5. Correlação entre os PAHs	120
3.3.2. Influência da Deposição dos PAHs na Deterioração de Edifícios (Crostas Negras e Filmes Negros)	122
3.3.2.1. Caracterização Morfológica e Elementar das Crostas Negras e Filmes Negros	123
3.3.2.2. Carbono Orgânico Total nas Crostas Negras e Filmes Negros.....	127
3.3.2.3. Presença de PAHs nas Crostas Negras e Filmes Negros	127
3.4. CONCLUSÕES-----	132
3.5. BIBLIOGRAFIA -----	134

CAPÍTULO IV

4. HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS NO AR INTERIOR.....	146
4.1. INTRODUÇÃO	146
4.2. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	150
4.2.1. Amostragem.....	150
4.2.2. Determinação e Análise dos PAHs	152
4.2.3. Avaliação do Risco das Partículas na Saúde Humana	152
4.2.4. Análise Estatística	153
4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	153
4.3.1. Influência do Fumo de Tabaco na Emissão de Partículas e de PAHs.....	153
4.3.1.1. PM _{2,5} , PM ₁₀ e TSP	153
4.3.1.2. Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos.....	155
4.3.2. Contribuição do Tráfego Automóvel e do Fumo do Tabaco para o Nível de Partículas e de PAHs no Ar Interior.....	166
4.3.2.1. Partículas Inaláveis	166
4.3.2.2. Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos.....	168
4.3.3. Avaliação do Risco na Saúde Humana por Exposição às PM e PAHs.....	172
4.4. CONCLUSÕES.....	177
4.5. BIBLIOGRAFIA	178

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES GERAIS	187
----------------------------	-----

ÍNDICE de FIGURAS

CAPÍTULO I

- Figura 1.1.** Mecanismos de formação de PAHs: a) pirólise (adaptado Ravindra et al., 2008) e b) esquema de formação do benzo[a]pireno por pirossíntese (adaptado Lopes e Andrade, 1996).----- 4
- Figura 1.2.** Estrutura dos 16 PAHs considerados poluentes prioritários pela US-EPA, bem como do dibenzo[a,l]pireno e do benzo[j]fluoranteno.----- 6
- Figura 1.3.** Comparação percentual da emissão de PAHs para o ar ambiente de alguns países Europeus (fonte: EPER, 2004).----- 14

CAPÍTULO II

- Figura 2.1.** Temperatura de alguns solventes usados na MAE em função do tempo de aquecimento, em vasos fechados sob influência das radiações microondas (adaptado: Sun e Lee, 2002).----- 36
- Figura 2.2.** Sistema de amostragem TCR, TECORA, para recolha em simultâneo de PM_{2,5}, PM₁₀, TSP e fase gasosa do ar ambiente: a) cabeça de amostragem do TSP (1) e colector da fase gasosa (2) e b) cabeça de amostragem para a fracção PM_{2,5}.----- 42
- Figura 2.3.** a) Filtros de PTFE (2 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro, SKC Ltd, Reino Unido) e b) PUFs (47 mm diâmetro e 75 mm de altura, TECORA, Itália).---- 42
- Figura 2.4.** Localização do local de amostragem (A) sob influência de tráfego. ----- 43
- Figura 2.5.** Equipamento utilizado para a extracção assistida por microondas. ----- 45
- Figura 2.6.** Filtro contendo uma amostra de PM₁₀, cortado em duas partes, para ser usado nos ensaios de recuperação. ----- 46
- Figura 2.7.** Etapa de evaporação dos extractos. ----- 47
- Figura 2.8.** PUFs e solvente no interior dos vasos da MAE. ----- 49
- Figura 2.9.** Soxhlet usado para a extracção dos PAHs das PUFs. ----- 49
- Figura 2.10.** HPLC-FLD-PAD utilizado na análise das amostras.----- 50
- Figura 2.11.** Gradiente utilizado para a separação de 18 PAHs por HPLC-FLD-PAD. ----- 51
- Figura 2.12.** Cromatogramas obtidos por HPLC, após injeção de uma mistura padrão contendo os 18 PAHs seleccionados: a) FLD e b) PAD.----- 53

-
- Figura 2.13.** Efeito do solvente e da temperatura no valor da recuperação de cada PAH no estudo da optimização da MAE aplicada às PM₁₀: a) hexano/acetona (1:1, v/v), b) acetonitrilo e c) água ultra-pura. As barras correspondem à recuperação média ± RSD. -----61
- Figura 2.14.** Efeito do solvente e da temperatura no valor da recuperação de cada PAH no estudo da optimização da MAE aplicada às PM₁₀: a) hexano/acetona (1:1, v/v), b) acetonitrilo e c) água ultra-pura. As barras correspondem à recuperação média ± RSD. Continuação.-----62
- Figura 2.15.** Comparação entre o processo de MAE e Soxhlet na extracção dos PAHs absorvidos nas PUFs. As barras representam as recuperações médias ± RSD. 70

CAPÍTULO III

- Figura 3.1.** Posição geográfica dos locais de tráfego (Tr) e referência (Rf). -----96
- Figura 3.2.** a) Imagem da Igreja da Lapa; b) concentração média anual de alguns poluentes atmosféricos principais monitorizados numa área próxima do edifício em estudo, entre o ano 2002 a 2007. -----99
- Figura 3.3.** a) Amostra de filme negro, formado na superfície do material de construção; b) amostra de crosta negra. ----- 100
- Figura 3.4.** Concentrações de PM_{2,5}, PM₁₀ e TSP obtidas no local influenciado pelo tráfego automóvel e no local de referência: média, mínimo, máximo, percentis 25 e 75%. ----- 102
- Figura 3.5.** Relação entre as diferentes fracções de PM monitorizadas no local influenciado pelo tráfego e no local de referência. ----- 103
- Figura 3.6.** Distribuição dos PAHs nas diferentes fracções do ar, consoante o número de anéis.----- 108
- Figura 3.7.** Rácio entre a concentração média obtida no localde tráfego e no local de referência para cada PAH em estudo, nas diferentes fracções do ar analisadas. ----- 110
- Figura 3.8.** Dendogramas obtidos para o local influenciado pelo tráfego automóvel: a) PM_{2,5}; b) PM₁₀ e c) fase gasosa.----- 113
- Figura 3.9.** Dendogramas obtidos para o local influenciado pelo tráfego automóvel: a) PM_{2,5}; b) PM₁₀ e c) fase gasosa. Continuação.----- 114
- Figura 3.10.** Imagem SEM-EDS típica das amostras de crostas negras da Igreja da Lapa: a) cristais de gesso lamelar com bordos arredondados, formando rosas do deserto; b) cinza volante porosa derivada de carbono no seio dos cristais de gesso.-- 123

-
- Figura 3.11.** Imagem SEM-EDS típica das amostras de filmes negros da Igreja da Lapa: a) aspecto global; b) fissura; c) partícula com óxido de chumbo na composição; d) partícula rica em ferro; e) cinza volante de óxido de ferro; f) cinza volante de óxido de silício e alumínio.----- 125
- Figura 3.12.** Espectro FTIR típico das amostras da Igreja da Lapa: a) filme negro; b) crosta negra. ----- 126
- Figura 3.13.** Cromatograma típico obtido por HPLC-FLD: a) amostra de filme negro; b) amostra de crosta negra. ----- 128
- Figura 3.14.** Abundância relativa de cada um dos PAHs registada nas crostas negras e filmes negros da Igreja da Lapa e ar ambiente influenciado pelo tráfego automóvel. ----- 130

CAPÍTULO IV

- Figura 4.1.** Mapa dos locais de amostragem: A) habitações e B) rua com elevado tráfego automóvel. ----- 151
- Figura 4.2.** Concentrações de $PM_{2,5}$, PM_{10} e TSP medidas no ar interior das habitações, sem e com fumo de tabaco: média, mínimo, máximo, percentis 25 e 75%. ----- 154
- Figura 4.3.** Rácio entre a concentração de partículas com tabaco/sem tabaco. As barras representam o valor médio \pm desvio padrão. ----- 155
- Figura 4.4.** Distribuição percentual de cada um dos PAHs entre a fase particulada ($PM_{2,5}$ e $PM_{2,5-10}$) e a fase gasosa: a) habitação sem fumo de tabaco e b) habitação com fumo de tabaco. ----- 161
- Figura 4.5.** Razão da concentração média de cada PAH com fumo de tabaco/sem fumo de tabaco, nas diferentes fracções do ar interior analisadas. ----- 163
- Figura 4.6.** Comparação da concentração dos PAHs cancerígenos detectados nas partículas, na fase gasosa e no ar interior das habitações sem e com consumo de tabaco. ----- 165
- Figura 4.7.** Concentrações de $PM_{2,5}$, PM_{10} medidas no ar interior com e sem fumo de tabaco, e no ar exterior sob influência de tráfego automóvel: média, mínimo, máximo, percentis 25 e 75%. ----- 167

ÍNDICE de TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1.1. Propriedades físico-químicas dos PAHs em estudo (fonte: WHO, 1998). ----- 7

Tabela 1.2. Classificação dos 18 PAHs seleccionados neste estudo, quanto à carcinogenicidade, potência relativa e risco unitário. ----- 10

CAPÍTULO II

Tabela 2.1. Constante dieléctrica (ϵ'), momento dipolar, factor de dissipação ($\tan\delta$), temperatura de ebulição e temperatura em vaso fechado de alguns solventes frequentemente usados na MAE (Eskilson e Björklund, 2000; Sun e Lee, 2002; Mandal et al., 2007). ----- 35

Tabela 2.2. Gama de contaminação usada para cada PAH -----47

Tabela 2.3. Níveis de contaminação para cada PAH, usados nos ensaios de recuperação da extracção dos PAHs das PUFs. -----48

Tabela 2.4. Programa cromatográfico desenvolvido para análise de 18 PAHs por HPLC-FLD-PAD. -----51

Tabela 2.5. Tempo de retenção e dados representativos da calibração para os PAHs estudados. -----55

Tabela 2.6. Resultados da avaliação da repetibilidade do método cromatográfico para os compostos estudados. -----56

Tabela 2.7. Resultados da avaliação da precisão intermédia do método cromatográfico e da estabilidade das soluções padrão. -----57

Tabela 2.8. Resultados da avaliação da reprodutibilidade na preparação de um padrão de igual concentração por dois operadores distintos e analisados sob as mesmas condições cromatográficas.-----58

Tabela 2.9. Recuperações obtidas na extracção dos PAHs das PM₁₀ por MAE, usando acetonitrilo a 110 °C durante 5, 10, 15 e 20 min. -----64

Tabela 2.10. Recuperações obtidas na extracção dos PAHs das PM_{2,5} e PM₁₀ por MAE, usando 30 mL de acetonitrilo a 110 °C durante 20 min. -----65

Tabela 2.11. Valores certificados/de referência, concentração de PAHs medida e respectivo valor de recuperação obtidos após análise do material de referência (SRM 1650b). -----66

Tabela 2.12. Recuperações médias obtidas na extracção dos PAHs das PUFs por MAE e Soxhlet.-----	69
--	----

CAPÍTULO III

Tabela 3.1. Valor limite para as PM ₁₀ , segundo a directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de Maio de 2008, com base nos limites estabelecidos na Directiva 1999/730/CE. -----	87
Tabela 3.2. Data, duração, fracções recolhidas e condições meteorológicas das campanhas de ar exterior.-----	97
Tabela 3.3. Parâmetros meteorológicos e concentração de alguns poluentes atmosféricos principais registados durante a campanha de ar exterior no local influenciado pelo tráfego automóvel.-----	98
Tabela 3.4. Nível de cada PAH detectado no local influenciado pelo tráfego automóvel nas fases particulada (PM _{2,5} e PM ₁₀) e gasosa, e no ar. -----	105
Tabela 3.5. Nível de cada PAH detectado no local de referência nas fases particulada (PM _{2,5} e PM ₁₀) e gasosa, e no ar.-----	106
Tabela 3.6. Rácios indicadores entre PAHs obtidos para o local influenciado pelo tráfego automóvel.-----	112
Tabela 3.7. Resultados da aplicação da PCA aos parâmetros meteorológicos e aos poluentes atmosféricos principais, registados durante amostragem de ar no local influenciado pelo tráfego automóvel.-----	117
Tabela 3.8. Parâmetros estatisticamente significativos (nível de significância de 0,05) obtidos na PCR para a fase particulada, no local influenciado pelo tráfego automóvel.-----	118
Tabela 3.9. Parâmetros estatisticamente significativos (nível de significância de 0,05) obtidos na PCR para a fase gasosa, no local influenciado pelo tráfego automóvel. --	118
Tabela 3.10. Matriz de correlação para os PAHs associados às partículas, monitorizados no local influenciado pelo tráfego automóvel. -----	121
Tabela 3.11. Matriz de correlação para os PAHs associados à fase gasosa, monitorizados no local influenciado pelo tráfego automóvel. -----	121
Tabela 3.12. Percentagem de carbono total, inorgânico e orgânico total detectado nas amostras de crostas negras e filmes negros. -----	127
Tabela 3.13. Concentração média, mínima e máxima de cada PAH detectada nas amostras de crostas negras e filmes negros da Igreja da Lapa.-----	128

Tabela 3.14. Rácios indicadores da origem dos PAHs, obtidos nas amostras de crostas e filmes negros da Igreja da Lapa e ar atmosférico sob influência de tráfego.- 131

CAPÍTULO IV

Tabela 4.1. Caracterização das campanhas de ar interior (sem e com fumo de tabaco). -- 151

Tabela 4.2. Valores da taxa de respiração (BR), do peso corporal (BW) e dos níveis mais baixos para os quais foram observados efeitos adversos (loael), para cada uma das faixas etárias estudadas (Cerna et al., 1998). ----- 153

Tabela 4.3. Nível de cada PAH detectado na habitação sem fumo de tabaco nas fases particulada (PM_{2,5} e PM₁₀) e gasosa, e no ar. ----- 158

Tabela 4.4. Nível de cada PAH detectado no ar interior da habitação influenciada pelo fumo de tabaco nas fases particulada (PM_{2,5} e PM₁₀) e gasosa, e no ar. ----- 159

Tabela 4.5. Relação da concentração média de cada PAH no ar interior/ar exterior. ----- 170

Tabela 4.6. Dose por idade (D) e respectivo risco para a saúde humana por exposição às PM₁₀ no ar interior na ausência e na presença de fumo de tabaco. ----- 174

Tabela 4.7. Factor de toxicidade equivalente (TEF) para cada PAH, ajustado à concentração média detectada na fracção PM_{2,5}, PM₁₀, fase gasosa e ar das amostras de ar interior sem e com fumo de tabaco (ng/m³). 175

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Auto-estrada
Ace	Acenafteno
Aci	Acenaftileno
ACN	Acetonitrilo
ADN	Ácido desoxirribonucleico
AMS	Assembleia Mundial de Saúde
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
Ant	Antraceno
ASE	Extracção acelerada com solvente
B[a]A	Benz[a]antraceno
B[a]P	Benzo[a]pireno
B[b]F	Benzo[b]fluoranteno
B[g,h,i]P	Benzo[g,h,i]perileno
B[j]F	Benzo[j]fluoranteno
B[k]F	Benzo[k]fluoranteno
BR	Taxa de respiração
BW	Peso corporal
CA	Análise <i>cluster</i> ou grupal
Chr	Criseno
Cg	Concentração de um analito na fase gasosa
Cp	Concentração de um analito associada a uma dada fracção de partículas
C(t)	Concentração diária de partículas
D	Dose por idade
DB[a,h]A	Dibenz[a,h]antraceno
DB[a,l]P	Dibenzo[a,l]pireno
DTA	Análise térmica diferencial
EC	Comissão Europeia
EN	Estrada nacional
E-PRTR	<i>European Pollutant Release and Transfer Register</i>
EUA	Estados Unidos da América
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
FF	Intensidade média do vento
FID	Detector de ionização de chama
Fl	Fluoreno
FLD	Detector de fluorescência
Ft	Fluoranteno
FTIR	Espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier
GC	Cromatografia gasosa
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
HR	Humidade relativa média
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
I/O	Rácio ar interior/ar exterior

InP	Indeno[1,2,3-cd]pireno
K _p	Coeficiente de partição gás/partículas
K _{ow}	Coeficiente de partição octanol/água
loael	Menor dose de um poluente, capaz de causar efeitos nocivos na saúde dos humanos ou animais.
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
MAE	Extracção assistida por microondas
Máx	Máximo
Mín	Minímo
MS	Detector de espectrometria de massa
Naph	Naftaleno
n.d.	Não detectado
NIOSH	<i>National Institute for Occupational Safety and Health</i>
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i>
OCPs	Pesticidas organoclorados
OF	Factor de ocupação
ONDR	Observatório Nacional das Doenças Respiratórias
<i>p</i>	Probabilidade
PAD	Detector de matriz de díodos
PAHs	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
∑PAHs	Somatório das concentrações de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
PC	Componente principal
PCA	Análise de componentes principais
PCBs	Bifenóis polinucleares
PCR	Regressão de componentes principais
PCs	Componentes principais
Phe	Fenantreno
PLE	Extracção líquida pressurizada
PM	Matéria particulada ou partículas em suspensão na atmosfera
PM _{2,5}	Partículas em suspensão na atmosfera com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 µm
PM _{2,5-10}	Partículas em suspensão na atmosfera com diâmetro aerodinâmico compreendido entre 2,5 e 10 µm
PM ₁₀	Partículas em suspensão na atmosfera com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 µm
PTFE	Politetrafluoretileno
PUFs	Espumas de poliuretano
PVC	Policloreto de vinilo
Pyr	Pireno
r ²	Coeficiente de correlação quadrático
RAD	Quantidade total da radiação solar
Rf	Local de referência
RRR	Quantidade total de precipitação

RSD	Desvio padrão relativo
SD	Desvio padrão
SEM-EDS	Microscopia electrónica de varrimento equipada com microsonda de raio-X
SFE	Extracção com fluído supercrítico
SIM	Modo de monitorização selectiva de iões
Sox	Soxhlet
SPMDs	Dispositivos de membranas semi-permeáveis
SRM	Material de referência
SWE	Extracção em água subcrítica
T	Temperatura (°C)
tanδ	Factor de dissipação
TEF	Factor de toxicidade equivalente
TGA	Análise termogravimétrica
Tm	Temperatura média do ar
tr	Tempo de retenção (min)
Tr	Local influenciado pelo tráfego automóvel
TSP	Partículas totais em suspensão na atmosfera
UE	União Europeia
USE	Ultra-sons
US-EPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
UV	Detector de ultravioleta
v/v	Volume/volume
WHO	<i>World Health Organization</i>
XAD-2	Tenax
XRD	Difracção de raio-X
XRF	Fluorescência de raio X
ε'	Constante dieléctrica
λ _{ext}	Comprimento de onda de excitação (nm)
λ _{em}	Comprimento de onda de emissão (nm)

ENQUADRAMENTO DO TRABALHO

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) são poluentes provenientes de fontes naturais e antropogénicas, sendo maioritariamente formados durante a combustão incompleta de combustíveis fósseis e da queima de biomassa. Alguns destes compostos são classificados pela *United States Environmental Protection Agency* (US-EPA) e pela *International Agency for Research on Cancer* (IARC) como (possivelmente e provavelmente) carcinogénicos, representando um elevado risco para a saúde pública. Dada a sua natureza semi-volátil, tornam-se ubíquos e altamente móveis no ambiente, distribuindo-se entre o ar, água e solo.

O ar consiste no meio de exposição principal da população humana e animal, em geral, às misturas de PAHs. Após formação e emissão dos PAHs, ocorre a partição destes compostos entre a fase gasosa e a matéria particulada (PM) do ar. Os níveis de PAHs na atmosfera, especialmente em áreas densamente povoadas, são significativamente afectados pelas actividades antropogénicas, tais como emissões automóveis, queima de combustíveis fósseis, actividade industrial e consumo de tabaco.

Os dados dos últimos anos relativos à qualidade do ar continuam a revelar que é cada vez mais urgente intervir, no sentido de reduzir a presença de poluentes na atmosfera. A implementação de medidas e estratégias apropriadas para a redução de poluentes, nomeadamente dos PAHs, apenas é possível após conhecimento dos níveis e comportamento dos mesmos no ar ambiente.

Com o presente trabalho, pretendeu-se contribuir para um melhor esclarecimento desta temática, actuando-se a três níveis:

1. Desenvolvimento de uma metodologia analítica adequada para a análise e quantificação de 18 PAHs (16 considerados poluentes prioritários pela US-EPA, o dibenzo[a,l]pireno e o benzo[j]fluoranteno) na fase particulada (PM_{2,5} partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 µm e PM₁₀ partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 µm) e gasosa do ar ambiente.
2. Caracterização da influência do tráfego automóvel na presença de PAHs, no ar exterior, associados às PM (PM_{2,5} e PM₁₀) e à fase gasosa, e respectiva distribuição entre ambas as fases. Avaliação do impacto da deposição atmosférica dos PAHs na deterioração de monumentos inseridos em ambientes influenciados pelo tráfego automóvel.

3. Estudo da influência do consumo de tabaco e do ar exterior no nível de PAHs presentes no ar interior e associados às PM ($PM_{2,5}$ e PM_{10}) e à fase gasosa; caracterização da distribuição dos PAHs entre ambas as fases e comparação entre as duas fontes mais importantes de emissão de PM e PAHs.

Organização da dissertação

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos:

Capítulo I - Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

Neste primeiro capítulo são apresentados os PAHs referindo as suas propriedades físico-químicas, os seus efeitos na saúde e as principais formas de exposição. São ainda referidas as principais fracções do ar ambiente e os factores que afectam a distribuição/partição dos PAHs entre as fases particulada e gasosa.

Capítulo II - Análise de Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos em Amostras de Ar Ambiente

No capítulo II são apresentadas as técnicas geralmente utilizadas para a amostragem, extracção e quantificação de PAHs nas diversas matrizes ambientais. Descrevem-se os procedimentos adoptados para a determinação de 18 PAHs nas fases particulada ($PM_{2,5}$ e PM_{10}) e gasosa do ar, assim como, a optimização e validação da metodologia desenvolvida baseada na extracção assistida por microondas (MAE) e na cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detector de fluorescência (FLD) e de matriz díodos (PAD).

Capítulo III- Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos no Ar Exterior

No terceiro capítulo desta dissertação é focado o ar exterior. Apresenta-se a influência do tráfego automóvel na emissão de partículas e dos 18 PAHs analisados, bem como a distribuição destes entre as fases particulada e gasosa. A influência dos parâmetros meteorológicos e de alguns poluentes atmosféricos na presença dos PAHs e distribuição destes entre as fases particulada e gasosa é também discutida.

É ainda abordado o impacto da deposição atmosférica de PAHs na formação de crostas negras e filmes negros, responsáveis pela degradação e deterioração externa de edifícios históricos

inseridos em ambientes influenciados pelo tráfego automóvel. É avaliada a presença de PAHs e apresentada a caracterização morfológica e elementar de crostas negras e filmes negros das fachadas da Igreja da Lapa do Porto.

Capítulo IV- Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos no Ar Interior

No capítulo IV é avaliada a relevância da monitorização da presença de PAHs no ar interior. Descreve-se a influência do fumo de tabaco na emissão de partículas e dos 18 PAHs analisados e apresenta-se a distribuição dos PAHs entre as fases particulada e gasosa, com especial atenção para os compostos classificados como possivelmente e provavelmente cancerígenos. Os riscos para a saúde por exposição às partículas e aos PAHs num ambiente isento e com fumo de tabaco são descritos para 4 faixas etárias. É apresentada também a comparação entre o impacto do consumo moderado de tabaco e do tráfego automóvel no nível de partículas e de PAHs no ar interior.

Capítulo V- Conclusões Gerais

O último capítulo desta dissertação apresenta as conclusões gerais, visando responder aos objectivos globais propostos para este trabalho e incentivo a futuros estudos.

Cada um dos capítulos inclui introdução, descrição experimental, resultados e discussão, conclusões e referências bibliográficas.

CAPÍTULO I

1. HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS

1.1. ASPECTOS GERAIS

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) representam uma família de compostos orgânicos constituídos por 2 ou mais anéis aromáticos condensados. Estes compostos formam-se durante a combustão incompleta de material orgânico proveniente de fontes naturais e antropogénicas. A contribuição das fontes naturais na emissão de PAHs é geralmente limitada restringindo-se praticamente aos fogos florestais com origem em causas naturais e emissões vulcânicas, sendo a actividade humana a principal responsável pela emissão destes compostos, devido aos processos industriais, aquecimento doméstico, emissões automóveis, refinarias, incineração e fumo de tabaco (WHO, 2000; Sakai et al., 2002; Yang et al., 2002; Ravindra et al., 2008; Zhang e Tao, 2009).

O carácter ubíquo dos PAHs, resultante da sua semi-volatilidade, confere-lhes ampla mobilidade no meio ambiente, com distribuição e deposição nos principais compartimentos ambientais (ar, água e solo). Alguns PAHs foram identificados como carcinogénicos e representam elevado risco para a saúde pública (US-EPA, 2005; IARC, 2002; IARC, 2008; IARC, 2010).

1.2. ESTRUTURA E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Os PAHs podem ser sintetizados a partir de hidrocarbonetos saturados, sob condições de carência de oxigénio (Ravindra et al., 2008). A pirólise e a pirossíntese são os dois principais mecanismos que explicam a formação destes compostos. Quando a temperatura excede os 500 °C, as ligações carbono-hidrogénio e carbono-carbono são quebradas formando-se moléculas pequenas e radicais livres. Por sua vez, estes compostos combinam-se originando moléculas maiores e mais estáveis, que são resistentes à degradação térmica (Ravindra et al., 2008). Os PAHs podem sofrer reacções pirossintéticas originando estruturas mais complexas com anéis aromáticos altamente condensados (Lopes e Andrade, 1996). A figura 1.1 (a e b) esquematiza a geração da generalidade dos PAHs e do benzo[a]pireno, por reacção com o etano e com eteno, respectivamente.

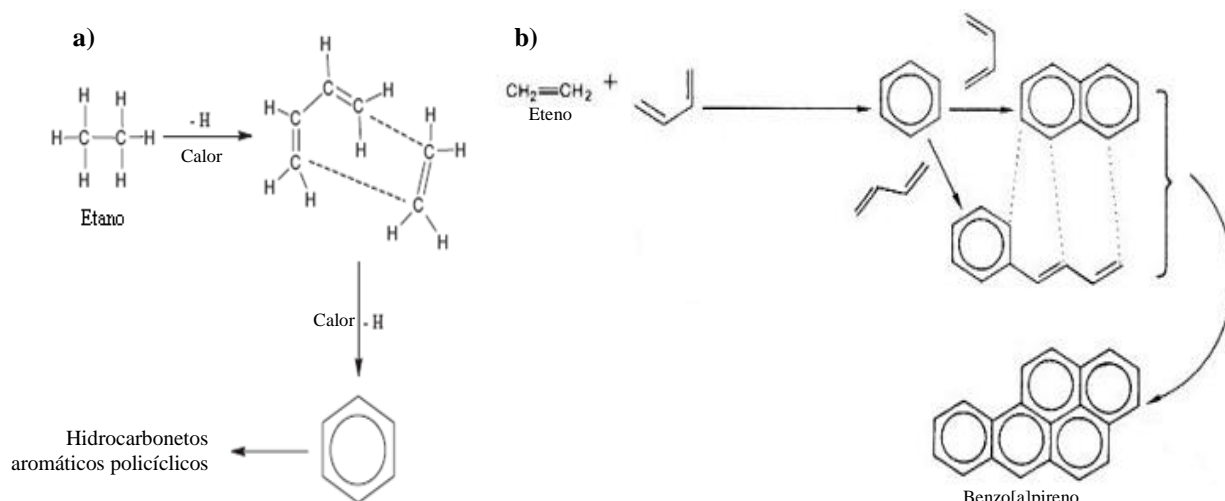


Figura 1.1. Mecanismos de formação de PAHs: **a)** pirólise (adaptado Ravindra et al., 2008) e **b)** esquema de formação do benzo[a]pireno por pirossíntese (adaptado Lopes e Andrade, 1996).

As propriedades físico-químicas dos PAHs são, em grande parte, determinadas pela estrutura química, que varia consoante o número de anéis e portanto, com as massas moleculares. Estes compostos dividem-se, segundo a amplitude da sua estrutura, em PAHs de baixa massa molecular, quando contêm até 4 anéis aromáticos, e em PAHs de alta massa molecular, quando possuem mais de 4 anéis aromáticos. Os PAHs têm um elevado número de isómeros, os quais dependem do número de anéis de benzeno. Esta diversidade resulta da particularidade das suas ligações e da substituição de um, ou mais, átomos de carbono dos anéis benzénicos por oxigénio, azoto ou enxofre. As misturas de PAHs, resultantes de uma combustão, são normalmente muito complexas contendo uma grande variedade de PAHs com diferentes níveis de concentração (Bartle, 1991; Chen e Liao, 2006). A complexidade e a composição das misturas de PAHs dependem das suas fontes emissoras (Ravindra et al., 2008; Borrás et al., 2009). Foram identificados mais de 500 PAHs, mas a avaliação da exposição a estes compostos é feita com base na selecção dos PAHs que habitualmente estão presentes no meio ambiente em concentrações mais significativas. Apenas 16 PAHs são classificados pela *United States Environmental Protection Agency* (US-EPA) como poluentes prioritários na lista dos 188 poluentes atmosféricos perigosos, devido às suas propriedades carcinogénicas e genotóxicas (US-EPA, 1990). Na figura 1.2 está representada a estrutura química desses 16 PAHs, bem como do dibenzo[a,l]pireno e do benzo[j]fluoranteno, todos

eles, alvo de estudo neste trabalho. Estes dois últimos PAHs foram seleccionados, porque o dibenzo[a,l]pireno foi recentemente apontado como sendo o PAH com maior poder carcinogénico (Okona-Mensah et al., 2005) e o benzo[j]fluoranteno, é considerado possivelmente cancerígeno, sendo recomendada a sua monitorização no ar ambiente (Decreto-Lei nº 351/2007 de 23 de Outubro de 2007, Directiva CE, 2004).

Os valores de algumas constantes físico-químicas relevantes para a compreensão do comportamento ambiental e toxicológico dos 16 PAHs prioritários, bem como do dibenzo[a,l]pireno e do benzo[j]fluoranteno, são apresentados na tabela 1.1 (WHO, 1998).

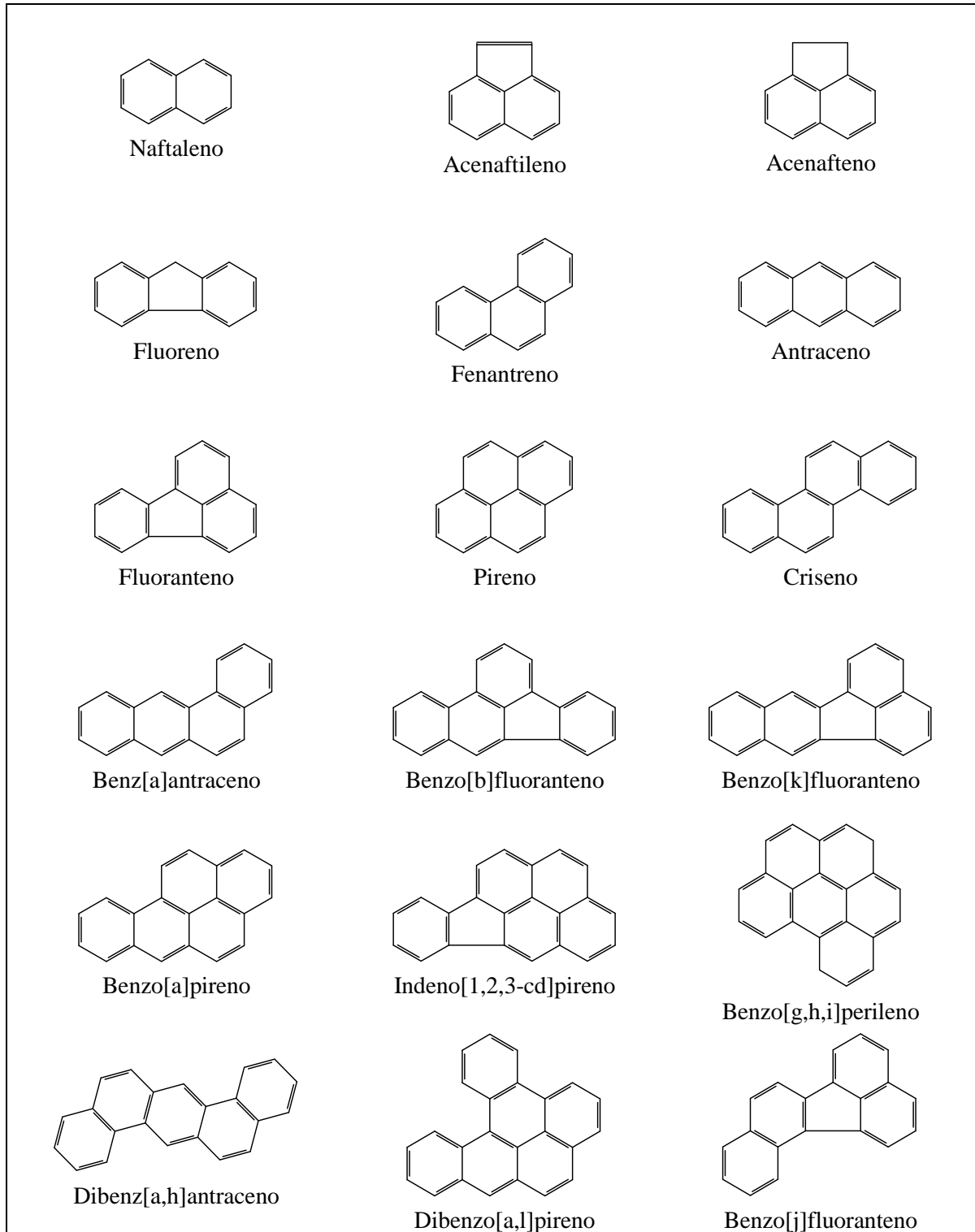


Figura 1.2. Estrutura dos 16 PAHs considerados poluentes prioritários pela US-EPA, bem como do dibenzo[a,l]pireno e do benzo[j]fluoranteno.

Tabela 1.1. Propriedades físico-químicas dos PAHs em estudo (WHO, 1998).

Composto	Abreviatura	Fórmula condensada	Massa molar (g/mol)	Ponto fusão (°C)	Ponto ebulição (°C)	Log K _{ow} *	Pressão de vapor a 25 °C (Pa)	Solubilidade em água a 25 °C (µg/L)	Constante de Henry a 25 °C (kPa)
Naftaleno	Naph	C ₁₀ H ₈	128,17	81	218	3,40	10,4	3,17 × 10 ⁴	4,89 × 10 ⁻²
Acenaftileno	Aci	C ₁₂ H ₈	152,19	92-93	265	4,07	8,9 × 10 ⁻¹	3,93 × 10 ³	1,14 × 10 ⁻³
Acenafteno	Ace	C ₁₂ H ₁₀	154,21	95	279	3,92	2,9 × 10 ⁻¹	3,4 × 10 ³	1,48 × 10 ⁻²
Fluoreno	Fl	C ₁₃ H ₁₀	166,22	115-116	295	4,18	8,0 × 10 ⁻²	1,98 × 10 ³	1,01 × 10 ⁻²
Antraceno	Ant	C ₁₄ H ₁₀	178,23	216	342	4,50	8,0 × 10 ⁻⁴	73	7,3 × 10 ⁻²
Fenantreno	Phe	C ₁₄ H ₁₀	178,23	100	340	4,60	1,6 × 10 ⁻²	1,29 × 10 ³	3,98 × 10 ⁻²
Fluoranteno	Ft	C ₁₆ H ₁₀	202,25	109	375	5,22	1,2 × 10 ⁻³	260	6,5 × 10 ⁻⁴
Pireno	Pyr	C ₁₆ H ₁₀	202,25	150	393	5,18	6,0 × 10 ⁻⁴	135	1,1 × 10 ⁻³
Benz[a]antraceno	B[a]A	C ₁₈ H ₁₂	228,29	161	400	5,61	2,8 × 10 ⁻⁵	14	-----
Criseno	Chr	C ₁₈ H ₁₂	228,29	254	448	5,91	8,4 × 10 ⁻⁵	2,0	-----
Benzo[b]fluoranteno	B[b]F	C ₂₀ H ₁₂	252,31	167	357	5,80	-----	1,2	-----
Benzo[k]fluoranteno	B[k]F	C ₂₀ H ₁₂	252,31	216	480	6,84	1,3 × 10 ⁻⁷	0,76	4,4 × 10 ⁻⁵
Benzo[a]pireno	B[a]P	C ₂₀ H ₁₂	252,31	178	496	6,50	7,3 × 10 ⁻⁷	3,8	3,4 × 10 ⁻⁵ (20 °C)
Dibenz[a,h]antraceno	DB[a,h]A	C ₂₂ H ₁₄	278,35	267	524	6,50	1,3 × 10 ⁻⁸ (20 °C)	0,5 (27 °C)	7,0 × 10 ⁻⁶
Indeno[1,2,3-cd]pireno	InP	C ₂₂ H ₁₂	276,33	164	536	6,58	1,3 × 10 ⁻⁸ (20 °C)	62	2,9 × 10 ⁻⁵ (20 °C)
Benzo[g,h,i]perileno	B[g,h,i]P	C ₂₂ H ₁₂	276,33	278	545	7,10	1,4 × 10 ⁻⁸	0,26	2,7 × 10 ⁻⁵ (20 °C)
Benzo[j]fluoranteno	B[j]F	C ₂₀ H ₁₂	252,31	165	480	6,12	2,0 × 10 ⁻⁶	2,5 (20°C)	-----
Dibenzo[a,l]pireno	DB[a,l]P	C ₂₄ H ₁₄	302,36	-----	-----	-----	-----	-----	-----

* Coeficiente de partição octanol/água.

1.3. EFEITOS NA SAÚDE

Os PAHs bem como os seus derivados nitrados e oxigenados são poluentes orgânicos capazes de reagir, após transformações metabólicas, com o ácido desoxirribonucleico (ADN), o que os torna compostos potencialmente cancerígenos e mutagénicos. Nos últimos 30 anos têm recebido especial atenção por constituírem uma ameaça para a saúde de todas as espécies, sendo essencial a sua monitorização em matrizes biológicas e ambientais (IARC, 1983; IARC, 2008; IARC, 2010).

Em 1775, Percival Pott realizou em Londres os primeiros estudos sobre a perigosidade dos PAHs, quando descobriu que existiam compostos que podiam originar efeitos negativos na saúde humana. Pott observou um aumento da incidência de cancro de escroto em limpadores de chaminés, como resultado da exposição à fuligem (Pott, 1775). Mais tarde, em 1808 foram publicados os primeiros trabalhos de Percival Pott, os quais constituíram um pilar de referência e incentivo na pesquisa de compostos potencialmente cancerígenos (Musical e Uthe, 1992). As investigações importantes seguintes nesta área ocorreram em 1920, quando dois investigadores japoneses descobriram que os tumores da pele poderiam ser gerados em ratos submetidos ao alcatrão de hulha, confirmando assim as observações feitas sensivelmente 150 anos antes por Percival Pott (Ronald, 2000; Ming-Ho, 2005). Os PAHs foram inicialmente extraídos do alcatrão de hulha e em 1929 foi isolado o primeiro PAH puro cancerígeno (dibenz[a,h]antraceno) do extracto de fuligem no *Chester Beatty Research Institute* por Kennaway (Ronald, 2000; Ming-Ho, 2005). Desde essa altura, a actividade carcinogénica dos PAHs tem sido alvo de pesquisa constante (Grimmer, 1991; WHO, 1998; Shimada et al., 2002; Pufulete et al., 2004; Okona-Mensah et al., 2005; IARC, 2008; IARC, 2010). Alguns PAHs não exibem actividade biológica relevante contudo, podem potenciar o efeito dos PAHs de carácter cancerígeno (Krewski et al., 1989).

Vários estudos epidemiológicos evidenciaram que os trabalhadores ligados a actividades tais como, a metalurgia, a construção e a manutenção de estradas, estão sujeitos a um aumento significativo de risco de desenvolverem cancro, em especial o do pulmão, pele e bexiga (Talaska et al., 1996; Boffetta et al., 1997; WHO, 1998; Okona-Mensah et al., 2005). Do ponto de vista mutagénico, vários estudos estabeleceram uma forte correlação entre a elevada exposição aos PAHs e mutações do ADN (Binkova et al., 1998; Peluso et al., 2001; Burgaz et al., 2002). O estudo apresentado por Topinka et al. (1997) mostrou que os níveis de alteração no ADN da placenta de mães não fumadoras, que viviam numa área fortemente industrializada da República Checa, foram significativamente mais elevados do que os

detectados em mulheres que viviam numa zona rural, onde o grau de poluição e exposição de PAHs é menor. Similarmente, mutações no ADN foram também verificadas em polícias de trânsito que trabalham em cidades muito poluídas, comparativamente aos que trabalham em locais cujo tráfego automóvel é mais moderado (Zhao et al., 1998; Burgaz et al., 2002).

Algumas entidades estabeleceram critérios de avaliação quanto à classificação carcinogénica dos PAHs. A tabela 1.2 exhibe a classificação carcinogénica dos 16 PAHs considerados poluentes prioritários pela US-EPA, do dibenzo[a,l]pireno e do benzo[j]fluoranteno, segundo os critérios de classificação da US-EPA e da *International Agency for Research on Cancer* (IARC). O factor de toxicidade equivalente (TEF) de cada PAH, tendo como base de comparação o benzo[a]pireno, é também apresentada e ainda o risco unitário associado a cada PAH segundo a *World Health Organization* (WHO). Os PAHs além de potencialmente cancerígenos e mutagénicos são altamente lipofílicos, sendo facilmente absorvidos pelos pulmões, tubo digestivo e pele dos seres humanos.

Dado o seu potencial carcinogénico, o benzo[a]pireno tem sido tradicionalmente o marcador escolhido para medir o nível de risco e exposição humana às misturas de PAHs no ar ambiente (IARC, 1983; US-EPA, 2005; IARC, 2002; IARC, 2008). Contudo, este biomarcador tem sido recentemente questionado devido às novas descobertas de PAHs mais potentes do ponto de vista carcinogénico, como é o caso do dibenz[a,h]antraceno e do dibenzo[a,l]pireno que se estima serem aproximadamente 5 e 100 vezes mais cancerígenos que o benzo[a]pireno, respectivamente (Nisbet e Lagoy, 1992; Pufulete et al., 2004; Okona-Mensah et al., 2005). Estes PAHs (dibenz[a,h]antraceno e dibenz[a,l]pireno) têm suscitado grande preocupação dado o seu elevado potencial cancerígeno (Okona-Mensah et al., 2005). Por outro lado, e segundo as orientações da WHO (WHO, 1998), a avaliação do benzo[a]pireno por si só provavelmente subestima o poder carcinogénico da mistura de PAHs no ar ambiente, uma vez que podem também estar presentes outros PAHs cancerígenos.

Tabela 1.2. Classificação dos 18 PAHs seleccionados neste estudo, quanto à carcinogenicidade, factor de toxicidade equivalente (TEF) e risco unitário.

Composto	Abreviatura	US-EPA ¹	IARC ²	TEF ³	Risco unitário ⁴ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ⁻¹
Naftaleno	Naph	C *	2B	0,001	-
Acenaftileno	Aci	D *	não avaliado	0,001	-
Acenafteno	Ace	não avaliado	3	0,001	-
Fluoreno	Fl	D *	3	0,001	-
Antraceno	Ant	D *	3	0,01	-
Fenantreno	Phe	D *	3	0,001	-
Fluoranteno	Ft	D *	3	0,001	$2,8 \times 10^{-4}$
Pireno	Pyr	D *	3	0,001	-
Benz[a]antraceno	B[a]A	B ₂ *	2B	0,1	$4,0 \times 10^{-3}$
Criseno	Chr	B ₂ *	2B	0,1	$8,7 \times 10^{-4}$
Benzo[b]fluoranteno	B[b]F	B ₂ *	2B	0,1	$1,0 \times 10^{-2}$
Benzo[k]fluoranteno	B[k]F	B ₂ *	2B	0,1	$2,8 \times 10^{-3}$
Benzo[a]pireno	B[a]P	B ₂ *	1	1	$8,7 \times 10^{-2}$
Dibenz[a,h]antraceno	DB[a,h]A	B ₂ *	2A	5	$1,8 \times 10^{-1}$
Indeno[1,2,3-cd]pireno	InP	B ₂ *	2B	0,1	$1,1 \times 10^{-2}$
Benzo[g,h,i]perileno	B[g,h,i]P	D *	3	0,01	-
Benzo[j]fluoranteno	B[j]F	não avaliado	2B	0,1	-
Dibenzo[a,l]pireno	DB[a,l]P	não avaliado	2A	100	$8,7 \times 10^{-0}$

* PAHs considerados poluentes prioritários pela US-EPA.

¹ (US-EPA, 2005; US-EPA, 1990): **Grupo A** – cancerígeno para os humanos; **Grupo B** – provavelmente cancerígeno para os humanos (**B₁** – baseado em evidências carcinogénicas limitadas no homem e suficientes em animais; **B₂** – baseado em evidências carcinogénicas suficientes em animais); **Grupo C** – possivelmente cancerígeno para os humanos; **Grupo D** – não classificável como cancerígeno para os humanos.

² (IARC, 1983; IARC, 2002; IARC, 2008; IARC, 2010): **Grupo 1** – cancerígeno para os humanos; **Grupo 2A** – provavelmente cancerígeno para os humanos; **Grupo 2B** – possivelmente cancerígeno para os humanos; **Grupo 3** – não classificável como cancerígeno para humanos.

³ Factor de toxicidade equivalente, estimada tendo como base o benzo[a]pireno (Nisbet e Lagoy, 1992; Pufulete et al., 2004; Okona-Mensah et al., 2005).

⁴ Risco unitário (WHO, 1998).

Estudos realizados em ratos expostos sob diversas vias ao dibenzo[a,l]pireno demonstraram que os animais produziam tumores em diversos órgãos, nomeadamente na pele e no pulmão (Okona-Mensah et al., 2005). O dibenzo[a,l]pireno liga-se fortemente às partículas do ar tendo sido identificado no fumo do tabaco (Okona-Mensah et al., 2005), fumo condensado (fumo de tabaco isento de nicotina) (Seidel et al., 2004; Okona-Mensah et al., 2005) e queima de carvão (Wise et al., 1993; Schubert et al., 2003; Okona-Mensah et al., 2005). Apesar de ser apontado como o PAH mais carcinogénico, poucos são os trabalhos que incluem a determinação e análise do dibenzo[a,l]pireno em amostras ambientais (Seidel et al., 2004; Kameda et al., 2005; Bergvall e Westerholm, 2007). Por esta razão a informação relativa à sua formação e presença no ambiente é limitada.

1.4. EXPOSIÇÃO

A multiplicidade das formas de exposição resulta da ubiquidade dos PAHs, dada a elevada capacidade que têm em se distribuírem e difundirem pelos vários compartimentos ambientais. O ser humano fica sujeito à exposição e contacto com os PAHs através das principais vias: alimentos, água, solo e ar (IARC, 1983).

Os PAHs estão presentes em quantidades substanciais em alguns alimentos, dependendo da origem, do modo de confecção, conservação e armazenamento. São detectados essencialmente nas carnes fumadas, peixe, folhas de vegetais (espinafres, alface, *etc.*), óleos e gorduras vegetais (Kipopoulou et al., 1999; Grova et al., 2006; EFSA, 2007; Regulamento n° 1881/2006 de 19 de Dezembro de 2006, Regulamento CE, 2006). Nas plantas concentram-se mais na superfície, nos animais mais nos tecidos internos. A natureza hidrofóbica confere-lhes tendência para a bioacumulação nos tecidos adiposos dos organismos expostos ao longo da cadeia trófica. A presença de PAHs em alimentos não processados de origem vegetal pode ser atribuída principalmente à deposição atmosférica. Relativamente aos alimentos de origem animal, vários estudos revelaram que as condições atmosféricas de criação do animal influenciam os níveis de poluentes nos seus derivados (Guillén, 1994). Grova et al. (2000, 2006) demonstraram o impacto da exposição crónica de animais produtores de leite aos PAHs presentes na atmosfera. Os moluscos bivalves, como os mexilhões e ostras, tendem a acumular os PAHs, podendo veicular estes poluentes para o consumidor (Meador et al., 1995).

Para além da deposição atmosférica, outra forma de contaminação de alimentos (principalmente os de origem vegetal) são os solos contaminados. Vários PAHs considerados cancerígenos são frequentemente encontrados na superfície dos solos. Estes poluentes apresentam valores elevados de coeficientes de partição entre solventes orgânicos e a água ($\log K_{ow}$ varia entre 3,40 e 7,10; tabela 1.1) tendo como consequência a acumulação em compartimentos ricos em matéria orgânica. Nos solos florestais e rurais o teor de PAHs pode ocasionalmente atingir os 1000 mg/kg (WHO, 2000). Em solos de áreas metropolitanas, o teor de PAHs geralmente é superior ao encontrado em solos rurais, devido fundamentalmente à actividade industrial e tráfego automóvel característico das áreas urbanas (WHO, 2000). O benzo[a]pireno tem um tempo de semi-vida em sedimentos de cerca de 55000 h (Mackay et al., 1992).

A água potável é outra fonte de exposição directa aos PAHs. Segundo a WHO (2000) e IARC (2002), o fluoranteno, benz[a]antraceno, benzo[b]pireno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenz[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno, são compostos geralmente detectados na água potável, os quais não devem exceder a concentração de 0,1 $\mu\text{g/L}$. A US-EPA defende que quantidades de benzo[a]pireno na água potável superiores a 0,2 $\mu\text{g/L}$ tornam-se prejudiciais à saúde humana. A legislação actual, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano, apresenta um carácter mais rigoroso, impondo um valor limite de 0,010 $\mu\text{g/L}$ para o benzo[a]pireno e de 0,10 $\mu\text{g/L}$ para a soma das concentrações do benzo[b]fluoranteno, do benzo[k]fluoranteno, do benzo[g,h,i]perileno e do indeno[1,2,3-cd]pireno (Decreto-Lei nº 306/2007 de 27 de Agosto de 2007, Directiva CE, 1998).

Por último, uma das mais importantes vias de exposição aos PAHs é o ar ambiente. A população em geral está frequentemente exposta aos PAHs através da inalação de ar poluído (Bostrom et al., 2002; Ramesh et al., 2004). A quantidade absorvida por inalação varia de acordo com o grau da contaminação atmosférica, que está directamente relacionada com o grau de urbanização, o tráfego automóvel e com o tipo de industrialização da área (WHO, 2000). Elevadas concentrações de PAHs podem ser encontradas em ambientes urbanos devido ao crescente aumento do tráfego automóvel e à baixa dispersão dos poluentes geralmente verificada nas metrópoles. Segundo Caricchia et al. (1999), o risco associado à exposição humana de PAHs através do ar ambiente é maior nas grandes cidades, considerando a densidade populacional. Fang et al. (2004a; 2004b) detectaram valores elevados para a concentração média total dos 16 PAHs considerados prioritários pela US-EPA monitorizados no ar ambiente da região do Taiwan numa área industrial (1232 a 1650 ng/m^3) e urbana (700 a

1740 ng/m³). Valores superiores foram detectados numa região de acentuado tráfego automóvel (o nível total dos 16 PAHs variou entre 8380 a 12300 ng/m³; Tsai et al., 2004). Relativamente ao dibenzo[a,l]pireno e embora a informação quanto à presença deste composto seja limitada, Bergvall e Westerholm (2007) constataram que, em três localidades de Estocolmo afectadas por um nível elevado de tráfego, todas as amostras de ar apresentavam dibenzo[a,l]pireno em concentrações que variaram entre $1,1 \pm 0,1$ e $13,0 \pm 0,7$ pg/m³. Embora estes valores de concentração não sejam elevados quando comparado com os de outros poluentes, só o facto do dibenzo[a,l]pireno estar presente no ar que respiramos é motivo de preocupação, considerando que é possivelmente o PAH com maior impacto na saúde humana.

É do conhecimento geral, que a qualidade do ar respirável tem influência directa na saúde. A poluição atmosférica, por ser uma fonte de exposição directa aos poluentes através da respiração e inalação, é responsável por um número significativo de doenças crónicas ao nível do sistema respiratório e ao nível do sistema cardiovascular, sendo responsável pelo aumento da mortalidade prematura da população (Dockery e Pope, 1994; Brunekreef e Holgate, 2002). Em 1948 na cidade de Donora, perto de Pittsburg (Estados Unidos) um episódio agudo de poluição atmosférica conduziu a centenas de mortes e obrigou várias fábricas a pararem durante vários dias (Raven e Berg, 2005). Em 1952, Londres conheceu o seu pior caso de poluição aguda. Como consequência estima-se que morreram cerca de 4000 pessoas nos dias subsequentes (Raven e Berg, 2005). Em 1995, alguns estudos realizados nos Estados Unidos com o objectivo de comparar vários casos de mortalidade relacionados com as partículas em suspensão no ar (resultantes da poluição), revelaram que a população que vive e trabalha nas cidades mais poluídas tem de 15 a 17% mais probabilidade de morrer prematuramente do que a que vive em locais menos afectados pela poluição e portanto com o ar considerado mais limpo (Raven e Berg, 2005). A WHO (2000) revelou que uma em cada três mortes de crianças na Europa está associada à má qualidade do ar ambiente, representando cerca de 100 mil mortes anuais e cerca de 34% da totalidade da mortalidade infantil na Europa. O ser humano respira diariamente em média cerca de 20 a 30 kg de ar, o que para algumas crianças significa um volume de ar superior ao seu peso corporal, armazenando por isso, maior quantidade de poluentes no organismo. Comparativamente com a quantidade recomendada de água ingerida por dia (2,0 a 2,5 L), a quantidade de ar respirável diariamente é cerca de 10 vezes superior correspondendo a uma elevada exposição aos PAHs, no caso de atmosferas contaminadas. Por outro lado, sendo o ar ambiente em geral o primeiro compartimento ambiental a receber as emissões de PAHs, a respiração corresponderá ao principal processo de

exposição da população a estas espécies poluentes. Este aspecto alerta para a importância da implementação de estratégias ambientais eficazes no combate à poluição atmosférica, as quais só serão possíveis, através da avaliação constante da qualidade do ar ambiente, monitorização de poluentes potencialmente perigosos e sinalização das principais fontes de emissão.

A União Europeia tem feito esforços para monitorizar as emissões de vários poluentes ambientais, incluindo os PAHs, através do *European Pollutant Release and Transfer Register* (E-PRTR). A título de exemplo no último relatório (EPER, 2004) emitido por esta entidade, a Polónia foi claramente identificada como sendo a principal emissora de PAHs para o ar ambiente, com uma cota de 85,31% comparativamente aos restantes países que fazem uma avaliação diária do nível de PAHs no ar ambiente (figura 1.3).

De acordo com o mesmo relatório, Portugal foi um dos países da Europa com menor emissão de PAHs, responsável por uma cota de apenas 0,08%. O registo atmosférico de PAHs em território Nacional está a cargo da Agência Portuguesa do Ambiente (APA), na Estação Nacional de Referência da Qualidade do Ar, localizada em Alfragide, concelho da Amadora. Esta estação é responsável pela monitorização anual de PAHs nas partículas atmosféricas de diâmetro aerodinâmico inferior a 10 µm (APA, 2009).

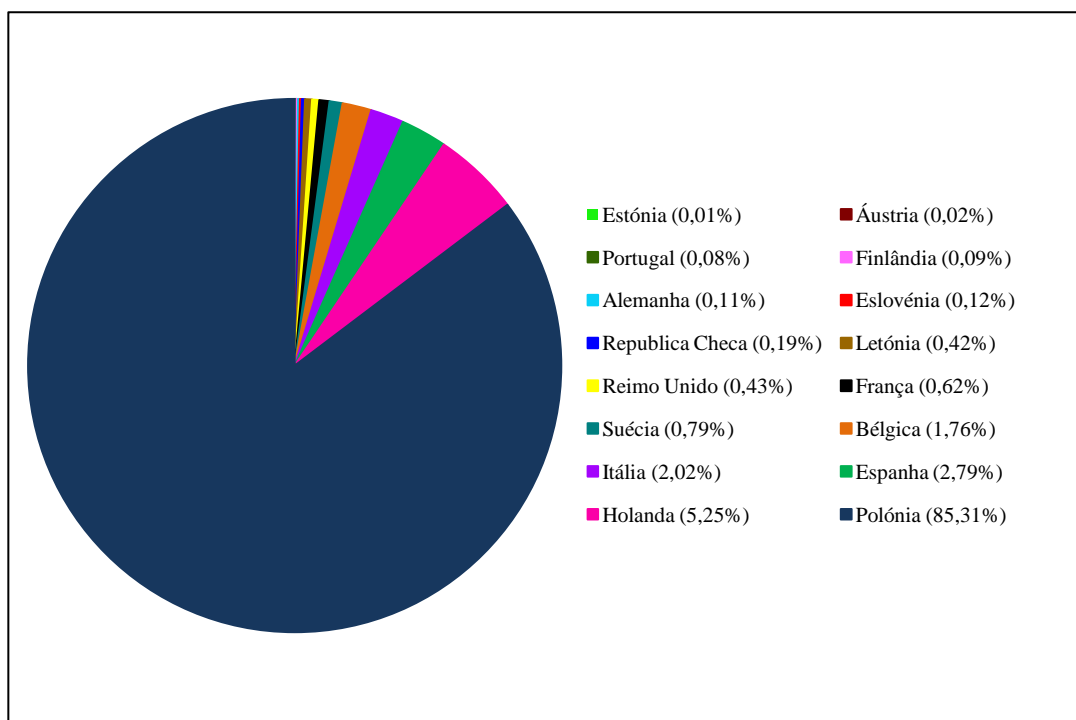


Figura 1.3. Comparação percentual da emissão de PAHs para o ar ambiente de alguns países Europeus (EPER, 2004).

Além da exposição involuntária através das principais vias, alguns grupos de trabalhadores são expostos a PAHs específicos, durante o manuseamento contínuo dos mesmos, quando estes são utilizados como reagentes directos ou intermediários em processos industriais de elevada produção. Dos PAHs listados como poluentes prioritários pela US-EPA, alguns são aplicados diariamente em processos de fabrico industrial, nomeadamente: o naftaleno, usado no fabrico de corantes, plásticos e alguns solventes (Hawley, 1987); o acenafteno, aplicado como intermediário na produção de alguns corantes e produtos farmacêuticos (HSBD, 1994); o fluoreno, usado como intermediário na formação de resinas e também no fabrico de corantes (Hawley, 1993; HSBD, 1994); o antraceno, usado como intermediário na produção de fibras sintéticas e indústria farmacêutica, nomeadamente na produção de um fármaco de aplicação cutânea para tratamento da doença psoríase (Hawley, 1987); o fenantreno, usado no fabrico de tintas e explosivos (Hawley, 1987; HSBD, 1994) e por último o fluoranteno, que pode ser aplicado no revestimento de tubagens maleáveis de ferro para água potável e reservatórios (NRC, 1983). Para os restantes PAHs prioritários não se conhece qualquer aplicabilidade como reagentes a não ser, em trabalhos de investigação (Hawley, 1987; HSBD, 1994). Deste leque de PAHs com aplicação industrial, apenas o naftaleno é considerado possivelmente carcinogénico (US-EPA, 2005; US-EPA, 1990). Contudo, a falta de carácter cancerígeno, não implica que sejam inofensivos, já que consoante o nível de exposição podem provocar reacções adversas na saúde humana.

1.5. DISTRIBUIÇÃO/PARTIÇÃO NO AR AMBIENTE

Os PAHs podem estar presentes na atmosfera tanto na fase gasosa, como adsorvidos na fase particulada. O termo matéria particulada (em inglês abreviado para PM) é geralmente usado para representar as partículas ou material sólido em suspensão e/ou gotículas de líquido presentes na atmosfera (WHO, 2004). As PM são um importante marcador da qualidade do ar. Vários estudos epidemiológicos indicam que as partículas em suspensão no ar ambiente estão fortemente associadas a efeitos negativos no sistema respiratório, problemas de asma, doenças respiratórias crónicas e doenças pulmonares, sendo responsáveis pelo aumento da morbilidade e mortalidade humana (Dockery e Pope, 1994; Kaiser, 2000; Brunekreef e Holgate, 2002; Hoek et al., 2002; Janssen et al., 2003). A classificação das partículas por tamanho é muito usual, pois a dimensão regula o transporte e deposição das mesmas no sistema respiratório (Kaiser, 2000; Oberdorster, 2001; Bruno et al., 2007). O tamanho das

partículas é também um indicador das fontes emissoras e está, pelo menos em parte, associado à composição química das mesmas (Kleeman e Cass, 1998; Ohura et al., 2004; WHO, 2004; Slezakova et al., 2007). O tamanho das PM geralmente varia entre 0,005-500 μm e as frações mais pertinentes são: PM_{10} , que inclui todas as partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 μm ; $\text{PM}_{2,5}$, esta categoria considera todas as partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 μm ; e PM_1 , que engloba todas as partículas de diâmetro aerodinâmico inferior a 1 μm . A fração de partículas com tamanhos compreendidos entre 2,5 e 10 μm designam-se por $\text{PM}_{2,5-10}$. As partículas totais em suspensão na atmosfera (TSP) foram o primeiro indicador usado para representar as partículas no ar ambiente. Contudo em Julho de 1987, a US-EPA recomendou para indicador as PM_{10} , por considerar que as partículas de menor dimensão são provavelmente responsáveis por um maior número de efeitos adversos na saúde pública, dada a sua capacidade de atingirem as regiões mais internas do sistema respiratório (US-EPA, 1994).

As partículas em suspensão no ar ambiente, consoante as suas dimensões, penetram e depositam-se em várias regiões do sistema respiratório. As $\text{PM}_{2,5}$ penetram mais rápida e profundamente no sistema respiratório e nos pulmões atingindo a região alveolar e causando doenças pulmonares, cancro do pulmão e conseqüente mortalidade prematura (Pope et al., 1995; Schwartz et al., 1996; Kaiser, 2000; Ravindra et al., 2001; Gemenetzi et al., 2006). Por esta razão, a WHO (2005) classificou as $\text{PM}_{2,5}$ como um dos poluentes mais perigosos para a saúde humana. No entanto, a mesma organização recomenda a avaliação simultânea das $\text{PM}_{2,5}$ e PM_{10} , uma vez que, estes dois tipos de partículas podem ter origens diversas, provocando diferentes efeitos na saúde humana (WHO, 2004).

A composição das PM inclui essencialmente matéria orgânica e inorgânica, azoto, compostos de enxofre, nitratos, cloretos, metais pesados, radionuclídeos e PAHs (Pun e Seigneur, 2001; Harrison et al., 2003; Harrison et al., 2004; Sharma et al., 2005; Slezakova et al., 2007; Slezakova et al., 2009). Em particular, as $\text{PM}_{2,5}$ contêm espécies químicas potencialmente nocivas, como ácidos, metais pesados e PAHs (Vargas, 2003; Ohura et al., 2004; Gutiérrez-Castillo et al., 2006; Bruno et al., 2007). Wang et al. (2008) estudaram a distribuição de alguns PAHs, durante a época de Inverno em 20 locais distintos, tendo demonstrado que os compostos considerados mais nocivos apresentavam níveis mais elevados na fração $\text{PM}_{2,5}$ comparativamente à fração $\text{PM}_{2,5-10}$.

A partição dos PAHs nas partículas ocorre segundo dois mecanismos principais, sendo eles a adsorção na superfície das partículas e a absorção no material orgânico que constitui os aerossóis ou partículas. A prevalência de um ou de outro mecanismo de partição depende da

composição química das partículas, especialmente das fracções de carbono orgânico e elementar (Spezzano et al., 2009). O transporte, a distribuição, a deposição e as transformações químicas dos PAHs na atmosfera dependem da distribuição e equilíbrio entre as fracções gás/partículas (Ravindra et al., 2008). Esta distribuição depende das propriedades físico-químicas, da massa molecular, da volatilidade dos compostos, da natureza e da concentração das partículas presentes na atmosfera, dos parâmetros meteorológicos (temperatura ambiente, humidade, precipitação, radiação solar, velocidade e direcção do vento) e ainda de alguns poluentes convencionais, tais como, óxidos azotados (NO, HNO₃, N₂O₅ e radicais NO₃), dióxido de enxofre (SO₂) e ozono (O₃) (Nielsen, 1996; Menichini et al., 1999; Park et al., 2002; Tsapakis e Stephanou, 2005; Tham et al., 2008). Os PAHs reagem facilmente com este tipo de poluentes, dando origem a dioxinas, nitro e dinitro-PAHs, tornando-se por vezes em espécies ainda mais tóxicas. Os poluentes NO e HNO₃ são capazes de converter os PAHs adsorvidos nas partículas, enquanto os compostos N₂O₅ e os radicais NO₃ reagem exclusivamente com os PAHs na fase gasosa (Park et al., 2002).

Tsapakis e Stephanou (2005) e Tham et al. (2008) verificaram que o aumento de temperatura aumentava a evaporação dos PAHs adsorvidos nas partículas para a fase gasosa, enquanto a diminuição de temperatura, aumentava a condensação dos PAHs presentes na fase gasosa para as partículas atmosféricas, resultando assim, uma correlação negativa entre os PAHs sob a forma de partículas e a temperatura ambiente. Alguns autores sugerem que a distribuição gás/partículas de um composto orgânico pode ser parametrizada pelo coeficiente de partição gás/partículas, K_p, de acordo com a correlação (1.1).

$$K_p = \frac{C_p/TSP}{C_g} \quad (1.1)$$

onde C_p (ng/m³) é a concentração do composto orgânico associada a uma dada fracção de partículas, C_g (ng/m³) é a concentração do mesmo composto na fase gasosa e TSP (µg/m³) é a concentração total de partículas em suspensão. O valor de K_p depende linearmente da temperatura, de acordo com a equação (1.2) (Yamasaki et al., 1982; Pankow et al., 1993; Spezzano et al., 2009).

$$\log K_p = b + m/T, T (K) \quad (1.2)$$

A equação (1.2) mostra o efeito negativo da temperatura no valor K_p e por conseguinte no teor de qualquer composto orgânico na fracção de partículas. Segundo Tsapakis e Stephanou

(2005) e Tham et al. (2008), uma contribuição negativa similar foi verificada para a radiação solar, precipitação, humidade e velocidade do vento, ou seja, o nível de PAHs na fase sólida do ar ambiente é negativamente influenciado pelo aumento destes parâmetros meteorológicos. Contudo, alguns poluentes, como é o caso do SO₂ e do NO₂ (geralmente provenientes das emissões automóveis e queima de combustíveis fósseis), influenciam positivamente o nível de PAHs detectados nas partículas atmosféricas, apontando para uma forte associação entre as fontes emissoras destes poluentes e as dos PAHs (Tsapakis e Stephanou, 2005; Tham et al., 2008).

Relativamente ao ozono (que tem origem em reacções fotoquímicas de óxidos azotados e compostos orgânicos voláteis), Park et al. (2002) e Tham et al. (2008) verificaram uma correlação negativa moderada entre a presença deste poluente e a presença de PAHs nas partículas, sugerindo que a reacção com o ozono poderá ser um dos processos de degradação dos PAHs adsorvidos nas partículas atmosféricas.

Os PAHs com mais de 5 anéis aromáticos são caracterizados por uma temperatura relativamente alta de condensação. Pertencem à categoria dos compostos que têm baixa mobilidade e são rapidamente depositados nas partículas atmosféricas. Os PAHs de baixa massa molecular (2 a 3 anéis aromáticos) são mais abundantes na fase gasosa, ficando sujeitos ao transporte de longa distância e acumulando-se preferencialmente nas regiões polares (Wania e Mackay, 1996).

Estudos realizados, no sentido de avaliar os níveis e o perfil de variação dos PAHs nas partículas em algumas das maiores cidades do mundo, evidenciaram que a concentração de PAHs nas partículas é mais alta na época de Inverno, comparativamente com as outras épocas do ano (Ravindra et al., 2001). A elevada concentração verificada nos meses de Inverno tem como possíveis causas o aumento das emissões devido ao aquecimento de habitações e espaços, menor dispersão das partículas, menor número de reacções atmosféricas e as temperaturas mais baixas que reduzem a eficiência da combustão dos veículos, reflectindo-se num aumento das emissões de partículas e PAHs a elas associados. Em geral, na época de Verão os níveis de PAHs nas partículas tendem a diminuir, atingindo valores considerados mínimos, reflectindo as alterações meteorológicas (Rehwagen et al., 2005). No Verão, as temperaturas mais elevadas e o aumento da oxidação fotoquímica são favoráveis ao decréscimo de PAHs no ar ambiente em geral (Liu et al., 2007; Sharma et al., 2007). Rehwagen et al. (2005) também verificaram que no Verão em La Plata, Itália, o nível de PAHs foi mais baixo que no Inverno. Em relação à distribuição por tamanho de partículas,

concluíram que as partículas de maior relevância eram as de menores dimensões (< 0,49 µm), nas quais mais de 50% dos PAHs estavam associados e adsorvidos.

A correcta e eficiente avaliação da presença de PAHs no ar ambiente deverá incidir simultaneamente na fase gasosa e na fracção particulada, sendo que esta última deverá ter em conta a fracção PM_{2,5} e a fracção PM₁₀, uma vez que, as partículas PM_{2,5} e PM₁₀ diferem na origem, composição, tempo de vida e impacto na saúde pública (Ohura et al., 2004). Tendo por base este aspecto, o presente trabalho focou a presença e a distribuição de PAHs na fracção PM_{2,5}, PM₁₀ e gasosa, no ar exterior afectado por elevado tráfego automóvel e no ar interior na presença e ausência de fumo de tabaco.

1.6. BIBLIOGRAFIA

APA, Agência Portuguesa do Ambiente, Estação de Referência da Qualidade do Ar, Relatório da Qualidade do Ar - ano 2008, Novembro de 2009, Amadora.

<http://www.apambiente.pt/servicos/LaboratorioReferencia/EstacaoReferenciaQualidadeAr/Paginas/default.aspx>

Bartle K.d., Analysis and occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in food, Colin Creaser and Rupert Purchase (eds). Food Contaminants: sources and surveillance, London: The Royal Society of Chemistry, 1991, 41-59.

Bergvall C., Westerholm R., Identification and determination of highly carcinogenic dibenzopyrene isomers in air particulate samples from a street Canyon, a Rooftop and a subway station in Stockholm, Environment Science Technology, 2007, 41, 731-737.

Binkova B., Topinka J., Mrackova G., Gajdosova D. Vidova P., Stavkova Z., Peterka V., Pilcik T. Rimar V., Dobias L., Farmer P.B., Sram R.J., Coke oven workers study, the effect of exposure and GSTM1 and NAT2 genotypes on DNA adduct levels in white blood cells and lymphocytes as determined by postlabelling, Mutation Research, 1998, 416, 67-84.

Boffetta P., Jourenkova N., Gustavsson, P., Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons, Cancer Causes Control, 1997, 8, 444-472.

Borrás E., Tortajada-Genaro L.A., Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by gas chromatography–mass spectrometry, Analytica Chimica Acta, 2007, 583, 266-276.

Borrás E., Tortajada-Genaro L.A., Vázquez M., Zielinska B., Polycyclic aromatic hydrocarbon exhaust emissions from different reformulated diesel fuels and engine operating conditions, Atmospheric Environment, 2009, 43, 5944-5952.

Bostrom C.E., Gerde P., Hanberg A., Jernstrom B., Johansson C., Kyrklund, T., Rannug A., Tornqvist M., Victorin K., Westerholm, R., Cancer risk assessment, indicators, and guidelines

for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air, *Environmental Health Perspectives* 110, 2002, Suppl 3, 451-488.

Brunekreef B., Holgate S.T., Air pollution and health, *The Lancet*, 2002, 360, 1233-1242.

Bruno P., Caselli M., Gennaro G., Tutino M., Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter collected with low volume samplers, *Talanta*, 2007, 72, 1357-1361.

Burgaz S., Demiregil G.C., Karahalil B., Karakaya A.E., Chromosomal damage in peripheral blood lymphocytes of traffic policemen and taxi drivers exposed to urban air pollution, *Chemosphere*, 2002, 47, 57-64.

Chen S.C., Liao C, Health risk assessment on human exposed to environmental, polycyclic aromatic hydrocarbons pollution sources, *Science of the Total Environment*, 2006, 366, 112-123.

Dockery D.W., Pope C.A., Acute respiratory effects of particulate air-pollution, *Annual Review of Public Health*, 1994, 15, 107-132.

Directiva CE, 1998/83/CE do Conselho da União Europeia, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano, *Jornal Oficial das Comunidades Europeias*, 1998, L330, 32-54.

Directiva CE, 2004/107/EC do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa ao arsénio, ao cádmio, ao mercúrio, ao níquel e aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar ambiente, *Jornal Oficial da União Europeia*, 2004, L23, 3-16.

EPER, European Pollutant Emission Register, Review Report, 2004.

http://eper.ec.europa.eu/eper/emissions_pollutants.asp

Fang G.C., Wu Y.S., Chen M.H., Ho T.T., Huang S.H., Rau J.Y., Polycyclic aromatic hydrocarbons study in Taichung, Taiwan, during 2002-2003, *Atmospheric Environment*, 2004a, 38, 3385-3391.

Fang G.C., Wu Y.S., Fu P.C., Yang I.L., Chen M.H. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of suburban and industrial regions of central Taiwan, *Chemosphere*, 2004b, 54, 443-52.

EFSA, European Food Safety Authority, Findings of the EFSA Data Collection on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Food; A Report from the Unit of Data Collection and Exposure on a Request from the European Commission, EFSA/DATEX/002 Issued on 29 June 2007.

Gemenetzi P., Moussas P., Arditoglou A., Samara C., Mass concentration and elemental composition of indoor PM_{2.5} and PM₁₀ in university rooms in Thessaloniki, northern Greece, *Atmospheric Environment*, 2006, 40, 3195-3206.

Grimmer G., Relevance of polycyclic aromatic hydrocarbons as environmental carcinogens, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1991, 339, 792-795.

Grova N., Laurent C., Feidt C., Rychen G., Laurent F., Gas chromatography-mass spectrometry of polycyclic aromatic hydrocarbons in grass and milk from urban and rural farms, *European Journal of Mass Spectrometry*, 2000, 6, 457-460.

Grova N., Rychen G., Monteau F., LeBizec B., Feidt C., Effect of oral exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons on goat's milk contamination, *Agronomy for Sustainable Development*, 2006, 26, 195-199.

Guillén M.D., *Food Additives and Contaminants*, 1994, 11, 669-684.

Gutiérrez-Castillo M.E., Roubicek D.A., Cebrián-García M.E., De Vizcaya-Ruiz A., Sordo-Cedeño M., Ostrosky-Wegman P., Effect of chemical composition on the induction of DNA damage by urban airborne particulate matter, *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 2006, 47, 199-211.

Harrison R.M., Tilling R., Callen Romero M.S., Harrad S., Jarvis K., A study of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the roadside environment, *Atmospheric Environment*, 2003, 37, 2391-2402.

Harrison R.M., Jones A.M., Lawrence R.G., Major component composition of PM₁₀ and PM_{2.5} from roadside and urban background sites, *Atmospheric Environment*, 2004, 38, 4531-4538.

Harvey R.G., *The handbook of environmental chemistry of PAHs and related compounds*, Nielsen A.H. (eds), London, Springer Verlag, 1998.

Hawley G.G., *The condensed chemical dictionary*, 1987, 11th ed. New York, NY: Van Nostrand Reinhold Company.

Hoek G., Brunekreef B., Goldbohm S., Fischer P., Van den Brandt P.A., Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: a cohort study, *Lancet*, 2002, 360, 1203-1209.

HSBD, Hazardous Substances Data Bank, MEDLARS, online information retrieval system, National Library of Medicine, 1994.

IARC, International Agency for Research on Cancer, Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1: Chemical, Environmental and Experimental Data, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 32, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 1983.

IARC, International Agency for Research on Cancer, Some Traditional Herbal Medicines, Some Mycotoxins, Naphthalene and Styrene, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 82, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 2002.

IARC, International Agency for Research on Cancer, Air Pollution, Part 1, Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Industrial Exposures. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 92 - in preparation. International Agency for Research on Cancer, Lyon, 2008.

IARC, International Agency for Research on Cancer, Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 92, 773, 2010.

Jacob J., Seidel A., Biomonitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in human urine, *Journal Chromatography Part B*, 2002, 778, 31-48.

Janssen N.A., Brunekreef B., Van Vliet P., Aarts F., Meliefste K., Harssema H., Fischer P., The relationship between air pollution from heavy traffic and allergic sensitization, bronchial hyperresponsiveness, and respiratory symptoms in Dutch schoolchildren, *Environmental Health Perspectives*, 2003, 111, 1512-1518.

Kaiser J., Evidence mounts that tiny particles can kill, *Science*, 2000, 289, 22-23.

Kameda, Y., Shirai, J., Komai, T., Nakanishi, J., Masunaga, S., Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: size distribution, estimation of their risk and their depositions to the human respiratory tract, *Science of the Total Environment*, 2005, 340, 71-80.

Kipopoulou A.M., Manoli E., Samara C., Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in vegetables grown in an industrial area, *Environmental Pollution*, 1999, 106, 369-380.

Kleeman M.J., Cass G.R., Source contributions to the size and composition distribution of urban particulate air pollution, *Atmospheric Environment*, 1998, 32, 2803-2816.

Krewski D., Thorslund T., *Toxicology and Industrial Health*, 1989, 5, 851-867.

Liu Y., Tao S., Yang Y., Dou H., Yang Y., Coveney R.M., Inhalation exposure of traffic police officers to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during the winter in Beijing, China, *Science of the Total Environment*, 2007, 383, 98-105.

Lopes W.A., Andrade J.B., Fontes, formação, reactividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) na atmosfera, *Química Nova*, 1996, 19, 497-516.

Mackay D., Shiu W.Y., Ma K.C., *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate of organic chemicals: Polynuclear aromatic hydrocarbons, polychlorinated dioxins and dibenzofurans*, Lewis Publishers, 1992, Chelsea, Michigan, USA.

Meador J.P., Stein J.E., Reichert W.L., Varanasi U., Bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons by marine organisms, *Reviews Environmental Contamination & Toxicology*, 1995, 143, 79-165.

Menichini E., Bertolaccini M.A., Taggi F., Falleni F., Monfredini F., A 3-year study of relationships among atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons, carbon monoxide and nitrogen oxides at an urban site, *Science of the Total Environment*, 1999, 241, 27-37.

Ming-Ho Y., *Environmental toxicology, biological and health effects of pollutants*, Chapter 11.4, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 2005 by CRC Press.

Musical C.J., Uthe J.F., Polycyclic aromatic hydrocarbons. In: Macrae R., Robinson R.K., Sadler M.J. (eds). *Encyclopedia of Food Science, Food Technology and Nutrition*, London: Academic Press, 1992, 3639-3644.

Nielsen T., Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city, *Atmospheric Environment*, 1996, 61, 299-307.

Nisbet I.T.K., LaGoy P.K., Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 1992, 16, 290-300.

NRC, National Research Council, Risk assessment in the federal government: Managing the process, 1983, Natl. Academy Press, Washington, DC.

Oberdorster G., Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles, *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 2001, 74, 1-8.

Ohura T., Amagai T., Sugiyama T., Fusaya M., Matsushita H., Characteristics of particle matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air in two cities in Shizuoka, Japan, *Atmospheric Environment*, 2004, 38, 2045-2054.

Okona-Mensah K.W., Battershill J., Boobis A., Fielder R., An approach to investigating the importance of high potency polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the induction of lung cancer by air pollution, *Food and Chemical Toxicology*, 2005, 43, 1103-1116.

Pankow J.F., Storey J.M.E., Yamasaki H., Effects of relative humidity on gas/particle partitioning of semivolatile organic compounds to urban particulate matter, *Environmental Science Technology*, 1993, 27, 2220-2226.

Park S.S., Kim Y.J., Kang C.H., Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, 2002, 36, 2917-2924.

Peluso M., Ceppi M., Munnia A., Puntoni R., Parodi S., Analysis of 13 P-DNA postlabeling studies on occupational cohorts exposed to air pollution, *American Journal of Epidemiology*, 2001, 153, 546-558.

Pope C.A., Bates D.V., Raizenne M.E., Health effects of particulate air pollution: time for reassessment?, *Environmental Health Perspectives*, 1995, 103, 472-480.

Pott, P., Chirurgical observation relative to the cataract, the polypus of the nose, the cancer of the scrotum, the different kinds of rupture, and the mortification of the toes and the feet, Hawkes, Clarke and Collins, 1775, London.

Pufulete M., Battershill J., Boobis A., Fielder R., Approaches to carcinogenic risk assessment for polycyclic aromatic hydrocarbon: a UK perspective, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2004, 40, 54-56.

Pun, B.K., Seigneur, C., Sensitivity of particulate matter nitrate formation to precursor emission in the California San Joaquin Valley, *Environmental Science and Technology*, 2001, 35, 2979-2987.

Ramesh A., Walker S.A., Hood D.B., Guillen M.D., Schneider K., Weyand E.H., Bioavailability and risk assessment of orally ingested polycyclic aromatic hydrocarbons, *International Journal of Toxicology*, 2004, 23, 301-333.

Raven P.H., Berg L.R., *Environment*, Wiley, 2005, (international edition), page 422-440.

Ravindra K., Mittal A.K., Van Grieken R., Health risk assessment of urban suspended particulate matter with special reference to polycyclic aromatic hydrocarbons: A Review, *Reviews on Environmental Health*, 2001, 16, 169-189.

Ravindra K., Sokhi R., Van Grieken R., Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation, *Atmospheric Environment*, 2008, 42, 2895-2921.

Rehwagen M., Müller A., Massolo L., Herbath O., Ronco A., Polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particles in ambient air from urban and industrial areas, *Science Total Environment*, 2005, 348, 199-210.

Regulamento CE, nº 1881/2006 da Comissão das Comunidades Europeias, que fixa os teores máximos de certos contaminantes presentes nos géneros alimentícios, *Jornal Oficial da União Europeia*, 2006, L364, 5-24.

Ronald E., *Handbook of Chemical Risk Assessment, Health Hazards to Humans, Plants and Animals*, Chapter 25, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, 2000 by CRC Press.

Sakai R., Siegmann H.C., Sato H., Voorhees A.S., Particulate matter and particle-attached polycyclic aromatic hydrocarbons in the indoor and outdoor air of Tokyo measured with personal monitors, *Environmental Research Section A*, 2002, 89, 66-71.

Schwartz J., Dockery D.W., Neas L.M., Is daily mortality associated specifically with fine particles?, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 1996, 46, 927-939.

Schubert P., Schantz M., Sander L., Wise S., Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons with molecular weight 300 and 302 in environmental-matrix standard reference materials by gas chromatography/mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 2003, 75, 234-246.

Seidel A., Frank H., Behnke A., Schneider D., Jacob J., Determination of dibenzo[a,l]pyrene and other fjord-region PAH isomers with mw 302 in environmental samples, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2004, 24, 759-771.

Sharma H., Jain V.K., Khan Z.H., Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the urban environment of Delhi, *Chemosphere*, 2007, 66, 302-310.

Sharma M., Agarwal A.K., Bharathi K.V.L., Characterization of exhaust particulates from diesel engine, *Atmospheric Environment*, 2005, 39, 3023-3028.

Shimada T., Inoue K., Suzuki Y., Kawai T., Azuma E., Nakajima T., Shindo M., Kurose K., Sugie A., Yamagishi Y., Fujii-Kuriyama Y., Hashimoto M., Arylhydrocarbon receptor-

dependent induction of liver and lung cytochromes P450 1A1, 1A2, and 1B1 by polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in genetically engineered C57BL/6J mice, *Carcinogenesis*, 2002, 23, 1199-1207.

Slezakova K., Pereira M.C, Reis M.A., Alvim-Ferraz M.C., Influence of traffic emissions on the composition of atmospheric particles of different sizes – part 1: concentrations and elemental characterization, *Journal Atmospheric Chemistry*, 2007, 58, 55-68.

Slezakova K., Pereira M.C., Alvim-Ferraz M.C., Influence of tobacco smoke on the elemental composition of indoor particles of different sizes, *Atmospheric Environment*, 2009, 43, 486-493.

Spezzano P., Picini P., Cataldi D., Gas- and particle-phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in two-stroke, 50-cm³ moped emissions, *Atmospheric Environment*, 2009, 43, 539-545.

Talaska G., Roh J., Zhou Q., Molecular biomarkers of occupational lung cancer, *Yonsei Medicinal Journal*, 1996, 37, 1-18.

Tham Y.W.F., Takeda K., Sakugawa H., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with atmospheric particles in Higashi Hiroshima, Japan: Influence of meteorological conditions and seasonal variations, *Atmospheric Research*, 2008, 88, 224-233.

Tsai P.J., Shih T.S., Chen H.L., Lee W.J., Lai C.H., Liou S.H., Assessing and predicting the exposures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their carcinogenic potencies from vehicle engine exhausts to highway toll station workers, *Atmospheric Environment*, 2004, 38, 333-343.

Tsapakis M., Stephanou E.G., Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution, *Environmental Pollution*, 2005, 133, 147-156.

US-EPA, United States Environmental Protection Agency, Guidelines for Carcinogen Risk Assessment, Risk Assessment Forum, 2005, Washington, DC, EPA/630/P-03/001F.

US-EPA, United States Environmental Protection Agency, Clean Air Act, Sec 112: Hazardous Air Pollutants, Available, 1990.
<http://www.epa.gov/ttn/atw/orig189.html>

US-EPA, United States Environmental Protection Agency, Air Quality Trends, 1994.
<http://www.epa.gov/airtrends/pdfs/aqtrnd94.pdf>

Vargas V.M.F., Mutagenic activity as a parameter to assess ambient air quality for protection of the environment and human health, *Reviews in Mutation Research*, 2003, 544, 313-319.

Viana M., Querol X., Alastuey A., Ballester F., Llop S., Esplugues A., Fernández-Patier R., García dos Santos S., Herce M.D., Characterising exposure to PM aerosols for an epidemiological study, *Atmospheric Environment*, 2008, 42, 1552-1568.

Wang X., Cheng H., Xu X., Zhuang G., Zhao C., A wintertime study of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} and PM_{2.5-10} in Beijing: Assessment of energy structure conversion, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157, 47-56.

Wania F., Mackay D., Tracking the distribution of persistent organic pollutants, *Environmental Science and Technology*, 1996, 30, 390-396.

WHO, World Health Organization, Environmental Health Criteria 202: Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. IPCS, International Programme on Chemical Safety, Geneva, 1998.

WHO, World Health Organization, Air Quality Guidelines for Europe (Regional Publication, European Series No. 91), Copenhagen, 2000.

WHO, World Health Organization, Systematic Review of Health Aspects of Air Pollution in Europe (Regional Office for Europe), Copenhagen, 2004.

WHO, World Health Organization, Air Quality Guidelines, Global Update, 2005, 189-192.

Wise S., Deissler A., Sander L., Liquid chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbon isomers of molecular weight 278 and 302 in environmental standard reference materials, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 1993, 3, 169-184.

Yamasaki H., Kuwata K., Miyamoto H., Effects of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Science & Technology*, 1982, 16, 189-194.

Yang H.H., Lai S.O., Hsieh L.T., Hsueh H.J., Chi T.W., Profiles of PAH emission from steel and iron industries, *Chemosphere*, 2002, 48, 1061-1074.

Zhang Y., Tao S., Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004, *Atmospheric Environment*, 2009, 43, 812-819.

Zhao X., Niu J., Wang Y., Yan C., Wang X., Wang J., Genotoxicity and chronic health effects of automobile exhaust: A study on the traffic policemen in the city of Lanzhou, *Mutation Research*, 1998, 415, 185-190.

CAPÍTULO II

2. ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS EM AMOSTRAS DE AR AMBIENTE

2.1. INTRODUÇÃO

A determinação de PAHs na atmosfera, tal como nas restantes matrizes ambientais, implica superar diversas dificuldades, dada a complexidade das mesmas. Em geral, as matrizes ambientais contêm várias classes de compostos em diferentes quantidades e muitas vezes com comportamentos semelhantes, exigindo métodos analíticos selectivos, com elevada exactidão e precisão.

A determinação de PAHs nas partículas e na fase gasosa do ar ambiente, embora nesta última fracção com menor incidência, despertou o interesse de vários investigadores, que se empenharam no sentido de criar, melhorar e aperfeiçoar metodologias analíticas que permitem a monitorização destes poluentes ambientais. Em 1960 Hoffman e Wynder isolaram e identificaram 12 PAHs no fumo condensado de tabaco (isento de nicotina). Realizaram o isolamento dos PAHs à temperatura ambiente através de 4 extracções consecutivas com 50 mL de benzeno, sendo a identificação e separação conseguida pelo uso de papel cromatográfico. Contudo, foi nos anos 80 que os passos mais importantes começaram a ser dados na monitorização de PAHs nas PM, com forte recurso à cromatografia gasosa (Konig et al., 1980; Muller e Rohbock, 1980; Reichardt e Reidy, 1980; Liberti et al., 1984).

Com a entrada da década de 90 as etapas cruciais na análise de poluentes ambientais, nomeadamente, a amostragem, o armazenamento, a preparação da amostra, a identificação e a quantificação, foram cuidadosamente caracterizadas e são abordadas seguidamente.

2.1.1. Amostragem

Os principais tipos de amostragem do ar ambiente são a amostragem passiva e a amostragem activa.

A amostragem passiva tem sido aplicada com sucesso na monitorização ambiental, nomeadamente na análise de PAHs na fase gasosa. É uma técnica de amostragem comum, porque é portátil, sem ruído e de baixo custo. A recolha natural de partículas ocorre em geral

por deposição das mesmas em suportes apropriados, devido ao gradiente de concentração existente entre o ar ambiente e a superfície de recolha. É um processo bastante longo, não se limitando apenas a horas, mas sim a dias consecutivos, dado que não ocorre com auxílio de bombas (Liu et al., 2007a; Darrin et al., 2008). Dispositivos de membranas semi-permeáveis (SPMDs) têm sido usados com sucesso por alguns autores, em particular na análise de PAHs presentes na fase gasosa, revelando óptima relação custo-eficiência (Soderstrom e Bergqvist, 2004; Soderstrom et al., 2005). Contudo, a aplicação destas membranas na monitorização de PAHs no ar ambiente tem sido questionada, dada a baixa pressão de vapor e alta adsorção em geral apresentada pelos poluentes da família dos PAHs, que dificultam a recolha de uma mistura gasosa representativa do teor de PAHs existente numa dada atmosfera (Barro et al., 2009).

Na amostragem activa utiliza-se um sistema de colectores em que o ar é forçado por meio de bombas a passar na cabeça de amostragem, onde se encontram um adsorvente e filtros, para recolha da fase gasosa e das partículas em suspensão, respectivamente. As bombas podem ser de baixo ou elevado fluxo de ar. Aos vários tamanhos de partículas, correspondem diferentes cabeças de amostragem, que possuem na sua constituição canais capazes de permitir a recolha selectiva das diferentes fracções de partículas (Liu et al., 2007a). Este tipo de amostragem é o método mais utilizado na recolha de PAHs no ar ambiente (Omar et al., 2002; Karthikeyan et al., 2006; Borrás e Tortajada-Genaro, 2007; Bruno et al., 2007; Li et al., 2007; Kishida et al., 2008) pois além de permitir recolher em simultâneo as PM e a fase gasosa, reduz o tempo de amostragem e a perda/degradação dos compostos mais voláteis. Tsapakis e Stephanou (2003) verificaram que longos períodos de amostragem sob influência de ambientes com elevada concentração de ozono (O_3) afectavam significativamente o teor de PAHs em especial os característicos da fase gasosa.

Na amostragem das fases gasosa e particulada é importante a selecção correcta do adsorvente e tipo de filtro, respectivamente. Estes deverão apresentar elevada eficiência de recolha, grande capacidade de absorção/adsorção e estabilidade química. O tenax (XAD-2), as espumas de poliuretano (PUFs), o florisil e o seppark- C_{18} são adsorventes frequentemente utilizados para a recolha de poluentes presentes na fase gasosa. Dos adsorventes referidos as PUFs e o XAD-2 são preferencialmente a opção dos diversos autores que se dedicaram ao estudo de PAHs no ar ambiente (Park et al., 2002; Shimmo et al., 2004a; Ohura et al., 2004b; Tsapakis e Stephanou, 2005; Chen et al., 2007; Liu et al., 2007b, Liu et al., 2007c; Menichini et al., 2007; Kishida et al., 2008; Nelson et al., 2008; Vardar et al., 2008; Dejean et al., 2009), uma vez que, são adequados para recolha de compostos voláteis e semi-voláteis, com elevada

eficiência de recolha. As PUFs apresentam sobre o XAD-2 maior facilidade de manuseamento, contudo, as PUFs exigem um eficiente processo de limpeza antes de serem usadas de modo a garantir a eliminação de componentes que possam interferir com a análise dos PAHs (Chuang et al., 1987).

A natureza dos filtros para recolha de partículas varia, sendo os materiais vulgarmente empregues no seu fabrico, o quartzo, a fibra de vidro, o politetrafluoretileno (PTFE) e o nylon (Borrás e Tortajada-Genaro 2007). Apesar desta diversidade, os filtros de quartzo são os mais caracterizados e usados para a recolha de partículas (Park et al., 2002; Sin et al., 2003; Miguel et al., 2004; Shimmo et al., 2004a; Gigliotti et al., 2005; Sathrugnan e Balasubramanian, 2005; Karthikeyan et al., 2006; Bruno et al., 2007; Cincinelli et al., 2007; Kishida et al., 2008), especialmente porque permitem analisar o carbono elementar e orgânico. No entanto, estes filtros apresentam algumas desvantagens, nomeadamente, a necessidade de um pré-tratamento ou condicionamento a temperatura elevada (500 °C) durante cerca de 12 horas para eliminação de toda a matéria orgânica (Borrás e Tortajada-Genaro, 2007). Não resistem à acção de alguns solventes orgânicos que são por vezes utilizados durante o processo de extracção dos analitos, sendo nesse caso necessário proceder a uma fase de remoção dos detritos do filtro, através de uma filtração ou centrifugação. Este procedimento pode levar a perdas elevadas dos compostos extraídos. Em contrapartida, os filtros de PTFE são quimicamente estáveis e inertes, com grande resistência aos solventes orgânicos. Estes filtros representam uma boa opção para a amostragem de PAHs adsorvidos na matéria particulada (Borrás e Tortajada-Genaro, 2007), já que para além dos aspectos referidos anteriormente, os filtros de quartzo e fibra de vidro potenciam as reacções químicas entre os PAHs e o ar, ou outros oxidantes (Pleil et al., 2004).

2.1.2. Preparação da Amostra

Nas últimas décadas, a preocupação com o desenvolvimento de técnicas de quantificação foi intensa, fazendo com que hoje a etapa de análise apresente alto grau de tecnologia, sensibilidade, rapidez, precisão e exactidão. Recentemente, percebeu-se que a etapa de preparação da amostra representa uma parcela excessiva do tempo e do custo total da análise, sendo também responsável pelos maiores erros associados ao resultado final (Taylor, 1996). Segundo vários autores, o valor médio individual dos 16 PAHs, considerados poluentes prioritários pela US-EPA e quantificados em amostras de ar ambiente, pode variar de 0,02 a

37,5 ng/m³ na fase gasosa e de 0,02 a 3,27 ng/m³ nas partículas (Tsapakis e Stephanou, 2005; Ravindra et al., 2006). As concentrações muito baixas de PAHs existentes no ar, associados à elevada volatilidade de alguns deles, requerem métodos de extração eficazes, rápidos, muito selectivos e com o menor número possível de etapas (Liu et al., 2007a).

A extração por Soxhlet (Sox) e ultra-sons (USE) são os processos vulgarmente aplicados na extração dos PAHs adsorvidos nas PM (Cecinato et al., 2003; Zhu e Wang, 2003; Ohura et al., 2004a; Soderstrom e Bergqvist, 2004; Vardar et al., 2004; Bi et al., 2005; Duan et al., 2005; Kameda et al., 2005; Borrás e Tortajada-Genaro, 2007; Li et al., 2007). A US-EPA na norma 3540 e 3542 (US-EPA, 1996a; US-EPA, 1996b) sugere que a extração de compostos semivoláteis, como é o caso dos PAHs, seja efectuada por Soxhlet. O Soxhlet é um método caracterizado por permitir elevada eficiência de extração e aplicação em inúmeras amostras sólidas. Contudo, é um método moroso, com tempos de extração de 8 a 24 horas, o que possibilita a perda de compostos voláteis, acarreta um enorme consumo energético durante o aquecimento e ainda um consumo elevado de solventes orgânicos, na maioria tóxicos (diclorometano, benzeno, tolueno, ciclo-hexano e triclorometano), causando problemas ambientais adicionais (Liu et al., 2007a; Karthikeyan et al., 2006).

A extração por ultra-sons é um processo mais rápido que o Soxhlet, permite a extração de uma larga quantidade de compostos, relativamente a baixo custo e com eficiência de extração aceitável, contudo volumes elevados de solventes são também necessários e geralmente requer uma etapa de centrifugação ou filtração após a extração (Sun e Lee, 2002).

Recentemente, foram surgindo novos processos para a extração de PAHs do material usado na recolha das PM, tais como a extração com fluído supercrítico (SFE; Shimmo et al., 2002; Shimmo et al., 2004b; Jonker et al., 2005), extração em água subcrítica (SWE; Hawthorne et al., 2000), extração acelerada com solvente (ASE; Rawa-Adkonis et al., 2003; Godoi et al., 2004; Burkhardt et al., 2005; Perraudin et al., 2005; Wu et al., 2005; Wu et al., 2006; Chirico et al., 2007; Dejean et al., 2009; He e Balasubramanian, 2009) e a extração assistida por microondas (MAE; Camel, 2000; Piñeiro-Iglesias et al., 2000; Shu et al., 2003; Karthikeyan et al., 2006; Portet-Koltalo et al., 2008). Estas técnicas tem atraído um interesse enorme, pois permitem reduzir largamente o tempo de extração e requerem menor consumo de solventes, sendo portanto técnicas mais amigas do ambiente e com menos resíduos associados (Sun e Lee, 2002).

Apesar de a SFE ser recente na área analítica, desde meados da década de 80 que esta técnica de extração tem sido utilizada para fins industriais (Taylor, 1996). Actualmente, as

aplicações da SFE são muito bastas e variadas, incluindo amostras ambientais (solo, água, ar e sedimentos), alimentos (frutas, vegetais, cereais e tecidos animais), produtos naturais (óleos, essências e aromas), fármacos, drogas de abuso e polímeros (Barnabas et al., 1994; Grasso et al., 1998; Morrison et al., 1998; Alzaga et al., 1999; Fiddler et al., 1999; Gámiz-Gracia et al., 2000; Kayali-Sayadi et al., 2000; López-Leitón et al., 2000; Radcliffe et al., 2000; Winefordner, 2003; Librando et al., 2005; Portet-Koltalo et al., 2009). A US-EPA recomenda a utilização da SFE, para análise de PAHs em aerossóis, solos, sedimentos, resíduos e outros materiais sólidos (método 3561; US-EPA, 1996c). A SFE apresenta a vantagem de ser rápida, utilizar baixo volume de solventes e apresentar alta selectividade, excluindo em geral a necessidade de eliminar interferentes indesejáveis. Nesta técnica extractiva, os solventes normalmente utilizados são substituídos por um fluído supercrítico, sendo este em geral o dióxido de carbono, amoníaco, etileno, etano, óxido de azoto, propano, propileno e água (Liu et al., 2007a). As principais desvantagens da aplicação da SFE são as dificuldades na extracção de analitos polares, o elevado número de parâmetros a otimizar e controlar, sendo as condições de extracção fortemente dependentes da matriz (Luque de Castro e Jiménez-Carmona, 2000). Shimmo et al. (2002) e Librando et al. (2005) recorreram à SFE acoplada à cromatografia líquida e gasosa para a análise de 12 e 5 PAHs nas PM, respectivamente. Os primeiros autores aplicaram-na à pressão de 40 MPa, 150 °C, durante 45 min, obtendo nestas condições recuperações que variaram de 6,8% (benzo[b]fluoranteno e benzo[k]fluoranteno) a 118,7% (benzo[g,h,i]perileno). Librando et al. (2005) aplicaram-na à mesma pressão que os anteriores, mas à temperatura de 50 °C, conseguindo uma eficiência de extracção de 80 a 88% para os 5 PAHs estudados. Em 2003, Castells et al. (2003) desenvolveram um processo baseado na SFE para a extracção de 6 oxi- e nitro-PAHs das PM. A metodologia otimizada envolveu duas etapas de extracção, com recurso a dois solventes diferentes, que permitiu uma percentagem de recuperação de 87 a 98%.

A ASE é uma técnica de extracção recente sendo aplicada a amostras sólidas e semi-sólidas com recurso a solventes comuns e pressões altas (3,5 a 21 MPa), e por conseguinte temperaturas também elevadas (50 a 200 °C), de modo a manter o solvente de extracção no estado líquido. A ASE é muito mais rápida que qualquer outra técnica actualmente disponível. Chirico et al. (2007) e Dejean et al. (2009) recorreram à ASE para a extracção dos 16 PAHs considerados prioritários pela US-EPA das PM. O processo extractivo aplicado por estes autores permitiu recuperações que variaram de 80 a 96%. O principal inconveniente da ASE é o facto de serem co-extraídos compostos indesejáveis da matriz, resultando na necessidade de incluir uma etapa de limpeza.

A extracção assistida por microondas (MAE) utiliza a radiação electromagnética (de frequência compreendida entre 300 MHz e 300 GHz), para promover a extracção dos compostos, que se encontram nas diferentes matrizes (Letellier e Budzinski, 1999). O aquecimento é baseado no impacto directo das microondas nas amostras e nos solventes e é regido por dois fenómenos: a condução iónica e a rotação de dipolo, que na maioria dos casos ocorrem simultaneamente (Letellier e Budzinski, 1999; Eskilson e Björklund, 2000; Bélanger e Jocelyn Paré, 2006). A condução iónica refere-se à migração electroforética dos iões sob a influência de um campo eléctrico. A resistência oferecida pela solução perante a migração dos iões gera atrito, provocando o aquecimento da solução. Na rotação de dipolo, verifica-se o realinhamento do momento dipolar ($4,9 \times 10^9$ vezes por segundo) das moléculas polares com a rápida mudança de campo eléctrico, gerando-se calor através da fricção. Estes mecanismos indicam claramente que apenas o material dieléctrico ou solventes com dipolos permanentes sofrem aquecimento sob influência das radiações microondas (Zuloaga et al. 1999; Winefordner, 2003). A eficiência do aquecimento do conjunto solvente-matriz depende do factor de dissipação ($\tan\delta$), que indica a capacidade do solvente em absorver a energia microondas e convertê-la na forma de calor para o seio das moléculas (Eskilson e Björklund, 2000; Winefordner, 2003; Bélanger e Jocelyn Paré, 2006). A tabela 2.1 lista a constante dieléctrica (ϵ' ; que mede a capacidade de polarização de uma molécula num campo eléctrico), o momento dipolar, o factor de dissipação, a temperatura de ebulição e a temperatura em vaso fechado de alguns solventes utilizados com frequência na MAE (Eskilson e Björklund, 2000). A figura 2.1 representa o comportamento da temperatura dos mesmos solventes em função do tempo de aquecimento na MAE.

Dos solventes presentes na tabela 2.1, os que apresentam maior capacidade para absorverem as radiações microondas, são por ordem decrescente a água, o acetonitrilo, o metanol, o etanol e a acetona. Dada a sua elevada polaridade, a água é sem dúvida o solvente capaz de absorver maior energia proveniente das radiações microondas, comparativamente com os restantes solventes. No entanto e de acordo com a figura 2.1, o acetonitrilo e o metanol aquecem mais rapidamente sob influência das radiações microondas. Ainda de acordo com a mesma figura, é possível verificar que solventes com baixa polaridade ou apolares, como o hexano, são transparentes às radiações microondas. Contudo, quando misturados com um solvente polar, como a acetona, o aquecimento é possível em poucos segundos, promovendo uma mistura com características polares/apolares favoráveis à extracção dos analitos com diferente polaridade. A mistura orgânica hexano-acetona (1:1,v/v) recomendada pela US-EPA no método 3546 (US-EPA, 2000) tem sido frequentemente empregue na extracção de PAHs das

PM, solos e sedimentos com recurso às radiações microondas (Lopez-Avila et al., 1995; Piñeiro-Iglesias et al., 2000; Shu et al., 2003; Villar et al., 2004, Karthikeyan et al., 2006; Bruno et al., 2007; Srogi, 2006). Outro mecanismo que permite o aquecimento na MAE com recurso a solventes apolares é a presença de amostras fortemente polares, com elevada capacidade de converter energia microondas em calor (Eskilson e Björklund, 2000).

Tabela 2.1. Constante dieléctrica (ϵ'), momento dipolar, factor de dissipação ($\tan\delta$), temperatura de ebulição e temperatura em vaso fechado de alguns solventes frequentemente usados na MAE (Eskilson e Björklund, 2000; Sun e Lee, 2002; Mandal et al., 2007).

Solvente	ϵ' ^a	Momento dipolar ^b	$\tan\delta$ ($\times 10^{-4}$)	Temperatura de ebulição ^c (°C)	Temperatura em vaso fechado ^d (°C)
Acetona	20,7	2,91		56,2	164
Acetonitrilo	37,5	3,92		81,6	194
Etanol	24,3	1,96	2500	78,3	164
Hexano	1,89	0,00		68,7	^e
Metanol	32,6	2,87	6400	64,7	151
2-propanol	19,9	1,66	6700	82,4	145
Heptano	1,90	0,00		98,4	
Diclorometano	8,93	1,60		39,8	
Hexano-acetona (1:1)	11,5			52,0	156
Hexano-acetona (1:4)	13,4				
Hexano-acetona (4:1)	3,30				
Água	78,3	2,30	1570	100,0	

^a determinado a 20 °C.

^b determinado a 25 °C.

^c determinado a 101,4 kPa.

^d determinado a 1207 kPa.

^e sem aquecimento com as microondas.

Uma escolha correcta do solvente a utilizar na MAE é fundamental para que seja possível obter uma boa eficiência no processo de extracção. A eleição de um solvente deverá ter em consideração a solubilidade do analito no solvente, a interacção entre ambos, a composição da matriz e finalmente as propriedades e o comportamento do solvente perante a presença das radiações microondas (Letellier et al., 1999; Eskilson e Björklund, 2000; Bélanger e Jocelyn Paré, 2006). Preferencialmente ou numa situação ideal, os analitos de interesse deverão ser solúveis no solvente seleccionado e este apresentar pouca ou nenhuma afinidade para com os restantes componentes da matriz. Por último e não menos importante, a escolha do solvente deverá recair em solventes com o menor impacto possível no meio ambiente.

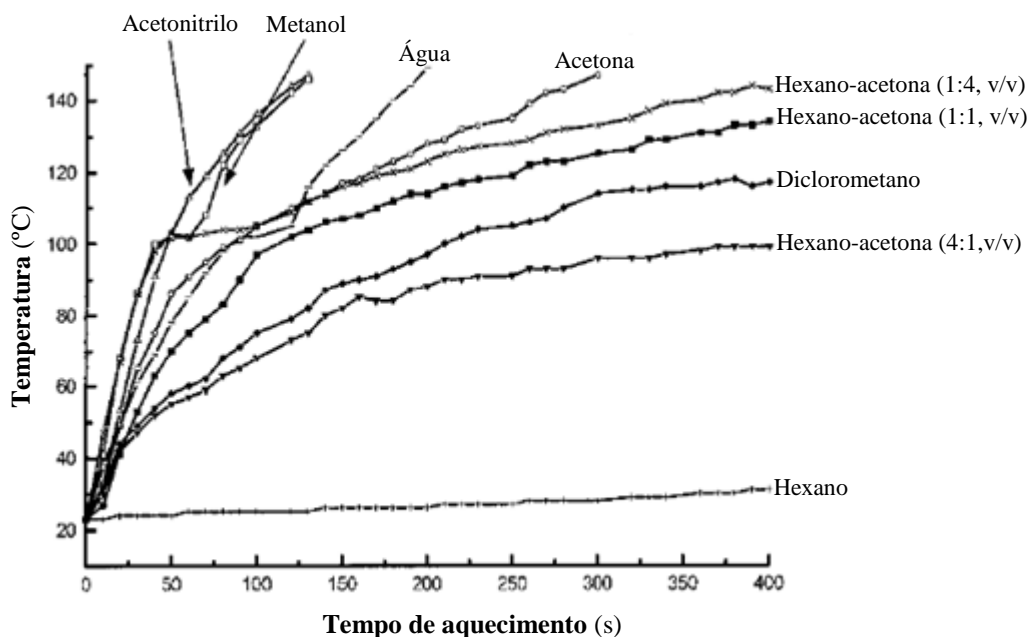


Figura 2.1. Temperatura de alguns solventes usados na MAE em função do tempo de aquecimento, em vasos fechados sob influência das radiações microondas (adaptado: Sun e Lee, 2002).

A temperatura à qual se dá a extração é também um factor importante, especialmente quando se usam vasos fechados. Nestas condições, a temperatura no interior dos vasos pode atingir valores acima do ponto de ebulição do solvente à pressão atmosférica (Letellier e Budzinski, 1999; Srogi, 2006). O aumento da temperatura permite uma maior dessorção dos analitos da matriz, pois em geral os solventes têm maior capacidade de solubilizar analitos a elevadas temperaturas, uma vez que a tensão superficial e a viscosidade do solvente diminuem com a temperatura, permitindo um maior envolvimento do solvente na matriz (Eskilson e Björklund, 2000; Talebi et al., 2004). No entanto, o aumento exagerado da temperatura pode acarretar inconvenientes, tais como, a degradação da amostra devido ao aquecimento localizado, degradação/alteração dos analitos e diminuição da selectividade do solvente. Em sistema fechado, a pressão é também uma variável importante, porém esta é directamente dependente da temperatura. Assim, a temperatura de extração deverá ser preferencialmente controlada, sendo a sua optimização uma etapa indispensável no processo extractivo a desenvolver (Eskilson e Björklund, 2000; Srogi, 2006). Portet-Koltato et al. (2008) aplicaram a MAE em sistema pressurizado para a extração de PAHs e de derivados nitrogenados das PM e concluíram que a extração em vaso fechado é uma vantagem para compostos voláteis.

A MAE tem despertado um interesse crescente, pois extrai eficaz e selectivamente compostos num período de tempo relativamente curto em comparação com os métodos de

extracção convencionais e com menor gasto de solvente. Tem sido aplicada com sucesso e recomendada pela US-EPA (método 3546; US-EPA, 2000) para a extracção simultânea de compostos orgânicos, organometálicos e contaminantes orgânicos tóxicos, tais como PAHs, bifenóis polinucleares (PCBs), fenóis e pesticidas organoclorados em várias matrizes, nomeadamente solos, sedimentos e água (Chee et al., 1996; Letellier et al., 1999; Dean e Xiong, 2000; Hogendoorn et al., 2001; Song et al., 2002; Sun e Lee, 2002; Criado et al., 2003; Villar et al., 2004; Morales et al., 2005; Srogi, 2006; Srogi, 2007; Iglesias-García et al., 2008). Ainda assim, os estudos da aplicação da MAE para extracção de PAHs das PM são limitados (Piñeiro-Iglesias et al., 2000; Shu et al., 2003; Karthikeyan et al., 2006; Portet-Koltato et al., 2008). Piñeiro-Iglesias et al. (2000) e Karthikeyan (2006) extraíram PAHs das PM, com recurso à mistura orgânica hexano/acetona (1:1,v/v) durante 20 min à potência de 400 e 150 W, respectivamente. Os primeiros autores obtiveram recuperações que variaram entre 45 (naftaleno) e 103% (benz[a]antraceno) e os segundos autores conseguiram valores relativamente mais elevados, compreendidos entre 79 (benzo[k]fluoranteno) e 122% (dibenz[a,h]antraceno). Shu et al. (2003) atingiram recuperações, para a extracção de PAHs das PM, entre 77 (benzo[g,h,i]perileno) e 116% (fenantreno e antraceno) por aplicação da MAE com a mistura tolueno-acetona (95:5, v/v) à potência de 150 W durante 20 min. Em todos os estudos referidos, a optimização do processo de extracção dos PAHs das PM por MAE foi realizado com recurso a pelo menos um material de referência.

A aplicação da MAE, para análise dos PAHs presentes na fase gasosa e recolhidos em adsorventes ainda não foi explorada. Os estudos publicados limitam-se essencialmente à aplicação da extracção por Soxhlet (Tsapakis e Stephanou, 2003; Tsapakis e Stephanou, 2005; Kishida et al., 2008; Chen et al., 2007; Liu et al., 2007b; Esen et al., 2008; Vardar et al., 2008; Wang et al., 2008) e por ultra-sons (Liu et al., 2001; Ohura et al., 2004b). Alguns estudos usaram a ASE (Ravindra et al., 2006; Chirico et al., 2007; Menichini et al., 2007; Dejean et al., 2009; Spezzano et al., 2009) e a SFE (Park et al., 2002; Shimmo et al., 2004a) para a extracção de PAHs recolhidos nas PUFs. A ASE apesar de ser considerada uma técnica rápida, relativamente aos métodos convencionais (Soxhlet) é geralmente mais morosa que a MAE, requer geralmente maior quantidade de solvente e o investimento de aquisição pode ser mais elevado (Eskilson e Björklund, 2000). A carência da implementação de técnicas eficazes para extracção de PAHs recolhidos nos adsorventes pode ser explicada pelo facto de não existirem muitos estudos a debruçarem-se na análise de PAHs da fase gasosa e pela dimensão dos adsorventes que dificulta a aplicação de algumas técnicas. Não foi encontrada na

literatura, nenhuma aplicação da MAE na extração de PAHs dos adsorventes usados na recolha da fase gasosa.

2.1.3. Identificação e Quantificação

As amostras ambientais são matrizes complexas que exigem métodos de separação, identificação e quantificação eficientes, com a maior capacidade de resolução possível, aliados a detectores sensíveis.

As técnicas analíticas para a identificação e análise de PAHs em amostras ambientais recaem essencialmente na cromatografia gasosa (GC; Guo et al., 2003; Gambaro et al., 2004; Godoi et al., 2004; Karthikeyan et al., 2006; Borrás e Tortajada-Genaro, 2007; Bruno et al., 2007; Lopes et al., 2008; Ćwiklak et al., 2009; Dejean et al., 2009; Spezzano et al., 2009) e na cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC; Budzinski et al., 1999; Piñeiro-Iglesias et al., 2000; van Leeuwen et al., 2004; Lintelmann et al., 2005; Hien et al., 2007; Pérez et al., 2008; Singh et al., 2008). Estas são acopladas a detectores, como o de fluorescência (FLD), o de espectrometria de massa (MS), o detector de ultravioleta (UV) ou de matriz de díodos (PAD) e o detector de ionização de chama (FID) (Liu et al., 2007a).

A cromatografia gasosa (GC) com detecção por espectrometria de massa (MS) é largamente utilizada porque permite a identificação dos compostos por comparação com as bibliotecas espectrais e fornece informação quanto à estrutura molecular dos mesmos. Apresenta ainda alta rapidez de análise, elevada resolução e boa sensibilidade, tendo a capacidade de detectar concentrações na ordem dos picogramas (Lee, 1995; Bruno et al., 2007; Li et al., 2007; Spezzano et al., 2009). No entanto, para que esta técnica analítica possa ser aplicada é necessário que os compostos a analisar sejam voláteis e termicamente estáveis, de modo a manterem as mesmas propriedades durante o processo de volatilização que ocorre a temperaturas relativamente altas. No caso dos compostos terem baixa volatilidade ou serem termolábeis necessitam de processos de derivatização antes da análise, tornando o processo analítico demorado. Geralmente, a GC é ideal para a determinação de PAHs de baixa massa molecular, apresentando para estes casos uma óptima resolução. O MS pode operar no modo *scan*, funcionando como um detector universal, ou no modo de monitorização de iões (SIM), funcionando, neste caso, como um detector selectivo e altamente sensível com limites de detecção inferiores aos alcançados no modo *scan*. Por esta razão, a análise GC-MS em modo SIM é largamente aplicada na análise de PAHs em amostras ambientais, especificamente no

ar em que os níveis exigem metodologias com baixos limites de detecção (Poster et al., 2006; Borrás e Tortajada-Genaro, 2007; Lopes et al., 2008). A maioria dos estudos relacionados com PAHs no ar ambiente, tanto na fracção de partículas, como na fase gasosa, recorreram à técnica de GC-MS em modo SIM, que após desenvolvimento e optimização, permitiu obter limites de detecção que variaram entre 0,0070 e 0,30 ng/mL (Tsapakis e Stephanou, 2005; Bruno et al., 2007; Li et al., 2007; Liu et al., 2007b; Lopes et al., 2008).

Alguns sistemas sofisticados de GC-MS permitem a análise no modo MS/MS. Neste modo as moléculas de interesse sofrem fragmentação duas vezes. Primeiramente, as moléculas são fragmentadas a 70 eV e posteriormente o sistema é capaz de isolar e voltar a fragmentar o elemento seleccionado. A análise no modo MS/MS aumenta a selectividade e a sensibilidade do sistema GC-MS (Poster et al., 2006).

Quando os analitos têm baixa volatilidade ou são muito polares, a aplicação da GC não é adequada, sendo aconselhado o uso da HPLC. Além disso, o custo elevado de investimento e manutenção associado ao GC-MS implica uma ponderação consciente, tendo em conta o número de análises a efectuar, características dos compostos, níveis dos mesmos e complexidade da matriz. A HPLC caracteriza-se por apresentar também alta resolução, facultada pela utilização de uma grande variedade de fases estacionárias, capazes de proporcionarem selectividade e versatilidade ao sistema. A HPLC tem como principal vantagem sobre a GC, além de ser relativamente mais acessível do ponto de vista económico, o facto de poder separar compostos não-voláteis, termicamente instáveis e ser ainda aplicada de forma geral a iões inorgânicos (Skoog e Leary, 1992). No caso dos PAHs, uma vez que opera em geral à temperatura ambiente, permite a análise de compostos de elevada massa molecular, que dada a baixa volatilidade comprometem a sua análise por GC.

O FLD tem sido aplicado com sucesso na análise de PAHs em amostras ambientais, uma vez que a maioria destes contaminantes têm fortes características fluorescentes devido aos anéis aromáticos que os constituem. É dos detectores mais sensíveis, capaz de detectar quantidades na ordem dos picogramas e com custo associado moderado quando comparado com outros detectores como o de espectrometria de massa, que é fortemente empregue na análise de amostras ambientais e biológicas (Duggan, 2001). O princípio básico do FLD envolve a excitação dos analitos por absorção da radiação electromagnética a um dado comprimento de onda (λ_{ext} , comprimento de onda de excitação), este deverá corresponder ao comprimento de absorção máxima por parte dos analitos. A energia electromagnética absorvida é imediatamente libertada a um comprimento de onda que lhe é característico (λ_{em} , comprimento de onda de emissão) mas com alguma perda de energia interna, originando o

processo de fluorescência. À energia emitida está quase sempre associado um comprimento de onda maior que o associado à energia absorvida (Duggan, 2001). Estes dois parâmetros (λ_{ext} e λ_{em}) têm influência directa na detecção dos compostos por fluorescência, sendo imprescindível a sua optimização quando se pretende aplicar um processo analítico com base neste tipo de detecção. No entanto, e uma vez que o FLD apenas é capaz de detectar com elevada sensibilidade espécies fluorescentes, é usual a utilização simultânea de detectores de ultravioleta ou de matriz de díodos, garantindo a detecção dos analitos não fluorescentes presentes na mesma amostra. O PAD é um importante auxílio na detecção e quantificação por HPLC, uma vez que permite explorar toda a gama de comprimentos de onda na gama do ultravioleta e seleccionar com grande nível de confiança o comprimento de onda que maximiza a sensibilidade do detector. Contudo, este detector apresenta uma sensibilidade moderada, quando comparado com detectores como o de fluorescência (Jeannot et al., 2000; Nunes et al, 2000; da Silva et al., 2003). Os métodos 8310 e 610 da US-EPA (US-EPA, 1980; US-EPA, 2005) descrevem a metodologia a aplicar para a análise de PAHs em águas subterrâneas ou residuais e resíduos industriais, respectivamente. Baseiam-se na separação dos compostos por HPLC com recurso ao FLD e ao UV. Relativamente à análise de PAHs no ar, o *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) propõe nos métodos 5515 e 5506 que a determinação dos PAHs seja realizada por GC-FID ou HPLC-FLD-UV (NIOSH, 1994; NIOSH, 1998).

Em 1997, Zhu et al. (1997) desenvolveram um método analítico baseado na HPLC e detecção por fluorescência para a determinação de 12 PAHs nas PM do ar interior e exterior. Foram uns dos primeiros autores a aplicarem esta técnica na análise de PAHs em amostras de ar ambiente. A fase móvel utilizada foi uma mistura de metanol/água, que permitiu a total separação dos PAHs em 45 min. Os limites de detecção variaram entre 0,5 (benzo[a]pireno) e 15 pg (benzo[e]pireno). Piñeiro et al. (2000) também recorreram à HPLC acoplada ao FLD e ao UV em série para separar e quantificar os 16 PAHs considerados prioritários pela US-EPA nas PM. A mistura usada para fase móvel foi o acetonitrilo/água, que conjugada com os comprimentos de onda de emissão e excitação óptimos permitiu obter limites de detecção entre 0,10 (antraceno) e 2,5 $\mu\text{g/L}$ (fluoranteno) para os PAHs estudados. Estes valores são muito similares aos obtidos por Portet-Koltalo et al. (2008), 0,15 a 2,5 $\mu\text{g/L}$, mas neste caso com recurso à GC-MS em modo SIM. Recentemente, e reconhecendo a potencialidade da técnica da HPLC acoplada ao FLD, vários são os autores que a têm desenvolvida e aplicada na análise de PAHs no ar ambiente, em especial na fracção de PM, com limites de detecção similares aos referidos (Nakajima et al., 2004; Ravindra et al., 2006; Hien et al., 2007).

Neste trabalho uma metodologia baseada na MAE, acoplada ao HPLC-FLD-PAD foi desenvolvida para a determinação de 18 PAHs (os 16 PAHs considerados poluentes prioritários pela US-EPA, o dibenzo[a,l]pireno e o benzo[j]fluoranteno) nas fracções particuladas (PM_{2,5} e PM₁₀) e gasosa do ar ambiente.

2.2. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

2.2.1. Amostragem

As diferentes fracções do ar (PM_{2,5}, PM₁₀ e fase gasosa) foram recolhidas recorrendo ao sistema de amostragem TCR TECORA Bravo H2, que operou a fluxo de ar constante (2,3 m³/h). O sistema de amostragem foi combinado com três cabeças de amostragem ENLVS, para recolha em simultâneo das fracções PM_{2,5}, PM₁₀, TSP e fase gasosa em conformidade com a norma EN 14907 (para as PM_{2,5}) e EN 12341 (para as PM₁₀) (Castro et al., 2010) (figura 2.2).

As fracções de partículas PM_{2,5} e PM₁₀ foram recolhidas em filtros de membrana (SKC Ltd, Reino Unido) de PTFE com 2 µm de porosidade e 47 mm de diâmetro (figura 2.3 a).

As TSP foram recolhidas em filtros de quartzo com 47 mm de diâmetro (Munktell, Alemanha), que foram previamente condicionados durante 12 horas a 500 °C e posteriormente colocados num exsiccador até utilização (Borrás e Tortajada-Genaro, 2007; Castro et al., 2010).

As amostras referentes à fase gasosa foram recolhidas em PUFs (TECORA, Itália), com 47 mm de diâmetro e 75 mm de altura (figura 2.3 b). As PUFs foram pré-condicionadas (fervidas em água, enxaguadas com acetona e seguidamente tratadas por Soxhlet com n-hexano durante 24 horas; Tsapakis e Stephanou, 2005) e armazenadas até ao momento da amostragem a - 20 °C.

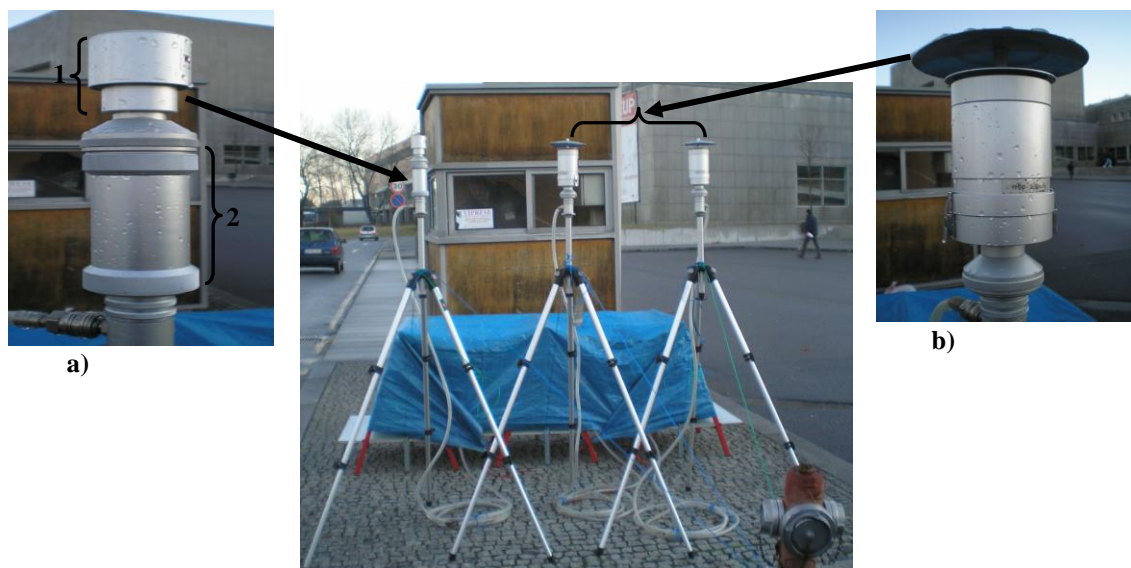


Figura 2.2. Sistema de amostragem TCR, TECORA, para recolha em simultâneo de $PM_{2,5}$, PM_{10} , TSP e fase gasosa do ar ambiente: **a)** cabeça de amostragem das TSP (1) e colector da fase gasosa (2) e **b)** cabeça de amostragem para a fracção $PM_{2,5}$.

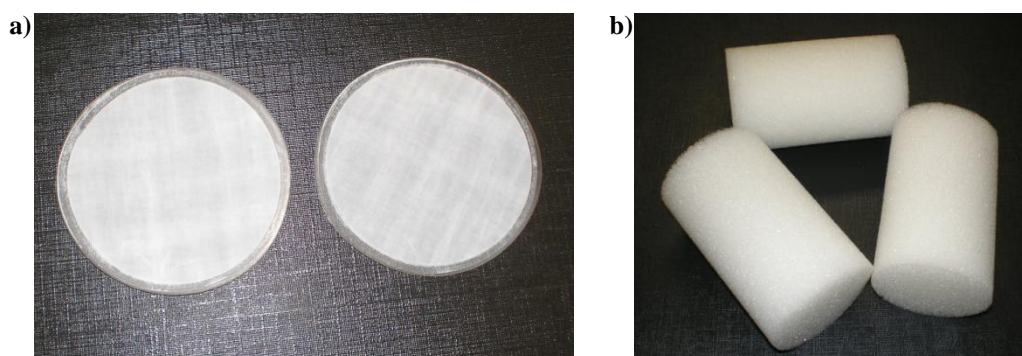


Figura 2.3. **a)** Filtros de PTFE (2 μm de porosidade e 47 mm de diâmetro, SKC Ltd, Reino Unido) e **b)** PUFs (47 mm diâmetro e 75 mm de altura, TECORA, Itália).

A massa de partículas de cada amostra foi determinada gravimetricamente (balança Mettler Toledo AG 245, EUA). Imediatamente após pesagem, os filtros contendo as partículas, foram colocados em caixas de Petri, que foram vedadas com parafilme e mantidas a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ até análise. Similarmente, as PUFs, logo após amostragem foram devidamente envolvidas em papel de alumínio, de modo a protegê-las da acção da luz, e mantidas à temperatura de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ até análise.

As amostras de PM_{2,5} e PM₁₀, utilizadas no estudo da otimização da MAE, foram recolhidas num local sujeito a elevado tráfego automóvel, que se situa no limite norte da cidade do Porto, Portugal (latitude 41° 10' 40" N, longitude 8° 35' 54" W e altitude 121 m), perto da estrada da circunvalação (EN12) e junto ao hospital de São João. Este local é caracterizado por um elevado nível diário de tráfego automóvel dada a sua proximidade a instituições públicas (universidades, hospital central, *etc.*) e principais vias (auto-estrada A3 que faz a ligação Porto/Braga, estrada da circunvalação e outras vias muito movimentadas).

O sistema de amostragem foi colocado numa das entradas de um parque de estacionamento (ao ar livre) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), a cerca de 50 metros a leste de uma das principais movimentadas estradas (figura 2.4).

Cada amostra foi recolhida durante 24 horas a um fluxo constante de ar de 2,3 m³/h.



Figura 2.4. Localização do local de amostragem (A) sob influência de tráfego.

2.2.2. Reagentes e Material

Uma solução padrão mãe, contendo os 16 PAHs classificados como poluentes prioritários pela US-EPA e os padrões individuais de dibenzo[a,l]pireno (2000 µg/mL) e benzo[j]fluoranteno (2000 µg/mL) foram adquiridos à Supelco (Bellefonte, PA, EUA). A mistura padrão mãe certificada incluía: naftaleno (1000 µg/mL), acenaftileno (2000 µg/mL), acenafteno (1000 µg/mL), fluoreno (199,9 µg/mL), fenantreno (99,8 µg/mL), antraceno (100,0 µg/mL), fluoranteno (200,1 µg/mL), pireno (99,9 µg/mL), benz[a]antraceno (100,1 µg/mL), criseno (100,0 µg/mL), benzo[b]fluoranteno (200,2 µg/mL), benzo[k]fluoranteno (99,9 µg/mL), benzo[a]pireno (100,0 µg/mL), dibenz[a,h]antraceno (200,0 µg/mL), benzo[g,h,i]perileno (200,0 µg/mL) e indeno[1,2,3-cd]pireno (100,1 µg/mL). Os padrões de trabalho foram preparados por diluições sucessivas em acetonitrilo (Lichrosolv, para gradiente, pureza 99,9%, Carlo Erba, Rodano, Itália) da solução mãe certificada.

As soluções padrão foram conservadas a -20 °C em viais amber (Supelco) com tampa sólida (septo PTFE/linear, 13 mm de diâmetro, Supelco), vedados com parafilme e envolvidos em folha de alumínio, de modo a prevenir a volatilização e fotodegradação dos PAHs. As soluções de trabalho eram substituídas após um período máximo de 15 dias.

O material de referência SRM 1650b (“*Standard Reference Material - Diesel particulate matter*”) utilizado foi adquirido ao *National Institute of Standards and Technology* (NIST; Gaithersburg, MD, EUA).

Foram ainda necessários os seguintes solventes: acetona (pureza 99,8%, Riedel de Haën, Seelze, Alemanha), metanol (Lichrosolv, para gradiente, pureza 99,9%, Riedel de Haën, Seelze, Alemanha) e n-hexano (Chromasolv, Merck, Alemanha).

A água ultra-pura foi obtida num ultrapurificador (Milli-Q simplicity 185 system, Millipore, Molsheim, França).

Os solventes utilizados como eluentes na HPLC (água ultra-pura e acetonitrilo), foram previamente filtrados por vácuo através de membranas de nylon 66 (2 µm de porosidade × 47 mm, Supelco) e bomba de vácuo (DINKO D-95, Barcelona, Espanha).

Todo o material de vidro antes de cada utilização foi sujeito a um processo de limpeza que englobava uma lavagem com detergente alcalino e água, seguidamente envolvimento em acetona (p.a. Sigma-Aldrich, EUA) durante 24 horas e em hexano (95%, Pronalab, EUA) por mais 24 horas e finalmente lavado com água destilada e seco em estufa a 50 °C.

2.2.3. Extracção dos PAHs das Partículas

O desenvolvimento do processo para extracção dos PAHs dos filtros de PTFE, que recolhem as PM, foi baseado na extracção assistida por microondas e realizada num microondas MARS-X 1500W (*Microwave Accelerated Reaction System for Extraction and Digestion*, CEM, Mathews, NC, EUA), com 14 posições no carrocel (figura 2.5). Os vasos de extracção utilizados foram de material de vidro (GreenChem Plus, CEM) resistentes a temperaturas e pressões elevadas. Durante a operação, a temperatura e a pressão foram monitorizadas num único vaso (vaso controlo) através da sonda de temperatura (RTP-300 Plus) e pressão (ESP-1500 Plus). O contacto eficaz da matriz com o solvente de extracção foi proporcionado por agitação magnética, com recurso a um agitador de policloreto de vinilo (PVC), colocado em cada vaso de extracção (com excepção do vaso de controlo).

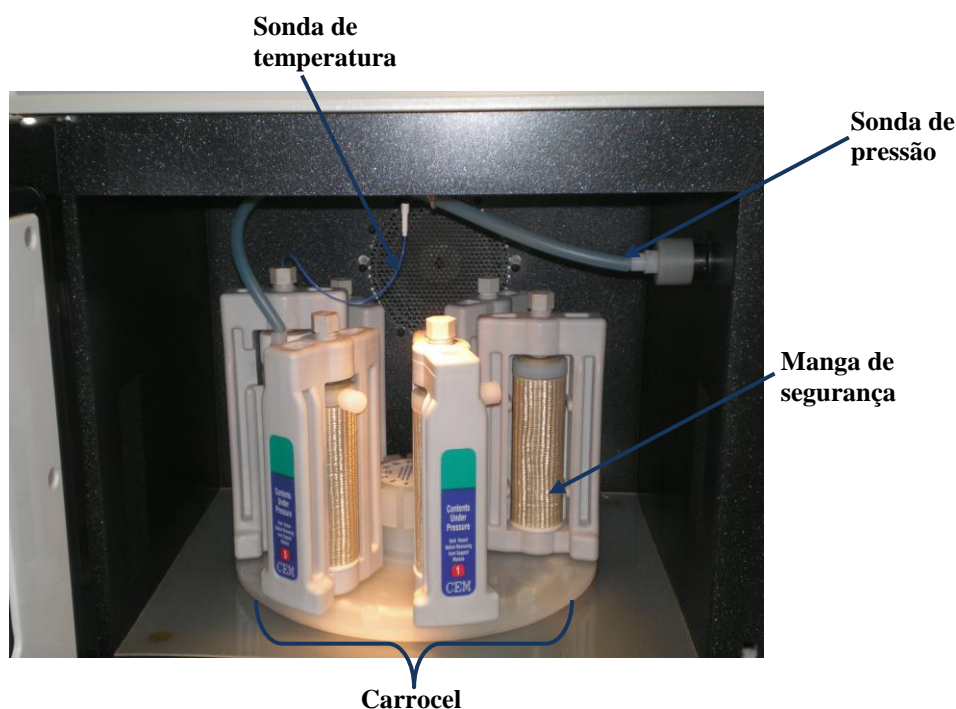


Figura 2.5. Equipamento utilizado para a extracção assistida por microondas.

A obtenção dos parâmetros óptimos a usar na MAE dos PAHs das amostras de PM foi alcançada recorrendo ao material de referência SRM 1650b e a ensaios de recuperação. Cada filtro contendo as PM, foi cortado em duas partes (figura 2.6), de modo a terem, tanto quanto possível, o mesmo tamanho e de seguida cada uma das partes foi cuidadosamente pesada em balança analítica. Uma das partes do filtro foi analisada sem contaminação (branco) e a outra

metade do filtro foi contaminada (durante 30 min) com uma mistura padrão contendo os 18 PAHs, cujo nível variou de 0,045 $\mu\text{g/g}$ (indeno[1,2,3-cd]pireno) a 6,91 $\mu\text{g/g}$ (acenaftileno) (tabela 2.2). A eficiência de extração foi avaliada pelos valores das recuperações, determinados após subtração da contribuição dos brancos.

A cada uma das partes do filtro (não contaminada e contaminada), já no interior do respectivo vaso de extração, foi adicionado 30 mL (volume de solvente necessário para manter o filtro completamente submerso no solvente) de solvente de extração. Foram testados os seguintes solventes: hexano/acetona (1:1, v/v), acetonitrilo e água ultra-pura às temperaturas de 90, 100, 110 e 120 °C. O tempo de extração foi otimizado, testando os seguintes intervalos de tempo: 5, 10, 15 e 20 min.



Figura 2.6. Filtro contendo uma amostra de PM_{10} , cortado em duas partes, para ser usado nos ensaios de recuperação.

Terminada a extração, o extracto foi evaporado (figura 2.7) até à secura num evaporador rotativo (Buchi, R-200, Flawil, Suíça) à temperatura de 20 °C. Imediatamente antes da análise cromatográfica, o resíduo foi redissolvido com 1000 μL de acetonitrilo e filtrado, com filtros ponta de seringa de PTFE (0,2 μm de porosidade \times 13 mm, Teknokroma) para um vial amber de 1 mL (Supelco) com tampa aberta (septo PTFE/linear 11,6 mm de diâmetro, Supelco) para injector automático.

Tabela 2.2. Gama de contaminação usada para cada PAH.

Composto	Gama de contaminação ($\mu\text{g/g}$) ^a
Naftaleno	0,916 – 2,05
Acenaftileno	3,23 – 6,91
Acenafteno	1,07 – 2,63
Fluoreno	0,196 – 0,420
Fenantreno	0,110 – 0,232
Antraceno	0,123 – 0,225
Fluoranteno	0,227 – 0,268
Pireno	0,101 – 0,218
Benz[a]antraceno	0,109 – 0,226
Criseno	0,112 – 0,230
Benzo[b+j]fluoranteno	0,224 – 0,487
Benzo[k]fluoranteno	0,120 – 0,229
Benzo[a]pireno	0,121 – 0,232
Dibenzo[a,l]pireno	0,212 – 0,538
Dibenz[a,h]antraceno	0,215 – 0,444
Benzo[g,h,i]perileno	0,106 – 0,250
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,045 – 0,192

^a O nível de contaminação foi determinado como sendo a massa de cada PAH por massa de partículas mais filtro ($m_{\text{PAH}}/m_{(\text{partículas}+\text{filtro})}$).



Figura 2.7. Etapa de evaporação dos extractos.

2.2.4. Extracção dos PAHs da Fase Gasosa

As condições óptimas da MAE dos PAHs das PM (acetonitrilo a 110 °C durante 20 min) foram adaptadas e aplicadas à extracção dos mesmos compostos das PUFs, usadas na recolha das amostras da fase gasosa do ar ambiente. A eficiência da MAE foi avaliada através de ensaios de recuperação (tabela 2.3) e por comparação com o método de Soxhlet.

As PUFs ficaram em contacto cerca de 30 min com a solução de contaminação antes da extracção. Seguidamente foram introduzidos 45 mL de acetonitrilo (figura 2.8), os vasos foram fechados e o processo da MAE realizado à temperatura de 110 °C durante 20 min e sem agitação. A extracção dos PAHs das PUFs por Soxhlet foi realizada com 150 mL de hexano durante 4 horas (Liu et al., 2007 b; Liu et al., 2007c), num sistema clássico de Soxhlet (figura 2.9).

Os extractos obtidos (MAE e Soxhlet) foram evaporados até secura num evaporador rotativo (Buchi, R-200, Flawil, Suíça) à temperatura de 20 °C. O resíduo foi redissolvido em 1000 µL de acetonitrilo, filtrado para um vial apropriado e imediatamente injectado no HPLC.

Tabela 2.3. Níveis de contaminação para cada PAH, usados nos ensaios de recuperação da extracção dos PAHs das PUFs.

Composto	Nível de contaminação médio ± SD (ng/g)	
	Nível 1	Nível 2
Naftaleno	13,4 ± 0,4	80,4 ± 2,6
Acenaftileno	106 ± 3	322 ± 1
Acenafteno	13,4 ± 0,4	80,0 ± 2,6
Fluoreno	2,64 ± 0,08	15,8 ± 0,5
Fenantreno	1,34 ± 0,04	8,02 ± 0,26
Antraceno	1,34 ± 0,04	8,03 ± 0,26
Fluoranteno	2,63 ± 0,08	15,8 ± 0,5
Pireno	1,29 ± 0,04	7,76 ± 0,25
Benz[a]antraceno	1,31 ± 0,04	7,88 ± 0,25
Criseno	1,32 ± 0,04	7,94 ± 0,25
Benzo[b+j]fluoranteno	5,35 ± 0,17	32,1 ± 1,0
Benzo[k]fluoranteno	1,33 ± 0,04	16,1 ± 0,5
Benzo[a]pireno	1,34 ± 0,04	7,99 ± 0,26
Dibenzo[a,l]pireno	2,67 ± 0,09	16,0 ± 0,5
Dibenz[a,h]antraceno	2,67 ± 0,09	16,0 ± 0,5
Benzo[g,h,i]perileno	2,66 ± 0,09	15,9 ± 0,5
Indeno[1,2,3-cd]pireno	1,34 ± 0,04	8,04 ± 0,26



Figura 2.8. PUFs e solvente no interior dos vasos da MAE.



Figura 2.9. Soxhlet usado para a extracção dos PAHs das PUFs.

2.2.5. Análise Cromatográfica

A separação e quantificação dos PAHs presentes nos extractos foram realizadas num equipamento de HPLC (Shimadzu LC system, Corporation, Quioto, Japão), equipado com uma bomba (DGU-20AS), um desgaseificador (DGU-20AS), um injector automático (SIL-

20A) e com detectores de fluorescência (RF-10AXL) e de matriz de díodos (SPD-M20A) em série (figura 2.10).

A separação cromatográfica foi efectuada numa coluna MP-PAH C18, YMC (50 mm×4,0 mm e 3 µm de tamanho de partícula) e numa coluna Nucleosil 100-5C18 PAH, Macherey-Nagel (150 mm×4,0 mm e 5 µm de tamanho de partícula) à temperatura ambiente (controlada para 20 °C). O volume de injeção foi de 15 µL.

A mistura de eluentes seleccionada foi acetonitrilo/água. Vários programas de gradiente foram testados de modo a promover a melhor resolução possível entre todos os PAHs seleccionados para o estudo, diminuir as interferências da matriz e minimizar o tempo de análise. A detecção por fluorescência de cada PAH foi também optimizada e os pares de comprimento de onda de excitação/emissão ($\lambda_{exc}/\lambda_{em}$) foram seleccionados de modo a promover a máxima sensibilidade para cada composto, estabelecendo-se o programa cromatográfico descrito na tabela 2.4 e figura 2.11.

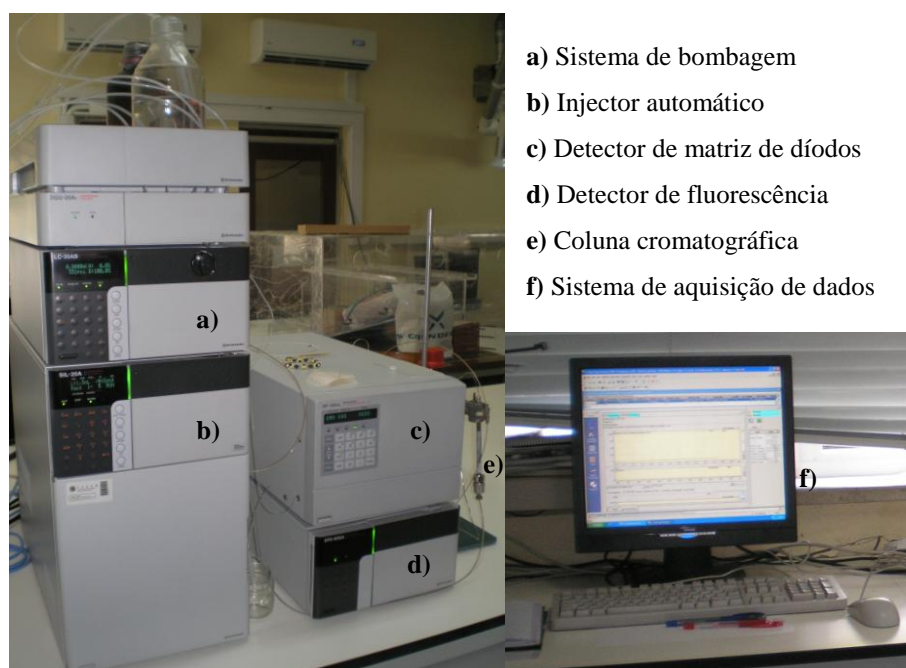


Figura 2.10. HPLC-FLD-PAD utilizado na análise das amostras.

Tabela 2.4. Programa cromatográfico desenvolvido para análise de 18 PAHs por HPLC-FLD-PAD.

Tempo (min)	Acetonitrilo (%)	Água (%)	$\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ (nm)	Fluxo (mL/min)
0,0	45	55	260/315	
8,0	Rampa linear	Rampa linear	260/366	
9,0	Rampa linear	Rampa linear	260/430	
15,0	100	0	260/430	0,8
18,8	100	0	290/505	
22,0	100	0	290/505	
25,0	45	55	260/315	

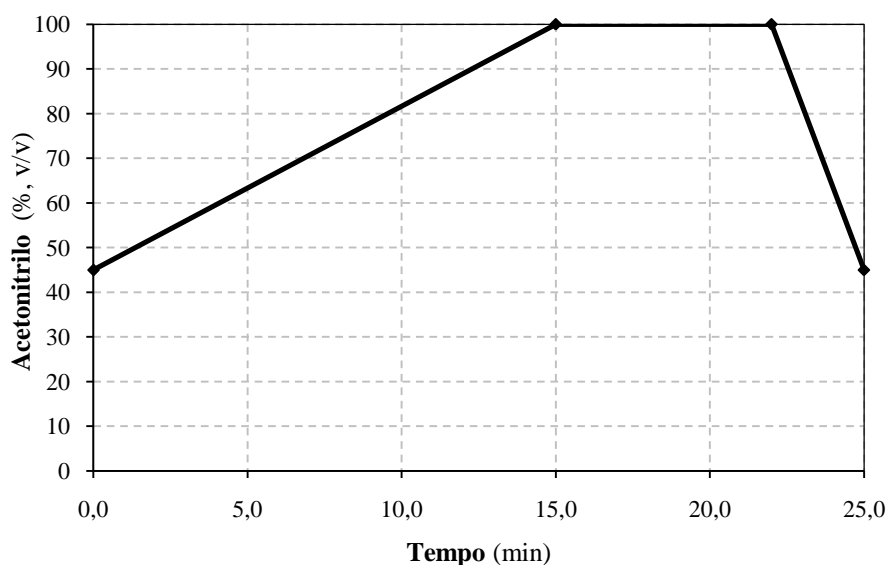


Figura 2.11. Gradiente utilizado para a separação de 18 PAHs por HPLC-FLD-PAD.

O acenaftileno foi o único PAH não detectado por fluorescência, devido às suas limitadas características fluorescentes. Recorreu-se ao PAD para detecção deste composto e após varrimento em toda a gama UV, foi seleccionado o comprimento de onda de 229 nm por corresponder à sensibilidade máxima.

As curvas de calibração foram obtidas por injeção em triplicado de uma mistura padrão contendo os 18 PAHs a, pelo menos, seis níveis de concentração variando entre 0,25-10,0 $\mu\text{g/L}$ (indeno[1,2,3-cd]pireno) e 173,5-700,0 $\mu\text{g/L}$ (acenaftileno).

Nas amostras, os compostos foram identificados por comparação dos tempos de retenção com os das soluções padrão, analisadas nas mesmas condições cromatográficas.

Na avaliação da repetibilidade da metodologia cromatográfica foram efectuadas 6 injeções consecutivas de duas soluções padrão de diferente concentração (padrão 1 e padrão 2), contidas nos dois extremos da gama de linearidade de acordo com Ribani et al. (2004).

2.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste subcapítulo, pretende-se apresentar os resultados referentes ao desenvolvimento da metodologia analítica para a determinação dos 18 PAHs seleccionados nas amostras de PM_{2,5}, PM₁₀ e fase gasosa do ar ambiente.

Numa primeira fase, foi efectuado o desenvolvimento do método cromatográfico por HPLC-FLD-PAD para separação e quantificação dos compostos e respectiva avaliação da aplicabilidade do método por determinação dos parâmetros essenciais à correcta validação do mesmo. Seguiu-se a optimização de todo o processo de extracção e preparação da amostra baseado na MAE.

2.3.1. Análise Cromatográfica

De acordo com alguns autores (Piñeiro-Iglesias et al., 2000; Duggan, 2001) e tendo em conta a afinidade dos compostos, a mistura água/acetonitrilo foi seleccionada para fase móvel. A separação cromatográfica dos 18 poluentes foi alcançada após terem sido testados diferentes programas de gradiente da fase móvel. Do mesmo modo, a detecção por fluorescência dos compostos foi pormenorizadamente estudada. Os pares de comprimentos de onda de excitação/emissão ($\lambda_{exc}/\lambda_{em}$) foram varridos em várias gamas e posteriormente seleccionados para cada um dos PAHs, de modo a proporcionar a máxima sensibilidade. O programa cromatográfico desenvolvido e optimizado permitiu uma eficiente separação e quantificação dos compostos em apenas 20 min, como é possível verificar pelo cromatograma ilustrado na figura 2.12. Não foi possível separar e analisar individualmente o benzo[b]fluoranteno e o benzo[j]fluoranteno, uma vez que, estes dois compostos são muito semelhantes, quer em termos de estrutura, quer em termos de propriedades. Dada a dificuldade de análise individual dos compostos, benzo[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno e benzo[k]fluoranteno, alguns

autores quantificam-nos juntos (Benzo[b+j+k]fluoranteno) (Tsapakis e Stephanou, 2005; Chirico et al., 2007). A própria legislação admite a dificuldade ou impossibilidade da análise individual destes três poluentes, sugerindo que a mesma seja realizada como sendo o somatório dos três PAHs (Decreto-Lei nº 351/2007 de 23 de Outubro de 2007, Directiva CE, 2004).

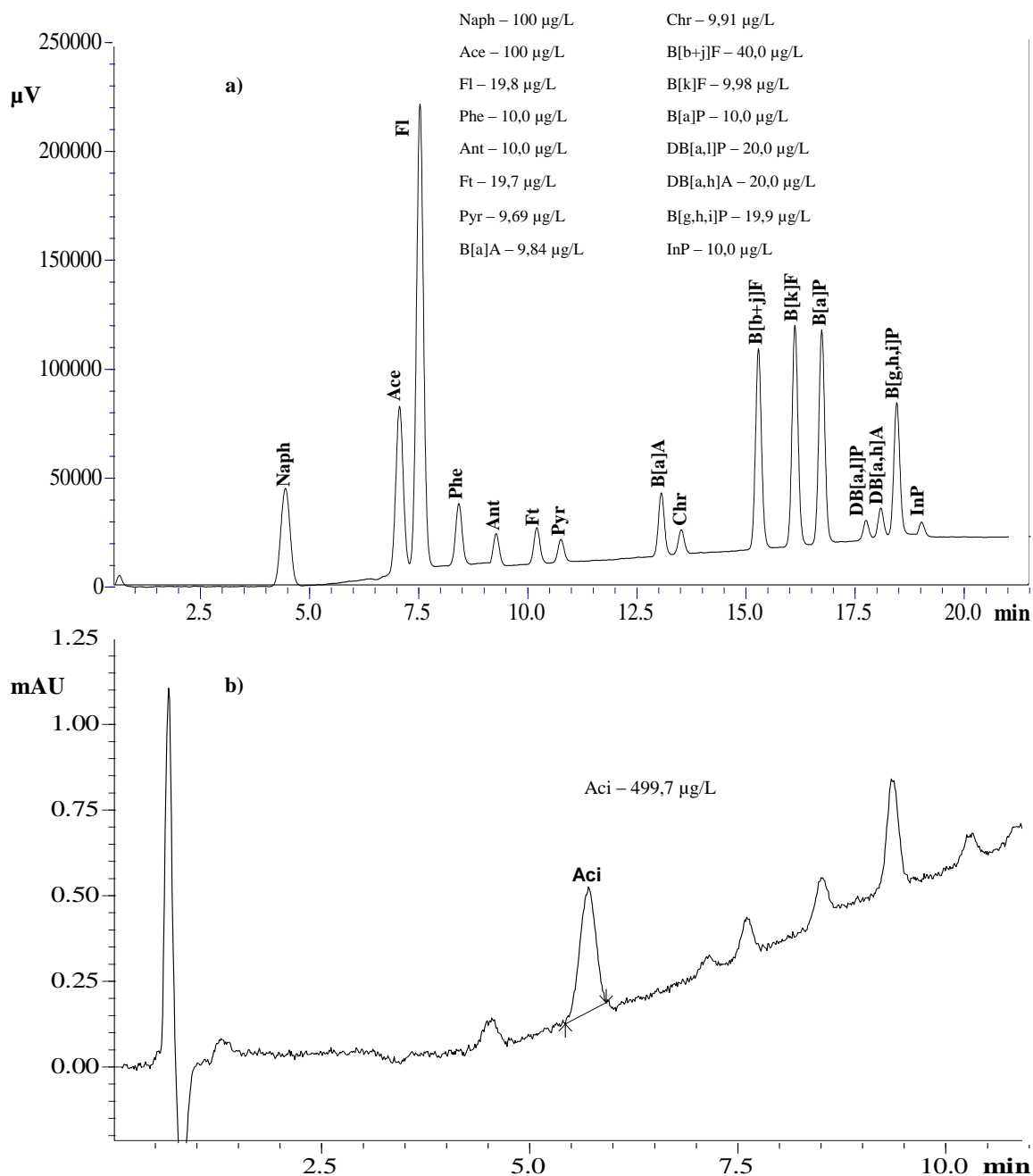


Figura 2.12. Cromatogramas obtidos por HPLC, após injeção de uma mistura padrão contendo os 18 PAHs selecionados: a) FLD e b) PAD.

2.3.1.1. Linearidade e Gama de Aplicação

A validação é essencial para verificar se o método desenvolvido é adequado aos objectivos aos quais se destina e se os resultados obtidos são fiáveis.

A gama de calibração usada, numa curva de calibração representativa, o valor do coeficiente de correlação quadrático (r^2), o limite de detecção (LOD), o limite de quantificação (LOQ) e o tempo de retenção (t_r) para cada PAH são discriminados na tabela 2.5. Os valores de LOD e LOQ foram expressos em concentração de cada PAH em solução ($\mu\text{g/L}$) (Miller e Miller, 2000) e ainda por volume de ar (pg/m^3) que é possível recolher por amostra, a um fluxo de $2,3 \text{ m}^3/\text{h}$, durante um período de amostragem de 24 horas.

O FLD e PAD (para a detecção do acenaftileno) apresentaram uma boa linearidade na gama de concentrações estudadas (para cada um dos PAHs $r^2 \geq 0,9999$). Os valores de LOD variaram entre $1,6 \text{ pg/m}^3$ ($0,09 \mu\text{g/L}$) para o benz[a]antraceno e 181 pg/m^3 ($10 \mu\text{g/L}$) para o acenaftileno, aos quais correspondem os valores de LOQ de $5,4 \text{ pg/m}^3$ ($0,30 \mu\text{g/L}$) e 652 pg/m^3 ($36 \mu\text{g/L}$), respectivamente. Valores similares de LOD e LOQ foram apresentados por Karthikeyan et al. (2006), no trabalho realizado sobre a análise de PAHs nas partículas do ar.

Tabela 2.5. Tempo de retenção e dados representativos da calibração para os PAHs estudados.

Composto	tr (min)	Gama de calibração (µg/L; n=6)	Curva de calibração ^a (n=6)	r ²	LOD (µg/L)	LOD ^b (pg/m ³)	LOQ (µg/L)	LOQ ^b (pg/m ³)
Naftaleno	4,3	2,5 – 200,6	y=6076x+7276	0,9999	1,5	27	4,9	89
Acenaftileno	5,8	173,5 – 700,0	y=18x+874	0,9999	10	181	36	652
Acenafteno	6,9	2,5 – 200,6	y=700x-2957	0,9999	0,81	15	2,7	49
Fluoreno	7,4	0,50 – 39,6	y=102856x+6716	0,9999	0,12	2,2	0,40	7,2
Fenantreno	8,2	0,25 – 20,0	y=26569x+6233	0,9999	0,27	4,9	0,89	16
Antraceno	9,1	0,25 – 20,0	y=11774x-524	0,9999	0,48	8,7	1,6	29
Fluoranteno	10,0	2,5 – 39,5	y=7322x-647	0,9999	0,19	3,4	0,63	11
Pireno	10,6	1,2 – 19,4	y=9045x-668	0,9999	0,19	3,4	0,66	12
Benz[a]antraceno	12,9	0,25 – 19,7	y=22686x-3894	0,9999	0,09	1,6	0,30	5,4
Criseno	13,4	0,50 – 19,8	y=8317x-3810	0,9999	0,26	4,7	0,88	16
Benzo[b+j]fluoranteno	15,2	0,50 – 40,2	y=39620x-3169	0,9999	0,24	4,3	0,80	14
Benzo[k]fluoranteno	16,0	0,25 – 19,9	y=86758x-4520	0,9999	0,11	2,0	0,36	6,5
Benzo[a]pireno	16,7	0,25 – 20,1	y=75249x+2243	0,9999	0,16	2,9	0,54	9,8
Dibenzo[a,l]pireno	17,6	0,50 – 40,0	y=32021x+10094	0,9999	0,45	8,2	1,5	27
Dibenz[a,h]antraceno	18,1	1,0 – 15,0	y=2577x-1330	0,9999	0,37	6,7	1,2	22
Benzo[g,h,i]perileno	18,4	0,99 – 29,8	y=22521x-14665	0,9999	0,21	3,8	0,70	13
Indeno[1,2,3-cd]pireno	19,0	0,25 – 10,0	y=5304x-765	0,9999	0,35	6,3	1,2	22

^a y – área; x – concentração (µg/L).

^b LOD e LOQ expressos em concentração de PAH por volume de ar, recolhido durante 24 h a um fluxo de 2,3 m³/h.

2.3.1.2. Precisão Instrumental

A precisão instrumental ou repetibilidade representa a concordância entre resultados de medições sucessivas e é medida por injeções repetidas da mesma amostra (Ribani et al., 2004). As injeções consecutivas foram realizadas nas mesmas condições analíticas e a repetibilidade avaliada pelo desvio padrão relativo (RSD) (Miller e Miller, 2000; tabela 2.6). O valor de RSD no teste da precisão variou no padrão 1 entre 0,70 (fluoranteno) e 3,9% (indeno[1,2,3-cd]pireno) e entre 0,4 (naftaleno) e 4,2% (pireno), no caso do padrão 2. Os baixos valores de RSD (todos inferiores a 5%) revelaram a elevada precisão da metodologia desenvolvida.

Tabela 2.6. Resultados da avaliação da repetibilidade do método cromatográfico para os compostos estudados.

Composto	PADRÃO 1 (n=6)			PADRÃO 2 (n=6)		
	Concentração (µg/L)	Área média	RSD (%)	Concentração (µg/L)	Área média	RSD (%)
Naftaleno	25,1	247278	1,6	150,4	1539558	0,4
Acenaftileno	198,9	47447	0,7	601,9	135080	0,1
Acenafteno	25,1	247183	1,9	150,4	1526330	0,2
Fluoreno	4,9	737745	0,7	29,7	4567776	0,5
Fenantreno	2,5	104001	2,4	15,0	665170	0,8
Antraceno	2,5	66441	1,2	15,0	459005	2,9
Fluoranteno	4,9	63784	0,7	29,6	383884	0,6
Pireno	2,4	26886	3,4	14,5	205027	4,2
Benz[a]antraceno	2,5	105897	3,7	14,8	622297	1,3
Criseno	2,5	34769	1,5	14,9	236124	2,4
Benzo[b+j]fluoranteno	10,0	340300	1,1	60,1	2101542	0,3
Benzo[k]fluoranteno	2,5	355823	0,7	14,9	2223035	0,5
Benzo[a]pireno	2,5	437868	2,2	15,0	2727883	0,4
Dibenzo[a,l]pireno	5,0	199321	2,8	30,0	1241950	1,7
Dibenz[a,h]antraceno	5,0	40744	0,9	30,0	254278	3,2
Benzo[g,h,i]perileno	4,9	197005	3,0	29,8	1213808	0,7
Indeno[1,2,3-cd]pireno	2,5	14515	3,9	15,1	134602	0,4

2.3.1.3. Precisão Intermédia e Estabilidade das Soluções Padrão

A precisão intermédia de um método indica o efeito das variações, devido a diferentes dias de trabalho ou diferentes analistas e é dos parâmetros de validação que melhor representa a variabilidade dos resultados dentro do mesmo laboratório (Ribani et al., 2004). A concordância entre o valor médio das áreas obtida para cada PAH em função do número de dias (0, 8 e 15 dias) foi avaliada pela determinação do RSD (tabela 2.7). Este teste além de indicar a precisão intermédia da metodologia, permitiu ainda avaliar a estabilidade das soluções padrão de trabalho, estimando assim o tempo de vida das mesmas.

Os valores de RSD variaram de 0,3% (acenaftileno) a 7,6% (criseno) demonstrando que o método cromatográfico desenvolvido apresenta uma precisão intermédia aceitável. Por outro lado permite-nos ter confiança na qualidade dos padrões de trabalho, pelo menos durante um período de 15 dias consecutivos, a partir do qual as soluções padrão deverão ser novamente preparadas.

Tabela 2.7. Resultados da avaliação da precisão intermédia do método cromatográfico e da estabilidade das soluções padrão.

Composto	Concentração (µg/L)	Área média (n=3)			RSD (%)
		0 dias	8 dias	15 dias	
Naftaleno	100,3	1096795	1100154	1048047	2,7
Acenaftileno	499,7	118130	118724	118809	0,3
Acenafteno	100,3	1098304	1072419	975026	6,2
Fluoreno	19,8	3237711	3243838	3043803	3,6
Fenantreno	10,0	473706	477839	457096	2,3
Antraceno	10,0	305298	301759	295575	1,6
Fluoranteno	19,7	277000	274608	257781	3,9
Pireno	9,7	141425	135901	133895	2,8
Benz[a]antraceno	9,8	422391	437832	404773	3,9
Criseno	9,9	152659	171361	149075	7,6
Benzo[b+j]fluoranteno	40,1	1526581	1523440	1442666	3,2
Benzo[k]fluoranteno	9,9	1581542	1562610	1502696	2,7
Benzo[a]pireno	10,0	1964492	1993406	1876713	3,1
Dibenzo[a,l]pireno	20,0	852133	858486	787744	4,7
Dibenz[a,h]antraceno	20,0	182930	179888	167800	4,5
Benzo[g,h,i]perileno	19,9	761563	867520	850008	6,9
Indeno[1,2,3-cd]pireno	10,0	91598	90627	89627	1,1

2.3.1.4. Reprodutibilidade

A reprodutibilidade indica o grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra, analisada sob condições variadas (mudança de operador, local, equipamento, *etc.*). Este parâmetro de validação foi testado pela injeção de duas soluções padrão com a mesma concentração, preparadas por dois analistas diferentes, mas analisadas no mesmo equipamento e nas mesmas condições cromatográficas. Os valores de RSD entre as áreas obtidos para cada PAH por cada um dos operadores estão registados na tabela 2.8.

A discrepância dos valores das áreas entre os dois padrões preparados por dois operadores diferentes, não ultrapassou os 6% para todos os PAHs. Estes valores e os parâmetros descritos anteriormente permitem afirmar que a metodologia de HPLC-FLD-PAD desenvolvida é reprodutível e adequada à detecção e quantificação dos 18 PAHs em estudo.

Tabela 2.8. Resultados da avaliação da reprodutibilidade na preparação de um padrão de igual concentração por dois operadores distintos e analisados sob as mesmas condições cromatográficas.

Composto	Concentração (µg/L)	Área média (n=3)		RSD (%)
		Operador 1	Operador 2	
Naftaleno	100,3	1096795	1097882	0,1
Acenaftileno	499,7	1096795	114270	2,4
Acenafteno	100,3	1098304	1055204	2,8
Fluoreno	19,8	3237711	3172191	1,4
Fenantreno	10,0	473706	460596	1,9
Antraceno	10,0	305298	282590	5,5
Fluoranteno	19,7	277000	269637	1,9
Pireno	9,7	141425	133945	3,8
Benz[a]antraceno	9,8	422391	419146	0,6
Criseno	9,9	152659	158846	2,8
Benzo[b+j]fluoranteno	40,1	1526581	1501195	1,2
Benzo[k]fluoranteno	9,9	1581542	1563020	0,8
Benzo[a]pireno	10,0	1964492	1827230	5,1
Dibenzo[a,l]pireno	20,0	722133	704610	3,1
Dibenz[a,h]antraceno	20,0	182930	175161	1,6
Benzo[g,h,i]perileno	19,9	761563	778596	1,1
Indeno[1,2,3-cd]pireno	10,0	91598	93060	1,7

2.3.2. Optimização e Validação da Metodologia de Análise dos PAHs nas Partículas

O desenvolvimento do processo extractivo envolveu o estudo das variáveis críticas como é caso do tipo de solvente, temperatura e tempo de extracção. Gfrerer e Lankmayr (2005) concluíram que o nível de agitação médio na extracção por MAE é essencial e adequado, sendo este o nível de agitação seleccionado. Os restantes parâmetros optimizados foram avaliados através do valor das recuperações, após fortificação das amostras de partículas recolhidas nos filtros de PTFE. As amostras de PM, utilizadas no estudo da MAE, foram recolhidas no ar exterior predominantemente afectado por emissões automóveis, promovendo uma constituição rica em poluentes nas PM. Assim, a optimização dos parâmetros da MAE foi realizada numa situação em que a matriz de PM exige uma elevada selectividade e eficiência do processo extractivo.

Vários são os métodos analíticos desenvolvidos para a extracção dos PAHs que usam solventes, tais como a mistura hexano-acetona, tolueno, benzeno e diclorometano. Estes são considerados bons solventes e são mundialmente usados. Contudo, alguns são altamente tóxicos e a sua eliminação do meio ambiente é considerada lenta (Chee et al., 1996; Nakajima et al., 2004; Villar et al., 2004; Dallarosa et al., 2005; Karthikeyan et al., 2006; Hien et al., 2007; Portet-Koltalo et al., 2008). Neste trabalho apenas foram testados solventes de baixa toxicidade e com o menor impacto possível no meio ambiente.

Solventes com elevada constante dieléctrica (ϵ') absorvem fortemente energia na gama das microondas. Solventes apolares, como é o caso do hexano, carecem desta característica e portanto sozinhos não funcionariam como bons solventes extractores. Assim e tendo em vista todas estas considerações, foram seleccionados três solventes e avaliada a sua eficiência de extracção dos PAHs das PM na MAE.

A mistura hexano/acetona (1:1,v/v) foi incluída porque além de ser recomendada pela US-EPA no método 3546 para a extracção de PAHs de matrizes ambientais (US-EPA, 2000), tem provado ser eficiente na extracção de vários compostos, tais como PAHs, pesticidas organoclorados, PCBs e fenóis (Lopez-Avila et al., 1995; Lopez-Avila e Benedicto, 1996; Egizabal et al., 1998; Kodba e Marsel, 1999; Bandh et al., 2000; Bouaid et al., 2000; Piñeiro-Iglesias et al., 2000; Villar et al., 2004; Karthikeyan et al., 2006; Srogi, 2006; Bruno et al., 2007). O acetonitrilo foi seleccionado pois é compatível com o solvente usado no programa cromatográfico desenvolvido (HPLC-FLD-PAD) para análise e quantificação dos PAHs. Deste modo não é requerida a troca de solvente, diminuindo assim as perdas dos analitos. O acetonitrilo apresenta ainda uma maior constante dieléctrica que a acetona, que é habitualmente usada como solvente ($\epsilon'_{\text{acetonitrilo}} = 37,5$; $\epsilon'_{\text{acetona}} = 20,7$ a 20 °C; ver tabela 2.1). Nenhum trabalho foi encontrado no qual fosse estudada a aplicação deste solvente na extracção dos PAHs por MAE. A água ultra-pura foi também incluída neste estudo, uma vez que dada a sua polaridade e constante dieléctrica elevada, ($\epsilon'_{\text{água}} = 78,3$ a 20°C; ver tabela 2.1), aquece facilmente com as radiações microondas, reunindo assim os requisitos de um bom solvente a usar na MAE, com a vantagem de ser o solvente ambientalmente menos agressivo. Por outro lado, os PAHs representam um grupo de poluentes, que incluem uma grande gama de pressões de vapor e solubilidade na água. Assim, é esperado um amplo comportamento extractivo dos PAHs pelo solvente água.

A temperatura é outro parâmetro importante na extracção por microondas, pois se por um lado o aumento de temperatura aumenta a solubilidade dos analitos no solvente, por outro, uma

temperatura elevada pode provocar a degradação dos compostos e aumentar a extracção de interferentes, reflectindo-se numa menor eficiência de extracção.

De acordo com a literatura, há apenas um trabalho publicado sobre a influência da temperatura na MAE dos PAHs das PM (Portet-Koltalo et al., 2008). Nesse estudo, o cloreto de metileno, o tetra-hidrofurano e o clorofórmio foram testados para extrair os 16 PAHs considerados prioritários pela US-EPA de partículas de diesel, durante 37 min a 80, 95, 110, 125 e 140 °C. Os restantes trabalhos realizaram estudos quanto à potência da radiação microondas e não da temperatura de extracção (Piñeiro-Iglesias et al., 2000; Karthikeyan et al., 2006). A potência é um parâmetro menos importante que a temperatura, pois depende do número de amostras a serem extraídas na mesma corrida e se não for ajustada em conformidade, poderão ser atingidas temperaturas diferentes em cada um dos vasos, comprometendo assim a eficiência da extracção. Os três solventes seleccionados (acetona/hexano (1:1, v/v), acetonitrilo e água ultra-pura) foram testados a 90, 100, 110 e 120 °C. As figuras 2.13 e 2.14 representam os valores das recuperações obtidas na extracção dos PAHs das PM₁₀ usando 30 mL de cada um dos solventes às temperaturas estudadas. Para cada temperatura foram efectuadas três réplicas e o nível de contaminação é descrito na tabela 2.2.

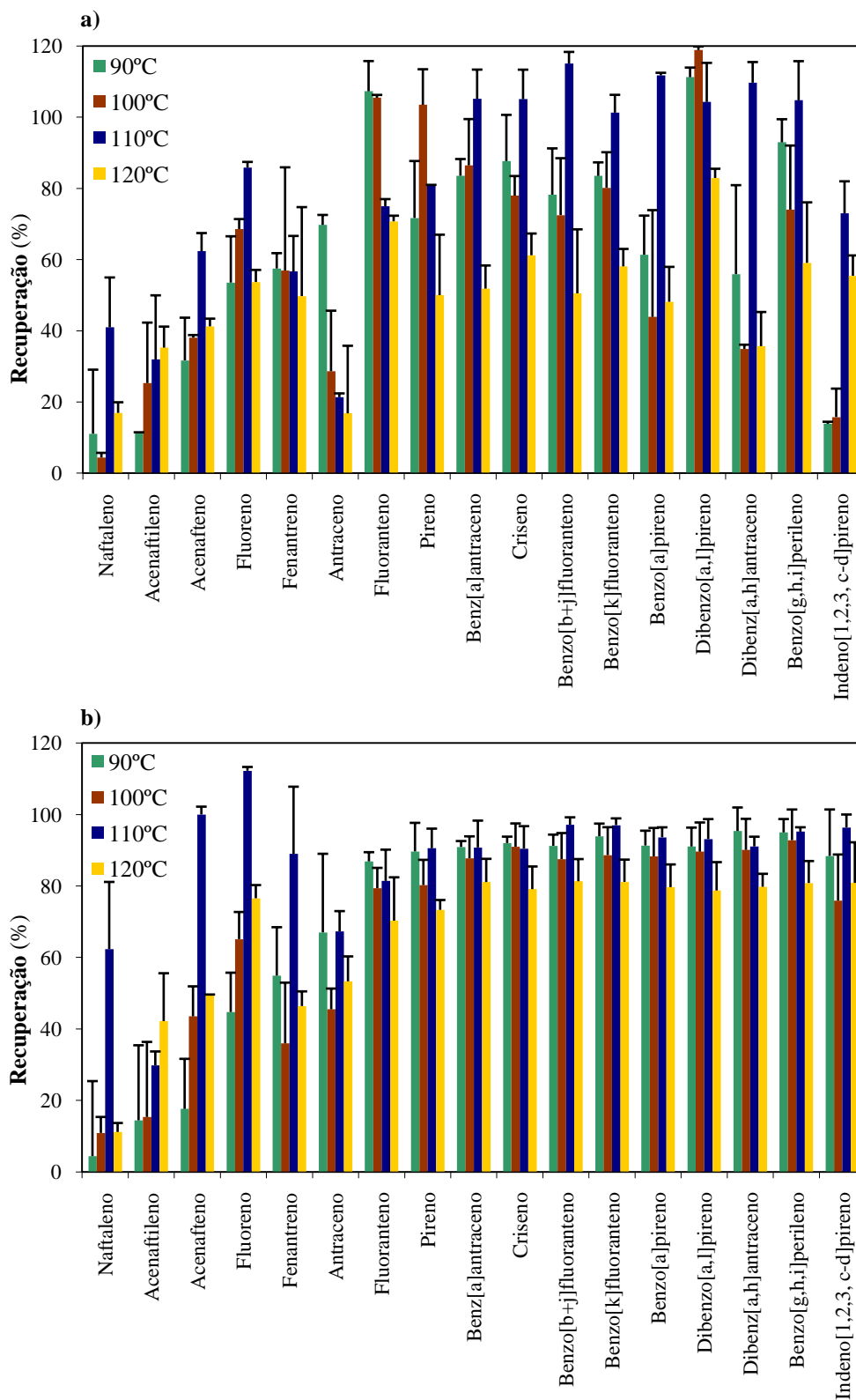


Figura 2.13. Efeito do solvente e da temperatura no valor da recuperação de cada PAH no estudo da otimização da MAE aplicada às PM₁₀: **a)** hexano/acetona (1:1, v/v), **b)** acetonitrilo e **c)** água ultra-pura. As barras correspondem à recuperação média ± RSD.

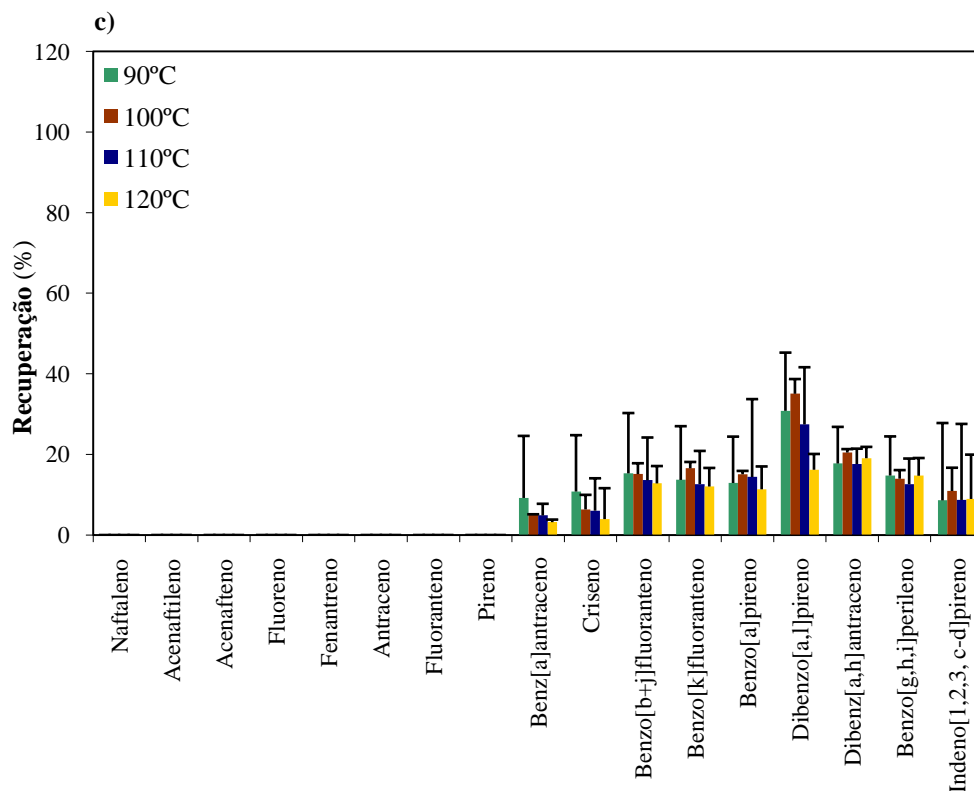


Figura 2.14. Efeito do solvente e da temperatura no valor da recuperação de cada PAH no estudo da optimização da MAE aplicada às PM₁₀: **a)** hexano/acetona (1:1, v/v), **b)** acetonitrilo e **c)** água ultra-pura. As barras correspondem à recuperação média \pm RSD. Continuação.

De acordo com a figura 2.13, é possível verificar que a mistura hexano/acetona (1:1, v/v) e o acetonitrilo, quando usados como solvente extractivo dos PAHs das PM₁₀ por MAE, permitem a extracção de todos os compostos em toda a gama de temperatura estudada (90, 100, 110 e 120 °C). Considerando todos os PAHs, a temperatura de 110 °C demonstrou ser o valor para a qual se obtiveram melhores recuperações.

Com a mistura hexano/acetona (1:1, v/v) a recuperação média global obtida foi de $63,7 \pm 9,1$; $60,9 \pm 11,0$; $81,5 \pm 6,7$ e $49,3 \pm 9,3\%$ a 90, 100, 110 e 120 °C, respectivamente. Para os compostos: antraceno, fluoranteno e dibenzo[a,l]pireno, as temperaturas mais baixas (90-100 °C) e 100 °C para o pireno foram as mais apropriadas, verificando-se para estas temperaturas melhores recuperações que as obtidas às temperaturas mais elevadas (110-120 °C). Para os restantes compostos, 110 °C foi a temperatura que permitiu valores de recuperação mais elevados.

Usando o solvente acetonitrilo, para qualquer das temperaturas testadas (figura 2.13 **b)**, obtiveram-se valores de recuperação média global mais altos que os obtidos com a mistura acetona/hexano (1:1, v/v) às mesmas temperaturas, nomeadamente, $71,1 \pm 9,2$; $68,7 \pm 8,9$;

86,9 ± 5,8 e 67,4 ± 6,3% a 90, 100, 110 e 120 °C, respectivamente. Os PAHs de menor massa molecular e menor ponto de ebulição, como o naftaleno, acenafteno, fluoreno e fenantreno foram os mais afectados pela variação de temperatura, apresentando o máximo de recuperação à temperatura de 110 °C. No geral, todos os compostos estudados foram eficazmente extraídos com acetonitrilo à temperatura de 110 °C por MAE. Os valores das recuperações individuais para todos os compostos ficaram compreendidos na gama 81,4 ± 8,8 a 112 ± 1%, com excepção do naftaleno (62,3 ± 1,1%), do antraceno (67,3 ± 5,7%) e do acenaftileno (composto não fluorescente analisado por PAD, que apenas apresentou nestas condições uma recuperação de cerca de 30%). A mesma dificuldade em extrair o acenaftileno das PM foi revelada por Piñeiro-Iglesias et al. (2000). À temperatura óptima (110 °C) e para a mistura acetona/hexano (1:1,v/v), vários compostos apresentaram valores de recuperação inferiores a 70%, nomeadamente o naftaleno (41,0 ± 14%), o acenaftileno (32,0 ± 18%), o acenafteno (62,4 ± 5,1%), o fenantreno (56,7 ± 2,1%) e o antraceno (21,3 ± 1,1%) (figura 2.13 a). Assim sendo, o acetonitrilo demonstrou ser mais eficiente que a mistura acetona/hexano (1:1, v/v), geralmente usada para extracção de inúmeros poluentes de diferentes matrizes ambientais (Lopez-Avila e Benedicto, 1996; Egizabal et al., 1998; Kodba e Marsel, 1999; Bandh et al., 2000; Bouaid et al., 2000; Piñeiro-Iglesias et al., 2000; Villar et al., 2004; Herbert et al., 2006; Karthikeyan et al., 2006; Srogi, 2006; Bruno et al., 2007; Mandal et al., 2007; Morais et al., 2007). Relativamente à extracção dos PAHs com água ultra-pura, os primeiros oito compostos (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno e pireno; figura 2.14 c) não foram detectados. Nem mesmo o facto do naftaleno, acenafteno, fluoreno e fenantreno terem uma solubilidade em água maior que 1 mg/L (32; 4; 2 e 1,3 mg/L, respectivamente; Mackay e Shiu, 1977) foi suficiente para que estes compostos fossem extraídos. Os restantes PAHs, qualquer que fosse a temperatura, foram fracamente extraídos com recuperações que variaram entre 3% para o benz[a]antraceno e 35% para o dizeno[a,l]pireno.

Tomando todas estas observações em conta, o solvente e a temperatura óptimos a usar na MAE dos PAHs das PM₁₀ são o acetonitrilo a 110°C.

Escolhidos o solvente e a temperatura, procedeu-se à optimização do tempo de extracção. Na tabela 2.9. apresentam-se as recuperações médias obtidas na extracção dos PAHs das PM₁₀, usando acetonitrilo a 110 °C durante 5, 10, 15 e 20 min.

Tabela 2.9. Recuperações obtidas na extracção dos PAHs das PM₁₀ por MAE, usando acetonitrilo a 110 °C durante 5, 10, 15 e 20 min.

Composto	Recuperação ± RSD (%; n=3)			
	5 min	10 min	15 min	20 min
Naftaleno	9,9 ± 0,5	13,9 ± 13,0	23,6 ± 5,0	62,3 ± 18,0
Acenaftileno	8,5 ± 12,0	31,3 ± 13,0	41,9 ± 12,0	29,8 ± 3,9
Acenafteno	52,8 ± 17,0	74,3 ± 2,3	84,6 ± 0,7	100,0 ± 2,3
Fluoreno	78,8 ± 15,0	87,1 ± 2,3	108,0 ± 7,8	112,0 ± 1,1
Fenantreno	79,6 ± 11,0	85,9 ± 13	101,0 ± 2,0	89,0 ± 19,0
Antraceno	48,0 ± 4,8	58,9 ± 2,0	74,7 ± 4,4	67,3 ± 5,7
Fluoranteno	62,3 ± 9,7	102,0 ± 3,5	124 ± 2,7	81,4 ± 8,8
Pireno	96,2 ± 0,8	90,3 ± 4,6	91,4 ± 8,4	90,6 ± 5,5
Benz[a]antraceno	95,1 ± 14,0	99,5 ± 5,0	106,5 ± 1,4	90,8 ± 7,5
Criseno	104,0 ± 4,8	101,0 ± 4,4	103,0 ± 2,2	90,4 ± 6,3
Benzo[b+j]fluoranteno	80,9 ± 13,0	112,0 ± 1,8	85,7 ± 5,0	97,1 ± 2,1
Benzo[k]fluoranteno	98,0 ± 5,4	106,0 ± 3,6	104,0 ± 3,2	97,0 ± 1,9
Benzo[a]pireno	78,7 ± 8,3	102,0 ± 3,4	87,6 ± 10	93,6 ± 2,8
Dibenzo[a,l]pireno	97,0 ± 5,9	92,1 ± 1,8	98,9 ± 3,1	93,1 ± 5,6
Dibenz[a,h]antraceno	57,1 ± 8,7	68,4 ± 5,3	94,5 ± 3,7	91,1 ± 2,7
Benzo[g,h,i]perileno	91,7 ± 3,9	107,0 ± 0,8	90,5 ± 12,0	95,2 ± 1,2
Indeno[1,2,3-cd]pireno	67,6 ± 16,0	69,5 ± 1,4	99,1 ± 8,6	96,4 ± 3,6

Quando o tempo de extracção aumentou no intervalo de 5 a 15 min, os valores das recuperações em geral aumentaram, verificando-se um incremento na eficiência da extracção (tabela 2.9). Quando o tempo de extracção aumentou de 15 para 20 min, não foram observados efeitos significativos nos valores das recuperações para a maioria dos compostos, com excepção do naftaleno, do acenafteno e do benzo[b+j]fluoranteno, que revelaram melhor recuperação quando o tempo de extracção foi de 20 min.

Os PAHs, naftaleno e acenaftileno, foram os mais difíceis de extrair e os que menores valores de recuperação apresentaram. Tal deve-se essencialmente ao facto de serem dos analitos estudados os mais voláteis (WHO, 1998).

As recuperações médias globais obtidas após 5, 10, 15 e 20 min de extracção foram 71,0 ± 8,9; 82,3 ± 4,8; 89,3 ± 5,1 e 86,9 ± 5,8%, respectivamente. O valor máximo global é verificado aos 15 min, contudo aos 20 min é possível aumentar significativamente a eficiência de extracção do naftaleno de 23,6 ± 5,0 para 62,3 ± 18%. Este valor é superior ao obtido por

outros autores ao aplicarem outras técnicas de extração (Borrás e Tortajada-Genaro, 2007; Li et al., 2007). Este incremento é particularmente significativo, dado tratar-se de um composto de difícil extração. Assim sendo, e uma vez que se obtiveram recuperações satisfatórias também para os restantes compostos (excepto o acenaftileno, cuja recuperação não ultrapassou os 30%), a escolha do tempo óptimo de extração dos PAHs das PM₁₀ recaiu nos 20 min. Este valor continua a poder ser considerado como baixo quando comparado com os tempos de extração usados nos métodos convencionais como é caso do Soxhlet.

Em suma, 30 mL de acetonitrilo a 110 °C durante 20 min foram as condições óptimas obtidas para a extração dos PAHs das PM₁₀. Contudo, e uma vez que o tamanho das partículas poderia afectar a extração dos PAHs, as condições óptimas da MAE desenvolvidas para as PM₁₀ foram aplicadas à MAE dos PAHs das PM_{2,5}. Os resultados obtidos para ambas as fracções de partículas (PM_{2,5} e PM₁₀) estão representados na tabela 2.10.

Tabela 2.10. Recuperações obtidas na extração dos PAHs das PM_{2,5} e PM₁₀ por MAE, usando 30 mL de acetonitrilo a 110 °C durante 20 min.

Composto	Recuperação ± RSD (%; n=3)	
	PM _{2,5}	PM ₁₀
Naftaleno	56,7 ± 9,1	62,3 ± 18,0
Acenaftileno	31,7 ± 5,7	29,8 ± 3,9
Acenafteno	88,5 ± 3,2	100,0 ± 2,3
Fluoreno	98,2 ± 3,9	112,0 ± 1,1
Fenantreno	101,0 ± 4,7	89,0 ± 19,0
Antraceno	66,7 ± 7,2	67,3 ± 5,7
Fluoranteno	84,2 ± 5,5	81,4 ± 8,8
Pireno	87,5 ± 4,7	90,6 ± 5,5
Benz[a]antraceno	82,8 ± 4,5	90,8 ± 7,5
Criseno	86,3 ± 3,3	90,4 ± 6,3
Benzo[b+j]fluoranteno	88,6 ± 5,7	97,1 ± 2,1
Benzo[k]fluoranteno	88,6 ± 4,6	97,0 ± 1,9
Benzo[a]pireno	90,4 ± 2,7	93,6 ± 2,8
Dibenzo[a,l]pireno	90,5 ± 1,8	93,1 ± 5,6
Dibenz[a,h]antraceno	96,4 ± 2,1	91,1 ± 2,7
Benzo[g,h,i]perileno	86,5 ± 2,6	95,2 ± 1,2
Indeno[1,2,3-cd]pireno	95,2 ± 3,2	96,4 ± 3,6

Apesar dos valores de recuperação obtidos nas PM_{2,5} e PM₁₀ serem aparentemente similares, foi aplicado o teste não paramétrico de Man-Whitney (Hollander e Wolfe, 1999) a 95% de confiança. Este revelou não existir uma diferença significativa ($p < 0,05$) na eficiência de

extracção dos PAHs entre os diferentes tamanhos de PM. Assim, é possível concluir que as condições óptimas desenvolvidas para as PM₁₀ podem ser aplicadas à extracção dos PAHs das PM_{2,5}.

A validação da metodologia desenvolvida para extracção e análise de PAHs nas PM, baseada na técnica da MAE acoplada ao HPLC-FLD-PAD, foi realizada não só pelos ensaios de recuperação anteriormente descritos, mas também recorrendo ao material de referência SRM 1650b. Do conjunto de PAHs estudados apenas o acenaftileno, benzo[j]fluoranteno e dibenzo[a,l]pireno não estão presentes. Este material é representativo das emissões a diesel e a análise de todos os compostos, com excepção do acenafteno e fluoreno foi certificada. A tabela 2.11 sumariza os resultados obtidos.

Tabela 2.11. Valores certificados/de referência, concentração de PAHs medida e respectivo valor de recuperação obtidos após análise do material de referência (SRM 1650b).

Composto	Fracção mássica, média ± SD (µg/g; n=4)		
	Valor ^a certificado ou de ^b referência	Valores medidos	Recuperação ± RSD (%)
Naftaleno	5,07 ± 0,40 ^a	2,35 ± 0,26	46,3 ± 9,4
Acenafteno	0,223 ± 0,020 ^b	0,220 ± 0,020	98,3 ± 6,9
Fluoreno	1,26 ± 0,090 ^b	1,16 ± 0,09	92,4 ± 5,8
Fenantreno	69,5 ± 1,9 ^a	57,8 ± 4,1	83,2 ± 5,3
Antraceno	7,67 ± 0,47 ^a	5,51 ± 0,65	71,8 ± 8,2
Fluoranteno	47,3 ± 0,80 ^a	43,8 ± 2,0	92,6 ± 3,4
Pireno	43,4 ± 1,6 ^a	42,1 ± 4,0	97,1 ± 6,9
Benz[a]antraceno	6,18 ± 0,30 ^a	5,96 ± 0,38	96,4 ± 5,1
Criseno	13,3 ± 1,1 ^a	11,5 ± 0,6	86,2 ± 4,4
Benzo[b]fluoranteno	6,77 ± 0,84 ^a	1,41 ± 0,24	20,9 ± 13,0
Benzo[k]fluoranteno	2,37 ± 0,21 ^a	0,510 ± 0,030	21,4 ± 3,9
Benzo[a]pireno	1,17 ± 0,09 ^a	0,260 ± 0,020	22,6 ± 6,8
Dibenz[a,h]antraceno	0,365 ± 0,07 ^a	0,220 ± 0,020	61,1 ± 7,3
Benzo[g,h,i]perileno	5,91 ± 0,18 ^a	1,03 ± 0,07	17,4 ± 5,3
Indeno[1,2,3-cd]pireno	4,44 ± 0,28 ^a	0,690 ± 0,020	15,5 ± 2,3

^a Valores certificados.

^b Valores de referência.

De acordo com a tabela 2.11 foram obtidas recuperações acima dos 70% para oito dos PAHs estudados e presentes nas partículas de referência (acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benz[a]antraceno e criseno). Para estes poluentes, os valores das recuperações variaram de 71,8 ± 8,2% para o antraceno a 98,3 ± 6,9% para o acenafteno,

sendo muito próximos dos valores obtidos para os mesmos compostos nos ensaios de recuperação testados nas amostras PM₁₀, validando assim a metodologia desenvolvida.

O naftaleno, que demonstrou ser um dos compostos mais difíceis de extrair e facilmente perdido durante a preparação da amostra, apresentou um valor de recuperação de $46,3 \pm 9,4\%$ cerca de 10% inferior ao valor obtido nos ensaios de recuperação realizados nas amostras.

Relativamente aos restantes PAHs avaliados, com excepção do dibenz[a,h]antraceno, verificou-se uma redução drástica no valor da eficiência de extracção, com rendimentos abaixo dos 23%. Resultados idênticos foram obtidos por Piñeiro-Iglesias et al. (2000) para o mesmo material de referência. Estes autores testaram também outro material de referência composto por partículas de ar exterior, o SRM 1648, “*Standard Reference Material – Urban particulate matter*” e concluíram que a composição das partículas que constitui o material SRM 1650b é bastante diferente da composição real das partículas da atmosfera, uma vez que, a redução da recuperação não foi observada no material de referência SRM 1648. Contudo, e uma vez que o material SRM 1648 já não se encontra disponível no mercado, a única alternativa para este estudo foi a escolha do material SRM 1650b para validação da metodologia desenvolvida para a extracção dos PAHs das PM. Ainda assim, o método demonstrou boa reprodutibilidade entre as extracções realizadas no material de referência, com valores de RSD inferiores a 13%.

Numa abordagem final e após os resultados e testes descritos, é possível garantir que a metodologia desenvolvida para análise dos PAHs nas amostras de PM_{2,5} e PM₁₀ do ar ambiente foi de encontro ao que era pretendido ou seja é um método simples, rápido e eficiente.

2.3.3. Validação da Metodologia de Análise dos PAHs na Fase Gasosa

A monitorização correcta de PAHs no ar ambiente deverá ter em conta a distribuição e o equilíbrio existente entre as mais importantes fracções que o constitui, as PM e a fase gasosa. Vários são os autores que se empenharam a estudar e analisar os PAHs nas PM. Contudo, poucos são os estudos que incidem sobre o desenvolvimento de metodologias apropriadas à determinação dos PAHs presentes na fase gasosa, limitando-se essencialmente à aplicação de métodos extractivos moroso que torna escassa a informação quanto à distribuição e presença destes poluentes na fase gasosa (Park et al., 2002; Tsapakis e Stephanou, 2003;

Nakajima et al., 2004; Ohura et al. 2004b; Tsapakis e Stephanou 2005; Chen et al., 2007; Liu et al., 2007b; Liu et al., 2007c; Kishida et al., 2008; Vardar et al., 2008).

De acordo com alguns estudos, e apesar de estarem geralmente presentes na fase gasosa os PAHs mais voláteis e de menor toxicidade, a concentração elevada destes compostos justifica a necessidade da sua monitorização nesta fracção do ar (Tsapakis e Stephanou, 2005; Liu et al., 2007c; Vardar et al., 2008).

As PUFs são geralmente empregues na recolha de poluentes voláteis, nomeadamente PAHs, presentes na fase gasosa do ar (Park et al., 2002; Tsapakis e Stephanou, 2003; Nakajima et al., 2004; Tsapakis e Stephanou, 2005; Tuduri et al., 2006; Liu et al., 2007b, Liu et al., 2007c; Kishida et al., 2008; Vardar et al., 2008; Dejean et al., 2009). Por terem alta eficiência de absorção e baixo custo, sendo ainda de fácil manuseamento, transporte e armazenamento, foram seleccionadas neste trabalho para a recolha dos PAHs presentes na fase gasosa.

Os compostos recolhidos nas PUFs, tal como o que acontece com os recolhidos nos filtros (recolha das PM), são, geralmente, extraídos por Soxhlet. Este processo requer elevado volume de solvente de extracção, geralmente de carácter tóxico e elevado tempo de extracção (Leal-Granadillo et al., 2000; Eiguren-Fernandez et al., 2004; Nakajima et al., 2004; Tsapakis e Stephanou, 2005; Cincinelli et al., 2007; Liu et al., 2007b; Liu et al., 2007c; Santiago e Cayetano, 2007; Vardar et al., 2008). Os compostos voláteis, como os PAHs de baixa massa molecular, podem ser parcial ou totalmente perdidos em processos de extracção que requerem longos tempos de extracção, comprometendo os resultados analíticos e uma adequada avaliação desses compostos no ar ambiente. Os métodos alternativos referidos na literatura para a extracção dos PAHs das PUFs são o ultrasons (Liu et al., 2001; Kishida et al., 2008), a ASE (Ravindra et al., 2006; Chirico et al., 2007; Menichini et al., 2007; Dejean et al., 2009; Spezzano et al., 2009) e a SFE (Park et al., 2002; Shimmo et al., 2004a). Em todos os trabalhos publicados anteriormente, solventes não clorados e amigos do ambiente foram seleccionados em apenas cinco estudos: dois envolvendo o Soxhlet (Eiguren-Fernandez et al., 2004; Tsapakis e Stephanou, 2005) e três com a ASE (Chirico et al., 2007; Menichini et al., 2007; Spezzano et al., 2009). Esta técnica recente (ASE) reduz o tempo de extracção e o volume de solvente necessário (10-100 mL) mas tem como principais desvantagens, o elevado investimento e custos de manutenção associados (Eskilson e Björklund, 2000).

A MAE de compostos voláteis recolhidos nas PUFs é uma alternativa adequada aos métodos de extracção clássicos, capaz de reduzir o consumo de solventes e o tempo de extracção e aumentar simultaneamente a eficiência e a precisão da extracção. Não foi encontrado na bibliografia nenhum trabalho que aplicasse a MAE na extracção de PAHs das PUFs, a qual se

compara favoravelmente à ASE, tendo sobre esta, como vantagens inerentes, o investimento moderado, menor uso de solventes (10-45 mL), rapidez e permite realizar várias extracções em simultâneo (Eskilson e Björklund, 2000; Sousa et al., 2010).

O método de MAE desenvolvido e optimizado para extracção dos PAHs das PM (30 mL de acetonitrilo a 110 °C durante 20 min) foi adaptado e aplicado aos PAHs recolhidos nas PUFs e comparado com o processo de Soxhlet. Não existindo nenhum material de referência disponível, a exactidão e a precisão foram apenas avaliadas através de ensaios de recuperação realizados por MAE e Soxhlet. Os valores obtidos relativos à eficiência de extracção dos PAHs das PUFs por MAE (45 mL de acetonitrilo a 110 °C durante 20 min) e Soxhlet (150 mL de hexano durante 4 horas de acordo com Liu et al. (2007b; 2007c)), para os níveis de fortificação aplicados (tabela 2.3) apresentam-se seguidamente na tabela 2.12.

Tabela 2.12. Recuperações médias obtidas na extracção dos PAHs das PUFs por MAE e Soxhlet, para cada nível de contaminação usado.

Composto	Recuperação média ± RSD (%; n=3)			
	MAE		Soxhlet	
	Nível 1	Nível 2	Nível 1	Nível 2
Naftaleno	63,2 ± 9,8	58,0 ± 2,3	54,3 ± 1,7	40,5 ± 5,5
Acenaftileno	50,2 ± 3,5	69,7 ± 3,3	29,5 ± 1,7	58,9 ± 5,4
Acenafteno	63,5 ± 5,3	77,8 ± 3,8	40,9 ± 6,2	58,6 ± 7,7
Fluoreno	78,2 ± 6,5	77,2 ± 4,0	62,1 ± 4,9	65,9 ± 3,2
Fenantreno	56,4 ± 6,8	54,4 ± 5,3	49,8 ± 3,5	59,1 ± 0,8
Antraceno	80,5 ± 7,5	96,5 ± 2,9	78,2 ± 7,3	65,8 ± 2,3
Fluoranteno	107,9 ± 1,5	95,5 ± 3,7	97,6 ± 0,6	82,8 ± 1,6
Pireno	91,7 ± 3,1	96,2 ± 2,3	81,5 ± 1,0	69,6 ± 0,8
Benz[a]antraceno	62,9 ± 3,8	68,5 ± 1,9	52,0 ± 9,6	72,9 ± 2,6
Criseno	99,7 ± 0,9	83,8 ± 0,1	29,9 ± 3,5	72,9 ± 4,1
Benzo[b+j]fluoranteno	84,3 ± 3,5	70,8 ± 0,6	62,9 ± 3,8	75,1 ± 1,1
Benzo[k]fluoranteno	78,5 ± 2,2	73,3 ± 1,7	71,2 ± 3,4	74,1 ± 1,8
Benzo[a]pireno	75,1 ± 3,0	73,0 ± 2,1	60,4 ± 4,0	72,8 ± 0,8
Dibenzo[a,l]pireno	92,4 ± 9,5	95,3 ± 5,0	56,2 ± 4,2	75,1 ± 1,0
Dibenz[a,h]antraceno	77,8 ± 0,9	70,2 ± 0,6	76,4 ± 1,5	72,7 ± 1,2
Benzo[g,h,i]perileno	79,3 ± 5,3	70,1 ± 1,6	69,1 ± 3,6	73,3 ± 1,3
Indeno[1,2,3-cd]pireno	84,4 ± 2,6	87,7 ± 2,7	55,6 ± 0,3	62,9 ± 3,2

A eficiência da MAE aplicada às PUFs foi consistente em toda a gama de concentrações e os valores variaram entre 50,2 ± 3,5% (acenaftileno) e 107,9 ± 1,5% (fluoranteno). Para a totalidade dos PAHs, e em especial para os compostos mais voláteis (naftaleno, acenaftileno e acenafteno), as recuperações mais elevadas foram obtidas usando a MAE (figura 2.15). Os

resultados obtidos indicam que a MAE é mais precisa e eficaz que o método de Soxhlet tradicionalmente usado (recuperação global média de $77,7 \pm 17,1\%$ e $64,2 \pm 18,7\%$ para a MAE e Soxhlet, respectivamente). Além disso, os valores de recuperação obtidos na MAE para o fluoreno, fluoranteno, pireno e benzo[a]pireno estão de acordo com os obtidos por Chirico et al. (2007) usando a ASE (as recuperações média foram $79,6 \pm 17,6\%$, $82,2 \pm 9,9\%$, $88,3 \pm 12,8\%$ e $82,1 \pm 7,9\%$ para os substitutos fluoreno-d10, fluoranteno-d10, pireno-d10 e benzo[a]pireno-d12, respectivamente; Chirico et al., 2007). Não foi possível efectuar a comparação da eficiência de extracção para outros compostos ou com trabalhos anteriores realizados com a ASE (Menichini et al., 2007; Spezzano et al., 2009), uma vez que, não foram encontrados mais resultados de validação relativos à extracção de PAHs das PUFs. Maior eficiência de extracção, menor consumo de solvente e reduzido tempo de extracção são características que demonstram a aplicabilidade da MAE na extracção dos PAHs das amostras da fase gasosa do ar recolhidas nas PUFs.

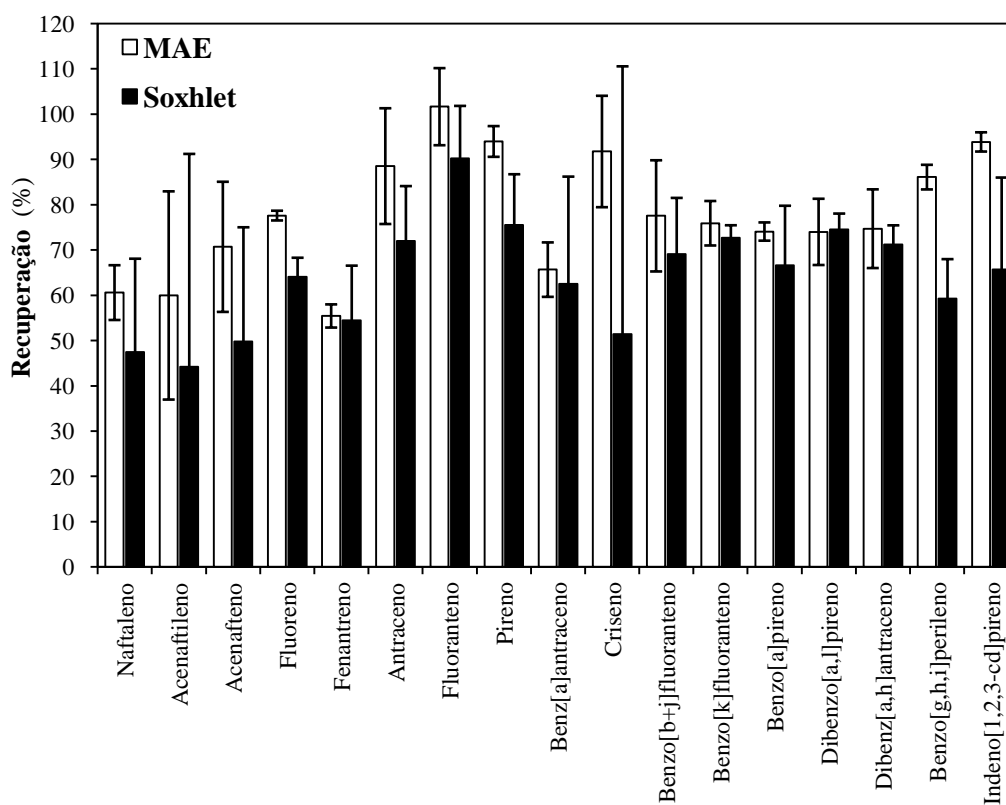


Figura 2.15. Comparação entre o processo de MAE e Soxhlet na extracção dos PAHs absorvidos nas PUFs. As barras representam as recuperações médias \pm RSD.

2.4. CONCLUSÕES

O sistema de amostragem seleccionado, com recurso aos filtros de PTFE para a recolha das amostras de PM e das PUFs para a recolha das amostras da fase gasosa, revelou ser adequado para a amostragem dos PAHs no ar ambiente. Os filtros de PTFE e as PUFs revelaram ser uma óptima escolha, pois além de apresentarem elevada eficiência de recolha, demonstraram estabilidade química, baixa interferência nos processos de análise e resistiram à acção dos solventes testados na MAE.

A análise dos PAHs estudados (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benz[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenzo[a,l]pireno, dibenz[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno) nas diferentes fracções do ar ambiente (PM_{2,5}; PM₁₀ e fase gasosa) foi possível graças à obtenção de um método analítico baseado em MAE-HPLC-FLD-PAD robusto e sensível, com baixos limites de detecção, adequado às matrizes em estudo. O método analítico desenvolvido permitiu uma eficiente separação e quantificação dos 18 compostos estudados em apenas 20 min.

A MAE (acetonitrilo a 110 °C durante 20 min) demonstrou ser um processo rápido e eficiente na extracção dos PAHs das PM_{2,5}; PM₁₀ e PUFs, capaz de ultrapassar os principais inconvenientes dos processos de extracção convencionais geralmente utilizados.

Considerando o valor limite estabelecido pela directiva 2004/107/CE, limites de quantificação suficientemente baixos foram obtidos com a metodologia de MAE e HPLC-FLD-PAD proposta para a monitorização de PAHs no ar ambiente, atingindo-se assim um dos objectivos propostos neste trabalho.

2.5. BIBLIOGRAFIA

Alzaga R., Pascual E., Erra P., Bayona J.M., Development of a novel supercritical fluid extraction procedure for lanolin extraction from raw wool, *Analytica Chimica Acta*, 1999, 381, 39-48.

Bandh C., Björklund E., Mathiasson L., Näf C., Zebühr Y., Comparison of accelerated solvent extraction and Soxhlet extraction for the determination of PCBs in Baltic sea sediments, *Environmental Science and Technology*, 2000, 34, 4995-5000.

Barnabas I.J., Dean J.R., Hitchen S.M., Owen S.P., Supercritical fluid extraction of organochlorine pesticides from an aqueous matrix, *Journal of Chromatography A*, 1994, 665, 307-315.

Barro R., Regueiro J., Llompарт M., Garcia-Jares C., Analysis of industrial contaminants in indoor air: Part 1. Volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls, *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216, 540-566.

Bélanger J.M.R., Jocelyn Paré J.R., Applications of microwave-assisted processes (MAP™) to environmental analysis, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 386, 1049-1058.

Bi X.H., Sheng G.Y., Peng P.A., Size distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban and rural atmospheres of Guangzhou, China, *Atmospheric Environment*, 2005, 39, 477-487.

Borrás E., Tortajada-Genaro L.A., Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by gas chromatography–mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 2007, 583, 266-276.

Bouaid A., Martin-Esteban A., Fernández, P., Càmara C., Microwave-assisted extraction method for the determination of atrazine and four organophosphorus pesticides in oranges by gas chromatography (GC), *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 2000, 367, 291-294.

Bruno P., Caselli M., Gennaro G., Tutino M., Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter collected with low volume samplers, *Talanta*, 2007, 72, 1357-1361.

Budzinski H, Letellier M., Garrigues P., Le Menach K., Optimisation of the microwave-assisted extraction in open cell of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils and sediments - Study of moisture effect, *Journal of Chromatography A*, 1999, 837, 187-200.

Burkhardt M.R., Zaugg S.D., Burbank T.L., Olson M.C., Iverson J.L., Pressurized liquid extraction using water/isopropanol coupled with solid-phase extraction cleanup for semivolatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), and alkylated PAH homolog groups in sediment, *Analytica Chimica Acta*, 2005, 549, 104-116.

Camel V., Microwave-assisted solvent extraction of environmental samples, *Trends in Analytical Chemistry*, 2000, 19, 229-248.

Castells P., Santos F.J., Galceran M.T., Development of a sequential supercritical fluid extraction method for the analysis of nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols, *Journal of Chromatography A*, 2003, 1010, 141-51.

Castro D., Slezakova K., Delerue-Matos C., Alvim-Ferraz M.C., Morais S., Pereira M.C., Polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particulate phases of indoor environments influenced by tobacco smoke: levels, phase distributions, and health risks, *Atmospheric Environment*, 2010, submitted.

Cecinato A., Tomasi Sciano M.C., di Memo di Bucchianico A., Organic aerosols in the air of Milan, Italy. The IIACNR measurement campaign of 2000-2001, *Journal of Separation Science*, 2003, 26, 397-401.

Chee K.K., Wong M. K., Lee H.K., Microwave-assisted solvent elution technique for the extraction of organic pollutants in water, *Analytica Chimica Acta*, 1996, 217-227.

Chen Y., Ho K.F., Hang Ho S.S., Kei Ho W., Lee S.C., Zhen Yu J., Sit E.H.L., Gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) emissions from commercial restaurants in Hong Kong, *Journal of Environmental Monitoring*, 2007, 9, 1402-1409.

Chirico R., Spezzano P., Cataldi D., Gas-particle partition of polycyclic aromatic hydrocarbons during the spring and summer in a suburban site near major traffic arteries, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2007, 27, 401-423.

Chuang J.C., Hannan S.W., Wilson N.K., Field comparison of polyurethane foam and XAD-2 resin for air sampling for polynuclear aromatic hydrocarbons, *Environmental Science and Technology*, 1987, 21, 798-804.

Cincinelli A., Del Bubba M., Martellini T., Gambaro A., Lepri L., Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy), *Chemosphere*, 2007, 68, 472-478.

Criado M.R., Pereiro I.R., Torrijos R.C., Optimization of a microwave-assisted extraction method for the analysis of polychlorinated biphenyls in ash samples, *Journal of Chromatography A*, 2003, 24, 137-145.

Ćwiklak K., Pastuszka J.S., Rogula-Kozłowska W., Influence of traffic on particulate-matter polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Zabrze, Poland, *Polish Journal of Environmental Studies*, 2009, 18, 579-585.

Dallarosa J.B., Teixeira E.C., Pires M., Fachel J., Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil, *Journal Atmospheric Environment*, 2005, 39, 6587-6596.

Darrin K. O., Naresh K., Thomas M. P., Passive sampling to capture spatial variability in PM_{10-2.5}, *Atmospheric Environment*, 2008, 42, 746-756.

da Silva C.L., de Lima E.C., Tavares M.F.M., Investigation of preconcentration strategies for the trace analysis of multi-residue pesticides in real samples by capillary electrophoresis, *Journal of Chromatography A*, 2003, 1014, 109-116.

Dean J.R., Xiong G., Extraction of organic pollutants from environmental matrices: selection of extraction technique, *Trends in Analytical Chemistry*, 2000, 19, 553-564.

Dejean S., Raynaud C., Meybeck M., Massa J.P.D., Simon V., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric urban area: monitoring on various types of sites, *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009, 148, 27-37.

Directiva CE, 2004/107/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa ao arsénio, ao cádmio, ao mercúrio, ao níquel e aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar ambiente, Jornal Oficial da União Europeia, 2004, L23, 3-16.

Duan J.C., Bi X.H., Tan J.H., The differences of the size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) between urban and rural sites of Guangzhou, China, Atmospheric Research, 2005, 78, 190-203.

Duggan K.P., The analysis of particulate and vapour phase polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric samples using liquid chromatography with fluorescence detection and gas chromatography with mass spectrometric detection, *PhD* thesis, Dalhousie University Halifax, Nova Scotia, 2001, 15-25.

Egizabal A., Zuloaga O., Etxebarria N., Fernandez L.A., Madariaga J.M., Comparison of microwave-assisted extraction and Soxhlet extraction for phenols in soil samples using experimental designs, Analyst, 1998, 123, 1679-1684.

Eiguren-Fernandez A., Miguel A.H., Froines J.R., Thurairatnam S., Avol E.L., Seasonal and spatial variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in vapor-phase and PM_{2.5} in southern California urban and rural communities, Aerosol Science and Technology, 2004, 38, 447-455.

Esen F., Tasdemir Y., Vardar N., Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey, Atmospheric Research, 2008, 88, 243-255.

Eskilson C.S., Björklund E., Analytical-scale microwave-assisted extraction, Journal of Chromatography A, 2000, 902, 227-250.

Fiddler W., Pensabene J.W., Gates R.A., Donoghue D.J., Supercritical fluid extraction of organochlorine pesticides in eggs, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999, 47, 206-211.

Gambaro A., Manodori L., Moret I., Capodaglio G., Cescon P., Determination of polychlorobiphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric aerosol of the Venice Lagoon, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2004, 378, 1806-1814.

Gámiz-Gracia L., Jiménez-Carmona M.M., Luque de Castro M.D., Determination of vitamins D₂ and D₃ in pharmaceuticals by supercritical-fluid extraction and HPLC separation with UV detection, Chromatographia, 2000, 51, 428-432.

Gfrerer M., Lankmayr E., Screening, optimization and validation of microwave-assisted extraction for the determination of persistent organochlorine pesticides, Analytica Chimica Acta, 2005, 533, 203-211.

Gigliotti C. L., Totten L.A., Offenbergh J.H., Atmospheric concentrations and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to the mid-atlantic east coast region, Environmental Science and Technology, 2005, 39, 5550-5559.

Godoi A.F.L., Ravindra K., Godoi R.H.M., Andrade S.J., Santiago-Silva M., Van Vaeck L., Van Grieken R., Fast chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning, *Journal of Chromatography A*, 2004, 1027, 49-53.

Grasso P., Benfenati E., Terreni M., Pregnolato M., Natangelo M., Pagani G., Deuterated internal standards for gas chromatographic-mass spectrometric analysis of polar organophosphorus pesticides in water samples, *Journal of Chromatography A*, 1998, 822, 91-99.

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*, 2003, 37, 5307-5317.

Hawthorne S.B., Trembley S., Moniot C.L., Grabanski C.B., Miller D.J., Static subcritical water extraction with simultaneous solid-phase extraction for determining polycyclic aromatic hydrocarbons on environmental solids, *Journal of Chromatography A*, 2000, 886, 237-244.

He J., Balasubramanian R., Determination of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons using accelerated solvent extraction, *Analytical Letters*, 2009, 42, 1603-1619.

Herbert P., Morais S., Paíga P., Alves A., Santos L., Development and validation of a novel method for the analysis of chlorinated pesticides in soils using microwave-assisted extraction headspace solid phase microextraction and gas chromatography–tandem mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 384, 810-816.

Hien T.T., Nam P.P., Yasuhiro S., Takayuki K., Norimichi T., Hiroshi B., Comparison of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons and their variability causes in the ambient air in Ho Chi Minh City, Vietnam and in Osaka, Japan, during 2005–2006, *Science of the Total Environment*, 2007, 382 70-81.

Hoffmann D., Wynder E.L., On the isolation and identification of polycyclic aromatic hydrocarbons, From the Section of Epidemiology, Division of Preventive Medicine, Sloan-Kettering Institute for Cancer, Research, New York. N.Y., 1960, 13, 1062-1073.

Hogendoorn E.A., Huls R., Dijkman E., Hoogerbrugge R., Microwave assisted solvent extraction and coupled-column reversed-phase liquid chromatography with UV detection use of an analytical restricted-access-medium column for the efficient multi-residue analysis of acidic pesticides in soils, *Journal of Chromatography A*, 2001, 938, 23-33.

Hollander M., Wolfe D., *Nonparametric Statistical Methods*, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York, 1999.

Iglesias-García I., Barriada-Pereira M., González-Castro M. J., Muniategui-Lorenzo S., López-Mahía P., Prada-Rodríguez D., Development of an analytical method based on microwave-assisted extraction and solid phase extraction cleanup for the determination of organochlorine pesticides in animal feed, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, 391, 745-752.

Jeannot R., Sabik H., Sauvard E., Genin E., Application of liquid chromatography with mass spectrometry combined with photodiode array detection and tandem mass spectrometry for monitoring pesticides in surface waters, *Journal of Chromatography A*, 2000, 879, 51-71.

Jonker M.T.O., Hawthorne S.B., Koelmans A.A., Extremely slowly desorbing polycyclic aromatic hydrocarbons from soot and soot-like materials: evidence by supercritical fluid extraction, *Environmental Science and Technology*, 2005, 39, 7889-7895.

Kameda Y., Shirai J., Komai T., Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: size distribution, estimation of their risk and their depositions to the human respiratory tract, *Science of the Total Environment*, 2005, 340, 71-80.

Karthikeyan S., Balasubramanian R., See S.W., Optimization and validation of a low temperature microwave-assisted extraction method for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter, *Talanta*, 2006, 69, 79-86.

Kayali-Sayadi M.N., Rubio-Barroso S, Garcia-Iranzo R., Polo-Diez L.M., Determination of selected polycyclic aromatic hydrocarbons in toasted bread by supercritical fluid extraction and HPLC with fluorimetric detection, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2000, 23, 1913-1925.

Kishida M., Imamura K., Takenaka N., Maeda Y., Viet P.H., Bandow H., Concentrations of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter and the gaseous phase at roadside sites in Hanoi, Vietnam, *Bulletin of Environmental, Contamination and Toxicology*, 2008, 81, 174-179.

Kodba Z.C., Marsel J., Microwave assisted extraction and sonication of polychlorobiphenils from river sediments and risk assesment by toxic equivalency factors, *Chromatographia*, 1999, 49, 21-27.

Konig J., Funcke W., Balfanz E., Grosch B., Pott F., Testing a high volume air sampler for quantitative collection of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Atmospheric Environment*, 1980, 14, 609-613.

Leal-Granadillo I.A., Alonso J.I.G., Sanz-Medel A., Determination of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate and vapour phases in Oviedo, Spain, by GC-MS, *Journal of Environmental Monitoring*, 2000, 2, 218-222.

Lee H.K., Recent applications of gas and high-performance liquid chromatographic techniques to the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates, *Journal of Chromatography A*, 1995, 710, 79-92.

Letellier M., Budzinski H., Microwave assisted extraction of organic compounds, *Analisis*, 1999, 27, 259-271.

Letellier M., Budzinski H., Charrier L., Capes S., Dorthe A.M., Optimization by factorial design of focused microwave assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from marine sediment, *Analytical Chemistry*, 1999, 364, 228-237.

Li K., Li H., Liu L., Hashi Y., Maeda T., Lin J-M., Solid-phase extraction with C₃₀ bonded silica for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matters by gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 2007, 1154, 74-80.

Liberti A., Ciccioli P., Cecinato A., Brancaleoni E., Di Palo C., Determination of nitrated-polyaromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in environmental samples by high resolution chromatographic techniques, *Journal of High Resolution Chromatography*, 1984, 7, 389-397.

Librando V., Tomaselli G., Tringali G., Optimization of supercritical fluid extraction by carbon dioxide with organic modifiers of polycyclic aromatic hydrocarbons from urban particulate matter, *Annali di Chimica by Società Chimica Italiana*, 2005, 95, 211-216.

Lintelmann J., Fischer K., Karg E., Schroppel A., Determination of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples by high-performance liquid chromatography and liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 381, 508.

Liu Y., Zhu L., Shen X., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air of Hangzhou, China, *Environmental Science and Technology*, 2001, 35, 840-844.

Liu L-B., Liu Y., Lin J-M., Tang N., Hayakawa K., Maeda T., Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: A review, *Journal of Environmental Sciences*, 2007a, 19, 1-11.

Liu Y., Tao S., Yang Y., Dou H., Yang Y., Coveney R.M., Inhalation exposure of traffic police officers to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during the winter in Beijing, China, *Science of the Total Environment*, 2007b, 383, 98-105.

Liu Y.N., Tao S., Dou H., Zhang T.W., Zhang X.L., Dawson R., Exposure of traffic police to polycyclic aromatic hydrocarbons in Beijing, China, *Chemosphere*, 2007c, 66, 1922-1928.

Lopes W.A., Rocha G.O., Pereira P.A.P., Oliveira F.S., Carvalho L.S., Bahia N.C., Conceição L.S., Andrade J.B., Multivariate optimization of a GC-MS method for determination of sixteen priority polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples, *Journal of Separation Science*, 2008, 31, 1787-1796.

Lopez-Avila V., Young R., Benedicto J., Ho P., Kim R., Beckert W.F., Extraction of organic pollutants from solid samples using microwave energy, *Analytical Chemistry*, 1995, 67, 2096-2102.

Lopez-Avila V., Benedicto J., Microwave-assisted extraction combined with gas chromatography and enzyme-linked immunosorbent assay, *Trends in Analytical Chemistry*, 1996, 15, 334-341.

López-Leitón T.J.L.Y., Yusty M.A.L., Piñeiro M.E.A., Lozano J.S., Simultaneous supercritical-fluid extraction of nine individual aliphatic hydrocarbons, aroclor 1260, aroclor 5460 and four PCB congeners from chicken liver, *Chromatographia*, 2000, 52, 109-111.

Luque de Castro M.D., Jiménez-Carmona M.M., Where is supercritical fluid extraction going?, *Trends in Analytical Chemistry*, 2000, 19, 223-228.

Mackay D., Shiu W.Y., Aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1977, 22, 399-402.

Mandal V., Mohan Y., Hemalatha S., Microwave assisted extraction – An innovative and promising extraction tool for medicinal plant research, *Pharmacognosy Reviews*, 2007, 1, 7-18.

Menichini E., Iacovella N., Monfredini F., Turrio-Baldassarri L., Relationships between indoor and outdoor air pollution by carcinogenic PAHs and PCBs, *Atmospheric Environment*, 2007, 41, 9518-9529.

Miguel A.H., Eiguren-Fernandez A., Jaques P.A., Froines J.R., Grant B.L., Mayo P.R., Sioutas C., Seasonal variation of the particle size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and of major aerosol species in Claremont, California, *Atmospheric Environment*, 2004, 38, 3241-3251.

Miller J.N., Miller J.C., *Statistics for analytical chemistry*, 4th edition, Harlow: Pearson Education Limited, London, 2000.

Morais S., Tavares O., Paíga P., Delerue-Matos C., Determination of chlorfenvinphos in soils by microwave-assisted extraction and stripping voltammetry with an ultramicroelectrode, *Analytical Letters*, 2007, 40, 1085-1097.

Morales S., Canosa P., Rodríguez I., Rubí E., Cela R., Microwave assisted extraction followed by gas chromatography with tandem mass spectrometry for the determination of triclosan and two related chlorophenols in sludge and sediments, *Journal of Chromatography A*, 2005, 1082, 128-135.

Morrison F.J., Cheseer N.S., Yoo J.W., Selavka M., Matrix and modifier effects in the supercritical fluid extraction of cocaine and benzoylecgonine from human hair, *Analytical Chemistry*, 1998, 70, 163-172.

Muller J., Rohbock E., Method for measurement of polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter in ambient air, *Talanta*, 1980, 27, 673-675.

Nakajima D., Goto S., Sugita K., Ohkubo T., Endo O., Yajima H., Ishii T., Gas/particle and size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Tokyo 2001-2002, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2004, 24, 647-656.

Nelson P.F., Tibbett A.R., Day S.J., Effects of vehicle type and fuel quality on real world toxic emissions from diesel vehicles, *Atmospheric Environment*, 2008, 42, 5291-5303.

NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health, Polynuclear aromatic hydrocarbons by GC: Method 5515, *NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM)*, fourth edition, 1994, 94-113.

NIOSH, National Institute for Occupational Safety and Health, Polynuclear aromatic hydrocarbons by HPLC: Method 5506, *NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM)*, fourth edition, 1998, 5-9.

Nunes G.S., Alonso R.M., Ribeiro M.L., Barceló D., Determination of aldicarb, aldicarb sulfoxide and aldicarb sulfone in some fruits and vegetables using high-performance liquid

chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 2000, 888, 113-120.

Ohura T., Amagai T., Sugiyama T., Fusaya M., Matsushita H., Characteristics of particle matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air in two cities in Shizuoka, Japan, *Atmospheric Environment*, 2004a, 38, 2045-2054.

Ohura T., Amagai T., Fusaya M., Matsushita H., Polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor environments and factors affecting their concentrations, *Environmental Science Technology*, 2004b, 38, 77-83.

Omar N.Y.M.J., Abas M.R.B., Ketuly K.A., Tahir N.M., Concentrations of PAHs in atmospheric particles (PM₁₀) and roadside soil particles collected in Kuala Lumpur, Malaysia, *Atmospheric Environment*, 2002, 36, 247-254.

Park S.S., Kim Y.J., Kang C.H., Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, 2002, 36, 2917-2924.

Pérez C., Velando A., Munilla I., López-Alonso M., Oro D., Monitoring polycyclic aromatic hydrocarbon pollution in the marine environment after the prestige oil spill by means of seabird blood analysis, *Environmental Science and Technology*, 2008, 42, 707-713.

Perraudin E., Budzinski H., Villenave E., Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on particles of atmospheric interest using pressurised fluid extraction, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 383, 122-131.

Piñeiro-Iglesias M., López-Mahía P., Vázquez-Blanco E., Muniategui-Lorenzo S., Prada Rodríguez D., Fernández-Fernández E., Microwave assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric particulate samples, *Journal Analytical Chemistry*, 2000, 367, 29-34.

Pleil J.D., Vette A.F., Rappaport S.M., Assaying particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from archived PM_{2.5} filters, *Journal of Chromatography A*, 2004, 1033, 9-17.

Portet-Koltalo F., Oukebdane K., Dionnet F., Desbène P.L., Optimisation of the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives from diesel particulate matter using microwave-assisted extraction, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2008, 390, 389-398.

Portet-Koltalo F., Oukebdane K., Dionnet F., Desbène P.L., Optimisation of supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives adsorbed on highly sorptive diesel particulate matter, *Analytica Chimica Acta*, 2009, 651, 48-56.

Poster D.L., Schantz M., M., Sander Lane C., Wise S.A., Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 386, 859-881.

Radcliffe C., Maguire K., Lockwood B., Applications of supercritical fluid extraction and chromatography in forensic science, *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, 2000, 43, 261-272.

Ravindra K., Bencs L., Wauters E., Hoog J., Deutsch F., Roekens E., Bleux N., Berghmans 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*, 2006, 40, 771-785.

Rawa-Adkonis M., Wolska L., Namiesnik J., Modern techniques of extraction of organic analytes from environmental matrices, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2003, 33, 199-248.

Reichardt P.B., Reidy S.K., Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons, an aspect of air pollution in Fairbanks, Alaska, Arctic, 1980, 33, 316-325.

Ribani M., Bottoli C.B.G., Collins C.H., Jardim I.C.S.F., Melo L.F.C., Validação em métodos cromatográficos e electroforéticos, *Química Nova*, 2004, 771-780.

Santiago E.C., Cayetano M.G., Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in the Philippines derived from passive sampler with polyurethane foam disk, *Atmospheric Environment*, 2007, 41, 4138-4147.

Sathrugnan K., Balasubramanian R., Evaluation of microwave-assisted extraction technique for determination of water-soluble inorganic species in urban airborne particulate matter, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 381, 1604-1608.

Shimmo M., Adler H., Hyötyläinen T., Hartonen K., Kulmala M., Riekkola M.-L., Analysis of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons by on-line coupled supercritical fluid extraction-liquid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry, *Atmospheric Environment*, 2002, 36, 2985-2995.

Shimmo M., Saarnio K., Aalto P., Hartonen K., Hyötyläinen T., Kulmala M., Riekkola M.-L., Particle size distribution and gas-particle partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in Helsinki urban area, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2004a, 47, 223-241.

Shimmo M., Anttila P., Hartonen K., Hyötyläinen T., Paatero J., Kulmala M., Riekkola M.L., Identification of organic compounds in atmospheric aerosol particles by on-line supercritical fluid extraction-liquid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 2004b, 1022, 151-159.

Shu Y.Y., Tey S.Y., Wu D.K.S., Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles using open-vessel focused microwave-assisted extraction, *Analytica Chimica Acta*, 2003, 495, 99-108.

Sin D.W.M., Wong Y.C., Choi Y.Y., Lam C.H., Louie P.K.K., Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Hong Kong, *Journal of Environmental Monitoring*, 2003, 5, 989-996.

Singh V.K., Patel D.K., Ram S., Mathur N., Siddiqui M.K.J., Behari J.R., Blood levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in children of Lucknow, India, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2008, 54, 348-354.

Skoog D.A., Leary J.J., High performance liquid chromatography in: principles of instrumental analysis, 4ed., Harcourt Brace College Publishers, Florida, 1992, 628-669.

Slezakova K., Pereira M.C., Reis M.A., Alvim-Ferraz M.C., Influence of traffic emissions on the composition of atmospheric particles of different sizes – Part 1: concentrations and elemental characterization, *Journal Atmospheric Chemistry*, 2007, 58, 55-68.

Soderstrom H., Bergqvist P., Passive air sampling using semi permeable membrane devices at different wind-speeds in situ calibrated by performance reference compounds, *Environmental Science and Technology*, 2004, 38, 4828-4834.

Soderstrom H., Hajslova J., Kocourek V., PAHs and nitrated PAHs in air of five European countries determined using SPMDs as passive samplers, *Atmospheric Environment*, 2005, 39, 1627-1640.

Song Y.F., Jing X., Fleischmann S., Wilke B.M., Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from soils and sediments, *Chemosphere*, 2002, 48, 993-1001.

Sousa A.M.M., Alves V.D., Morais S., Delerue-Matos C., Gonçalves M.P., Agar extraction from integrated multitrophic aquacultured *Gracilaria vermiculophylla*: Evaluation of a microwave-assisted process using response surface methodology, *Bioresource Technology*, 2010, 101, 3258-3267.

Spezzano P., Picini P., Cataldi D., Gas- and particle-phase distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in two-stroke, 50-cm³ moped emissions, *Atmospheric Environment*, 2009, 43, 539-545.

Srogi K., A Review: Application of microwave techniques for environmental analytical chemistry, *Analytical Letters*, 2006, 39, 1261-1288.

Srogi K., Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review, *Environmental Chemistry Letters*, 2007, 5, 169-195.

Sun L., Lee H.K., Microwave-assisted extraction behavior of nonpolar and polar pollutants in soil with analysis by high-performance liquid chromatography, *Journal of Separation Science*, 2002, 25, 67-76.

Talebi M., Ghassempour A., Talebpour Z., Rassouli A., Dolatyari L., Optimization of the extraction of paclitaxel from *Taxus baccata* L. by the use of, microwave energy, *Journal of Separation Science*, 2004, 27, 1130-36.

Taylor L.T., "Supercritical Fluid Extraction", John Wiley & Sons, INC., New York, 1996, 181.

Tsapakis M., Stephanou E.G., Collection of gas and particle semi-volatile organic compounds: use of an oxidant denuder to minimize polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during high-volume air sampling, *Atmospheric Environment*, 2003, 37, 4935-4944.

Tsapakis M., Stephanou E.G, Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution, *Environmental Pollution*, 2005, 133, 147-156.

Tuduri L., Harner T., Hung H., Polyurethane foam (PUF) disks passive air samplers: Wind effect on sampling rates, *Environmental Pollution*, 2006, 144, 377-383.

US-EPA, United States Environmental Protection Agency, Method 8310: Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods, SW-846, 1980.

US-EPA, United States Environmental Protection Agency, Method 3540: Extraction of nonvolatile and semivolatile organic compounds from solids such soils, relatively dry sludges and solid wastes, 1996a.

US-EPA, United States Environmental Protection Agency, Method 3542: Extraction of semivolatile analytes collected using method 0010 (modified method 5 sampling train), 1996b.

US-EPA, United States Environmental Protection Agency, Method 3561: Supercritical fluid extraction of polynuclear aromatic hydrocarbons, 1996c.

US-EPA, United States Environmental Protection Agency, Method 3546: Microwave extraction of VOC's and SVOCs (organophosphorus pesticides, organochlorine pesticides, chlorinated herbicides, phenoxy acid herbicides, PCBs), Cincinnati, OH, 2000.

US-EPA, United States Environmental Protection Agency, Method 610: Polynuclear aromatic hydrocarbons, part 136 guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants; appendix A: methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater, 40CFR136.1, 2005.

van Leeuwen S.M., Hayen H., Karst U., Liquid chromatography-electrochemistry-mass spectrometry of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, 378, 917-925.

Vardar N., Tasdemir Y., Odabasi M., Characterization of atmospheric concentrations and partitioning of PAHs in the Chicago atmosphere, *Science of the Total Environment*, 2004, 327, 163-174.

Vardar N., Esen F., Tasdemir Y., Seasonal concentrations and partitioning of PAHs in a suburban site of Bursa, Turkey, *Environmental Pollution*, 2008, 155, 298-307.

Villar P., Callejón M., Alonso E., Jiménez J.C., Guiraúm A., Optimization and validation of new method of analysis for polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge by liquid chromatography after microwave assisted extraction, *Analytica Chimica Acta*, 2004, 524, 295-304.

Wang X., Cheng H., Xu X., Zhuang G., Zhao C., A wintertime study of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} and PM_{2.5-10} in Beijing: Assessment of energy structure conversion, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157, 47-56.

WHO, World Health Organization, Environmental Health Criteria 202: Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons. IPCS, International Programme on Chemical Safety, Geneva, 1998.

Winefordner J.D., Sample preparation techniques in analytical chemistry, vol. 162, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2003.

Wu S.P., Tao S., Xu F.L., Dawson R., Lan T., Li B.G., Cao J., Polycyclic aromatic hydrocarbons in dust fall in Tianjin, China, Science of the Total Environment, 2005, 345, 115-126.

Wu S.P., Tao S., Liu W.X., Particle size distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in rural and urban atmosphere of Tianjin, China, Chemosphere, 2006, 62, 357-367.

Zhu L., Takahashi Y., Amagai T., Matsushita H., Highly sensitive automatic analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air, Talanta, 1997, 45, 113-118.

Zhu L., Wang J., Sources and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in kitchen air, China, Chemosphere, 2003, 50, 611-618.

Zuloaga O., Etxebarria N., Fernandez L.A., Madariaga J.M., Optimization and comparison of microwave assisted extraction and Soxhlet extraction for the determination of polychlorinated biphenyls in soil samples using an experimental design approach, Talanta, 1999, 50, 345-357.

CAPÍTULO III

3. HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS NO AR EXTERIOR

3.1. INTRODUÇÃO

No âmbito da saúde pública, a qualidade do ar ambiente continua a suscitar preocupação, pois os casos de problemas directamente causados pela exposição humana à poluição do ar ambiente continuam a aumentar na Europa (Directiva CE, 2004). Vários estudos epidemiológicos na Europa e Norte da América demonstraram a influência da poluição atmosférica na saúde humana (Boffetta, 2006; Pope e Dockery, 2006; Brunekreef, 2007; Viana et al., 2008; Pope et al., 2009). Segundo Brunekreef e Holgate (2002), a poluição do ar está fortemente associada a doenças pulmonares e cardiovasculares crónicas contraídas pelos humanos. No que se refere às partículas em suspensão no ar (em especial as de menor dimensão, $PM_{2,5}$) e compostos a elas associados, como é caso dos PAHs, os estudos demonstraram existir uma forte correlação entre o aumento da concentração destes poluentes no ar ambiente e o aumento dos casos de morbilidade e mortalidade prematura (Brunekreef e Holgate, 2002; Hoek et al., 2002; Janssen et al., 2003; Alvim-Ferraz et al., 2005).

A presença de PAHs como forma de poluição no ar ambiente é também um enorme motivo de inquietação do ponto de vista de saúde humana, devido à mutagenicidade, carcinogenicidade e ubiquidade de alguns deles (Boffeta et al., 1997; Kishida et al., 2008). Muitos dos PAHs com elevada massa molecular, incluindo o benz[a]antraceno, criseno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, indeno[1,2,3-cd]pireno, dibenz[a,h]antraceno e dibenzo[a,l]pireno, que são classificados como cancerígenos (possivelmente e provavelmente) (US-EPA, 1986; IARC, 2002; IARC, 2008; IARC, 2010), estão presentes no ar ambiente geralmente associados às PM, em especial à fracção inalável ($PM < 10 \mu m$). O conjunto constituído por (PAHs e PM) é uma perigosa combinação para a saúde animal e humana através da exposição atmosférica a estes poluentes (Srogi, 2007). Por este facto, várias investigações foram feitas no sentido de avaliar a associação e distribuição dos PAHs considerados prioritários nas PM do ar ambiente, principalmente nas $PM_{2,5}$ e PM_{10} (Yamasaki et al., 1982; Park et al., 2001; Mandalakis et al., 2002; Guo et al., 2003; Borrás e Tortajada-Genaro, 2007; Hien et al., 2007). Contudo, poucos são os estudos que se debruçaram na análise de PAHs presentes na fase gasosa do ar, bem como a correlação/distribuição dos mesmos entre a fase gasosa e as fracções $PM_{2,5}$ e PM_{10} (Tsapakis e

Stephanou, 2005). Alguns dos autores que estudaram a presença de PAHs na fase gasosa demonstraram que apenas os PAHs de baixa massa molecular (2-3 anéis) são detectados nesta fase (Tsapakis e Stephanou, 2005; Chen et al., 2007; Liu et al., 2007a; Kishida et al., 2008). Apesar destes PAHs apresentarem menor toxicidade, relativamente aos de maior massa molecular, e portanto, serem considerados menos prejudiciais para a saúde humana, são geralmente detectados em quantidades apreciáveis. Alguns trabalhos realizados na Europa detectaram concentrações totais de PAHs na fase gasosa que variaram entre 45 e 63 ng/m³, enquanto as concentrações totais de PAHs nas PM variaram entre 1,4 e 17 ng/m³ (Tsapakis e Stephanou, 2003; Tsapakis e Stephanou, 2005; Chirico et al., 2007), o que traduz a forte contribuição da fase gasosa no total de PAHs detectados no ar ambiente (PM e fase gasosa). Além disso, os PAHs com menor número de anéis (2-3 anéis) reagem com facilidade com outros poluentes, geralmente presentes no ar exterior, tais como, ozono e óxidos de azoto, podendo dar origem a compostos altamente tóxicos, fomentando assim a necessidade da análise dos PAHs não só na fracção de PM, mas também e em simultâneo na fracção gasosa do ar ambiente (Park et al., 2001; Robinson et al., 2006a; Robinson et al., 2006b).

Reconhecendo a perigosidade para a saúde humana da exposição às partículas em suspensão no ar ambiente, a União Europeia estabeleceu um limite legal de emissão de PM₁₀ no ar exterior, segundo a mais recente directiva que remota a 21 de Maio de 2008, referente à qualidade do ar (Directiva CE, 2008). Esta directiva teve como base, os valores limite estabelecidos na Directiva 1999/30/CE (Directiva CE, 1999), a qual foi transporta para Portugal em Abril de 2002 pelo Decreto-Lei nº 111/2002 (Decreto-Lei nº 111, 2002) e cujos valores se apresentam na tabela 3.1.

Tabela 3.1. Valor limite para as PM₁₀, segundo a directiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 21 de Maio de 2008, com base nos limites estabelecidos na Directiva 1999/30/CE.

PM ₁₀				
1.ª Fase			2.ª Fase	
Período	Valor limite	Ano de entrada em vigor	Valor limite	Ano de entrada em vigor
Diário	50 µg/m ³ ^a	1 Janeiro 2005	50 µg/m ³ ^b	1 Janeiro 2010
Ano civil	40 µg/m ³	1 Janeiro 2005	20 µg/m ³	1 Janeiro 2010

^a Não deverá ser excedido ao longo de um ano civil mais que 35 vezes.

^b Não deverá ser excedido ao longo de um ano civil mais que 7 vezes.

Tendo por base estudos anteriores e o reconhecimento das $PM_{2,5}$ como um dos poluentes atmosféricos mais perigosos para a saúde humana, a mesma directiva demonstra ainda o forte compromisso de melhorar a qualidade do ar na União Europeia através da fixação de normas vinculativas para as $PM_{2,5}$. Assim e nos termos da directiva 2008/50/CE, os estados membros da União Europeia são obrigados a reduzir a exposição das $PM_{2,5}$ nas zonas urbanas, em média 20% até 2020 com base nos níveis de 2010. A respectiva directiva obriga a reduzir os níveis de exposição às $PM_{2,5}$ para valores de concentração abaixo dos $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ até 2015 e abaixo dos $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ até 2020 nessas zonas.

Já no que diz respeito aos PAHs, o benzo[a]pireno tem sido o marcador utilizado para traduzir o risco da exposição humana a misturas de PAHs no ar ambiente (Directiva CE, 2004). Com o objectivo de minimizar os efeitos nocivos dos PAHs na saúde humana e no ambiente, o Parlamento Europeu definiu como valor limite legal para o benzo[a]pireno $1 \text{ ng}/\text{m}^3$ na fracção PM_{10} . Este valor refere-se ao valor médio num ano civil, correspondente a um número mínimo de medições devidamente distribuídas ao longo da semana e do ano, de acordo com a directiva 2004/107/CE (Directiva CE, 2004). Ainda de acordo com a mesma directiva, a União Europeia recomenda a monitorização de outros PAHs relevantes, tais como, benz[a]antraceno, benzo[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, indeno[1,2,3-cd]pireno e dibenz[a,h]antraceno, de modo a enriquecer a informação quanto à presença de outros PAHs no ar ambiente, embora para estes últimos os valores limite ainda não tenham sido estabelecidos. A legislação em vigor, referente aos PAHs, tem suscitado algumas dúvidas, quanto à capacidade em garantir que o nível destes poluentes no ar ambiente seja inofensivo para a saúde pública (Pufulete et al., 2004). Se por um lado, apenas estabelece o valor limite de benzo[a]pireno na fracção PM_{10} , quando diversas investigações revelaram as $PM_{2,5}$ como a fracção mais perigosa para a saúde humana. Por outro lado, não inclui a fracção gasosa do ar, que é geralmente a fracção que maior contributo apresenta na totalidade dos PAHs detectados no ar ambiente. Por último, o benzo[a]pireno, tal como já foi referido no capítulo I, tem-se mostrado inadequado como indicador devido ao facto de poderem estar presentes no ar ambiente PAHs de maior toxicidade, como é o caso do dibenzo[a,l]pireno, que se estima ter um potencial carcinogénico 100 vezes superior ao marcador em vigor (Okona-Mensah et al., 2005). Apesar de ser apontado como o PAH com maior poder cancerígeno, escassos são os trabalhos que incluem o dibenzo[a,l]pireno na determinação e presença do mesmo no ar ambiente (Kameda et al., 2005). Geralmente os estudos limitam-se apenas à determinação dos PAHs considerados prioritários pela US-EPA (Nielsen, 1996; Hayakawa et al., 2002; Hien et al., 2007).

O tráfego automóvel é hoje considerado uma das principais fontes responsável pela emissão de PAHs e partículas para a atmosfera (Cacciola et al., 2002; EEA, 2006; Hien et al., 2007; Liu et al., 2007a; Kishida et al., 2008). Em países com elevada densidade populacional, como a China, onde é habitual atingirem-se elevados picos de poluição atmosférica, é frequente os teores de PAHs associados às PM em locais influenciados pelo tráfego automóvel excederem largamente os teores detectados em zonas industriais (Chang et al., 2006).

A emissão de PAHs provenientes dos motores automóveis depende do tipo de motor (gasolina ou diesel), carga, idade, tipo e qualidade do combustível e modo de condução, incluindo o arranque a frio (Ravindra et al., 2008). Paturel et al. (1996) verificaram existir maior emissão de PAHs no arranque a frio, principalmente em carros a gasolina. Similarmente, Devos et al. (2006) constataram que o arranque a frio de veículos a gasolina pode provocar a emissão de PAHs em cerca de dez vezes mais que os veículos a diesel. Contudo, e excluindo o arranque a frio, estudos revelaram que os veículos a diesel são responsáveis por uma maior emissão de partículas inaláveis e PAHs, associados às fases gasosa e particulada, comparativamente aos veículos a gasolina (Nelson et al., 2008; Ravindra et al., 2008). Em alguns países europeus, como é o caso de Portugal, o número de veículos a diesel tende a aumentar. A título de exemplo, no ano 2000, este tipo de veículos ultrapassou 30% do total de veículos de passageiros em França, Áustria e Bélgica (Krzyzanowski et al., 2005). De acordo com o estudo realizado pelo Observador Cetelem Portugal (Cetelem, 2009), no ano 2006 e 2007, os carros a diesel contribuíram com 65% do total de carros vendidos em Portugal, sendo que a venda de carros a gasolina correspondeu apenas a 34%. Prevê-se ainda, que nos próximos anos, Portugal seja um dos países onde mais se investirá em carros a diesel. Em resposta à tendência crescente de aquisição de carros a diesel, a União Europeia introduziu normas mais rigorosas nas emissões dos veículos a diesel, que só poderão ser alcançadas através de uma combinação entre a melhoria da tecnologia dos motores a diesel e a utilização de combustíveis de melhor qualidade (Nelson et al., 2008).

PAHs específicos têm sido sugeridos como indicadores de vários processos ou fontes de emissão responsáveis pela presença de PAHs no meio ambiente, especialmente no que se refere às emissões provenientes do tráfego automóvel e identificação da predominância do tipo de motor (gasolina ou diesel) (Ravindra et al., 2008). Níveis elevados de benzo[g,h,i]perileno e fenantreno são característicos dos veículos a motor (Smith e Harrison, 1998; Ravindra et al. 2006a). Segundo Miguel et al. (1998), Marr et al. (1999) e Guo et al. (2003), os motores a diesel são responsáveis pela emissão de PAHs de menor massa molecular (3-4 anéis), tais como o fenantreno, fluoranteno, pireno e criseno, enquanto que os

motores a gasolina são responsáveis pela emissão de PAHs de maior massa molecular (5-6 anéis), tais como o benzo[a]pireno, dibenz[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno.

Além da análise individual de PAHs específicos, o uso de rácios entre eles tem sido sucessivamente empregue por vários autores na identificação das principais fontes de emissão destes compostos (Kavouras et al., 2001; Guo et al., 2003; Zhang et al., 2005; Ravindra et al., 2006a). Kavouras et al. (2001) e Guo et al. (2003) sugerem que os valores do rácio indeno[1,2,3-cd]pireno/(indeno[1,2,3-cd]pireno + benzo[g,h,i]perileno) entre 0,35 e 0,70 indicam emissões provenientes de motores a diesel. Ainda segundo Khalili et al. (1995) e Guo et al. (2003), o rácio benzo[a]pireno/(benzo[a]pireno + criseno) próximo de 0,5 revela predominância dos motores a diesel e próximo de 0,73 indica emissão de veículos a gasolina.

Apesar dos rácios entre PAHs específicos terem-se revelado adequados na identificação das principais fontes de emissão de PAHs para o ar ambiente, os mesmos devem ser utilizados com alguma precaução, uma vez que, devido à reactividade de alguns PAHs com outras espécies poluentes também presentes no ar ambiente (ozono, óxidos de azoto, *etc.*), a relação entre os PAHs pode ser alterada (Robinson et al., 2006a; Robinson et al., 2006b). Adicionalmente à reactividade atmosférica, a degradação dos PAHs pode ocorrer durante o processo de amostragem, reflectindo-se numa alteração dos níveis de PAHs presentes na atmosfera e posteriormente na relação entre eles, levando a uma incorrecta identificação das fontes de emissão através do valor dos rácios (Tsapakis e Stephanou, 2003).

O transporte e o destino dos PAHs na atmosfera dependem em parte dos níveis de concentração em que estão presentes e das respectivas características e propriedades (Vardar e Noll, 2003; Tasdemir e Esen, 2007). Como compostos orgânicos semi-voláteis, os PAHs, e tal como já foi referido no capítulo I, aparecem na atmosfera na forma de gás ou associados às partículas. A partição entre ambas as fases (gasosa ou particulada) depende não só das características de cada um dos compostos, mas também, das condições meteorológicas, das características das partículas e da respectiva concentração (Bae et al., 2002; Goss, 2004). A distribuição dos PAHs entre a fase gasosa e as PM é um factor importante na previsão dos processos responsáveis pela remoção destes compostos do ar ambiente, os quais podem ser: (i) transformação/degradação dos compostos; (ii) permutação ar-água (os PAHs podem ser adsorvidos e posteriormente volatilizados sob determinadas condições); (iii) deposição atmosférica (Ollivon et al., 2002; Caslavsky e Kotlarikova, 2003; Tasdemir e Esen, 2007). A deposição dos PAHs presentes na atmosfera consiste numa acumulação ou adsorção destes na superfície de qualquer tipo de material e consequente entrada no ambiente terrestre, sendo

considerada a causa predominante da contaminação do solo, água e vegetação por estes poluentes (Cereceda-Balic et al., 2002; Gocht et al., 2007). Geralmente a deposição atmosférica é classificada em: (i) deposição húmida: ocorre quando os PAHs sob a forma gasosa e ou partículas são incorporados ou dissolvidos em gotículas formadas devido à precipitação, sendo transferidos para a superfície terrestre e da água através da chuva ou neve; (ii) deposição seca: resulta da sedimentação/adsorção directa dos PAHs sob a forma de gás ou partículas nas superfícies receptoras, quando não há precipitação (Cereceda-Balic et al., 2002; Tasdemir e Esen, 2007).

O grau de deposição húmida dos PAHs pode ser directamente avaliado pela determinação do teor destes na precipitação (Pollman et al., 2002; Bodnár e Hlavay, 2005), tornando-se um processo de avaliação, em geral, mais simples. A estimativa da intensidade da deposição seca é um processo mais complicado e embora este tipo de deposição tenha vindo a atrair o interesse por parte da comunidade científica, não existe ainda nenhum método de colheita consensual, capaz de avaliar correctamente este tipo de deposição (Vardar et al., 2002; Bodnár e Hlavay, 2005; Tasdemir e Esen, 2007). Contudo, estudos experimentais utilizaram algumas superfícies para a avaliação directa da deposição seca, incluindo superfícies metálicas, filtros de fibra de vidro revestidos e não revestidos, pratos contendo fluidos, superfícies com água e plantas (Bidleman, 1988; Bae et al., 2002; Lee e Lee, 2004; Tasdemir et al., 2004, Ollivon et al., 2002; Gocht et al., 2007). O fluxo de deposição seca dos PAHs, pode ser determinado pela concentração destes poluentes nas partículas e pela velocidade de deposição (Bodnár e Hlavay, 2005; Tasdemir e Esen, 2007), embora este último processo seja mais complexo, uma vez que, a velocidade de deposição é influenciada por vários factores, tais como, tamanho das partículas às quais estão associados os PAHs, características e estado da superfície receptora e condições meteorológicas (temperatura, velocidade do vento e humidade relativa). De acordo com Wania et al. (1998) a distribuição dos compostos orgânicos semi-voláteis entre qualquer superfície receptora e o ar ambiente depende essencialmente da temperatura.

Elevados níveis de deposição de PAHs e outros poluentes ambientais é geralmente encontrado em regiões urbanas afectadas, em geral, por elevados níveis de poluentes (Vardar et al., 2002; Tasdemir et al., 2004). Ollivon et al. (2002) avaliaram a deposição (seca e húmida) anual de PAHs, numa zona urbana, tendo encontrado um fluxo médio de deposição de um total de 14 PAHs (classificados como prioritários pela US-EPA) de $234 \mu\text{g}/\text{m}^2$, com maior grau de deposição durante os meses de Inverno. Verificaram ainda, que o fluoranteno (4 anéis) e o pireno (4 anéis) corresponderam aos compostos mais abundantes (20 e 19%, respectivamente)

da deposição total dos 14 PAHs, seguindo-se o fenantreno (3 anéis) e o criseno (4 anéis) com uma abundância de 15 e 11%, respectivamente. Resultados análogos foram obtidos por Polkowska et al. (2000) e Halsal et al. (2000) que verificaram que o fenantreno, o fluoranteno e o pireno são geralmente os PAHs detectados em maior quantidade em amostras que tendem a revelar a deposição destes poluentes em zonas urbanas, influenciadas pelo tráfego de veículos a motor. Similarmente, Lee e Lee (2004), do total dos 16 PAHs considerados prioritários pela US-EPA, verificaram maior deposição dos PAHs de 2, 3 e 4 anéis, aos quais correspondeu uma abundância de 38, 28 e 24%, respectivamente. A deposição do total dos 16 PAHs durante o Inverno foi também muito mais elevada do que a verificada durante o Verão. Ainda segundo os mesmos autores, quer durante o Inverno, quer durante o Verão a deposição húmida revelou ser 1,6 vezes maior do que a deposição seca na remoção dos PAHs da atmosfera. Esta conclusão aponta a precipitação como um dos principais veículos de deslocação dos PAHs da atmosfera, principalmente os que se encontram na fase gasosa, para as superfícies terrestres, sendo dominante no processo de deposição.

Além da contaminação de solos, água e vegetação, a deposição atmosférica seca e húmida de vários poluentes orgânicos e inorgânicos tem sido apontada como o principal agente responsável pela deterioração e degradação dos materiais construtivos (pedra, tijolo, *etc.*) dos edifícios em geral, mas principalmente dos edifícios históricos e monumentos (Sabbioni, 2000; Marinoni et al., 2003; Tittarelli et al., 2008). Estes últimos são geralmente mais afectados pela poluição atmosférica, devido a uma maior exposição temporal e ainda devido à estrutura rústica que se pretende manter, o que implica menor revestimento do material superficial. As crostas negras e os filmes negros são os tipos de deteriorações mais intimamente associados à poluição do ar e conduzem à degradação do substrato pétreo dos edifícios, em especial dos históricos e monumentos (Begonha, 2001; Sabbioni et al., 2003; Martínez-Arkarazo et al., 2007; Madureira, 2008).

As crostas negras são essencialmente constituídas por gesso (sulfato de cálcio diidratado), contendo poluentes ambientais como cinzas volantes porosas de natureza carbonosa, ricas em enxofre, cinzas volantes de superfície lisa, essencialmente constituídas por silício e alumínio, poeiras silicatadas em suspensão, poluentes orgânicos e inorgânicos e óxidos de azoto, que se acumulam nas superfícies dos edifícios e são aprisionados nos cristais de gesso (Amoroso e Fassina, 1983; Del Monte e Sabbioni, 1987; Camuffo e Bernardi, 1990; Derbez e Lefèvre, 1996; Begonha, 2001). A razão entre as concentrações de sulfato e de cálcio das crostas negras é superior à razão estequiométrica do gesso. O excesso de enxofre traduz principalmente a influência do elevado número de cinzas volantes esféricas porosas presentes

nas amostras deste tipo de deterioração (Fassina, 1992; Begonha, 2001). As crostas negras formam-se em zonas húmidas e protegidas das fachadas, não sujeitas à acção directa da chuva e à lixiviação, estando submetidas ao humedecimento indirecto por parte da mesma (Begonha, 2001). Permanecem húmidas durante períodos consideráveis de tempo devido à percolação por capilaridade na rede porosa das pedras de soluções a partir dos pontos de penetração das águas das chuvas ou de escoamento. Exemplo típico do trajecto das soluções por capilaridade é dado pelas crostas negras formadas sob as cornijas, com localização simétrica e a alguns centímetros de distância das juntas onde escoam as águas da chuva.

As primeiras teorias sobre a génese das crostas negras reflectem os tipos de rochas dos monumentos inicialmente estudados. O facto de a maior parte dos monumentos, ter sido construída com rochas carbonatadas, conduziu a uma sobrevalorização dos fenómenos de transformação da calcite (CaCO_3) em gesso por acção do dióxido de enxofre ou do ácido sulfúrico (Begonha, 2001). Assim, o dióxido de enxofre, um dos principais gases componentes de atmosferas poluídas em áreas urbanas, transforma-se, por oxidação, em ácido sulfúrico que, por sua vez, ataca facilmente as rochas carbonatadas, reagindo com o carbonato de cálcio e originando o sulfato de cálcio diidratado (gesso - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Saiz-Jimenez, 1995; Saiz-Jimenez, 1997; Sabbioni et al., 2003; Martínez-Arkarazo et al., 2007). Arnold e Zehnder (1989), Hammecker (1993) e Begonha (2001) afirmam não existirem dúvidas sobre a origem atmosférica do gesso, uma vez que somente fornecimentos exteriores regulares e constantes, tais como a água das chuvas e os aerossóis, possibilitam a omnipresença deste mineral, qualquer que seja a natureza química e petrográfica do suporte pétreo. As águas das chuvas são assim a principal fonte de iões cálcio e sulfato necessários para a cristalização do gesso nas crostas negras.

Estudos anteriores revelaram a complexidade da composição das crostas negras, demonstrando que a diversidade de compostos orgânicos aprisionados nas matrizes minerais, depende da natureza das partículas, aerossóis e poluentes em geral presentes na atmosfera que envolve o edifício ou monumento e portanto poderá variar entre localidades e países (Machill et al., 1997; Saiz-Jimenez, 1997). Contudo, Saiz-Jimenez (1993) sugere que as crostas negras formadas em diferentes materiais de construção, mas pertencentes ao mesmo edifício ou monumento apresentam composição similar.

Os filmes negros, por sua vez, formam-se em zonas expostas, mas geralmente não submetidas aos ventos associados aos principais episódios de precipitação, isto é orientadas a Sul ou Sudoeste. Aparecem sobre substratos não carbonatados como granitos e tijolos, não se formando sobre rochas carbonatadas, dado que nesses materiais pétreos, essas áreas estão

submetidas à lixiviação da calcite (Begonha, 2001). Os filmes negros são uma das deteriorações dominantes, constituindo, a par da desagregação granular, uma das duas deteriorações com maior expressão nos edifícios e monumentos do Porto. Segundo Begonha (2001), os filmes negros têm espessuras médias compreendidas entre os 50 e os 210 μm , variando aproximadamente entre os 40 e 370 μm . Estes valores são da mesma ordem de grandeza dos referidos por Nord e Tronner (1992) e Nord e Ericsson (1993) (20 a 200 μm) e superiores aos apresentados por Schiavon (1993, 1996) (40 a 50 μm) em filmes negros da Torre dos Clérigos, no Porto.

Informação quanto à presença de PAHs nas crostas e filmes negros é reduzida, limitando-se geralmente, a uma análise qualitativa (Saiz-Jimenez, 1997; Gaviño et al., 2004; Martínez-Arkarazo et al., 2007), incapaz de demonstrar a predominância e perfil destes poluentes na deposição e posterior degradação das fachadas dos edifícios expostas às condições atmosféricas envolventes.

A análise morfológica e a caracterização elementar das crostas e filmes negros são, geralmente, realizadas através da combinação entre a observação visual e o uso de técnicas analíticas, tais como, microscopia electrónica de varrimento (SEM), difracção de raio-X (XRD), espectrometria de infravermelho por transformada de fourier (FTIR), fluorescência de raio X (XRF) (empregue geralmente na análise dos metais pesados), análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA) (Marinoni et al., 2003; Schiavon et al., 2004; Martínez-Arkarazo et al., 2007; Tittarelli et al., 2008; Moroni e Pitzurra, 2008). Estudos anteriores, que se destinaram à análise morfológica e à composição das crostas negras, foram unânimes quanto à composição base das mesmas, revelando que as crostas negras possuem uma estrutura rica em gesso, com micro cristais de morfologia lamelar de bordos arredondados predominante, associados a compostos de silício (quartzo, mica e feldspato) e partículas atmosféricas suspensas. Os mesmos estudos revelaram ainda que as crostas negras formam um sistema complexo constituído por cerca de 0,40% de carbono elementar (Tittarelli et al., 2008), compostos orgânicos, enxofre (óxidos, sulfatos e outros derivados orgânicos) e pequenas quantidades de outros elementos, incluindo metais pesados (Marinoni et al., 2003; Schiavon et al., 2004; Martínez-Arkarazo et al., 2007; Tittarelli et al., 2008).

Observações por SEM mostram que os filmes negros exibem características que se assemelham ao aspecto homogéneo e rugoso de uma argamassa projectada contra uma parede, recobrando de forma contínua a superfície das pedras graníticas, sendo constituídos por uma

enorme quantidade de partículas de reduzida dimensão (raramente ultrapassando os 10 a 20 μm) agregadas por uma matriz de material homogéneo provavelmente de natureza amorfa (Begonha, 2001). Estas partículas caracterizam-se por uma grande complexidade mineralógica e morfológica, destacando-se os cristais xenomórficos de quartzo, feldspatos e micas; partículas ricas em ferro, xenomórficas, de aspecto não cristalino; cinzas volantes esféricas de superfície lisa ou porosa e raros cristais de gesso (Begonha, 2001). Distinguem-se das crostas negras por quantidades mais elevadas em ferro, enquanto que estas denotam forte enriquecimento em enxofre e cálcio. Nord e Tronner (1991, 1992) e Nord e Ericsson (1993) consideram que o excesso de ferro nas amostras de filmes negros da Suécia resulta quer da poluição atmosférica (tráfego automóvel e poluição industrial) quer da quantidade em ferro da própria rocha devido à reacção das águas das chuvas ácidas com os minerais que contêm ferro.

Em amostras de filmes negros da Suécia e Polónia, Nord e Tronner (1992) e Nord e Ericsson (1993) referem que o carbono aparece sob a forma de poeiras e sujidades de grafite mal cristalizada e de compostos orgânicos. A poluição urbana e industrial foi apontada pelos autores como responsáveis na origem de grande parte destes compostos com diferenciação nítida entre amostras de filmes negros recolhidas em zonas urbanas e em zonas rurais pouco submetidas ao impacto da poluição atmosférica.

Tendo como base os aspectos aqui focados, o trabalho apresentado neste capítulo visou avaliar a influência do tráfego automóvel na emissão de PM e de 18 PAHs (16 considerados prioritários pela US-EPA, o dibenzo[a,l]pireno e o benzo[j]fluoranteno), bem como a distribuição destas espécies poluentes entre as fases gasosa e particulada ($\text{PM}_{2,5}$ e PM_{10}). Para tal, foi efectuada a quantificação dos respectivos poluentes num local directamente influenciado pelas emissões do tráfego automóvel e num local de referência (isento de tráfego). O efeito da poluição e deposição atmosférica na deterioração de edifícios históricos inseridos em ambientes influenciados pelas emissões provenientes do tráfego automóvel foi também analisado, nomeadamente na composição morfológica e presença de PAHs nas crostas negras e filmes negros e posterior correlação com os níveis de concentração dos mesmos poluentes no ar ambiente.

3.2. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

3.2.1. Amostragem

3.2.1.1. Selecção dos Locais de Estudo

As amostras de ar exterior foram recolhidas num local influenciado pelo tráfego automóvel (Tr) e num local de referência (Rf). O local influenciado pelo tráfego automóvel corresponde ao mesmo local descrito no subcapítulo 2.2.1 do capítulo II. O local de referência seleccionado para o estudo foi na Senhora do Minho, distrito de Viana do Castelo (latitude 41° 48' 13" N, longitude 8° 41' 64" W e altitude 777 m), a aproximadamente cerca de 15 km da costa, numa área remota. Situa-se a acerca de 100 km a norte da cidade do Porto, de acordo com a figura 3.1. Esta região é considerada um local de referência (Larsen et al., 1999), dada a ausência de fontes de poluição relativamente próximas. Neste local existe uma estação de medida da qualidade do ar, cujo ambiente é classificado em rural e o tipo de influência é considerado de fundo, de acordo com a Agência Portuguesa de Ambiente.

As diferentes fracções do ar exterior (PM_{2,5}, PM₁₀, TSP e fase gasosa) foram recolhidas e armazenadas de acordo com o procedimento descrito no subcapítulo 2.2.1 do capítulo II.

A duração, fracções do ar recolhidas, tempo diário de amostragem e condições meteorológicas de cada uma das campanhas de amostragem de ar exterior são descritas na tabela 3.2.

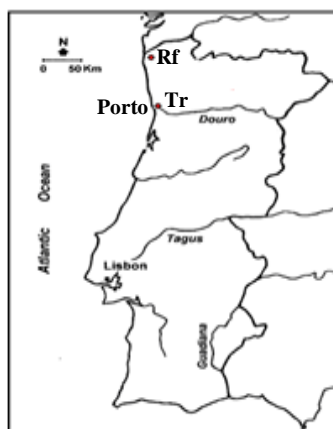


Figura 3.1. Posição geográfica dos locais de tráfego (Tr) e referência (Rf).

Tabela 3.2. Data, duração, fracções recolhidas e condições meteorológicas das campanhas de ar exterior.

	Ar exterior	
	Local de Tráfego	Local de Referência
Data	22/11/2008 a 11/12/2008	06/05/2008 a 18/05/2008
Duração	18 dias consecutivos	13 dias consecutivos
Fracções recolhidas	PM _{2,5} , PM ₁₀ , TSP e fase gasosa	PM _{2,5} , PM ₁₀ , TSP e fase gasosa
Fluxo de ar (m ³ /h)	2,3	2,3
Tempo de amostragem (h)	24	24
Temperatura média do ar (°C)	10 ± 2*	11 ± 6
Humidade relativa média (%)	81 ± 12*	
Intensidade média do vento (m/s)	3,7 ± 1*	
Radiação solar média (KJ/m ²)	6594 ± 3482*	

* dados fornecidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia, relativo à estação meteorológica de Pedras Rubras do Porto (estação mais próxima do ponto de amostragem).

Os valores de alguns parâmetros meteorológicos, bem como de alguns poluentes atmosféricos principais, foram registados durante a campanha de ar exterior no local influenciado pelas emissões de tráfego automóvel (tabela 3.3). Os valores diários dos parâmetros meteorológicos foram fornecidos pelo Instituto Nacional de Meteorologia, relativo à estação meteorológica de Pedras Rubras, Porto. As concentrações médias e máximas diárias de alguns poluentes tiveram como fonte a Agência Portuguesa do Ambiente, referente à estação das Antas (estação mais próxima do local de amostragem), classificada como urbana de tráfego.

Tabela 3.3. Parâmetros meteorológicos e concentração de alguns poluentes atmosféricos principais registados durante a campanha de ar exterior no local influenciado pelo tráfego automóvel.

Data	Dia semanal	O ₃	NO ₂	CO	SO ₂	PM ₁₀	O ₃	NO ₂	CO	SO ₂	Tm	HR	FF	RRR	RAD
		Valor máximo (µg/m ³)	Valor máximo (µg/m ³)	Valor máximo (µg/m ³)	Valor máximo (µg/m ³)	Valor médio (µg/m ³)	Valor médio (µg/m ³)	Valor médio (µg/m ³)	Valor médio (µg/m ³)	Valor médio (µg/m ³)					
22/11/08	Sábado	48,0	90,0	1329,0	15,0	25,0	21,4	52,2	682,7	4,6	13,7	70	4,5	0	10699
23/11/08	Domingo	51,0	53,0	599,0	4,0	32,0	26,2	36,5	460,4	2,2	11,6	79	3,3	0	10431
24/11/08	Segunda	60,0	101,0	684,0	7,0	11,0	37,2	33,7	356,1	3,5	10,0	83	5,4	3,4	5631
25/11/08	Terça	37,0	140,0	774,0	11,0	22,0	18,4	57,5	602,3	1,5	8,6	67	5,3	0	10517
26/11/08	Quarta	35,0	183,0	1139,0	15,0	23,0	12,9	76,0	764,0	6,7	7,0	61	2,8	0	10233
27/11/08	Quinta	51,0	117,0	1189,0	15,0	20,0	24,8	60,8	646,7	4,2	7,5	64	3	0	10153
28/11/08	Sexta	64,0	130,0	1338,0	13,0	32,0	20,2	54,5	848,1	6,2	7,6	85	3,5	17,8	3083
29/11/08	Sábado	78,0	99,0	945,0	6,0	13,0	37,6	52,3	612,9	1,7	7,9	79	3,9	24,2	3707
02/12/08	Terça	27,0	154,0	1653,0	32,0	30,0	8,4	81,9	1028,0	8,4	5,8	80	1,8	0,1	9532
03/12/08	Quarta	47,0	118,0	1769,0	8,0	23,0	26,4	48,5	706,0	3,6	10,5	88	3,5	10,6	3527
04/12/08	Quinta	51,0	82,0	1246,0	9,0	23,0	24,3	43,8	608,7	4,3	11,6	97	2,7	7,7	1235
05/12/08	Sexta	61,0	114,0	1037,0	5,0	24,0	26,0	49,5	615,6	2,6	12,6	94	2,2	0,3	2837
06/12/08	Sábado	48,0	77,0	1086,0	2,0	23,0	35,2	32,6	544,9	1,1	12,9	97	6,5	15,8	2070
07/12/08	Domingo	61,0	121,0	1258,0	1,0	11,0	39,0	34,8	402,8	0,3	12,8	96	2,7	16,3	4855
08/12/08	Segunda	30,0	71,0	1378,0	7,0	28,0	10,2	38,1	704,1	3,0	12,4	92	2,3	0,1	8546
09/12/08	Terça	52,0	91,0	497,0	7,0	13,0	35,2	38,8	412,4	2,6	10,0	69	6,2	0	9037
10/12/08	Quarta	57,0	90,0	870,0	7,0	15,0	24,5	54,8	523,8	2,9	8,2	71	3,1	0	9246
11/12/08	Quinta	43,0	97,0	920,0	25,0	24,0	9,3	63,2	777,2	7,0	7,2	84	3,1	6,1	3353

Tm- temperatura média do ar; **HR**- humidade relativa média; **FF**- intensidade média do vento; **RRR**- quantidade total de precipitação; **RAD**- quantidade total da radiação solar.

3.2.1.2. Crostas e Filmes Negros

As amostras de crostas negras e filmes negros foram recolhidas durante Janeiro de 2009 num edifício histórico (Igreja da Lapa) com fachadas de granito lavrado (figura 3.2 a), cujo ano de construção foi 1759 e está situado na cidade do Porto (freguesia de Cedofeita). Em frente ao edifício encontra-se uma movimentada estrada, a qual dá acesso a pontos importantes da cidade do Porto, nomeadamente o hospital da Ordem da Lapa, lojas comerciais, serviços públicos, *etc.* O edifício está sujeito à exposição contínua de poluentes atmosféricos devido à acentuada afluência de tráfego automóvel que é verificada diariamente na zona. A figura 3.2 b revela as concentrações anuais médias de alguns poluentes atmosféricos principais, tais como, NO₂, SO₂, NO, NO_x e CO, entre o ano 2002 a 2007, monitorizados pela Agência Portuguesa do Ambiente na estação meteorológica da Boavista (estação mais próxima do edifício em estudo). Os poluentes CO, NO₂ e SO₂ afectam especialmente a durabilidade dos materiais à base de cimento, devido ao seu comportamento ácido. Os compostos NO₂ e SO₂ ocorrem geralmente devido ao aquecimento doméstico e devido às emissões provenientes dos veículos com motores a diesel, justificando a estabilidade verificada ao longo dos anos (Tittarelli et al., 2008).

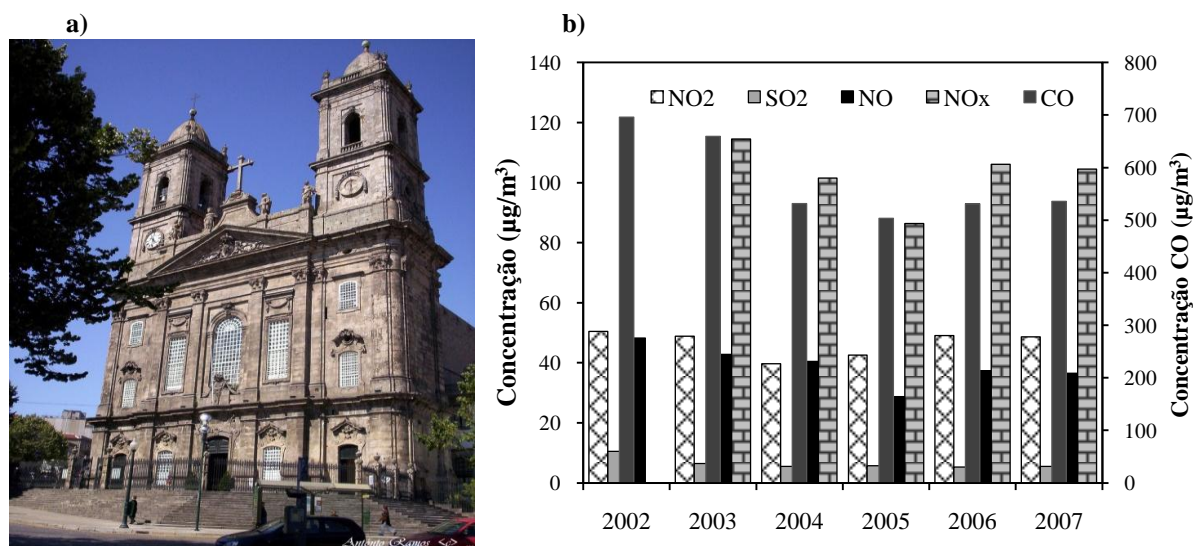


Figura 3.2. a) Imagem da Igreja da Lapa; b) concentração média anual de alguns poluentes atmosféricos principais monitorizados numa área próxima do edifício em estudo, entre o ano 2002 a 2007.

A totalidade das amostras de crostas negras e de filmes negros (figura 3.3) foram recolhidas em diferentes fachadas do edifício e em vários pontos (a diferentes alturas do solo), de modo a proporcionar uma amostragem mais generalizada, capaz de representar correctamente o edifício em estudo.

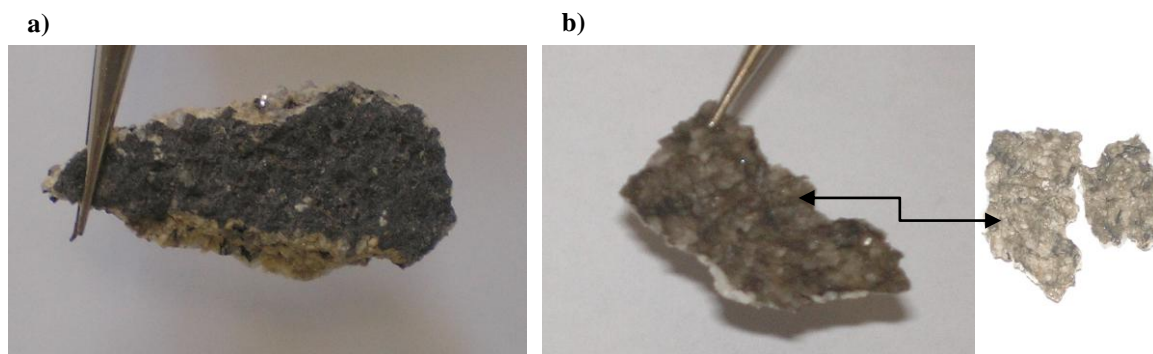


Figura 3.3. a) Amostra de filme negro, formado na superfície do material de construção; b) amostra de crosta negra.

As amostras, depois de recolhidas, foram envolvidas em papel de alumínio, colocadas em caixas de plástico individuais, vedadas com parafilm e armazenadas a - 20 °C.

3.2.2. Determinação e Análise dos PAHs

Os PAHs presentes nas diversas fracções do ar e nas amostras de crostas negras e filmes negros foram determinados recorrendo à metodologia baseada na MAE (acetonitrilo a 110 °C durante 20 min) e na análise por HPLC-FLD-PAD descrita nos subcapítulos 2.2.3 a 2.2.5 do capítulo II. Na MAE dos PAHs das amostras de crostas negras e filmes negros, o volume de acetonitrilo requerido por amostra, para uma massa triturada de cerca de 500 mg de crosta negra e 1000 mg de filme negro, foi de 20 mL.

3.2.3. Análise Morfológica e Elementar das Crostas e Filmes Negros

A análise morfológica e elementar das crostas negras e filmes negros foi realizada por microscopia electrónica de varrimento (JOEL, JSM-6301), equipado com um sistema de micro análise de raio-X (SEM-EDS) e por FTIR (BOMEN, MB model).

3.2.4. Determinação do Carbono Orgânico Total nas Crostas e Filmes Negros

O teor de carbono orgânico total (TOC) presente nas amostras de crostas negras e filmes negros foi determinado pela diferença entre o teor de carbono total (TC) e o teor de carbono inorgânico (IC). Para tal foi utilizado um analisador de carbono orgânico total (TOC-VCSN, Shimadzu, Japão) em Solid Sample Module (SSM-5000 A, Shimadzu, Japão).

3.2.5. Análise Estatística

No tratamento dos dados foi aplicado o teste *t* de *Student* para determinar a diferença estatística ($p < 0,05$, bilateral) entre as concentrações médias obtidas nos dois locais de amostragem (tráfego e referência), através do software SPSS 17.1.

3.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1. Influência do Tráfego Automóvel na Emissão de Partículas e de PAHs

A correcta e eficaz avaliação da influência do tráfego automóvel na emissão de PAHs e PM para o ar ambiente só é possível por comparação com os níveis destes poluentes verificados em locais sem fontes de emissão significativas. Um local com estas características é designado por local de referência (Larssen et al., 1999). Alguns estudos realizados, no sentido de avaliar a influência do tráfego automóvel, compararam as emissões de PAHs em localidades afectadas pelo tráfego automóvel e localidades rurais. No entanto, uma região rural pode não ser considerada local de referência, porque, e embora haja provavelmente menor tráfego, não é completamente isento desta fonte de PAHs. Além disso, algumas zonas rurais têm nas proximidades estradas ou auto-estradas, onde se verifica acentuada circulação rodoviária e portanto emissão de PAHs e outros poluentes. Neste trabalho a emissão de PM e PAHs (na fracção de PM e gasosa) no ar exterior, devido ao tráfego automóvel, foi estudada por comparação entre os níveis detectados num local fortemente influenciado por emissões de tráfego automóvel e o local de referência.

3.3.1.1. PM_{2,5}, PM₁₀ e TSP

A concentração média, mínima, máxima e outros parâmetros estatísticos relevantes para as PM_{2,5}, PM₁₀ e TSP, monitorizadas durante a campanha de ar exterior no local influenciado pelo tráfego automóvel e no local de referência, estão ilustrados na figura 3.4.

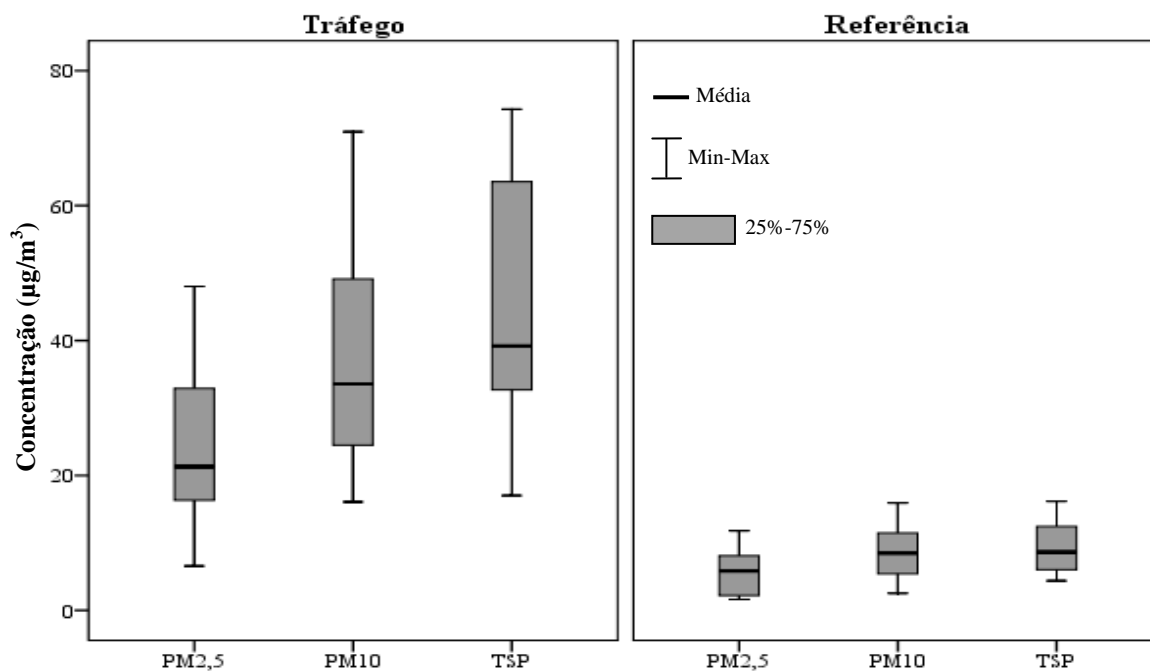


Figura 3.4. Concentrações de PM_{2,5}, PM₁₀ e TSP obtidas no local influenciado pelo tráfego automóvel e no local de referência: média, mínimo, máximo, percentis 25 e 75%.

No local influenciado pelas emissões de tráfego automóvel, as concentrações de PM_{2,5}, PM₁₀ e TSP variaram entre 6,6 e 59,9 µg/m³ (média 25,2 µg/m³), entre 16,1 e 70,9 µg/m³ (média 36,2 µg/m³) e entre 17,0 e 74,3 µg/m³ (média 45,1 µg/m³), respectivamente. Os valores das concentrações de PM_{2,5} obtidas no local influenciado pelo tráfego automóvel foram similares aos obtidos por outros autores, que avaliaram a concentração mássica da mesma fracção de partículas, na cidade do Porto (Slezakova et al., 2007; Oliveira et al., 2010). Relativamente ao local de referência, as concentrações de PM_{2,5}, PM₁₀ e TSP variaram entre 1,6 e 11,8 µg/m³ (média 5,8 µg/m³), 2,5 e 15,9 µg/m³ (média 8,7 µg/m³) e entre 4,4 e 16,2 µg/m³ (média 9,8 µg/m³), respectivamente. A análise estatística destes valores permite concluir que as concentrações das PM foram significativamente diferentes, sendo mais elevadas no local fortemente influenciado pelo tráfego automóvel, registando-se aumentos nas concentrações de 330% nas PM_{2,5}, 320% nas PM₁₀ e 360% nas TSP. Este aspecto demonstra o forte impacto da poluição automóvel na emissão de PM_{2,5}, PM₁₀ e TSP.

A fracção de $PM_{2,5}$ representou em média 70% da fracção PM_{10} monitorizada no local influenciado pelo tráfego automóvel e cerca de 66% no local de referência. Já a fracção PM_{10} , por seu lado, representou em média 80 a 90% das TSP em ambos os locais de amostragem, o que significa que as partículas de tamanho superior a $10\ \mu m$ corresponderam a uma minoria (cerca de 10%) e portanto as partículas em suspensão no ar são constituídas essencialmente por $PM_{2,5}$ e $PM_{2,5-10}$.

Com o objectivo de verificar a relação entre as diferentes fracções de PM, foram calculados os rácios $PM_{10}/PM_{2,5}$ e PM_{10}/TSP nos dois locais de amostragem, os quais estão representados na figura 3.5.

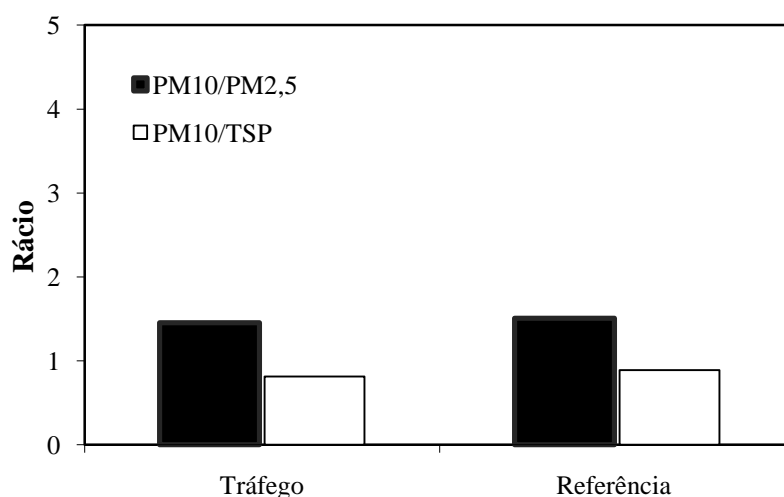


Figura 3.5. Relação entre as diferentes fracções de PM monitorizadas no local influenciado pelo tráfego e no local de referência.

Verificou-se que o rácio $PM_{10}/PM_{2,5}$ apresentou valores superiores a 1 durante toda a campanha, quer no local influenciado pelo tráfego, quer no local de referência, sendo que em cerca de 18% dos dias da campanha no local afectado pelo tráfego automóvel a concentração de PM_{10} foi o dobro a concentração de $PM_{2,5}$. O mesmo foi verificado por Bourote et al. (2005), os quais apuraram que a fracção $PM_{2,5-10}$ pode atingir o valor da fracção $PM_{2,5}$. Relativamente ao rácio PM_{10}/TSP , foram obtidos valores próximos de 1, de acordo com a figura 3.5, sugerindo que as TSP são praticamente constituídas por PM_{10} . Por outro lado, verificou-se não existir diferença significativa ($p < 0,05$) entre a concentração média das duas fracções de partículas (PM_{10} e TSP), quer no local de referência, quer no local de tráfego. Ohura et al. (2004), do mesmo modo, verificaram que a fracção de partículas com diâmetro

aerodinâmico maior que 10 μm ($\text{PM} > 10 \mu\text{m}$) não diferiam significativamente da concentração da fracção PM_{10} .

Outro aspecto relevante e preocupante observado é o facto da concentração de PM_{10} durante a campanha no local influenciado pelo tráfego automóvel ter ultrapassado o limite diário imposto pela legislação em vigor ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Directiva CE, 2008) em 20% do total dos dias de amostragem. Ainda segundo a mesma directiva, o valor limite das $\text{PM}_{2,5}$ até 2015 deverá ser fixado em $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Apesar da concentração média de $\text{PM}_{2,5}$ registada durante a mesma campanha ter sido de $25,2 \pm 14 \mu\text{g}/\text{m}^3$, se a legislação para a fracção $\text{PM}_{2,5}$ já estivesse em vigor, só neste curto período de dias teria sido ultrapassado o valor limite em 30% do total dos dias de duração da campanha.

3.3.1.2. Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

As tabelas 3.4 e 3.5 revelam as concentrações médias e a gama de variação das concentrações individuais dos 18 PAHs, bem como, a concentração média total dos PAHs (ΣPAHs) associados às $\text{PM}_{2,5}$, PM_{10} , fase gasosa e ao ar, no local influenciado pelo tráfego e no local de referência, respectivamente.

Tabela 3.4. Nível de cada PAH detectado no local influenciado pelo tráfego automóvel nas fases particulada (PM_{2,5} e PM₁₀) e gasosa, e no ar.

Composto	Nº anéis	Fase particulada				Fase gasosa		Ar (PM ₁₀ + fase gasosa)	
		PM _{2,5} (ng/m ³)		PM ₁₀ (ng/m ³)		(ng/m ³)		(ng/m ³)	
		Média	Min-Max	Média	Min-Max	Média	Min-Max	Média	Min-Max
Naftaleno	2	0,115	n.d.-0,537	0,119	n.d.-0,363	3,50	n.d.-14,7	3,62	n.d.-14,7
Acenaftileno	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7,84	0,180-25,0	7,84	0,180-25,0
Acenafteno	3	0,00368	n.d.-0,0662	0,00578	n.d.-0,104	1,84	0,210-4,99	1,84	0,209-4,99
Fluoreno	3	0,0573	0,0267-0,117	0,0582	0,0210-0,115	6,49	1,47-13,9	6,54	1,51-13,9
Fenantreno	3	0,731	0,248-1,65	0,801	0,158-1,66	18,1	4,85-36,8	18,9	5,14-38,5
Antraceno	3	0,457	0,00819-1,23	0,504	0,0353-1,29	1,38	0,269-3,07	1,89	0,318-4,23
Fluoranteno	4	1,26	0,0949-5,82	1,16	0,0729-3,03	4,89	1,77-9,56	6,05	2,03-11,5
Pireno	4	1,37	0,233-4,17	1,56	0,261-4,32	5,08	1,61-9,44	6,64	1,89-13,8
Benz[a]antraceno	4	0,983	0,0621-2,70	1,09	0,0641-2,86	0,0585	0,00715-0,195	1,15	0,0790-3,06
Criseno	4	1,49	0,137-3,54	1,63	0,146-3,71	n.d.	n.d.	1,63	0,146-3,71
Benzo[b+j]fluoranteno	5	4,51	0,485-9,56	4,84	0,512-9,96	n.d.	n.d.	4,84	0,512-9,96
Benzo[k]fluoranteno	5	0,929	0,104-2,51	0,994	0,111-2,27	n.d.	n.d.	0,994	0,111-2,27
Benzo[a]pireno	5	1,88	0,120-4,34	2,02	0,136-4,78	n.d.	n.d.	2,02	0,136-4,78
Dibenzo[a,l]pireno	6	0,0809	0,00503-0,352	0,0920	0,00689-0,412	n.d.	n.d.	0,0920	0,00689-0,412
Dibenz[a,h]antraceno	5	1,69	0,0664-4,22	1,88	0,0897-5,18	n.d.	n.d.	1,88	0,0897-5,18
Benzo[g,h,i]perileno	6	2,10	0,244-4,42	2,24	0,265-4,97	n.d.	n.d.	2,24	0,265-4,97
Indeno[1,2,3-cd]pireno	6	1,56	0,157-3,34	1,79	0,214-4,30	n.d.	n.d.	1,79	0,214-4,30
ΣPAHs		19,2	2,06-43,2	20,8	2,14-45,2	49,1	10,5-106	69,9	16,8-149

n.d. não detectado

Tabela 3.5. Nível de cada PAH detectado no local de referência nas fases particulada (PM_{2,5} e PM₁₀) e gasosa, e no ar.

Composto	Nº anéis	Fase particulada				Fase gasosa		Ar (PM ₁₀ + fase gasosa)	
		PM _{2,5} (ng/m ³)		PM ₁₀ (ng/m ³)		(ng/m ³)		(ng/m ³)	
		Média	Min-Max	Média	Min-Max	Média	Min-Max	Média	Min-Max
Naftaleno	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,16	n.d.-1,2	0,16	n.d.-1,2
Acenaftileno	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acenafteno	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,042	n.d.-0,29	0,042	n.d.-0,29
Fluoreno	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,59	0,15-1,5	0,59	0,15-1,5
Fenantreno	3	0,044	0,015-0,13	0,055	n.d.-0,17	1,6	0,42-3,6	1,6	0,58-3,6
Antraceno	3	0,023	n.d.-0,066	0,028	n.d.-0,073	0,14	n.d.-0,34	0,16	0,032-0,34
Fluoranteno	4	0,032	n.d.-0,10	0,044	n.d.-0,15	0,37	0,093-0,74	0,40	0,096-0,76
Pireno	4	0,026	n.d.-0,075	0,030	n.d.-0,10	0,44	0,098-0,65	0,46	0,15-0,65
Benz[a]antraceno	4	0,014	n.d.-0,030	0,029	n.d.-0,20	n.d.	n.d.	0,029	n.d.-0,20
Criseno	4	0,046	n.d.-0,11	0,049	n.d.-0,12	n.d.	n.d.	0,049	n.d.-0,11
Benzo[b+j]fluoranteno	5	0,075	0,0039-0,21	0,089	0,0060-0,23	n.d.	n.d.	0,089	0,0060-0,23
Benzo[k]fluoranteno	5	0,021	0,0028-0,047	0,026	0,0029-0,073	n.d.	n.d.	0,026	0,0029-0,073
Benzo[a]pireno	5	0,027	0,0035-0,057	0,035	0,0045-0,087	n.d.	n.d.	0,035	0,0045-0,087
Dibenzo[a,l]pireno	6	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dibenz[a,h]antraceno	5	0,12	0,025-0,33	0,15	0,028-0,39	n.d.	n.d.	0,15	0,029-0,39
Benzo[g,h,i]perileno	6	0,029	0,0032-0,072	0,033	0,0049-0,074	n.d.	n.d.	0,033	0,0049-0,074
Indeno[1,2,3-cd]pireno	6	0,050	0,0069-0,15	0,065	0,0073-0,20	n.d.	n.d.	0,065	0,0073-0,20
∑PAHs		0,51	0,082-1,3	0,63	0,092-1,8	3,3	1,3-6,5	3,8	1,6-7,6

n.d. não detectado

As concentrações médias do Σ PAHs detectadas no local influenciado pelo tráfego nas $PM_{2,5}$, PM_{10} e fase gasosa foram 19 ± 13 , 21 ± 14 e 49 ± 28 ng/m^3 , respectivamente, o que correspondeu a um total médio de $69,9 \pm 39,7$ ng de PAHs por cada m^3 de ar (soma das concentrações da fase gasosa e das PM_{10} ; tabela 3.4). Relativamente ao local de referência, os valores das concentrações médias do Σ PAHs foram $0,5 \pm 0,4$; $0,6 \pm 0,5$ e $3,3 \pm 1,6$ ng/m^3 nas $PM_{2,5}$, PM_{10} e fase gasosa, respectivamente. O tráfego automóvel promoveu fortemente a emissão da generalidade de PAHs, tendo-se registado um aumento de cerca de 1700% no nível do Σ PAHs detectado no ar relativamente ao local de referência ($3,8 \pm 1,8$ ng/m^3 ; tabela 3.5).

A presença de PAHs no local de referência seleccionado para o estudo poderá ser justificada essencialmente pelo transporte dos poluentes de locais mais fortemente poluídos, uma vez que o local de referência está isento de circulação automóvel e de outras fontes emissoras características dos PAHs.

Na fase gasosa foram detectados essencialmente os PAHs com 2-3 anéis (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno e antraceno; figura 3.6), estes corresponderam a cerca de 60 e 70% do total de PAHs detectados no ar do local influenciado pelo tráfego e do local de referência, respectivamente. Estes resultados reforçam a importância da avaliação dos PAHs na fase gasosa, uma vez que o naftaleno e o benz[a]antraceno (que também foi presente na fase gasosa no local de tráfego) são classificados como possivelmente cancerígenos (IARC, 2002; IARC, 2008; IARC, 2010) e representaram cerca de 7% na fase gasosa do local influenciado pelo tráfego automóvel. Chirico et al. (2007) durante o estudo que efectuaram sobre a distribuição dos PAHs entre a fase gasosa e as TSP, numa movimentada artéria a 15 km de Roma, concluíram que 99% dos PAHs presentes no ar encontravam-se na fase gasosa. Em ambos os locais de amostragem (tráfego e referência), os PAHs com mais de 4 anéis aromáticos foram maioritariamente associados às $PM_{2,5}$ e PM_{10} , como é possível verificar pela figura 3.6, enquanto os PAHs com 2-3 anéis predominaram na fase gasosa. Os PAHs de 4 anéis distribuíram-se entre a fase particulada e gasosa.

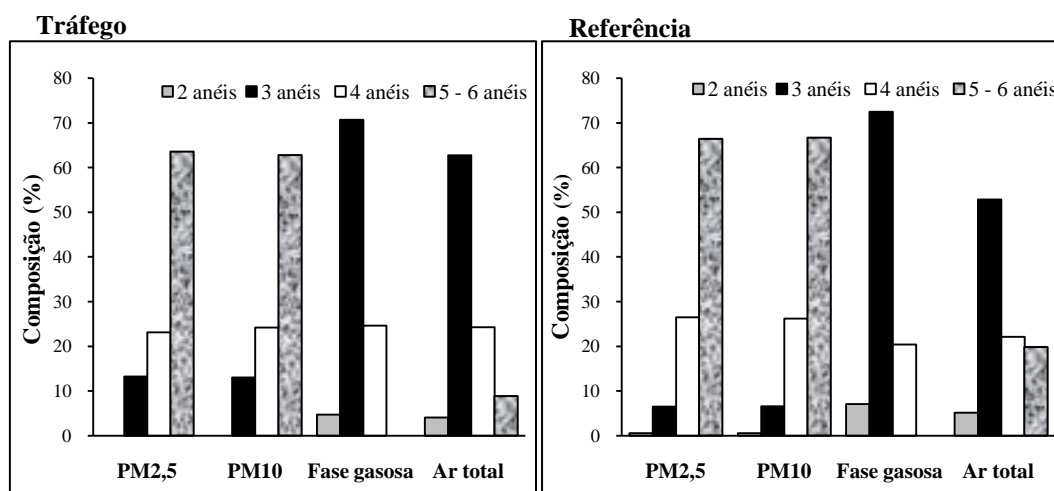


Figura 3.6. Distribuição dos PAHs nas diferentes fracções do ar, consoante o número de anéis.

Os PAHs de baixa massa molecular (2-3 anéis) são mais voláteis e por isso têm maior afinidade com a fase gasosa, enquanto os PAHs de maior massa molecular (5-6 anéis) são menos voláteis e apenas em condições de elevadas temperaturas seria possível a sua presença na fase gasosa (Sroki et al., 2007; Ravindra et al., 2008). Já os PAHs de 4 anéis têm capacidade de se distribuírem entre ambas as fases (gasosa e particulada) (Chirico et al., 2007; Chen et al., 2007).

Os PAHs com 5-6 anéis dominaram a fase particulada (PM_{2,5} e PM₁₀) no local influenciado pelo tráfego automóvel, sendo os mais abundantes por ordem decrescente: o benzo[b+j]fluoranteno (ca. 24% do total de PAHs), o benzo[g,h,i]perileno (ca. 11%), o benzo[a]pireno (ca. 10%), o dibenz[a,h]antraceno (ca. 9%) e o indeno[1,2,3-cd]pireno (ca. 8%). Enquanto na fase gasosa o PAH mais abundante foi o fenantreno (ca. 37%), seguido do acenaftileno (ca. 16%) e do fluoreno (ca. 13%).

Durante a campanha de ar exterior realizada no local influenciado pelo tráfego automóvel, o nível médio de benzo[a]pireno detectado nas PM₁₀ foi de $2,0 \pm 1,5 \text{ ng/m}^3$, valor este superior ao limite legal (1 ng/m^3 na fracção PM₁₀) estabelecido pela União Europeia, segundo a directiva 2004/107/CE (Directiva CE, 2004). O valor limite foi excedido em cerca de 70% do total dos dias de amostragem, o que revela um aspecto preocupante do ponto de vista de saúde pública, dado o potencial carcinogénico do benzo[a]pireno. O dibenz[a,h]antraceno, que segundo vários autores é portador de um potencial cancerígeno 5 vezes superior ao do benzo[a]pireno (Pufulete et al., 2004; Okona-Mensah et al., 2005), apresentou uma concentração média de $1,9 \pm 1,4 \text{ ng/m}^3$ na mesma fracção de partículas. O dibenzo[a,l]pireno sustenta outra preocupação, pois apesar de ter sido detectado nas PM em menor quantidade

comparativamente aos restantes PAHs, é apontado como o PAH mais perigoso, com um factor de toxicidade de cerca de 100 vezes maior que o benzo[a]pireno (Pufulete et al., 2004; Okona-Mensah et al., 2005).

Outros PAHs classificados como possivelmente cancerígenos, apresentaram também concentrações elevadas nas PM₁₀ no local influenciado pelo tráfego automóvel, como é o caso do benzo[b+j]fluoranteno ($4,8 \pm 3,2 \text{ ng/m}^3$), benzo[g,h,i]perileno ($2,2 \pm 1,4 \text{ ng/m}^3$) e indeno[1,2,3-cd]pireno ($1,8 \pm 1,3 \text{ ng/m}^3$). Em geral, os níveis dos PAHs de maior toxicidade (5-6 anéis) detectados no local influenciado pelo tráfego automóvel comparativamente com os detectados em algumas cidades Europeias (Tsapakis e Stephanou, 2005; Chirico et al., 2007; Kishida et al., 2008) foram significativamente mais elevados.

Os valores relativamente elevados no desvio padrão da concentração de cada PAH no local influenciado pelo tráfego deve-se essencialmente à discrepância na emissão de PAHs, que se verificou entre os dias da semana (com acentuada afluência de tráfego) e os dias de descanso (fins de semana), nos quais se verificou uma queda acentuada das emissões de partículas e PAHs, dada a diminuição das emissões automóveis.

Em qualquer um dos locais (tráfego ou referência), a concentração de cada um dos PAHs foi similar em ambas as fracções de partículas analisadas (PM_{2,5} e PM₁₀). No local influenciado pelo tráfego, cerca de 90% do total de PAHs detectados na fracção PM₁₀ corresponderam à fracção PM_{2,5} e os restantes 10% à fracção PM_{2,5-10}. Relativamente ao local de referência, cerca de 80% dos PAHs presentes nas partículas foram associados às PM_{2,5}. Estes resultados apontam para o facto de os PAHs característicos das PM estarem maioritariamente associados às PM_{2,5}. Resultados similares foram obtidos por Shimmo et al. (2004) e Ohura et al. (2004). Estes autores concluíram que cerca de 80% dos PAHs sob a forma de partículas estão preferencialmente associados às PM_{2,5}. Esta conclusão desperta uma forte inquietação e aponta para um problema grave do ponto de vista da saúde humana, uma vez que as PM_{2,5}, são consideradas as mais perigosas, dada a facilidade com que podem penetrar o tecido dos pulmões e aumentar o risco de cancro do pulmão.

Na presença das emissões provenientes do tráfego automóvel e de acordo com as tabelas 3.4 e 3.5 o \sum PAHs aumentou cerca de 3200% nas partículas e 1400% na fase gasosa relativamente ao total de PAHs detectados nas amostras do local de referência. Com o objectivo de avaliar detalhadamente a influência do tráfego automóvel na emissão individual de cada PAH estudado, o rácio entre a concentração média registada para cada um dos PAHs no local de tráfego e referência foi calculado e é representado a seguir na figura 3.7.

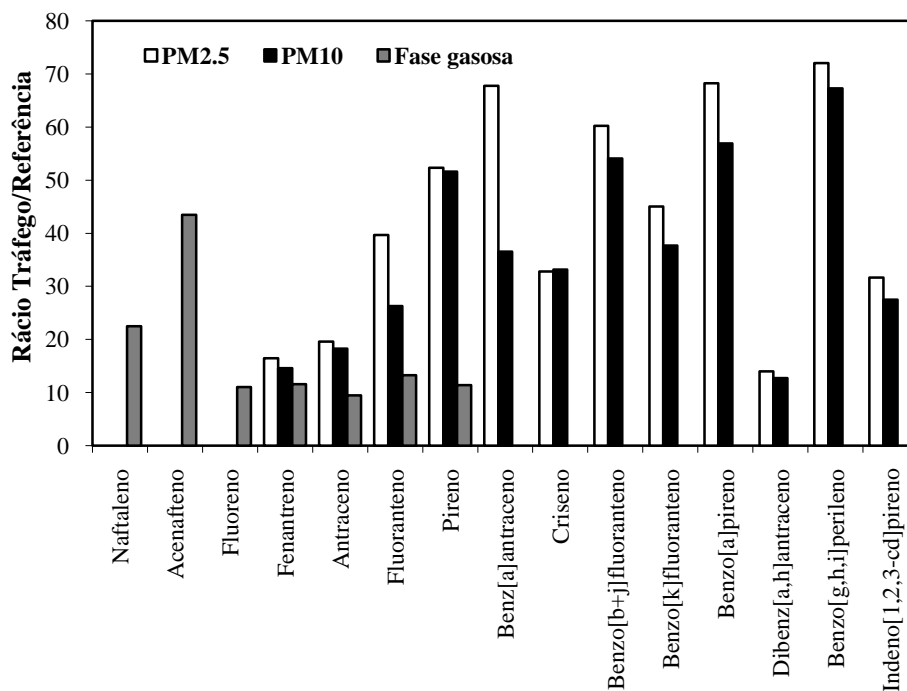


Figura 3.7. Rácio entre a concentração média obtida no local de tráfego e no local de referência para cada PAH em estudo, nas diferentes frações do ar analisadas.

Os rácios individuais de cada PAH (tráfego/referência) variaram nas PM_{2,5} entre 14 (dibenz[a,h]antraceno) e 72 (benzo[g,h,i]perileno), e nas PM₁₀ variaram entre 13 (dibenz[a,h]antraceno) e 67 (benzo[g,h,i]perileno) e entre 9 (antraceno) e 43 (acenafteno) na fase gasosa. Estes valores elevados dos rácios individuais revelam uma forte associação entre a emissão de PAHs quer associados às partículas quer associados à fase gasosa e as emissões provenientes do tráfego automóvel. Este promoveu um aumento do nível de PAHs associados às PM, em especial às PM_{2,5}, relativamente à fase gasosa, o que demonstra o forte impacto do tráfego automóvel na emissão de PAHs associados às PM_{2,5}. Esta é uma informação particularmente importante, uma vez que, dos estudos que abordam a fase gasosa, poucos são os que relatam a concentração dos PAHs na fase gasosa e a sua correlação entre as PM. Geralmente, apenas é discriminado o teor dos poluentes na fase gasosa e nas TSP (Tsapakis e Stephanou, 2005; Chirico et al., 2007; Liu et al., 2007b; Kishida et al., 2008; Nelson et al., 2008, Dejean et al., 2009).

Os resultados permitiram constatar uma acentuada influência do tráfego automóvel na concentração dos PAHs de 5-6 anéis associados às partículas, tais como o benzo[g,h,i]perileno (aumentou *ca.* 6600%), o benzo[a]pireno (aumentou *ca.* 5600%), o benzo[b+j]fluoranteno (aumentou *ca.* 5300%), o benzo[k]fluoranteno (aumentou *ca.* 3700%), o indeno[1,2,3-cd]pireno (aumentou *ca.* 2700%) e o dibenz[a,h]antraceno, (aumentou *ca.*

1200%) comparativamente ao local de referência. Estes PAHs são característicos das emissões automóveis (Guo et al., 2003; Dallarosa et al., 2008) e dado o seu poder cancerígeno são mais prejudiciais à saúde humana, apresentando um perigo iminente para a população que diariamente está exposta às emissões automóveis.

Relativamente aos PAHs característicos da fase gasosa, os que registaram maior aumento, na presença de tráfego foram o acenafteno, que aumentou cerca de 4200% e o naftaleno que revelou um aumento de cerca 2200%. Os restantes PAHs dominantes da fase gasosa, aumentaram cerca de 1000% relativamente ao local de referência. Em suma, os resultados demonstraram que em qualquer fracção do ar (PM_{2,5}, PM₁₀ e fase gasosa) as emissões automóveis promovem um aumento significativo na concentração individual de cada PAH, especialmente os de maior toxicidade, bem como na concentração total dos PAHs, apontando o tráfego automóvel como uma fonte importante e de grande impacto na emissão de PAHs.

Segundo alguns autores, o criseno, o benzo[b]fluoranteno, o benzo[a]pireno, o dibenz[a,h]antraceno, o benzo[g,h,i]perileno e o indeno[1,2,3-cd]pireno são indicadores da combustão incompleta dos motores automóveis (Guo et al., 2003; Dallarosa et al., 2008; Wang et al., 2008). O uso de rácios binários entre PAHs específicos, de modo avaliar e identificar as principais fontes de emissão de PAHs no ar exterior, principalmente na identificação da emissão proveniente da poluição dos automóveis e identificação preferencial do tipo de motor (diesel ou gasolina) tem sido frequentemente empregue. Geralmente, os rácios são determinados apenas na fase particulada (Guo et al., 2003; Tsapakis e Stephanou, 2003; Ravindra et al., 2008; Vardar et al., 2008), contudo, e uma vez que, alguns PAHs são preferencialmente encontrados na fase gasosa é importante que os marcadores (rácios) sejam determinados tendo em conta a fase de particulada e a fase gasosa (ar). Neste trabalho os rácios benzo[a]pireno/benzo[g,h,i]perileno, indeno[1,2,3-cd]pireno/(indeno[1,2,3-cd]pireno + benzo[g,h,i]perileno), fenantreno/(fenantreno + antraceno) e benzo[a]pireno/(benzo[a]pireno + criseno) foram determinados e estão descritos na tabela 3.6.

De acordo com Kavouras et al. (2001) e Guo et al. (2003), valores de rácio fenantreno/(fenantreno + antraceno) superiores a 0,70 e o rácio indeno[1,2,3-cd]pireno/(indeno[1,2,3-cd]pireno + benzo[g,h,i]perileno) entre 0,35 e 0,70 indicam presença de PAHs devido às emissões automóveis, especialmente de motores a diesel. As mesmas fontes são reveladas pelo rácio benzo[a]pireno/benzo[g,h,i]perileno compreendido entre 0,46-0,81 (Vardar et al., 2008) e pelo rácio benzo[a]pireno/(benzo[a]pireno + criseno) próximo de 0,5 (Guo et al., 2003; Ravindra et al., 2008). Os rácios determinados confirmaram a forte

influência das emissões automóveis (em especial de motores a diesel), como causa dominante da presença de PAHs no local influenciado pelo tráfego automóvel.

Tabela 3.6. Rácios indicadores entre PAHs obtidos para o local influenciado pelo tráfego automóvel.

Rácio	Valor obtido	Gama requerida	Fonte de emissão
Benzo[a]pireno/benzo[g,h,i]perileno	0,90	(0,46-0,81) ^a	Motores a diesel
Indeno[1,2,3-cd]pireno/(indeno[1,2,3-cd]pireno + benzo[g,h,i]perileno)	0,44	0,35-0,70 ^b	Motores a diesel
Fenantreno/(fenantreno + antraceno)	0,91	> 0,70 ^b	Motores a diesel
Benzo[a]pireno/(benzo[a]pireno + criseno)	0,55	≈ 0,5 ^c	Motores a diesel

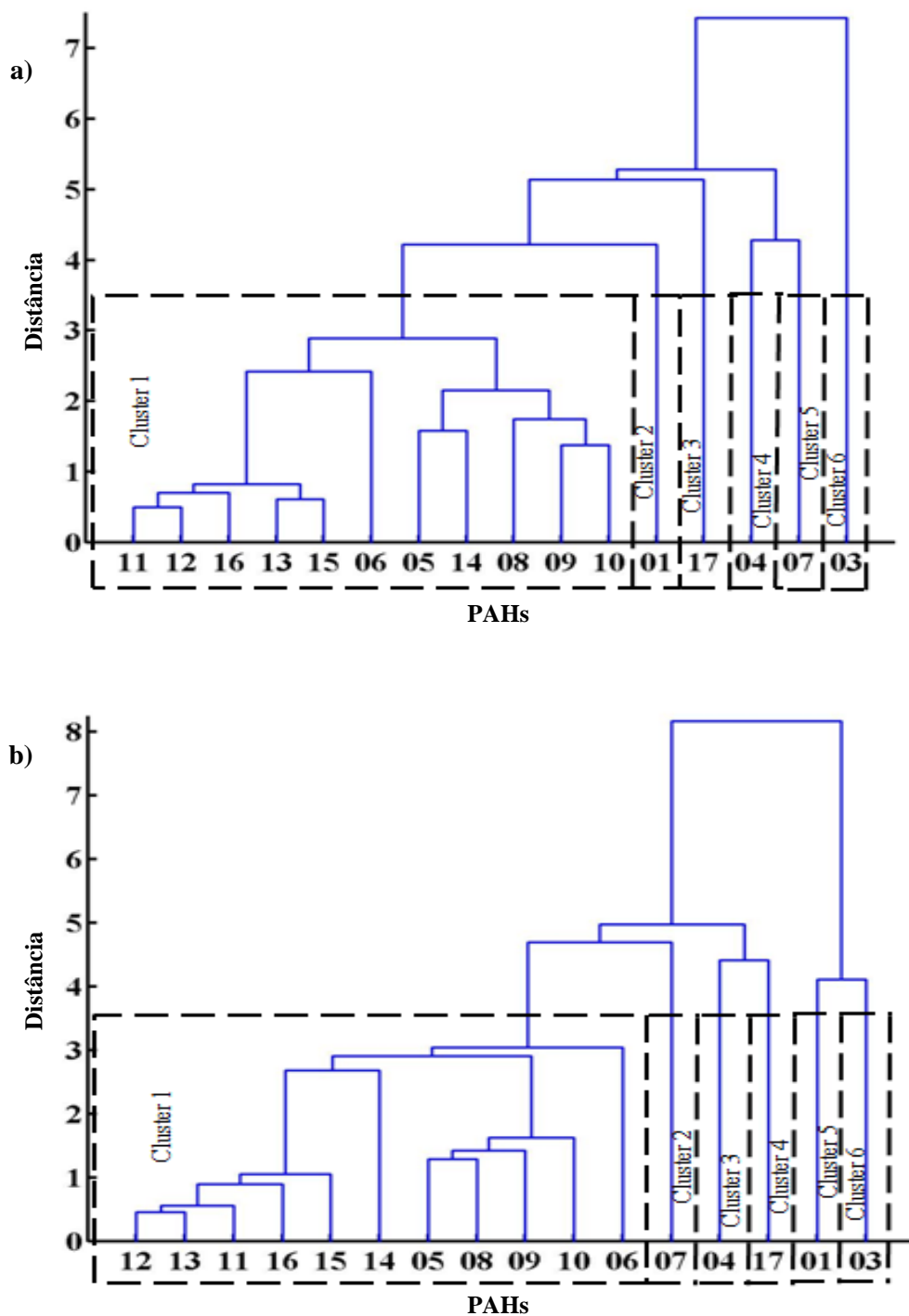
^a Vardar et al., 2008; ^b Kavouras et al., 2001; Guo et al., 2003; ^c Guo et al., 2003 ; Ravindra et al., 2008.

3.3.1.3. Análise Cluster

A análise cluster ou grupal (CA) é um método de classificação utilizado para dividir ou agrupar dados em classes ou grupos (clusters). O principal objectivo desta análise é estabelecer um conjunto de grupos, em que os objectos do mesmo grupo são semelhantes e diferentes dos colocados noutra grupo ou cluster (Manly, 1994; Pires et al., 2008a). O número ideal de clusters pode ser determinado graficamente através de um diagrama de árvore frequentemente usado na CA e designado por dendograma (Manly, 1994; Mckena, 2003; Pires et al., 2008a).

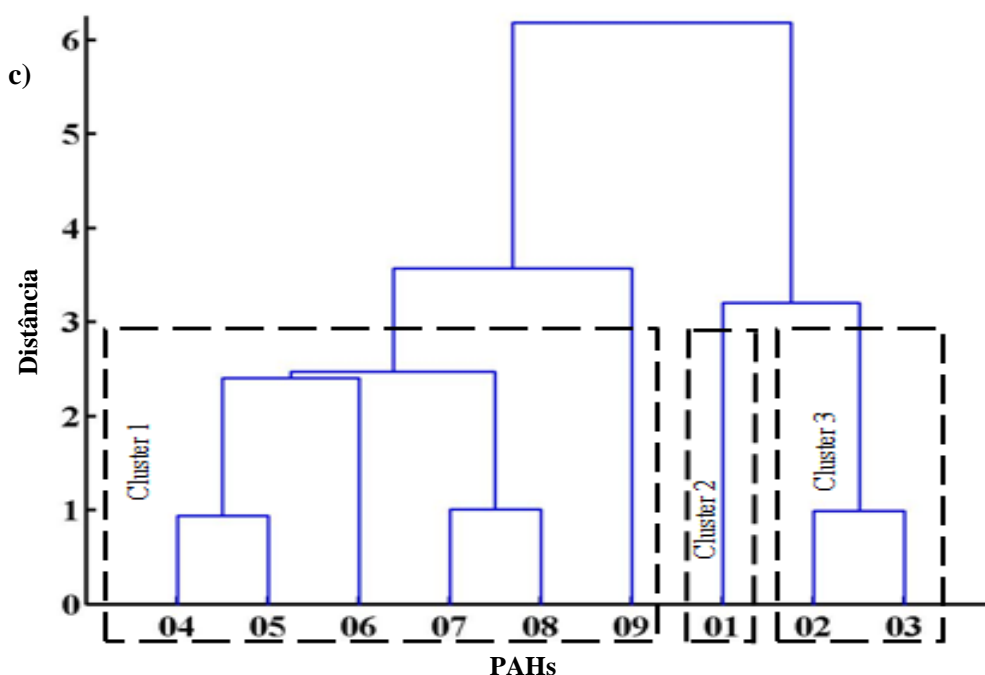
A análise cluster foi aplicada aos dados referentes aos níveis de PAHs detectados no ar no local influenciado pelo tráfego durante a campanha de amostragem. O objectivo desta análise foi verificar a semelhança entre os PAHs estudados, baseado no valor da concentração diária de cada composto ao longo dos dias de campanha. O agrupamento dos PAHs foi efectuado baseado na distância média entre todos os pares de objectos (PAHs). Os passos cruciais para a formação dos grupos no dendograma foram divididos em três etapas: etapa 1- determinação da distância entre todos os objectos; etapa 2- ligar dois objectos aos quais corresponde a menor distância para formar um novo cluster ou grupo de PAHs; etapa 3- comparar os objectos que fazem parte do grupo recém-formado, com os restantes objectos (Pires et al., 2008a).

Aa figuras 3.8 e 3.9 representam os dendogramas obtidos pela aplicação da análise cluster à concentração diária de cada PAH detectada no local influenciado pelo tráfego, em cada uma das fracções monitorizadas, PM_{2,5}, PM₁₀ e fase gasosa, respectivamente.



Legenda dos PAHs: 1- Naftaleno; 2- Acenaftileno; 3- Acenafteno; 4- Fluoreno; 5- Fenantreno; 6- Antraceno; 7- Fluoranteno; 8- Pireno; 9- Benz[a]antraceno; 10- Criseno; 11- Benzo[b+j]fluoranteno; 12-Benzo[k]fluoranteno; 13- Benzo[a]pireno; 14- Dibenz[a,h]antraceno; 15- Benzo[g,h,i]perileno; 16- Indeno[1,2,3-cd]pireno; 17- Dibenzo[a,l]pireno.

Figura 3.8. Dendogramas obtidos para o local influenciado pelo tráfego automóvel: **a)** PM_{2,5}; **b)** PM₁₀ e **c)** fase gasosa.



Legenda dos PAHs: 1- Naftaleno; 2- Acenaftileno; 3- Acenafteno; 4- Fluoreno; 5- Fenantreno; 6- Antraceno; 7- Fluoranteno; 8- Pireno; 9- Benz[a]antraceno; 10- Criseno; 11- Benzo[b+j]fluoranteno; 12- Benzo[k]fluoranteno; 13- Benzo[a]pireno; 14- Dibenz[a,h]antraceno; 15- Benzo[g,h,i]perileno; 16- Indeno[1,2,3-cd]pireno; 17- Dibenzof[a,l]pireno.

Figura 3.9. Dendogramas obtidos para o local influenciado pelo tráfego automóvel: **a)** PM_{2,5}; **b)** PM₁₀ e **c)** fase gasosa. Continuação.

Para as PM_{2,5} e PM₁₀ (figura 3.8) o dendrograma mostra que é possível agrupar os PAHs detectados em seis clusters. O primeiro cluster agrupa o benzo[b+j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, indeno[1,2,3-cd]pireno, benzo[a]pireno, benzo[g,h,i]perileno, antraceno, fenantreno, dibenz[a,h]antraceno, pireno, benz[a]antraceno e criseno. Os restantes compostos (naftaleno, dibenzo[a,l]pireno, fluoreno, fluoranteno e acenafteno) formaram cada um clusters individuais. O cluster 1 agrupou os PAHs preferencialmente associados às PM e indicadores das emissões devido ao tráfego automóvel. Com exceção do fenantreno, antraceno e pireno todos os PAHs agrupados no cluster 1 são classificados como (possivelmente ou provavelmente) cancerígenos (US-EPA, 1986; IARC, 2002; IARC, 2008; IARC, 2010). O naftaleno representou um cluster individual, pois é o único composto formado por 2 anéis, preferencialmente detectado na fase gasosa e quando encontrado nas PM apresenta níveis muito baixos comparativamente aos detectados nas amostras da fase gasosa. Relativamente ao dibenzo[a,l]pireno, apesar de apresentar na sua estrutura seis anéis e ser encontrado preferencialmente nas PM, o nível detectado foi em geral muito baixo comparativamente com

os restantes PAHs dominantes das PM. Por outro lado e apesar de ser o PAH com maior poder cancerígeno dos PAHs estudados, não é considerado indicador das emissões automóveis e por isso não está agrupado no cluster 1 (das PM_{2,5} e PM₁₀). O fluoranteno também formou sozinho um cluster, pois não é considerado cancerígeno, é constituído por 4 anéis e tal como o pireno, apresentou durante a campanha concentrações consideráveis quer na fracção de partículas, quer na fracção gasosa do ar. A surpresa relativamente à análise cluster nas PM foi o facto dos compostos acenafteno e fluoreno não estarem contidos no mesmo cluster, pois ambos têm na sua constituição três anéis, são classificados como não cancerígenos e apresentaram baixos níveis nas PM.

Relativamente às amostras da fase gasosa (figura 3.9 c) a análise cluster ao nível dos PAHs detectados permitiu o agrupamento dos compostos em 3 clusters. O cluster 1 agrupou o fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno e benz[a]antraceno; o cluster 2 é formado apenas pelo naftaleno e o cluster 3 agrupou o acenaftileno e o acenafteno. O cluster 1 agrupou os PAHs formados por 3-4 anéis, fortemente associados ao tráfego automóvel. O naftaleno constituiu sozinho um cluster, pois é apenas constituído por 2 anéis e é o único PAH, dos detectados na fase gasosa, classificado como possivelmente cancerígeno. O acenaftileno e o acenafteno foram contidos no mesmo cluster, ambos possuem 3 anéis na sua constituição, são característicos da fase gasosa e classificados como não cancerígenos.

A análise cluster realizada permitiu associar/agrupar os PAHs semelhantes relativamente à estrutura, distribuição no ar ambiente (PM e fase gasosa), toxicidade e fontes emissoras. Esta análise permite prever futuramente a presença e distribuição da mistura de PAHs num local influenciado pelo tráfego automóvel.

3.3.1.4. Análise de Componentes Principais

A construção de modelos de previsão e comportamento dos poluentes na atmosfera são difíceis de estabelecer, devido à dependência em simultâneo de várias variáveis, tais como, condições meteorológicas e interacção com outros poluentes. Mesmo o acompanhamento a longo prazo de poluentes numa dada atmosfera produz grandes conjuntos de dados que são, por vezes, difíceis de interpretar através dos métodos estatísticos tradicionais, devido à incapacidade dos mesmos de efectuarem relações não lineares (Bakshi e Utojo, 1999). Uma das abordagens possíveis que permitem ultrapassar este tipo de problema é a análise de componentes principais (PCA), a qual tem demonstrado ser um método reconhecido e

adequado no auxílio à elaboração de padrões e modelos no meio ambiente. Esta técnica estatística multivariada, cria novas variáveis, os componentes principais (PCs), que são ortogonais e não correlacionáveis. As novas variáveis são combinações lineares das variáveis originais e são ordenadas, de tal forma que o primeiro componente tem a maior fracção da variabilidade dos dados originais (Wang e Xiao, 2004; Sousa et al., 2007; Pires et al., 2008b). A PCA tem sido adequadamente aplicada na modelização da concentração de ozono (Sousa et al., 2007), de PM_{10} (Pires et al., 2008c) e para determinar padrões de poluição (Pires et al., 2008a) no ar ambiente. A influência de cada variável no componente principal (PC) é avaliada, geralmente, pelo uso do *varimax rotation*, para obter os *rotated factor loadings*, que representa a contribuição de cada variável num determinado PC (Pires et al., 2008b).

A PCA foi aplicada, de modo a classificar alguns parâmetros meteorológicos e alguns poluentes atmosféricos monitorizados durante a campanha de ar exterior influenciado pelo tráfego (tabela 3.3; subcapítulo 3.2.1.1) em classes ou PCs. Antes da aplicação da PCA, as concentrações dos poluentes e as variáveis meteorológicas foram Z padronizados, de modo a garantir média igual a zero e desvio-padrão igual a um.

A regressão de componentes principais (PCR) é um método que combina a regressão linear e a PCA estabelecendo uma relação entre a variável de saída e o PC seleccionado da variável de entrada.

Aplicou-se a PCR para avaliar a influência de vários parâmetros meteorológicos e alguns poluentes principais (variáveis de entrada) na distribuição de cada um dos PAHs em estudo (variáveis de saída) entre a fase gasosa e a fase particulada, tendo como base as amostras recolhidas no local influenciado pelo tráfego automóvel (tabela 3.4; subcapítulo 3.3.1.2).

A tabela 3.7 mostra os principais resultados da aplicação da PCA aos diferentes parâmetros meteorológicos e poluentes atmosféricos principais (O_3 , NO_2 , CO , SO_2 e PM_{10}) registados durante a campanha de amostragem no local de tráfego, os *rotated factor loadings* e a variância cumulativa para cada PC. Apenas os PCs representando 95% da variância dos dados originais foram considerados.

Os valores a negrito indicam as variáveis (poluentes e parâmetros meteorológicos) que mais influenciam cada componente principal.

Tabela 3.7. Resultados da aplicação da PCA aos parâmetros meteorológicos e aos poluentes atmosféricos principais, registados durante amostragem de ar no local influenciado pelo tráfego automóvel.

	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7
O ₃ ^a	-0,226	-0,143	0,835	-0,207	-0,058	-0,324	0,147
NO ^a	0,351	0,131	-0,069	0,188	-0,075	-0,061	-0,873
CO ^a	0,192	-0,218	-0,041	0,877	-0,239	0,208	-0,159
SO ₂ ^a	0,898	0,126	-0,266	0,164	-0,058	0,146	-0,102
PM ₁₀ ^b	0,214	-0,030	-0,201	0,151	-0,133	0,910	0,097
O ₃ ^b	-0,545	-0,111	0,499	-0,088	0,275	-0,529	0,121
NO ₂ ^b	0,735	0,299	-0,085	0,123	-0,226	0,160	-0,472
CO ^b	0,675	-0,041	-0,078	0,403	-0,168	0,510	-0,247
SO ₂ ^b	0,879	0,022	-0,202	0,151	-0,147	0,210	-0,076
Tm	-0,757	-0,223	-0,162	0,229	0,056	0,005	0,444
HR	-0,296	-0,879	0,021	0,184	-0,146	0,078	0,225
FF	-0,227	0,070	0,069	-0,208	0,921	-0,172	0,090
RRR	-0,087	-0,513	0,753	0,198	0,189	-0,013	-0,126
RAD	0,022	0,910	-0,354	-0,031	-0,023	0,056	-0,035
Variância cumulativa (%)	45,9	64,8	78,2	84,1	89,1	92,6	95,1

^a máximo horário; ^b média diária; **Tm** – temperatura média; **HR** – humidade relativa média; **FF** – intensidade média do vento; **RRR** – total de precipitação; **RAD** – total de radiação.

De acordo com a tabela 3.7 o primeiro PC (PC1) teve uma contribuição importante para alguns poluentes atmosféricos (SO₂ máximo horário, O₃, SO₂, NO₂ e CO médios diários) e para a temperatura média diária (Tm). O PC2 revelou uma forte contribuição da humidade relativa média (HR) e da radiação total (RAD). O PC3 foi associado ao O₃ máximo horário e ao parâmetro meteorológico referente ao total de precipitação (RRR). Enquanto o CO máximo horário, intensidade média do vento (FF), concentração média de PM₁₀ e o NO₂ máximo horário foram significativamente associados ao PC4, PC5, PC6 e PC7, respectivamente.

As tabelas 3.8 e 3.9 mostram os resultados da aplicação da PCR, nos quais é possível diferenciar os parâmetros da regressão (b₀, b₁, b₂, b₃, b₄, b₅, b₆ e b₇), associação com cada um dos PAHs estudados num ambiente sujeito a grandes emissões de tráfego, para a fase particulada e gasosa, respectivamente. Os parâmetros b₁, b₂, b₃, b₄, b₅, b₆ e b₇ correspondem respectivamente ao PC1, PC2, PC3, PC4, PC5, PC6 e PC7 e b₀ é o parâmetro independente.

Tabela 3.8. Parâmetros estatisticamente significativos (nível de significância de 0,05) obtidos na PCR para a fase particulada, no local influenciado pelo tráfego automóvel.

Composto	Parâmetros							
	b0	b1	b2	b3	b4	b5	b6	b7
Naftaleno	0,117	0,016		0,038	0,065			
Acenafteno		-0,003			0,012			
Fluoreno	0,058	0,004			0,013			
Fenantreno	0,767	0,098	0,062	0,083	0,266			
Antraceno	0,481	0,087	0,102	0,088	0,145			0,175
Fluoranteno	1,208	0,266		0,388				
Pireno	1,466	0,235	0,256	0,213	0,577			
Benz[a]antraceno	1,039	0,190	0,217	0,179	0,404			0,338
Criseno	1,563	0,259	0,242	0,221	0,403		-0,262	0,416
Benzo[b+j]fluoranteno	4,677	0,689	0,676	0,386	1,801			1,887
Benzo[k]fluoranteno	0,962	0,148	0,146	0,101	0,384			0,357
Benzo[a]pireno	1,950	0,293	0,339	0,219	0,820			0,758
Dibenz[a,h]antraceno	1,789	0,213	0,258	0,238	0,763			0,603
Benzo[g,h,i]perileno	2,169	0,300	0,289	0,219	0,838			0,759
Indeno[1,2,3-cd]pireno	1,696	0,219	0,270		0,741			0,645
Dibenzo[a,l]pireno	0,086		0,026					0,085

Tabela 3.9. Parâmetros estatisticamente significativos (nível de significância de 0,05) obtidos na PCR para a fase gasosa, no local influenciado pelo tráfego automóvel.

Composto	Parâmetros							
	b0	b1	b2	b3	b4	b5	b6	b7
Naftaleno	3,498							
Acenaftileno	7,844							
Acenafteno	1,836	0,254						
Fluoreno	6,487	1,052			1,656			
Fenantreno	18,071	2,799		2,111	3,788			
Antraceno	1,383	0,229					-0,403	
Fluoranteno	4,888	0,710			0,845			
Pireno	5,076	0,732		0,537	0,826			
Benz[a]antraceno	0,059	0,012			0,035			

No caso das partículas (tabela 3.8) os PCs estatisticamente não significativos para todos os PAHs foram o PC5 (associado à intensidade média do vento) e o PC6 (associação directa com concentração média de PM₁₀), este apenas apresentou uma correlação negativa com o criseno. Já os restantes PCs (PC1, PC2, PC3, PC4 e PC7) demonstraram ser estatisticamente significativos quanto à presença de PAHs nas partículas. Assim, as variáveis originais

associadas aos componentes principais estatisticamente significativos para a presença dos PAHs nas PM foram: SO₂ máximo horário e O₃, SO₂, NO₂, CO e SO₂ médios diários, temperatura média diária (PC1); humidade relativa média, total de radiação (PC2); O₃ máximo horário, total de precipitação (PC3); CO máximo horário (PC4) e NO₂ máximo horário (PC7).

Por aplicação da PCR, verificou-se que as variáveis SO₂ médio diário e máximo horário, NO₂ médio diário, CO médio diário e máximo horário, total de radiação solar, O₃ máximo horário e quantidade total de precipitação apresentaram uma correlação positiva relativamente à predominância da generalidade dos PAHs na fase de PM. Os poluentes convencionais (SO₂, NO₂ e CO) são geralmente originados pelas emissões automóveis, tal como os PAHs, sendo previsível a correlação positiva entre eles. A precipitação promove a deposição das partículas e a permanência dos poluentes a elas associados, devido à dificuldade acrescida no processo de volatilização. Contudo, Tsapakis e Stephanou (2005) verificaram uma moderada contribuição negativa entre a precipitação e a presença de PAHs nas PM. No caso da precipitação é necessário ter algum cuidado, pois em geral, quando ocorre precipitação, principalmente nos meses de Inverno, esta é acompanhada por um ligeiro aumento da temperatura, que pode facilitar o processo de vaporização. De modo oposto, no período de Inverno (estação na qual decorreu a campanha de ar exterior influenciado pelo tráfego) a intensidade de radiação, pode ser acompanhada por temperaturas baixas que promovem a permanência dos PAHs nas PM.

As variáveis que revelaram influenciarem negativamente a presença da generalidade dos PAHs nas PM foram O₃ médio diário, temperatura e humidade relativa média. A reacção do O₃ com os PAHs é segundo Park et al. (2002) e Tham et al. (2008) considerada um processo de degradação dos PAHs adsorvidos nas PM, reflectindo-se numa diminuição do teor de PAHs na fase particulada do ar. A temperatura é um dos principais parâmetros que afecta a distribuição dos PAHs entre as PM e a fase gasosa. O aumento de temperatura facilita a volatilização dos PAHs presentes nas PM para a fase gasosa, enquanto a diminuição de temperatura tem efeito oposto, ou seja, facilita a condensação dos PAHs presentes na fase gasosa para as partículas, justificando-se assim a correlação negativa obtida entre os PAHs associados às PM e à temperatura média do ar. Similarmente, Tsapakis e Stephanou (2005) e Tham et al. (2008) verificaram a mesma correlação negativa.

Relativamente à fase gasosa, a PCR foi aplicada tendo em conta os PAHs detectados na mesma, durante a campanha de ar exterior influenciado pelo tráfego automóvel. Assim, e de acordo com os resultados obtidos (tabela 3.9), é possível verificar que os PCs estatisticamente

não significativos para a totalidade dos PAHs associados à fase gasosa foram o PC2, PC5 e PC7. O PC6 (concentração de PM_{10}) apenas demonstrou ser estatisticamente significativo, com uma correlação negativa, para o antraceno. Em termos de variáveis originais, a humidade relativa, o total de radiação, a intensidade média do vento, o NO_2 máximo horário e a concentração de PM_{10} não demonstraram ser factores influentes na presença de PAHs associados à fase gasosa. Tal como foi verificado no caso das PM, os poluentes atmosféricos, SO_2 , NO_2 e CO revelaram associação positiva com a maioria dos PAHs detectados na fase gasosa, o que revela que as principais fontes destes poluentes estão também associadas à emissão de PAHs, como é o caso das emissões provenientes do tráfego automóvel. Por outro lado, a associação positiva verificada, aponta para o facto de não ocorrer reacção/degradação dos PAHs com estes poluentes convencionais. A presença de O_3 promove a degradação e eliminação dos PAHs quer da fase particulada, quer da fase gasosa, promovendo deste modo, uma influência negativa na presença de PAHs no ar ambiente. Já o total de precipitação, revelou não ser um parâmetro condicionante na presença dos PAHs associados à fase gasosa. Quanto à temperatura, esta, surpreendentemente, revelou uma moderada correlação negativa com os PAHs associados à fase gasosa. Este inesperado resultado deverá ter como principal causa, o baixo número de pontos usados na PCR para a fase gasosa (18 dias de campanha), sendo necessário e conveniente alargar o período de amostragem, para uma melhor abordagem deste parâmetro meteorológico e restantes, já que seria de esperar uma influência positiva e não negativa por parte da temperatura. Ainda assim, os restantes resultados (quer para fase de partículas, quer para a fase gasosa) foram de encontro ao esperado, apontando a PCR, como uma alternativa estatística adequada e fiável no cruzamento de variáveis ambientais não correlacionadas linearmente.

3.3.1.5. Correlação entre os PAHs

No sentido de avaliar e estabelecer uma correlação numérica entre os diferentes PAHs estudados associados às PM e à fase gasosa, foi elaborada a matriz de correlação entre as variáveis PAHs. As tabelas 3.10 e 3.11 mostram respectivamente para o caso da fase particulada e gasosa a matriz de correlação entre as variáveis explicativas (PAHs). Os coeficientes fornecem o valor da relação linear entre duas variáveis diferentes. Para a validação desses valores, o coeficiente de correlação crítico foi calculado (com um nível de significância de 0,05) e comparado com o coeficiente de correlação. Os coeficientes de

correlação estatisticamente significativos são superiores ao valor crítico (Sousa et al., 2007) e apresentam-se nas tabelas (3.10 e 3.11) a negrito.

Tabela 3.10. Matriz de correlação para os PAHs associados às partículas, monitorizados no local influenciado pelo tráfego automóvel.

	1	3	4	5	6	7	8	9	10	11+18	12	13	14	15	16	17
1	1															
3	0,355	1														
4	0,323	-0	1													
5	0,681	0,08	0,762	1												
6	0,658	0,08	0,351	0,790	1											
7	0,339	-0,2	0,432	0,530	0,510	1										
8	0,674	0,01	0,637	0,938	0,800	0,498	1									
9	0,586	-0,1	0,621	0,932	0,850	0,593	0,940	1								
10	0,575	-0,1	0,658	0,916	0,810	0,562	0,914	0,939	1							
11+18	0,511	0,03	0,633	0,906	0,870	0,545	0,867	0,943	0,909	1						
12	0,556	0,03	0,619	0,925	0,890	0,577	0,892	0,963	0,912	0,993	1					
13	0,545	0	0,657	0,935	0,860	0,539	0,904	0,968	0,916	0,988	0,993	1				
14	0,594	0,04	0,737	0,892	0,800	0,462	0,830	0,858	0,850	0,908	0,897	0,920	1			
15	0,533	0,03	0,667	0,924	0,840	0,572	0,881	0,953	0,900	0,977	0,983	0,985	0,889	1		
16	0,509	0,08	0,608	0,896	0,850	0,494	0,867	0,930	0,874	0,981	0,980	0,982	0,901	0,970	1	
17	0,089	-0,1	0,361	0,454	0,560	0,123	0,430	0,539	0,572	0,668	0,611	0,643	0,702	0,585	0,665	1

1-naftaleno; 3-acenafteno; 4-fluoreno; 5-fenantreno; 6-antraceno; 7-fluoranteno; 8-pireno; 9-benz[a]antraceno; 10-criseno; 11+18-benzo[b]fluoranteno+benzo[j]fluoranteno; 12-benzo[k]fluoranteno; 13-benzo[apireno; 14-dibenz[a,h]antraceno; 15-benzo[g,h,i]perileno; 16-indeno[1,2,3-cd]pireno; 17-dibenzo[a,l]pireno.

Tabela 3.11. Matriz de correlação para os PAHs associados à fase gasosa, monitorizados no local influenciado pelo tráfego automóvel.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	1								
2	0,768	1							
3	0,764	0,970	1						
4	0,430	0,780	0,797	1					
5	0,451	0,810	0,832	0,974	1				
6	0,310	0,710	0,691	0,834	0,900	1			
7	0,191	0,630	0,703	0,817	0,900	0,830	1		
8	0,325	0,760	0,803	0,904	0,960	0,896	0,970	1	
9	0,234	0,640	0,668	0,829	0,800	0,583	0,726	0,740	1

1-naftaleno; 2-acenaftileno; 3-acenafteno; 4-fluoreno; 5-fenantreno; 6-antraceno; 7-fluoranteno; 8-pireno; 9-benz[a]antraceno.

Tanto nas PM como na fase gasosa a matriz de correlação revelou elevados coeficientes de correlação entre a maioria dos PAHs, excepto para o acenafteno que no caso das PM não revelou correlação significativa com nenhum dos restantes PAHs. A correlação verificada entre os PAHs revela que estes são emitidos geralmente em mistura, embora em diferentes quantidades. No caso das PM verificou-se elevada correlação, em especial para os PAHs de maior massa molecular, nomeadamente, criseno, benz[a]antraceno, benzo[b+j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, dibenz[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno. Esta forte correlação está, por um lado, associada à estrutura e ao número de anéis (4-6 anéis) e consequente baixa volatilidade, e por outro ao facto dos PAHs referidos serem característicos das emissões automóveis (Guo et al., 2003; Dallarosa et al., 2008; Wang et al., 2008). Outro PAH que se mostrou fortemente associado aos PAHs referidos foi o fenantreno, com coeficientes de correlação na ordem dos 0,9. Este PAH no decorrer da campanha de amostragem no local influenciado pelo tráfego apresentou quantidades apreciáveis nas PM e elevada quantidade na fase gasosa e por isso a correlação aos restantes PAHs indicadores de tráfego automóvel.

Relativamente à fase gasosa e apesar de a totalidade dos PAHs apresentar uma correlação positiva entre eles é de destacar os elevados coeficientes de correlação existentes entre o fenantreno, fluoreno, antraceno, fluoranteno, pireno e benz[a]antraceno, que por um lado é devido, mais uma vez, à semelhança do número de anéis (3-4) e por outro serem característicos das emissões automóveis.

Esta abordagem, baseada nas matrizes de correlação, permitiu reforçar e corroborar os resultados obtidos na análise cluster efectuada no subcapítulo 3.3.1.3, embora as matrizes de correlação nos permitam efectuar uma relação mais numérica e linear da correlação entre os PAHs nas diferentes fracções do ar ambiente.

3.3.2. Influência da Deposição dos PAHs na Deterioração de Edifícios (Crostras Negras e Filmes Negros)

A deposição atmosférica funciona por um lado como um processo de remoção dos poluentes, tais como partículas e PAHs, entre outros da atmosfera, mas por outro, é um dos principais veículos de transporte das espécies poluentes para o meio terrestre. A deposição de partículas, poeiras e poluentes provenientes da atmosfera é considerado um importante fenómeno no que se refere à formação de crostras negras e filmes negros nas superfícies das fachadas de

edifícios antigos e consequente degradação. Assim, neste subcapítulo pretende-se descrever a investigação efectuada sobre o papel da poluição atmosférica e em particular a deposição de PAHs, na formação de crostas negras e filmes negros responsáveis pela degradação de edifícios históricos ou monumentos inseridos em ambientes influenciados pelo tráfego automóvel. O edifício histórico alvo foi a Igreja da Lapa situada na cidade do Porto, a 3,5 km do local de amostragem da campanha de ar exterior influenciado pelas emissões de tráfego automóvel.

3.3.2.1. Caracterização Morfológica e Elementar das Crostas Negras e Filmes Negros

As observações por SEM-EDS revelaram que as crostas negras apresentam uma superfície muito rugosa, devido ao processo de deterioração, sendo compostas principalmente por cristais de gesso com morfologia lamelar dominante (figura 3.10 a), constituindo rosas do deserto.

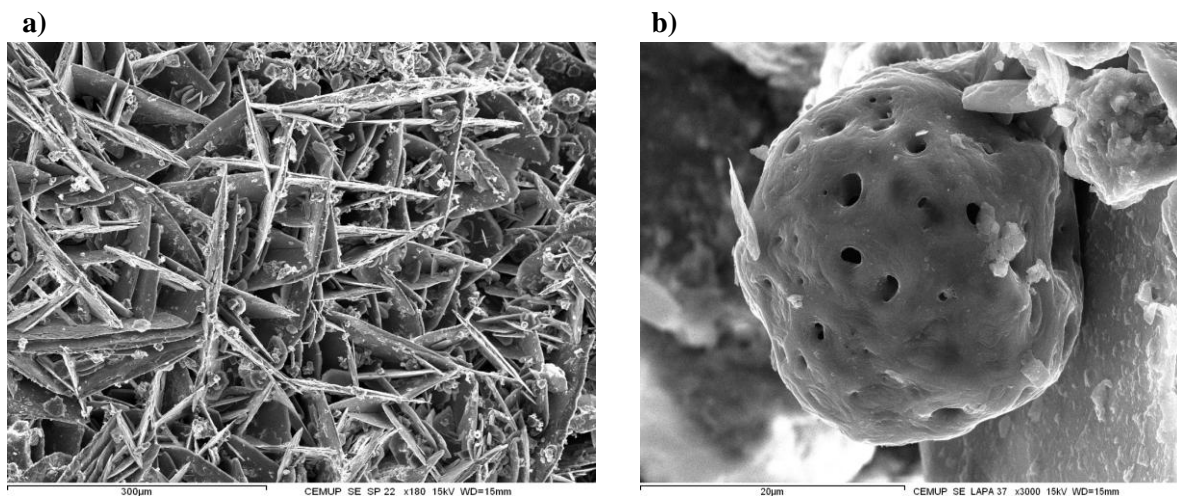


Figura 3.10. Imagem SEM-EDS típica das amostras de crostas negras da Igreja da Lapa: **a)** cristais de gesso lamelar com bordos arredondados, formando rosas do deserto; **b)** cinza volante porosa derivada de carbono no seio dos cristais de gesso.

No seio dos cristais de gesso foi possível observar partículas esféricas de natureza carbonosa, com morfologia esponjosa e porosa (figura 3.10 b). A presença destas partículas deve-se à deposição das partículas em suspensão no ar ambiente, provenientes da poluição atmosférica (essencialmente devido ao tráfego automóvel, que é a fonte de poluição dominante da localidade onde se encontra o edifício). Após deposição, as partículas invadem os materiais de construção, sendo aprisionadas durante a formação das crostas e contribuindo também para a

formação das mesmas. Estas partículas depositadas representam, tal como já tem vindo sendo apontado, um sistema complexo constituído por carbono elementar, compostos orgânicos (PAHs, *etc.*), enxofre (óxidos, sulfatos e outros derivados orgânicos) e pequenas quantidades de diferentes elementos incluindo metais pesados. Segundo Rodriguez-Navarro e Sebastian (1996), a presença de partículas esféricas de carbono com elevada porosidade nas crostas negras sugerem exposição contínua do edifício à poluição atmosférica, proveniente principalmente da queima de combustíveis derivados do carvão e do petróleo.

Relativamente às amostras de filmes negros, as imagens típicas de SEM-EDS (figura 3.11), revelaram, tal como nas crostas negras, a presença de partículas atmosféricas (que não ultrapassam os 10-20 μm) associadas a uma matriz de material homogéneo, de natureza provavelmente amorfa. Estas partículas apresentam uma grande complexidade mineralógica e morfológica, destacando-se no caso dos filmes negros, as partículas ricas em chumbo (figura 3.11 **c**), ricas em ferro (figura 3.11 **d** e **e**) e cinzas volantes esféricas de superfície lisa de silício e alumínio (figura 3.11 **f**). As imagens SEM-EDS dos filmes negros, contrariamente às das crostas negras, não revelaram presença de gesso, mas por outro lado, quantidades apreciáveis de ferro. Estes resultados foram também partilhados por Begonha (2001).

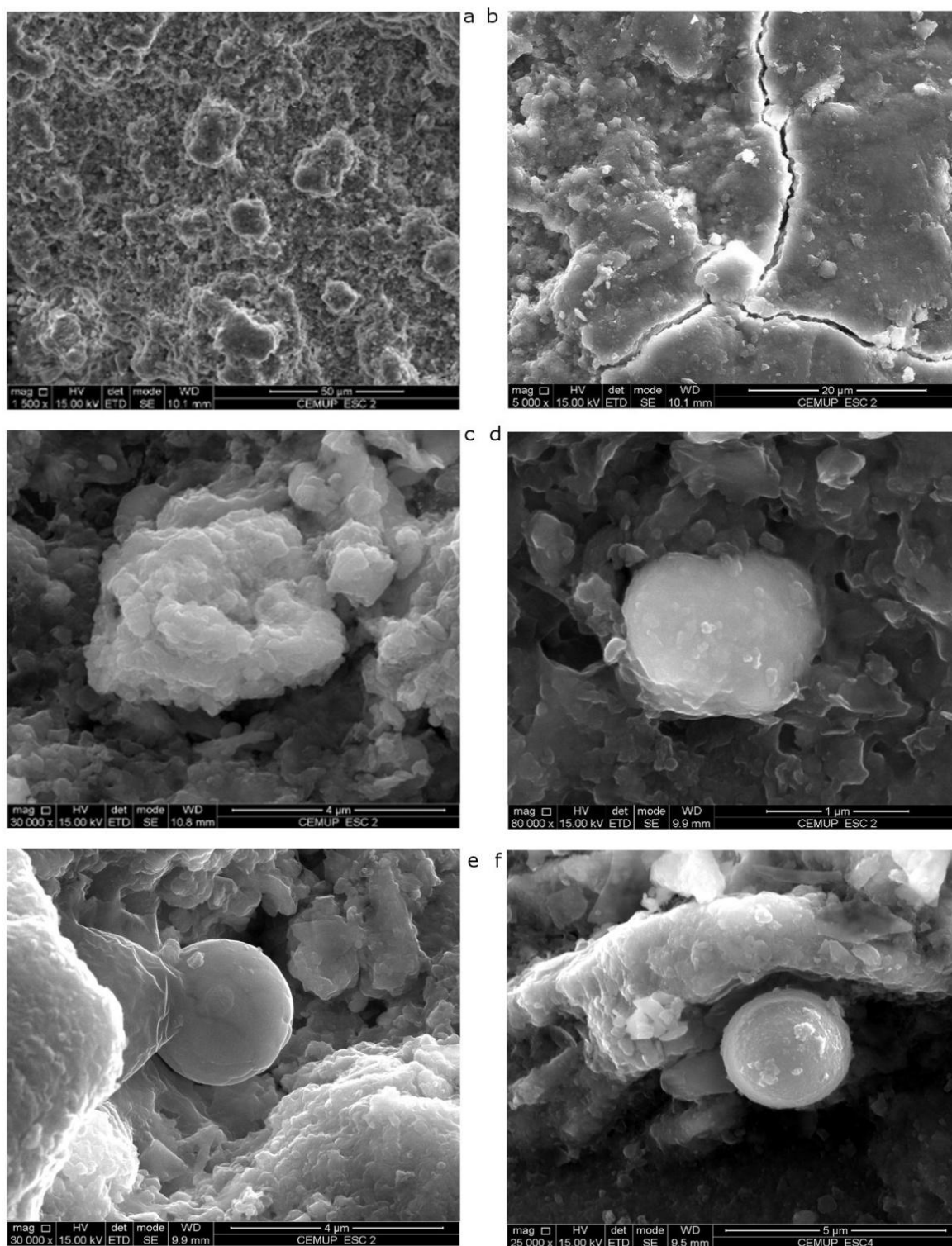


Figura 3.11. Imagem SEM-EDS típica das amostras de filmes negros da Igreja da Lapa: **a)** aspecto global; **b)** fissura; **c)** partícula com óxido de chumbo na composição; **d)** partícula rica em ferro; **e)** cinza volante de óxido de ferro; **f)** cinza volante de óxido de silício e alumínio.

A análise FTIR permitiu a identificação individual dos principais constituintes das crostas e filmes negros (figura 3.12), demonstrando, tal como com a análise de SEM, que o gesso é o componente inorgânico maioritário na constituição das crostas negras.

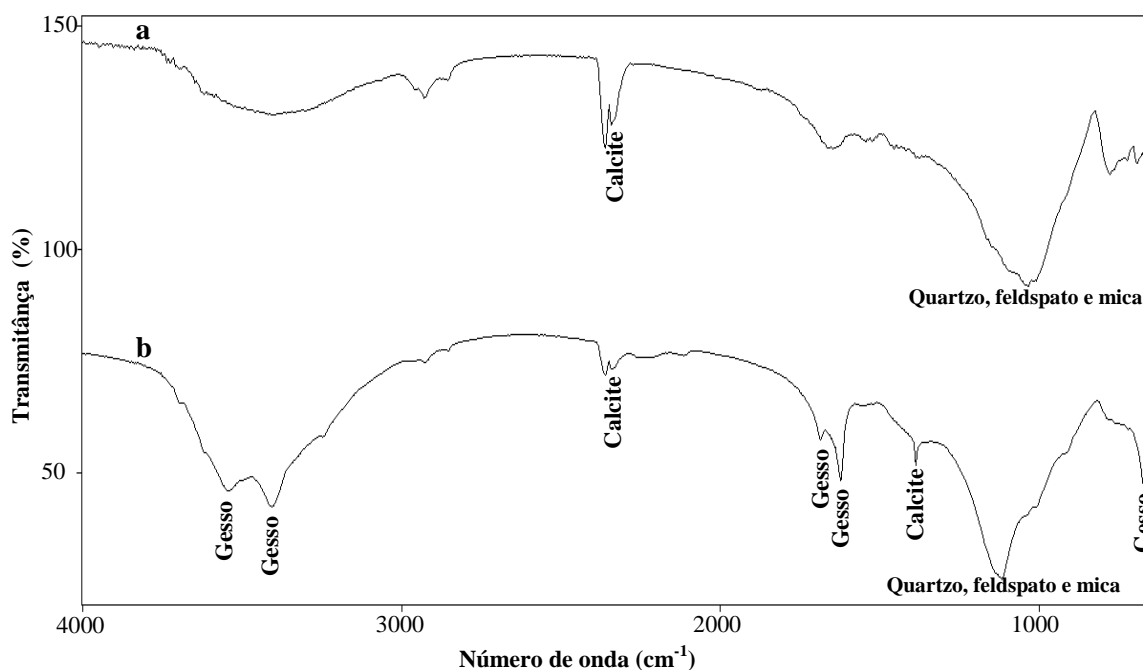


Figura 3.12. Espectro FTIR típico das amostras da Igreja da Lapa: **a)** filme negro; **b)** crosta negra.

Além de gesso, as crostas negras revelaram ser constituídas por compostos de silício, como quartzo, feldspato e mica e quantidades vestigiais de calcite. Resultados similares foram publicados por Begonha (2001), Marinoni (2003) e Schiavon (2004). Em 2008, Török no trabalho que desenvolveu, referente à caracterização das crostas negras, verificou, do mesmo modo, que os principais componentes das crostas negras correspondiam ao gesso (cerca de 80%) e calcite (em quantidades geralmente mais moderadas). Contrariamente, os filmes negros revelaram ausência de gesso e apenas foi possível detectar calcite, quartzo, feldspato e mica. Begonha e Sequeira (1996), com o objectivo de comparar o teor de gesso nas crostas negras e filmes negros, determinaram o nível de SO₃ em ambos os casos e constataram que o teor médio de SO₃ nas crostas negras (29%) foi cerca de 3,7 vezes superior ao detectado nos filmes negros (8%). Além disso, sugeriram ainda que o teor de SO₃ detectado nos filmes estaria provavelmente relacionado com a deposição de resíduos de pneus de borracha vulcanizada, não sendo da composição original dos filmes, apontando assim a ausência de gesso nos filmes negros como a principal diferença relativamente às crostas negras.

3.3.2.2. Carbono Orgânico Total nas Crostas Negras e Filmes Negros

O teor de carbono orgânico total presente nas amostras de crostas negras e filmes negros foi determinado tendo em conta o teor de carbono total e inorgânico e cujos resultados estão descritos na tabela 3.12. A percentagem de carbono orgânico total obtida engloba o teor de carbono elementar e o teor de carbono associado a compostos orgânicos.

Tabela 3.12. Percentagem de carbono total, inorgânico e orgânico total detectado nas amostras de crostas negras e filmes negros.

	Crostas Negras Média ± SD (%, n=12)	Filmes Negros Média ± SD (%, n=7)
Carbono total (TC)	1,13 ± 0,28	0,058 ± 0,008
Carbono inorgânico (IC)	n.d.	n.d.
Carbono orgânico total (TOC)	1,13 ± 0,28	0,058 ± 0,008

n.d. não detectado

O carbono inorgânico não foi detectado em nenhuma das amostras analisadas (crostas negras e filmes negros). Assim, a totalidade de carbono quantificada corresponde ao carbono orgânico total, que no caso das crostas negras correspondeu a $(1,13 \pm 0,28)\%$ e no caso das amostras de filmes negros o carbono orgânico total contribuiu com $(0,058 \pm 0,008)\%$, cerca de 20 vezes inferior ao obtido nas crostas negras. O carbono orgânico presente nas crostas negras e filmes negros presentes nas fachadas de edifícios provêm essencialmente da deposição de partículas provenientes das emissões de veículos, em especial a diesel (Bonazza et al., 2007).

3.3.2.3. Presença de PAHs nas Crostas Negras e Filmes Negros

No sentido de avaliar a influência da deposição de PAHs na formação de crostas negras e filmes negros foi efectuado o estudo da presença e respectivos níveis de concentração de cada um dos 18 PAHs analisados num conjunto de amostras de crostas negras e filmes negros da Igreja da Lapa. A figura 3.13 exhibe um cromatograma típico obtido por HPLC-FLD, de acordo com o programa cromatográfico desenvolvido e utilizado na determinação dos PAHs (subcapítulo 2.2.5 do capítulo II), das amostras de crostas negras e filmes negros da Igreja da Lapa. A tabela 3.13 indica as concentrações médias obtidas para cada um dos PAHs, o valor mínimo e máximo detectado nas amostras.

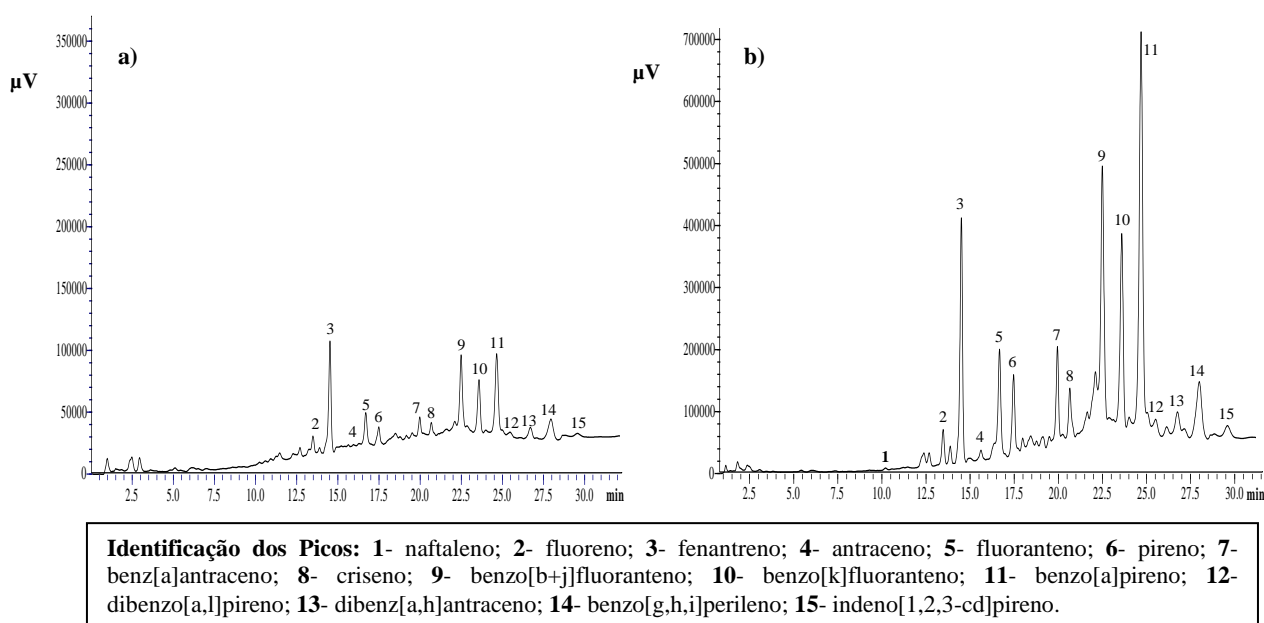


Figura 3.13. Cromatograma típico obtido por HPLC-FLD: **a)** amostra de filme negro; **b)** amostra de crosta negra.

Tabela 3.13. Concentração média, mínima e máxima de cada PAH detectada nas amostras de crostas negras e filmes negros da Igreja da Lapa.

Composto	Nº anéis	Concentração (ng/g)					
		Crostas Negras (n=17)			Filmes Negros (n=8)		
		Média	Min	Max	Média	Min	Max
Naftaleno	2	8,3	n.d.	40,3	n.d.	n.d.	n.d.
Acenaftileno	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Acenafteno	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoreno	3	2,1	0,2	4,6	0,9	n.d.	1,9
Fenantreno	3	124	11,1	356	14,8	0,9	51,1
Antraceno	3	3,3	0,4	7,9	0,2	n.d.	1,2
Fluoranteno	4	166	17,2	425	20,4	1,9	93,3
Pireno	4	98,0	12,5	214	13,5	0,8	60,8
Benz[a]antraceno	4	16,6	3,0	26,6	3,2	0,07	15,5
Criseno	4	39,8	7,9	72,3	7,4	0,5	33,6
Benzo[b+j]fluoranteno	5	72,5	13,7	130	12,8	0,8	60,9
Benzo[k]fluoranteno	5	15,9	3,2	28,2	2,9	0,1	15,1
Benzo[a]pireno	5	16,6	0,2	44,8	1,5	0,1	3,5
Dibenzo[a,l]pireno	6	2,8	n.d.	6,1	0,4	n.d.	1,9
Dibenz[a,h]antraceno	5	40,1	8,1	68,3	8,8	n.d.	47,8
Benzo[g,h,i]perileno	6	25,0	4,7	48,9	5,5	0,2	23,8
Indeno(1,2,3, c-d)pireno	6	21,3	3,4	42,1	3,2	n.d.	20,3
∑PAHs		652	85,9	1349	96	5,4	429

n.d. não detectado

De acordo com a figura 3.13 e a tabela 3.13, o acenaftileno e o acenafteno não foram detectados em nenhuma das amostras analisadas de crostas negras e filmes negros e, no caso destes últimos, o naftaleno também não foi detectado. Relativamente aos restantes compostos, foram detectados em parte ou na totalidade das amostras. No caso das crostas negras, o teor médio obtido para cada um dos PAHs foi consideravelmente superior ao registado nos filmes negros (tabela 3.13). A concentração média global de PAHs (\sum PAHs) registada nos filmes negros variou entre 5,4 e 429 ng/g, enquanto nas amostras de crostas negras variou entre 86 e 1349 ng/g, assinalando-se neste último caso, um aumento no teor global de PAHs de cerca de 580%, relativamente ao detectado nos filmes negros do mesmo edifício. Qualquer um dos PAHs foi detectado em maior abundância nas amostras de crostas negras comparativamente às dos filmes negros. O perfil morfológico dos filmes negros, que se caracteriza por ausência de gesso, com uma textura compacta e o facto de os filmes negros estarem sujeitos à acção da chuva, que remove os poluentes, ao contrário das crostas negras que se formam em zonas protegidas da chuva, pode justificar a diferença do nível de PAHs detectados nas crostas negras e filmes negros. Por outro lado, o carácter poroso e rugoso das crostas negras, que se vai amolgando com o tempo, facilita a deposição das partículas e poluentes atmosféricos, que ao depositarem-se encontram nas crostas uma superfície que rapidamente os retém e aprisiona, dificultando a sua remoção e ou volatilização novamente para a atmosfera (Saiz-Jimenez, 1997).

A figura 3.14 indica a abundância relativa de cada um dos PAHs detectados nas amostras de crostas negras e filmes negros da Igreja da Lapa, bem como a abundância respectiva obtida nas amostras de ar analisadas no local influenciado pelo tráfego automóvel, uma vez que, o edifício em estudo está exposto a uma atmosfera similar. De acordo com a figura 3.14, é possível verificar que a composição em termos de PAHs obtida nas amostras de crostas negras e filmes negros foi similar à verificada nas amostras de ar (fase gasosa e particulada) recolhidas num local fortemente afectado pela poluição automóvel. Este aspecto revela a forte influência da qualidade do ar a que o edifício está sujeito na formação e composição das crostas negras e filmes negros e proveniência dos PAHs detectados nos mesmos. Estes dados permitem apontar a poluição atmosférica, como uma das principais causas responsáveis pela deterioração de edifícios, nomeadamente edifícios de longa data. Esta conclusão é fomentada por outros autores, que embora não tenham feito a avaliação da presença de PAHs nas crostas negras, apontaram a deposição atmosférica, especialmente a deposição de partículas, nas superfícies de edifícios em áreas urbanas, como sendo o maior agente destrutivo dos mesmos (Fassima, 1988; Marioni et al., 2003; Tittarelli et al., 2008).

Os PAHs preferencialmente presentes nas crostas negras e filmes negros foram os PAHs constituídos por 4 anéis, que corresponderam tanto nas crostas negras, como nos filmes negros, a cerca de 50% do total de PAHs detectados, seguindo-se os PAHs de 5-6 anéis com cerca de 30%. Os PAHs de 4 anéis distribuíram-se no ar atmosférico entre as fases gasosa e particulada, enquanto os PAHs de 5-6 anéis foram preferencialmente associados às partículas. Assim, pode-se concluir que a deposição dos PAHs ocorre tanto ao nível dos PAHs associados às partículas, como os presentes na fase gasosa. Contudo, os PAHs fortemente associados à fase gasosa (2-3 anéis), tais como o naftaleno, acenaftileno, acenafteno e fluoreno, revelaram baixa contribuição (*ca.* 1%) na composição das crostas negras e filmes negros. Assim, de um modo geral, a deposição de partículas aponta para uma maior contribuição na deposição de PAHs na superfície dos edifícios, relativamente à deposição dos PAHs na forma gasosa.

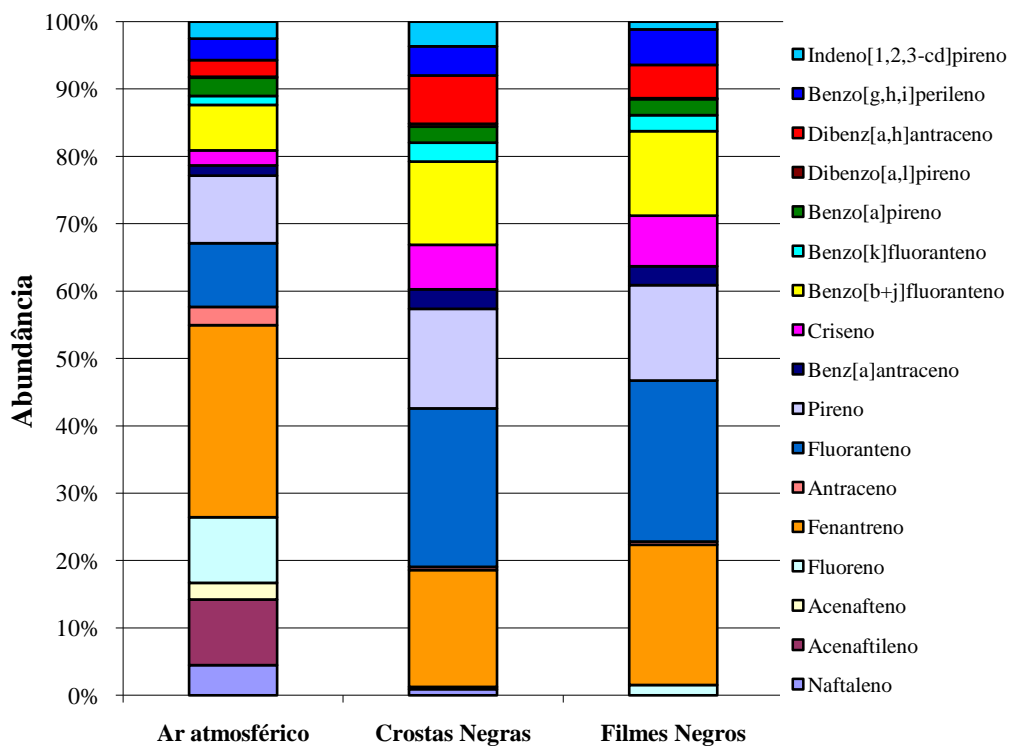


Figura 3.14. Abundância relativa de cada um dos PAHs registada nas crostas negras e filmes negros da Igreja da Lapa e ar ambiente influenciado pelo tráfego automóvel.

Em suma, os PAHs de 4-6 anéis representaram 80% do total dos 18 PAHs analisados nas amostras de crostas negras e filmes negros. Esta percentagem foi também encontrada, nas crostas negras formadas nas fachadas de um edifício histórico situado na cidade de Bilbao (Norte de Espanha) por Martínez-Arkarazo et al. (2007).

O composto mais abundante em ambas as amostras (crostas negras e filmes negros) correspondeu ao fluoranteno (*ca.* 23%), seguido do fenantreno (composto mais abundante no ar com cerca de 28%), que correspondeu a cerca de 17% no caso das crostas negras e 21% no caso dos filmes negros. O pireno, que correspondeu ao segundo PAH mais abundante nas amostras de ar (*ca.* 23%) e terceiro nas amostras de crostas negras e filmes negros, apresentou uma contribuição de 14% para estas últimas. O quarto composto mais abundante nas amostras de crostas negras e filmes negros correspondeu ao benzo[b+j]fluoranteno (*ca.* 12%). Relativamente ao marcador, benzo[a]pireno, este apresentou nas amostras de ar, crostas negras e filmes negros análogo valor numérico de abundância (*ca.* 3%). Esta informação, quanto à presença e abundância dos PAHs nas crostas negras e filmes negros apresenta um carácter de elevada importância, uma vez que, são praticamente inexistentes os estudos que se debruçaram nessa temática. Por outro lado, o facto de existirem quantidades apreciáveis de PAHs nos produtos de deterioração dos edifícios (crostas negras e filmes negros), em especial dos edifícios históricos e monumentos, poderá apontar para outro importante meio de exposição humana a estes poluentes.

Os PAHs detectados, que apresentaram maior contribuição percentual na composição da matriz de crostas negras e filmes negros (fluoranteno, fenantreno, pireno, dibenz[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno, indeno[1,2,3-cd]pireno), são considerados característicos da poluição proveniente do tráfego automóvel (Marr et al., 1999; Ravindra et al., 2006a), o que demonstra, uma vez mais, uma forte associação entre o tráfego automóvel e a formação das crostas negras e filmes negros na superfície dos edifícios e deterioração dos mesmos. Os rácios individuais entre PAHs, geralmente usados na identificação da origem dos mesmos no ar ambiente, foram também determinados para as amostras de crostas negras e filmes negros. A tabela 3.14 revela os rácios determinados e respectivo valor obtido para as amostras de crostas negras e filmes negros da Igreja da Lapa e ar ambiente influenciado pelo tráfego automóvel.

Tabela 3.14. Rácios indicadores da origem dos PAHs, obtidos nas amostras de crostas e filmes negros da Igreja da Lapa e ar atmosférico sob influência de tráfego.

Rácios	Crostas Negras	Filmes Negros	Ar (tráfego)
Fenantreno/(fenantreno + antraceno)	0,97	0,91	0,91
Indeno[1,2,3-cd]pireno/(indeno[1,2,3-cd]pireno + benzo[g,h,i]perileno)	0,46	0,52	0,44
Benzo[a]pireno/benzo[g,h,i]perileno	0,55	0,47	0,85
Benzo[g,h,i]perileno/indeno[1,2,3-cd]pireno	1,17	1,0	1,2

O rácio fenantreno/(fenantreno + antraceno) superior a 0,70 e o rácio benzo[a]pireno/benzo[g,h,i]perileno inferior a 1 indicam proveniência dos PAHs devido às emissões automóveis (Guo et al., 2003; Vardar et al., 2008). O rácio indeno[1,2,3-cd]pireno/(indeno[1,2,3-cd]pireno + benzo[g,h,i]perileno) superior a 0,3 indica emissões provenientes de motores a diesel (Guo et al., 2003). Este tipo de emissões (diesel) são também confirmadas pelo rácio benzo[g,h,i]perileno/indeno[1,2,3-cd]pireno compreendido entre 1,1-1,2 (Ohura et al., 2004) e o rácio benzo[a]pireno/benzo[g,h,i]perileno compreendido entre 0,46-0,81 (Vardar et al., 2008). Os valores dos rácios determinados nas amostras de crostas negras e filmes negros revelaram que as emissões provenientes do tráfego automóvel e em particular dos veículos de motor a diesel são a principal fonte de PAHs depositados nas superfícies das fachadas da Igreja da Lapa.

3.4. CONCLUSÕES

O tráfego automóvel promoveu fortemente a emissão de partículas, verificando-se um aumento de emissão de cerca de 330% para as $PM_{2,5}$, 320% para as PM_{10} e 360% para as TSP comparativamente ao local de referência (sem influência de tráfego). Em qualquer um dos locais de amostragem, tráfego ou referência, as partículas totais em suspensão (TSP) demonstraram ser constituídas essencialmente por partículas de tamanho inferior a 10 μm (mais de 50% de $PM_{2,5}$ e cerca de 40% de $PM_{2,5-10}$). Este aspecto representa uma perigosidade acrescida, já que as PM de menor dimensão ($PM_{2,5}$) facilmente alcançam e penetram o sistema respiratório humano.

A concentração de PM_{10} monitorizada durante a campanha do local influenciado pelo tráfego ultrapassou o limite diário imposto pela legislação em vigor ($50 \mu g/m^3$) em 20% do total dos dias de amostragem.

A concentração média do total de PAHs ($\Sigma PAHs$) detectada no ar influenciado pelo tráfego automóvel foi de $69,9 \pm 39,7 \text{ ng}/m^3$, sendo que 70% deste valor correspondeu aos PAHs associados à fase gasosa (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno e benzo[a]antraceno).

Em ambos os locais de amostragem (tráfego e referência), os PAHs com mais de 4 anéis foram maioritariamente associados à fracção de partículas ($PM_{2,5}$ e PM_{10}), enquanto os PAHs

de 2-3 anéis predominaram na fase gasosa. Os PAHs de 4 anéis distribuíram-se entre as PM e a fase gasosa.

Durante a campanha de ar exterior realizada no local influenciado pelo tráfego, o nível de benzo[a]pireno detectado nas PM₁₀ excedeu o limite legal (1 ng/m³) em cerca de 70% do total dos dias de amostragem.

No local de tráfego, 90% do total de PAHs detectados nas PM foram associados às PM_{2,5}, constituindo esta a fracção de maior afinidade para com os PAHs característicos das PM.

Na presença de tráfego automóvel, o total de PAHs (Σ PAHs) aumentou cerca de 3200% nas partículas e 1400% na fase gasosa, relativamente ao local de referência.

O tráfego automóvel promoveu fortemente a emissão de PAHs, em especial os de 5-6 anéis associados às partículas. Destes, os que registaram maior aumento na presença das emissões automóveis foram: o benzo[g,h,i]perileno (aumentou *ca.* 6600%), o benzo[a]pireno (aumentou *ca.* 5600%), o benzo[b+j]fluoranteno (aumentou *ca.* 5300%), o benzo[k]fluoranteno (aumentou *ca.* 3700%), o indeno[1,2,3-cd]pireno (aumentou *ca.* 2700%) e o dibenz[a,h]antraceno, (aumentou *ca.* 1200%). Relativamente aos PAHs característicos da fase gasosa, os que registaram maior relação com o tráfego automóvel foram o acenafteno, que aumentou cerca de 4200% e o naftaleno que revelou um aumento de cerca 2200%, relativamente ao local de referência.

O O₃ demonstrou promover a degradação e eliminação dos PAHs quer das PM, quer da fase gasosa, tendo-se registado uma influência negativa entre o nível médio diário de O₃ e a presença de PAHs no ar ambiente. Contrariamente, os poluentes convencionais (SO₂, NO₂ e CO) revelaram não promover a eliminação dos PAHs da atmosfera, apontando ainda para o facto das fontes de emissão desses poluentes serem semelhantes às dos PAHs. A intensidade média do vento foi o único parâmetro meteorológico que demonstrou não afectar a distribuição dos PAHs entre a fase gasosa e as PM.

A ausência de gesso nos filmes negros revelou ser uma das principais diferenças relativamente às crostas negras. Outra diferença é o teor de PAHs, pois qualquer um dos PAHs foi detectado em maior abundância nas amostras de crostas negras comparativamente às dos filmes negros, tendo-se registado no caso das crostas negras uma concentração média do total de PAHs (Σ PAHs) cerca de 580% superior à registada nos filmes negros. A ausência de gesso e a maior concentração de PAHs nas crostas negras poderão ser explicadas pela localização dos dois tipos de deterioração nas fachadas, isto é, as crostas negras em locais protegidos da chuva, os filmes negros em locais expostos. Contudo, tanto nas amostras de crostas negras, como nas amostras de filmes negros da Igreja da Lapa, os PAHs detectados em

maior abundância foram os PAHs característicos das emissões provenientes dos automóveis (4-6 anéis), os quais representaram 80% do total dos 18 PAHs estudados. Este perfil de abundância foi similar ao verificado nas amostras de ar do local influenciado pelo tráfego automóvel, o que demonstra a forte contribuição do tráfego automóvel, na formação das crostas negras e filmes negros de edifícios históricos, como é o caso da Igreja da Lapa.

3.5. BIBLIOGRAFIA

Agência Portuguesa do Ambiente
<http://www.qualar.org/>

Alvim-Ferraz M.C., Pereira M.C., Ferraz J.M., Almeida, Mello A.M.C., Martins F.G, European directives for air quality: analysis of the new limits in comparison with asthmatic symptoms in children living in the Oporto Metropolitan area, Portugal, Human and Ecological Risk Assessment, 2005, 11, 607-616.

Amoroso G.G., Fassina V., Stone decay and conservation, Materials Science Monographs, 1983, 11, 453 pp.

Arnold A., Zehnder K., Salt weathering on monuments, in Proceedings 1st Symposium La Conservazione dei Monumenti nel Bacino del Mediterraneo-Bari (ed. Fulvio Zezza), Grafo, Brescia, 1989, 31-58.

Bae S.Y., Yi S.M., Kim Y.P., Temporal and spatial variations of the particle size distribution of PAHs and their dry deposition fluxes in Korea, Atmospheric Environment, 2002, 5491-5500.

Bakshi B.R., Utojo U., A common framework for the unification of neural, chemometric and statistical modeling methods Analytica Chimica Acta, 1999, 384, 227-247.

Begonha A., Meteorização do granito e deterioração das pedras em monumentos e edifícios de cidade do Porto, FEUP edições, Porto, 2001, 445 pp.

Begonha A., Sequeira Braga M.A., Black crusts and thin black layers in granitic monuments: their characterization and the role of air pollution, in 8th International Congress on deterioration and Conservation of Stone, Proceedings of the International Congress on deterioration and conservation of stone, Berlin, Alemanha, 30 Septiembre – 4 Octubre, 1996, 371-375.

Bidleman T.F., Atmospheric processes: wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapor-particle partitioning, Environmental Science and Technology, 1988, 22, 361-367.

Bodnár E., Hlavay J., Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons on the Lake Balaton, Hungary, *Microchemical Journal*, 2005, 79, 213-220.

Boffetta P., Human cancer from environmental pollutants: the epidemiological evidence, *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2006, 608, 157-162.

Boffetta P., Jourenkova N, Gustavsson P., Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons, *Cancer Causes Control*, 1997, 8, 444-72.

Bonazza A., Brimblecombe P., Grossi C.M., Sabbioni C., Carbon in black crusts from the Tower of London, *Environmental Science and Technology*, 2007, 41, 4199-4204.

Borrás E., Tortajada-Genaro L.A., Characterisation of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosols by gas chromatography–mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 2007, 583, 266-276.

Bourotte C., Forti M.C., Taniguchi S., Bícigo M.C., Lotufo P.A., A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil, *Atmospheric Environment*, 2005, 39, 3799-3811.

Brunekreef B., Health effects of air pollution observed in cohort studies in Europe, *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 2007, 17, 61-65.

Brunekreef B., Holgate S.T., Air pollution and health, *The Lancet*, 2002, 360, 1233-1242.

Cacciola R.R., Sarva M., Polosa R., Adverse respiratory effects and allergic susceptibility in relation to particulate air pollution: flirting with disaster, *Allergy*, 2002, 57, 281-286.

Camuffo D., Bernardi A., Atmospheric pollution and deterioration of monuments, in *Proceedings Advanced Workshop Analytical Methodologies for the Investigation of Damaged Stones-Pavia*, 1990.

Caslavsky J., Kotlarikova, P., High molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons in the area and vicinity of the DEZA Chemical Plant, Czech Republic, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, 2003, 23, 327-352.

Cetelem, O Observador Cetelem 2009, O automóvel não poluente: que futuro?, Portugal, 2009.

http://observatoirecetelem.com/medias/pdf/portugal/2009/observador_cetelem_2009.pdf

Chang K.F., Fang G.C., Chen J.C., Wu Y.S., Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Asia: A review from 1999 to 2004, *Environmental Pollution*, 2006, 142, 388-396.

Chen Y., Ho K.F., Hang Ho S.S., Kei Ho W., Lee S.C., Zhen Yu J., Sit E.H.L., Gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) emissions from commercial restaurants in Hong Kong, *Journal of Environmental Monitoring*, 2007, 9, 1402-1409.

Chirico R., Spezzano P., Cataldi D., Gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons during the spring and summer in a suburban site near major traffic arteries, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2007, 27, 401-423.

Dallarosa J., Teixeira E.C., Meira L., Wiegand F., Study of the chemical elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles of PM10 and PM2.5 in the urban and rural areas of South Brazil, *Atmospheric Research*, 2008, 89, 76-92.

Decreto-Lei nº 111/2002, *Diário da Republica*, 1ª série, nº 89, 16 de Abril de 2002.

Dejean S., Raynaud C., Meybeck M., Massa J.P.D., Simon V., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric urban area: monitoring on various types of sites, *Environmental Monitoring and Assessment*, 2009, 148, 27-37.

Del Monte M., Sabbioni C., Glassy spherical particles on stone, *European Cultural Heritage Newsletter*, 1987, 1, 4-7.

Derbez M., Lefevre R.A., Le contenu microparticulaire des croûtes gypseuses de la Cathédrale Saint-Gatien de Tours - comparaison avec l'air et la pluie, in *Proceedings 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Berlin*, 1996, (ed. Josef Riederer), vol. 1, Berlin, 359-370.

Devos O., Combet E., Tassel P., Paturel L., Exhaust emissions of PAHs of passenger cars, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2006, 26, 69-78.

Directiva CE, 1999/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa a valores-limite para o dióxido de enxofre, dióxido de azoto e óxidos de azoto, partículas em suspensão e chumbo no ar ambiente, *Jornal Oficial da União Europeia*, 1999, L163, 41-60.

Directiva CE, 2004/107/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa ao arsénio, ao cádmio, ao mercúrio, ao níquel e aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar ambiente, *Jornal Oficial da União Europeia*, 2004, L23, 3-16.

Directiva CE, 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa, *Jornal Oficial da União Europeia*, 2008, L152, 1-44.

EEA: *Air Pollution at Street Levels in European Cities* (Topic Report No. 1/2006), European Environment Agency, 2006, Copenhagen.

Fassina V., Environmental pollution in relation to stone decay, *Durability of Building Materials*, 1988, 5, 317-358.

Fassina V., The stone decay of the portal of the Basilica of SS. Giovanni e Paolo, in Venice, in *Proceedings 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Lisboa*, 1992, (eds. J. Delgado Rodrigues, Fernando Henriques e F. Telmo Jeremias), LNEC, vol. 1, 119-128.

Gaviño M., Hermosin B., Vergès-Belmin V., Nowik W., Saiz-Jimenez C., Composition of the black crusts from the Saint Denis Basilica, France, as revealed by gas chromatography-mass spectrometry, *Journal Separation Science*, 2004, 27, 513-523.

Gocht T., Klemm O., Grathwohl P., Long-term atmospheric bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rural areas of Southern Germany, *Atmospheric Environment*, 2007, 41, 1315-1327.

Goss K.-U., The air/surface adsorption equilibrium of organic compounds under ambient conditions, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2004, 34, 339-389.

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*, 2003, 37, 5307-5317.

Halsall C.J., Sweetman A.J., Barrie L.A., Jones, K.C., Modelling the behaviour of PAHs during atmospheric transport from the UK to the Arctic, *Atmospheric Environment*, 2000, 35, 255-267.

Hammecker C., Importance des transferts d'eau dans la dégradation des pierres en œuvre, Tese de Doutorado, Université Louis Pasteur de Strasbourg, Strasbourg, 1993, 254 pp.

Hayakawa K., Tang N., Akutsu K., Murahashi T., Kakimoto H., Kizu R., et al., Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulates collected in downtown and suburban Kanazawa, Japan, *Atmospheric Environment*, 2002, 36, 5535-41.

Hien T.T., Nam P.P., Yasuhiro S., Takayuki K., Norimichi T., Hiroshi B., Comparison of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons and their variability causes in the ambient air in Ho Chi Minh City, Vietnam and in Osaka, Japan, during 2005–2006, *Science of the Total Environment*, 2007, 382 70-81.

Hoek G., Brunekreef B., Goldbohm S., Fischer P., Van den Brandt P.A., Association between mortality and indicators of traffic-related air pollution in the Netherlands: a cohort study, *The Lancet*, 2002, 360, 1203-1209.

IARC, Some Traditional Herbal Medicines, Some Mycotoxins, Naphthalene and Styrene. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 82. International Agency for Research on Cancer, Lyon, 2002.

IARC, Air Pollution, Part 1, Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Industrial Exposures. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 92-in preparation, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 2008.

IARC, International Agency for Research on Cancer, Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2010, 92, 773.

Janssen N.A., Brunekreef B., Van Vliet P., Aarts F., Meliefste K., Harssema H., Fischer P., The relationship between air pollution from heavy traffic and allergic sensitization, bronchial hyperresponsiveness, and respiratory symptoms in Dutch schoolchildren, *Environmental Health Perspectives*, 2003, 111, 1512-1518.

Kameda, Y., Shirai, J., Komai, T., Nakanishi, J., Masunaga, S., Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: size distribution, estimation of their risk and their depositions to the human respiratory tract, *Science of the Total Environment*, 2005, 340, 71-80.

Kavouras I.G., Koutrakis P., Tsapakis M., Lagoudaki E., Stephanou E.G., Von Baer D., Oyola P., Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods, *Environmental Science and Technology*, 2001, 35, 2288-2294.

Kishida M., Imamura K., Takenaka N., Maeda Y., Viet P.H., Bandow H., Concentrations of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Particulate Matter and the Gaseous Phase at Roadside Sites in Hanoi, Vietnam, *Bulletin of Environmental, Contamination and Toxicology*, 2008, 81, 174-179.

Krzyzanowski M., Kuna-Dibbert B., Schneider J., (Eds.), *Health Effects of Transport-Related Air Pollution*. World Health Organization, 2005.

Larssen S., Sluyter R., Helmis C., *Criteria for EUROAIRNET, the EEA Air Quality Monitoring and Information Network*, 1999.

Lee B-K., Lee C-B., Development of an improved dry and wet deposition collector and the atmospheric deposition of PAHs onto Ulsan Bay, Korea, *Atmospheric Environment*, 2004, 38 863-871.

Liu Y., Tao S., Yang Y., Dou H., Yang Y., Coveney R.M., Inhalation exposure of traffic police officers to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) during the winter in Beijing, China, *Science of the Total Environment*, 2007a, 383, 98-105.

Liu Y.N., Tao S., Dou H., Zhang T.W., Zhang X.L., Dawson R., Exposure of traffic police to Polycyclic aromatic hydrocarbons in Beijing, China, *Chemosphere*, 2007b, 66, 1922-1928.

Machill S., Althaus K., Krumbein W.E., Steger W.E., Identification of organic compounds extracted from black weathered surfaces of Saxonean sandstones, correlation with atmospheric input and rock inhabiting microflora, *Organic Geochemistry*, 1997, 27, 79-97.

Mandalakis M., Tsapakis M., Tsoga M., Stephanou E.G., Gasparticle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs, and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece), *Atmospheric Environment*, 2002, 36, 4023-4035.

Madureira M.C.V., Diagnóstico e proposta de tratamento da pedra do Mosteiro da Serra do Pilar, Tese de Mestrado, Instituto superior de Engenharia do Porto, Porto, 2008, 200 pp.

Manly B.F.J., *Multivariate Statistical Methods—A Primer*, second ed. Chapman and Hall, London, 1994, 129-133.

Marinoni N., Birelli M.P., Rostagno C., Pavese A., The effects of atmospheric multipollutants on modern concrete, *Atmospheric Environment*, 2003, 37, 4701-4712.

Marr L.C., Kirchstetter T.W., Harley R.A., Miguel A.H., Hering S.V., Hammond S.K., Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicles fuels and exhaust emissions, *Environmental Science and Technology*, 1999, 33, 3091-3099.

Martínez-Arkarazo I., Angulo M., Bartolomé L., Etxebarria N., Olazabal M.A., Madariaga J.M., An integrated analytical approach to diagnose the conservation state of building materials of a palace house in the metropolitan Bilbao (Basque Country, North of Spain), *Analytica Chimica Acta*, 2007, 584, 350-359.

McKenna J.E., An enhanced cluster analysis program with bootstrap significance testing for ecological community analysis, *Environmental Modelling & Software*, 2003, 18, 205-220.

Miguel A.H., Kirchstetter T.W., Harley R.B., Hering R.A., On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles, *Environmental Science and Technology*, 1998, 32, 450-455.

Moroni B., Pitzurra L., Biodegradation of atmospheric pollutants by fungi: A crucial point in the corrosion of carbonate building stone, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2008, 62, 391-396.

Nelson P.F., Tibbett A.R., Day S.J., Effects of vehicle type and fuel quality on real world toxic emissions from diesel vehicles, *Atmospheric Environment*, 2008, 42, 5291-5303.

Nielsen T., Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city, *Atmospheric Environment*, 1996, 30, 3481-90.

Nord A.G., Ericsson T., Chemical analysis of the black layers on building stone, *Studies in Conservation*, 1993, 38, 25-35.

Nord A.G., Tronner K., Stone weathering - air pollution effects evidenced by chemical analysis, *Konserverings Tekniska Studier RIK 4*, Riksantikvarieambetet och Statens Historiska Museer, Stockholm, 1991, 80 pp.

Nord A.G., Tronner K., Characterization of thin black layers, in *Proceedings 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone-Lisboa* (eds. J. Delgado Rodrigues, Fernando Henriques e F. Telmo Jeremias), LNEC, 1992, 3, 217-225.

Ohura T., Amagai T., Sugiyama T., Fusaya M., Matsushita H., Characteristics of particle matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air in two cities in Shizuoka, Japan, *Atmospheric Environment*, 2004, 38, 2045-2054.

Okona-Mensah K.W., Battershill J., Boobis A., Fielder R., An approach to investigating the importance of high potency polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the induction of lung cancer by air pollution, *Food and Chemical Toxicology*, 2005, 43, 1103-1116.

Oliveira C., Pio C., Caseiro A., Santos P., Nunes T., Mao H., Luahana L., Sokhi R., Road traffic impact on urban atmospheric aerosol loading at Oporto, Portugal, *Atmospheric Environment*, 2010, 44, 3147-3158.

Ollivon D., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Garban B., Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France, *Atmospheric Environment*, 2002, 36, 2891-2900.

Park J.S., Wade T.L., Sweet S., Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA, *Atmospheric Environment*, 2001, 35, 3241-3249.

Park S.S., Kim Y.J., Kang C.H., Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, 2002, 36, 2917-2924.

Paturel L., Saber A., Combet E., Joumard R., Analysis of PAH emissions from passenger cars by high resolution Shpol'skii spectrofluorimetry, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 1996, 9, 331-339.

Pires J.C.M., Sousa S.I.V., Pereira M.C., Alvim-Ferraz M.C.M., Martins F.G., Management of air quality monitoring using principal component and cluster analysis-Part I: SO₂ and PM₁₀, *Atmospheric Environment*, 2008a, 42, 1249-1260.

Pires J.C.M., Martins F.G., Sousa S.I.V., Alvim-Ferraz M.C.M., Pereira M.C., Selection and validation of parameters in multiple linear and principal component regressions, *Environmental Modelling & Software*, 2008b, 23,50-55.

Pires J.C.M., Martins F.G., Sousa S.I.V., Alvim-Ferraz M.C.M., Pereira M.C., Prediction of the daily mean PM₁₀ concentrations using linear models, *American Journal of Environmental Sciences*, 2008c, 4, 445-453.

Pollman C.D., Landing W.M., Perry Jr. J.J., Fitzpatrick T., Wet deposition of phosphorus in Florida, *Atmospheric Environment*, 2002, 36,2309-2318.

Polkowska Z., Kot A., Wiergowski M.,Wolska L., Wolowska K., Namiesnik J., Organic pollutants in precipitation: determination of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in Gdansk,Poland, *Atmospheric Environment*, 2000, 34,1233-1245.

Pope C.A., Dockery D.W., Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 2006, 56, 709-742.

Pope C.A., Ezzati M., Dockery D.W., Fine-particulate air pollution and life expectancy in the United States, *The New England Journal of Medicine*, 2009, 360, 376-386.

Poster D.L., Schantz M.M., Sander L.C., Wise S.A., Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 386, 859-881.

Pufulete M., Battershill J., Boobis A., Fielder R., Approaches to carcinogenic risk assessment for polycyclic aromatic hydrocarbon: a UK perspective, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2004, 40, 54-56.

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*, 2006a, 40, 771-785.

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*, 2006b, 115, 405-417.

Ravindra K., Sokhi R., Van Grieken R., Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation, *Atmospheric Environment*, 2008, 42, 2895-2921.

Robinson A.L., Donahue N.M., Rogge W.F., Photochemical oxidation and changes in molecular composition of organic aerosol in the regional context, *Journal of Geophysical Research*, 2006a, 111, D03302.

Robinson A.L., Subramanian R., Donahue N.M., Bernardo- Bricker A., Rogge W.F., Source apportionment of molecular markers and organic aerosols 1. Polycyclic aromatic hydrocarbons and methodology for data visualization, *Environmental Science and Technology*, 2006b, 40, 7813-7820.

Rodriguez-Navarro C., Sebastian E., Role of particulate matter from vehicle exhaust on porous building stones (limestone) sulfation, *The Science of the Total Environment*, 1996, 187, 79-91.

Sabbioni C., Multipollutants: evidence in stone and mortar decay. In: Galán,E.,Zezza,F. (Eds.),*Proceedings of the Fifth International Symposium on Protection and Conservation of the Cultural Heritage of the Mediterranean Cities*. A.A. Balkema,Sevilla,Spain, 2000, 19-22.

Sabbioni C., Ghedini N., Bonazza A., Organic anions in damage layers on monuments and buildings *Atmospheric Environment*, 2003, 7, 1261-1269.

Saiz-Jimenez C., Deposition of airborne organic pollutants on historic buildings, *Atmosphere Environment*, 1993, 27B, 77-85.

Saiz-Jimenez C., Deposition of anthropogenic compounds on monuments and their effect on airborne microorganisms, *Aerobiologia*, 1995, 11, 161-175.

Saiz-Jimenez C., Biodeterioration vs biodegradation: the role of microorganisms in the removal of pollutants deposited on historic buildings, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1997, 40, 225-232.

Schiavon N., Microfabrics of weathered granite in urban monuments in *Proceedings International RILEM/UNESCO Congress Conservation of Stone and other Materials-Paris* (ed. M. J. Thiel), E & FN Spon, London, 1993, 1, 271-278.

Schiavon N., Soiling of urban granite 1: microfabrics and mineralogical aspects in *Proceedings of the European Commission Workshop Degradation and Conservation of Granitic Rocks in Monuments-Santiago de Compostela* (eds. M.A. Vicente, J. Delgado Rodrigues e J. Acevedo), *Protection and Conservation of European Cultural Heritage*, Research Report, 1996, 5, 307-312.

Schiavon N., Chiavari G., Fabbri D., Soiling of limestone in an urban environment characterized by heavy vehicular exhaust emissions, *Environmental Geology*, 2004, 46, 448-455.

Shimmo M., Saarnio K., Aalto P., Hartonen K., Hyötyläinen T., Kulmala M., Riekkola M.L., Particle size distribution and gas-particle partition of polycyclic aromatic hydrocarbons in helsinki urban area, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2004, 47, 223-241.

Slezakova K., Pereira M.C., Reis M.A., Alvim-Ferraz M.C., Influence of traffic emissions on the composition of atmospheric particles of different sizes – Part 1: concentrations and elemental characterization, *Journal Atmospheric Chemistry*, 2007, 58, 55-68.

Smith D.J.T., Harrison R.M., Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles. In: Harrison, R.M., Van Grieken, R. (Eds.), *Atmospheric Particles*, 1998, Wiley.

Sousa S.I.V., Martins F.G., Alvim-Ferraz M.C.M., Pereira M.C., Multiple linear regression and artificial neural networks based on principal components to predict ozone concentrations, *Environmental Modelling & Software*, 2007, 22, 97-103.

Srogi K., Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review, *Environmental Chemistry Letters*, 2007, 5, 169-195.

Tasdemir Y., Odabasi M., Vardar N., Sofuoglu A., Murphy T.J., Holsen T.M., Dry deposition fluxes and velocities of polychlorinated biphenyls (PCBs) associated with particles, *Atmospheric Environment*, 2004, 38, 2447-2456.

Tasdemir Y., Esen F., Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHs at an urban site in Turkey, *Atmospheric Environment*, 2007, 41, 1288-1301.

Tham Y.W.F., Takeda K., Sakugawa H., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with atmospheric particles in Higashi Hiroshima, Japan: Influence of meteorological conditions and seasonal variations, *Atmospheric Research*, 2008, 88, 224-233.

Tittarelli F., Moriconi G., Bonazza A., Atmospheric deterioration of cement plaster in a building exposed to a urban environment, *Journal of Cultural Heritage*, 2008, 9, 203-206.

Tsapakis M., Stephanou E.G., Collection of gas and particle semi-volatile organic compounds: use of an oxidant denuder to minimize polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during high-volume air sampling, *Atmospheric Environment*, 2003, 37, 4935-4944.

Tsapakis M., Stephanou E.G., Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution, *Environmental Pollution*, 2005, 133, 147-156.

Török Á., Black crusts on travertine: factors controlling development and stability, *Environmental Geology*, 2008, 56, 583-594.

US-EPA, Guidelines for Carcinogen Risk Assessment. Federal Register, 1986, 5, 185.
http://www.epa.gov/ncea/raf/car2sab/guidelines_1986.pdf

Vardar N., Odabasi O., Holsen T.M., Particulate dry deposition and overall deposition velocities of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Environmental Engineering*, 2002, 128, 269-274.

Vardar N., Noll K.E., Atmospheric PAH concentrations in fine and coarse particles, *Environmental Monitoring and Assessment*, 2003, 87, 81-92.

Vardar N., Esen F., Tasdemir Y., Seasonal concentrations and partitioning of PAHs in a suburban site of Bursa, Turkey, *Environmental Pollution*, 2008, 155, 298-307.

Viana M., Querol X., Alastuey A., Ballester F., Llop S., Esplugues A., Fernández-Patier R., García dos Santos S., Herce M.D., Characterising exposure to PM aerosols for an epidemiological study, *Atmospheric Environment*, 2008, 42, 1552-1568.

Wang S., Xiao F., AHU sensor fault diagnosis using principal component analysis method, *Energy and Buildings*, 2004, 36, 147-160.

Wang X., Cheng H., Xu X., Zhuang G., Zhao C., A wintertime study of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} and PM_{2.5-10} in Beijing: Assessment of energy structure conversion, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 157, 47-56.

Wania F., Haugen J-E., Lei Y.D., Mackay D., Temperature dependence of atmospheric concentrations of semivolatile organic compounds, *Environmental Science and Technology*, 1998, 32, 1013-1021.

Yamasaki H., Kuwata K., Miyamoto H., Effect of ambient temperature on aspects of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Science and Technology*, 1982, 16, 189-194.

Zhang X.L., Tao S., Liu W.X., Yang Y., Zuo Q., Liu S.Z., Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: a multimedia approach, *Environmental Science and Technology*, 2005, 39, 9109-14.

CAPÍTULO IV

4. HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS NO AR INTERIOR

4.1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a qualidade do ar interior tem suscitado uma atenção redobrada, por apresentar um impacto directo na saúde e no bem-estar da população em geral (Lu e Zhu, 2007; Zhu et al., 2009; Breysse et al., 2010). A poluição do ar interior é especialmente importante do ponto de vista da saúde pública, uma vez que a maioria da população, em particular nas regiões urbanas, despende mais de 80% do seu tempo em espaços fechados, tais como, habitações, locais de trabalho, escolas, cafés, restaurantes, superfícies comerciais, serviços de saúde, *etc.* (Bi et al., 2005; WHO, 2006). O ar que respiramos apresenta características diferentes no exterior e no interior dos edifícios podendo, neste último caso, apresentar níveis significativamente mais elevados de poluentes do que no ar exterior, dada a diversidade de fontes emissoras geralmente existentes no interior de espaços fechados e a menor dispersão desses mesmos poluentes (Liu et al., 2001; Menichini et al., 2007).

Em ambientes fechados, são frequentemente identificados uma ampla gama de poluentes, entre eles os PAHs, que associados às partículas em suspensão representam um perigo para a saúde humana (Trasande e Thurston, 2005; WHO, 2006; IARC, 2010). A presença de PAHs no interior de espaços depende das actividades domésticas e dos hábitos dos ocupantes que coabitam num determinado espaço. Assim, o fumo de tabaco, a confecção de alimentos, o aquecimento e a limpeza dos espaços são consideradas as fontes emissoras mais importantes de PAHs (Liu et al., 2001; Lu e Zhu, 2007; Sjaastad et al., 2010). Nas habitações, e em particular nas cozinhas, pode ocorrer a formação e libertação de PAHs como resultado da confecção de alimentos que envolva sobretudo queima de óleos, quase sempre realizada a temperaturas elevadas (Srogi, 2007). Chiang et al. (1999) identificaram potenciais PAHs cancerígenos, tais como, benzo[a]pireno, dibenz[a,h]antraceno, benzo[b]fluoranteno e benz[a]antraceno, no fumo de vários óleos alimentares indicando que a exposição ao fumo de óleos durante a confecção de alimentos pode aumentar a exposição aos PAHs e ao risco a eles associado. No caso de se utilizarem combustíveis sólidos, como a madeira ou carvão durante a preparação de alimentos, o risco de emissão e exposição aos PAHs pode aumentar, embora esta prática seja mais usual nos países orientais. A WHO estima que mais de 75% da

população na China, Índia e Sudoeste Asiático e 50 a 75% da população da América e do Sul de África usem para cozinhar fogões a lenha ou carvão (WHO, 2002).

Uma vez que os PAHs resultam principalmente da queima incompleta de material orgânico, o aquecimento de espaços com recurso a madeira ou combustíveis de origem fóssil, como gás ou carvão, é também responsável pela presença destes compostos no ar interior (WHO, 2000; Li et al., 2006; Gustafson et al., 2008). Estima-se que cerca de metade da população mundial utiliza combustíveis sólidos (carvão, madeira, resíduos agrícolas, *etc.*) para cozinhar ou como forma de aquecimento (Rehfuess et al., 2006). A WHO identificou a queima de combustíveis sólidos no interior de espaços como uma das 10 principais causas de mortalidade e morbidade mundiais (Ezzati et al., 2002). Segundo Gustafson et al. (2008), a queima de madeira para aquecimento de espaços provoca um aumento significativo (3 a 4 vezes) nos níveis do benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, benzo[g,h,i]perileno e coroneno.

O fumo do tabaco é apontado por vários autores como a principal fonte de poluentes potencialmente tóxicos no interior de espaços (WHO, 2000; Lung et al., 2004; Ohura et al., 2004a; Bi et al., 2005; Thielen et al., 2008; Slezakova et al., 2009a; Slezakova et al., 2009b; Castro et al., 2010a; Castro et al., 2010b). Cerca de 4800 compostos foram identificados no fumo concentrado do tabaco (Rogman e Perfetti, 2006), dos quais 549 são PAHs (Thielen et al., 2008). A presença de fumadores num determinado espaço pode aumentar em cerca de 10 vezes, ou mais, o nível de PAHs, nomeadamente os de maior massa molecular geralmente associados às PM, o que se traduz num aumento significativo do perigo para a saúde humana, sobretudo ao nível do sistema cardiovascular e respiratório (Sakai et al., 2002; Lu e Zhu, 2007; Srogi, 2007; IARC, 2010). De acordo com a WHO (1997; 2001), a cada 10 segundos morre uma pessoa em consequência do consumo de tabaco, sendo este apontado como a principal causa de morte prematura. Segundo o relatório de 2007 do Observatório Nacional das Doenças Respiratórias (ONDR, 2007), no ano 2005 cerca de 11,7% das mortes em Portugal foram atribuídas ao consumo de tabaco, estimando-se que por ano o tabaco seja responsável por 12000 mortes. Se a inalação activa dos componentes do fumo do tabaco constitui um perigo para a saúde, não há qualquer dúvida que o tabagismo passivo tem um efeito similar. Este constitui actualmente um problema preocupante de saúde pública e de difícil resolução, principalmente nos países ocidentais nos quais se estima que 30 a 50% dos adultos são fumadores (WHO, 2000). Estima-se ainda que mais de 50% das casas ocidentais são habitadas, por pelo menos, um fumador activo resultando numa elevada exposição dos ocupantes aos poluentes que resultam do fumo do tabaco (WHO, 2000). As crianças, pelo facto de passarem grande parte do seu tempo em ambientes fechados e porque a quantidade de

ar que respiram, relativamente ao seu peso, é maior do que a de um adulto, estão expostas a doses proporcionalmente mais elevadas dos compostos tóxicos (Schwartz, 2002; Singh et al., 2008). Por isso, as crianças constituem um dos grupos mais afectados pela inalação passiva do fumo do tabaco. O risco de exposição é ainda maior quando as mães são fumadoras (Bernstein et al., 2008).

O reconhecimento dos malefícios e repercussões do tabaco na saúde humana levou mais de 190 países membros da WHO a proporem durante a 52ª Assembleia Mundial de Saúde (AMS de 2003) a adopção do primeiro tratado internacional de saúde pública, a “Convenção Quadro para o Controlo do Tabagismo”, no sentido de criar e implementar um conjunto de medidas de combate à expansão do consumo do tabaco (Shibuya et al., 2003).

As primeiras medidas legislativas nos países Europeus contra o tabagismo remontam ao final do século XIX e visavam especialmente a protecção de menores contra os efeitos do tabaco, tal como aconteceu nos Estados Unidos e na Noruega (Fraga et al., 2005). No início do século XX surgiram diversas leis contra o tabagismo nos Estados Unidos. No final da década de 1920 quase todas eram inúteis, tendo como principais responsáveis as poderosas empresas de produção de tabaco, que nessa altura viam a sua produção crescer substancialmente em simultâneo com o consumo interno (Glantz et al., 1996). Até 1997, os Estados Unidos eram o segundo maior produtor mundial de tabaco (Campaign for Tobacco Free Kids, 2001). Na prática, somente após a Segunda Guerra Mundial, se iniciou a prevenção do tabagismo, cuja principal legislação tem vindo a ser publicada nos últimos anos (Decreto-Lei n.º 226, 1983; Fraga et al., 2005). Em Portugal, o primeiro Decreto-Lei de combate ao tabagismo surgiu em 1959, Decreto-Lei n.º 42 661 (Decreto-Lei n.º 226, 1983), que proibiu o consumo de tabaco no interior de recintos fechados onde se realizassem espectáculos. Sensivelmente, nove anos depois, surgiu a Portaria n.º 23 440, de 19 de Junho de 1968, a qual interditava o consumo de tabaco nos transportes públicos urbanos, alargando-se aos transportes inter-urbanos, ferroviários e fluviais (Decreto-Lei n.º 226, 1983). Actualmente em muitos dos países da Europa e dos Estados Unidos, é proibido fumar em espaços públicos fechados (escolas, hospitais, transportes públicos, *etc.*), bem como em vários locais de trabalho. Portugal não é excepção e tem em vigor desde 1 de Janeiro de 2008, o Decreto-Lei n.º 37/2007 que proíbe o consumo de tabaco praticamente na totalidade dos recintos públicos fechados (Decreto-Lei n.º 37, 2007). Esta medida tem como objectivo prevenir e diminuir o consumo de tabaco, tendendo ainda para a protecção da exposição involuntária ao fumo do tabaco. Contudo, e nomeadamente em Portugal, não existe uma política adequada de espaços sem fumo; a lei é

ambígua, permite demasiadas exceções e carece, por vezes, de uma fiscalização eficaz, permitindo que o consumo activo e passivo de tabaco continue a ser uma realidade.

Os PAHs presentes no interior de espaços provêm directamente das fontes interiores, mas também do ar exterior (Menichini et al., 2007; Castro et al., 2010a). Em particular nas zonas urbanas, geralmente influenciadas por elevados níveis de tráfego automóvel e de industrialização, a qualidade do ar exterior pode afectar fortemente a presença de PAHs no ar interior devido à prática comum de arejamento ou ventilação natural. Alguns estudos revelaram que a presença de PAHs potencialmente cancerígenos (4-6 anéis) no ar interior, pode estar fortemente associada à infiltração dos mesmos provenientes do ar exterior e cuja principal fonte são as emissões automóveis. Relativamente aos PAHs de menor massa molecular (2-3 anéis), estes foram associados às fontes características do ar interior (Sheldon et al., 1992; Mitra e Ray, 1995; Dubowsky et al., 1999; Li e Ro, 2000; Fischer et al., 2000; Naumova et al., 2002; Sanderson et al., 2004; Li et al., 2005; Menichini et al., 2007). Os mesmos trabalhos concluíram ainda, que o transporte de poluentes entre o ar exterior e o ar interior está relacionado com factores como a localização geográfica, a concentração dos poluentes registada no ar exterior, o tipo de residência, a ventilação e o estilo de vida (actividades domésticas, aquecimento e fumo de tabaco).

Apesar da perigosidade que grande parte dos PAHs representa para a saúde humana, a informação quanto à presença destes poluentes no ar interior, principalmente na Europa, é ainda limitada, bem como a avaliação e correlação das principais fontes emissoras (Moret e Conte, 2000; Georgiadis et al., 2001; Fromme et al., 2004; Menichini et al., 2007; Mannino e Orecchio, 2008). Os trabalhos que, de algum modo, focam a influência do ar exterior na presença de PAHs em ambientes fechados foram maioritariamente realizados em países Asiáticos (Chiang et al., 1999; Liu et al., 2001; Lin et al., 2002; Sakai et al., 2002; Zhu e Wang, 2003; Lung et al., 2004; Ohura et al., 2004a; Bi et al., 2005; Li et al., 2005; Lu e Zhu, 2007), os quais têm realidades de poluição atmosférica diferentes dos países Europeus.

Em Portugal, ainda não existem valores limite para a exposição aos PAHs no ar interior. A legislação actual está relacionada com o Sistema de Certificação Energética e limita-se a estabelecer a concentração máxima de referência no interior de espaços, para o dióxido de carbono (1800 mg/m^3), monóxido de carbono ($12,5 \text{ mg/m}^3$), ozono ($0,2 \text{ mg/m}^3$), formaldeído ($0,1 \text{ mg/m}^3$), compostos orgânicos voláteis ($0,6 \text{ mg/m}^3$), rádon (se aplicável, 400 Bq/m^3) e as PM_{10} ($0,15 \text{ mg/m}^3$) (Decreto-Lei nº 79, 2006). Considerando esta lacuna de informação, este estudo visou contribuir para um maior entendimento sobre a presença de PAHs no interior de espaços habitacionais através da avaliação do impacto do fumo do tabaco na emissão e

distribuição de 18 PAHs (16 considerados prioritários pela US-EPA, o dibenzo[a,l]pireno e o benzo[j]fluoranteno) entre as fracções particulada ($PM_{2,5}$ e PM_{10}) e gasosa do ar interior. Pretendeu-se ainda avaliar o impacto do ar exterior na qualidade do ar interior no que se refere à presença de PAHs. No sentido de estimar o impacto na saúde humana foi também realizada a avaliação do risco associado à exposição humana às partículas e aos PAHs no interior de espaços.

4.2. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

4.2.1. Amostragem

As amostras de $PM_{2,5}$, PM_{10} , TSP e fase gasosa do ar interior (com e sem fumo de tabaco) foram recolhidas durante os meses de Janeiro e Fevereiro de 2009, em duas habitações situadas na Rua Agra Amial, Freguesia de Paranhos, Concelho do Porto. Uma das habitações foi influenciada pelo consumo médio diário de 6-7 cigarros de um dos ocupantes, e a outra habitação com características semelhantes à primeira, não tinha ocupantes fumadores (tabela 4.1). Por isso, o ar interior desta habitação estava completamente isento de fumo de tabaco, e funcionou como referência. Ambas as habitações distam 1 km do local de amostragem onde foram recolhidas as amostras do ar exterior. Esta zona da cidade tem um elevado nível de tráfego automóvel (figura 4.1). De modo a garantir similar influência do ar exterior (através da ventilação natural), os dois locais de amostragem (com e sem fumo de tabaco) estavam situados no mesmo bloco de apartamentos, no mesmo andar e apresentavam áreas físicas semelhantes. Em ambas as habitações (com e sem fumo de tabaco) foi desenvolvida uma actividade doméstica moderada a baixa, nomeadamente no que se refere à confecção de refeições e limpeza da habitação (tabela 4.1).

O sistema de amostragem foi colocado a 1,5 m acima do nível do chão, a pelo menos 1 m das paredes ou de qualquer obstáculo e no meio da sala de cada uma das habitações de modo a garantir que o ar exterior não influenciasse directamente o sistema de amostragem. Houve o cuidado de não promover a emissão directa do fumo condensado proveniente dos cigarros nas cabeças de amostragem, garantindo uma difusão natural do fumo do tabaco no interior da sala.

As diferentes fracções do ar monitorizadas (PM_{2,5}, PM₁₀, TSP e fase gasosa) foram recolhidas e armazenadas de acordo com o procedimento descrito no subcapítulo 2.2.1 do capítulo II.

Tabela 4.1. Caracterização das campanhas de ar interior (sem e com fumo de tabaco).

	Ar interior	
	Sem fumo de tabaco	Com fumo de tabaco
Tipo de habitação	Apartamento (4º andar; T2)	Apartamento (4º andar; T2)
Espaço de amostragem (m ³)	54	56
Número de ocupantes	2	2 (um fumador)
Nº de cigarros/dia	0	6-7 cigarros
Ventilação	Natural	Natural
Aquecimento	-----	-----
Tipo de fogão	Eléctrico	Eléctrico
Confeção de alimentos	3 vezes por semana	3 vezes por semana
Limpeza	1 vez por semana	1 vez por semana
Fracções recolhidas	PM _{2,5} , PM ₁₀ , TSP e fase gasosa	PM _{2,5} , PM ₁₀ , TSP e fase gasosa
Fluxo de ar (m ³ /h)	2,3	2,3
Tempo de amostragem (h)	12	12

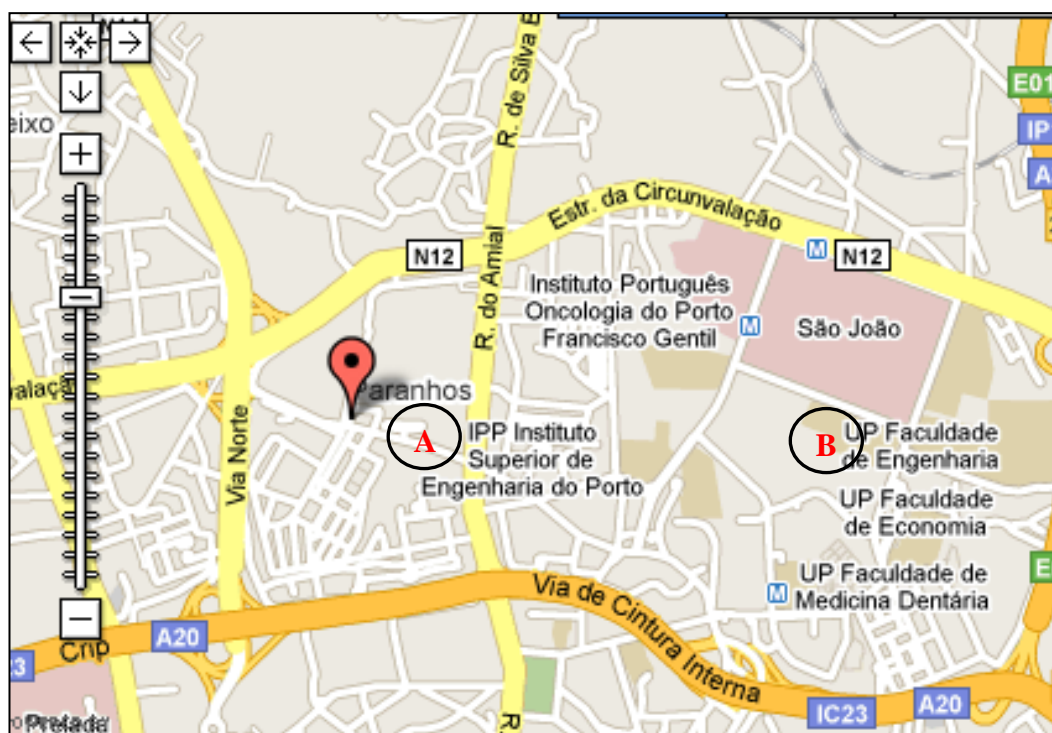


Figura 4.1. Mapa dos locais de amostragem: A) habitações e B) rua com elevado tráfego automóvel.

4.2.2. Determinação e Análise dos PAHs

Os PAHs presentes nas diversas fracções do ar foram determinados recorrendo à metodologia baseada na MAE (acetonitrilo a 110 °C durante 20 min) e na análise por HPLC-FLD-PAD descrita nos subcapítulos 2.2.3 a 2.2.5 do capítulo II.

4.2.3. Avaliação do Risco das Partículas na Saúde Humana

A análise do risco para a saúde devido à exposição às partículas foi estimada com base na dose (D; µg/kg) e nos níveis mais baixos, para os quais foram observados efeitos adversos (loael; µg/kg) (Kalaiarasan et al., 2009). O loael é definido como a menor dose de um poluente capaz de causar efeitos nocivos na saúde dos humanos ou animais. A dose depende da idade dos ocupantes expostos, do peso corporal, da taxa de respiração, da concentração de um determinado poluente e do factor de ocupação num determinado espaço. A dose diária para as partículas foi calculada segundo a expressão (4.1) (Pandey et al., 2005).

$$D = \frac{BR}{BW} \int_0^{24} C(t) OF(t) dt \quad (4.1)$$

onde, D é a dose por idade (µg/kg); BR é a taxa de respiração por idade (L/min); BW é o peso corporal por idade (kg); C(t) é a concentração média diária de partículas (µg/m³) e OF é o factor de ocupação num determinado intervalo de tempo (0 a 1).

O risco para a saúde humana por exposição às partículas foi estimado de acordo com a expressão (4.2) (Kalaiarasan et al., 2009).

$$\text{Risco para a saúde} = \frac{D}{\text{loael}} \quad (4.2)$$

O risco para a saúde humana foi determinado para as PM₁₀ nas amostras de ar interior com e sem fumo de tabaco para 4 faixas etárias seleccionadas (recém-nascidos, crianças de 1 ano, crianças de 8 a 10 anos e adultos). Os valores de BR, BW e loael usados para cada uma das faixas etárias são apresentados na tabela 4.2 (Cerna et al., 1998). O OF considerado no cálculo de D foi de 0,80.

Tabela 4.2. Valores da taxa de respiração (BR), do peso corporal (BW) e dos níveis mais baixos para os quais foram observados efeitos adversos (loael), para cada uma das faixas etárias estudadas (Cerna et al., 1998).

Faixa etária	BR (m ³ /dia)	BW (kg)	loael (µg/kg)
Recém-nascidos	0,8	3	14,7
Crianças (1 ano)	3,8	10	20,9
Crianças (8 a 10 anos)	10	30	27,5
Adultos	20	70	15,7

4.2.4. Análise Estatística

No tratamento dos dados foi aplicado o teste *t* de *Student* para determinar a diferença estatística ($p < 0,05$, bilateral) entre as concentrações médias obtidas nos dois locais de amostragem (com e sem fumo de tabaco), através do software SPSS 17.1.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Influência do Fumo de Tabaco na Emissão de Partículas e de PAHs

4.3.1.1. PM_{2,5}, PM₁₀ e TSP

As concentrações das diferentes fracções de partículas em suspensão (PM_{2,5}, PM₁₀ e TSP) no ar interior foram avaliadas numa habitação afectada pela emissão de fumo de tabaco e numa habitação isenta de fumo de tabaco (local de referência). A figura 4.2 sumariza as concentrações médias e outros parâmetros estatísticos relevantes de cada uma das fracções de partículas monitorizadas.

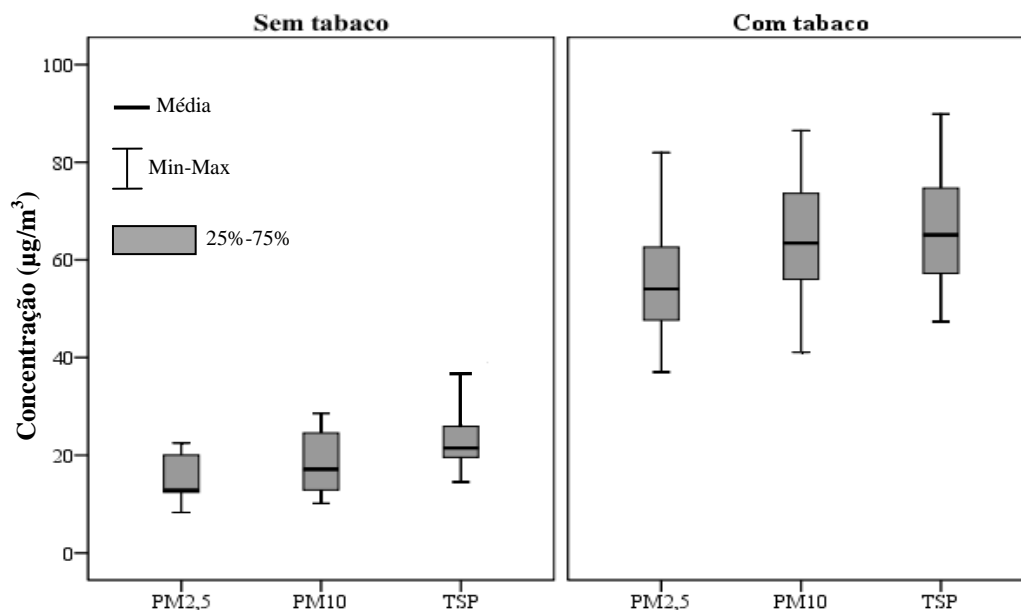


Figura 4.2. Concentrações de PM_{2,5}, PM₁₀ e TSP medidas no ar interior das habitações, sem e com fumo de tabaco: média, mínimo, máximo, percentis 25 e 75%.

Na habitação não sujeita às emissões do fumo de tabaco, as concentrações de PM_{2,5}, PM₁₀ e TSP variaram entre 8,3 e 22,5 µg/m³ (média 14,9 µg/m³), 10,2 e 28,6 µg/m³ (média 18,6 µg/m³) e entre 14,5 e 36,8 µg/m³ (média 23,2 µg/m³), respectivamente. Na presença de fumo de tabaco, as concentrações de partículas foram significativamente mais elevadas, variando entre 37,0 e 81,9 µg/m³ (média 57,2 µg/m³), 41,1 e 86,5 µg/m³ (média 66,1 µg/m³) e entre 47,4 e 89,9 µg/m³ (média 68,2 µg/m³) para as PM_{2,5}, PM₁₀ e TSP, respectivamente.

Em ambas as habitações, verificou-se que as concentrações médias de PM_{2,5} são ligeiramente inferiores às PM₁₀, mas não existem diferenças significativas entre elas. Estes dados demonstram que a fracção de PM₁₀ é essencialmente composta por partículas de tamanho inferior a 2,5 µm (PM_{2,5}), as quais foram responsáveis por 87% e 80% do nível de PM₁₀, nas habitações com e sem fumo de tabaco, respectivamente.

Em geral, os resultados revelaram que a concentração de PM foi fortemente afectada pela presença do fumo de tabaco, registando-se um aumento na emissão de PM, relativamente à ausência de tabaco, de cerca de 290% para as PM_{2,5}, 260% para as PM₁₀ e 200% para as TSP. Aumentos similares foram igualmente registados noutros estudos (Wallace et al., 2003; Bérubé et al., 2004). A figura 4.3 confirma que a emissão de partículas foi fortemente afectada pelo consumo de tabaco, especialmente as PM_{2,5}. As TSP foram as menos afectadas. Pode-se concluir que o fumo de tabaco promove a emissão de PM, especialmente as PM_{2,5}. Este aspecto é particularmente importante, uma vez que as partículas de menor dimensão

alcançam com maior facilidade as várias regiões do sistema respiratório, tendo mesmo capacidade de penetrarem no tecido dos pulmões (Ravindra et al., 2001; WHO, 2005).

Na habitação não sujeita às emissões de fumo de tabaco, o valor médio do rácio $PM_{2,5}/PM_{10}$ foi de $0,82 \pm 0,10$ e $0,79 \pm 0,11$ para o rácio PM_{10}/TSP . Na habitação directamente influenciada pelo consumo de tabaco, o valor médio dos mesmos rácios foram de $0,86 \pm 0,04$ e $0,97 \pm 0,04$, respectivamente. Os rácios $PM_{2,5}/PM_{10}$ registados foram superiores aos obtidos por Slezakova et al. (2007) no ar exterior sob influência do tráfego automóvel (0,77) no mesmo local onde se encontram as habitações, o que revela que as fontes interiores, e em particular o fumo de tabaco, promovem maiores emissões de $PM_{2,5}$ que o tráfego automóvel.

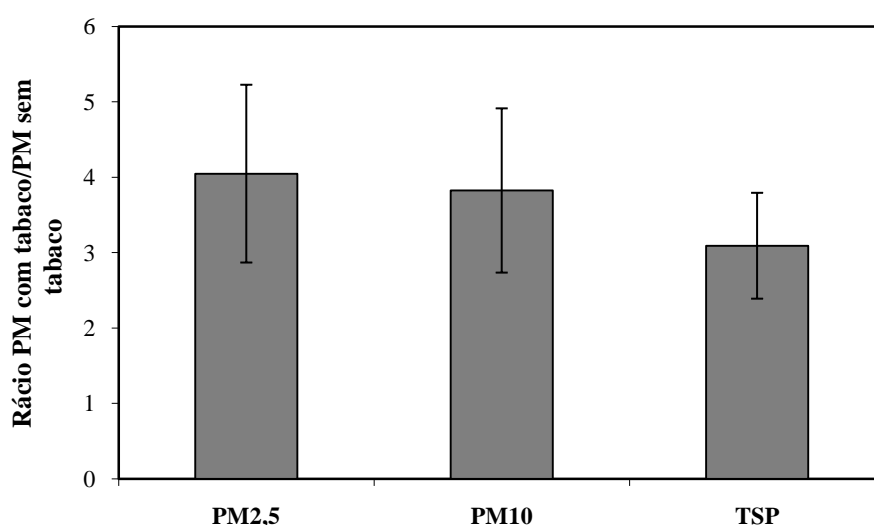


Figura 4.3. Rácio entre a concentração de partículas com tabaco/sem tabaco. As barras representam o valor médio \pm desvio padrão.

4.3.1.2. Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

As tabelas 4.3 e 4.4 apresentam as concentrações médias e a gama de variação das concentrações individuais dos 18 PAHs, bem como, a concentração média total dos PAHs (Σ PAHs) associados às $PM_{2,5}$, PM_{10} , fase gasosa e ao ar, nas habitações sem e com fumo de tabaco, respectivamente.

Os resultados demonstram que as concentrações de cada PAH, tanto na fase particulada, como na fase gasosa, foram significativamente superiores na presença de fumo de tabaco.

As concentrações médias do Σ PAHs detectadas na habitação sem fumo de tabaco nas $PM_{2,5}$, PM_{10} e fase gasosa foram $7,2 \pm 5,1$; $7,6 \pm 5,8$ e $26,8 \pm 12,4$ ng/m^3 , respectivamente. O

consumo de tabaco promoveu um aumento significativo nos níveis do Σ PAHs, registando-se concentrações de $16,6 \pm 7,1$ (aumentou 130%); $17,1 \pm 7,3$ (aumentou 125%) e $49,6 \pm 20,2$ ng/m^3 (aumentou 85%) nas $\text{PM}_{2,5}$, PM_{10} e fase gasosa, respectivamente. Assim, verificou-se que por cada metro cúbico de ar contaminado pelo fumo de tabaco existia em média $66,7 \pm 25,4$ ng de Σ PAHs, o que corresponde praticamente ao dobro encontrado na habitação sem fumo de tabaco. O fumo do tabaco é apontado como uma das fontes principais, senão a principal fonte de emissão de PAHs no interior de espaços (WHO, 2000; Ohura et al., 2004a; Bi et al., 2005; Thielen et al., 2008; Slezakova et al., 2009a; Slezakova et al., 2009b; Castro et al., 2010a; Castro et al., 2010b). Os resultados obtidos neste trabalho corroboram essa informação e revelam que o consumo moderado de tabaco (6 a 7 cigarros por dia) aumenta fortemente a presença da generalidade dos PAHs no interior das habitações (tabela 4.3 e 4.4). De acordo com estudos anteriores (Slezakova et al., 2009a), o dibenz[a,h]antraceno foi o composto mais abundante na fracção particulada numa habitação influenciada pelo fumo de tabaco. Este composto atingiu concentrações médias de 4,3 e 4,4 ng/m^3 na fracção $\text{PM}_{2,5}$ e PM_{10} , respectivamente, o que corresponde praticamente ao dobro das concentrações encontradas na habitação sem fumo de tabaco, contribuindo com cerca de 26% do Σ PAHs detectados em ambas as fracções de PM. Outros PAHs fortemente associados às $\text{PM}_{2,5}$ e PM_{10} na presença de fumo de tabaco foram, por ordem decrescente de abundância, o benzo[b+j]fluoranteno (ca. 17%), o benzo[g,h,i]perileno (ca. 10%), o benzo[a]pireno (ca. 8,2%) e o indeno[1,2,3-cd]pireno (ca. 7,8%). Estes 4 compostos também apresentaram concentrações significativamente mais baixas (100-150%) na habitação sem consumo de tabaco mas, ainda assim, foram os PAHs mais abundantes na fracção de PM ($\text{PM}_{2,5}$ e PM_{10}) referente à habitação sem fumadores. O dibenz[a,h]antraceno, que se estima ter uma potência cancerígena 5 vezes superior à do benzo[a]pireno, foi claramente o PAH carcinogénico detectado em maior abundância na fase particulada do ar interior nas duas habitações. O naftaleno, por outro lado, foi o composto menos abundante detectado na fracção de PM (menos de 1%) na habitação influenciada pelo consumo de tabaco. Contrariamente, o naftaleno foi o PAH que apresentou maiores valores de concentração na fase gasosa na habitação afectada pelo fumo de tabaco, atingindo uma concentração média de 17,8 ng/m^3 (tabela 4.4), contribuindo cerca de 36% do Σ PAHs quantificados na fase gasosa. O fenantreno, o fluoreno e o acenaftileno foram outros compostos abundantes da fase gasosa na presença de fumo de tabaco, com uma contribuição de cerca de 28, 16 e 8%, respectivamente, no Σ PAHs. Na habitação sem fumo de tabaco, o naftaleno, o fenantreno, o fluoreno e o acenaftileno foram também os PAHs mais abundantes da fase gasosa, mas com concentrações

significativamente mais baixas (60-135%). Estes PAHs contabilizaram no total cerca de 88 e 90% do Σ PAHs presentes na fase gasosa do ar interior com e sem fumo de tabaco, respectivamente.

A semelhança registada na abundância dos PAHs nas fases particulada e gasosa em ambas as habitações foi também obtida por Ren et al. (2006). Estes autores verificaram que o consumo de tabaco apesar de aumentar o nível de PAHs não provoca alterações significativas no perfil de abundância dos mesmos. Este facto aponta para a existência de uma relação proporcional na emissão de PAHs para ambas as fases, independentemente das fontes interiores.

Tabela 4.3. Nível de cada PAH detectado na habitação sem fumo de tabaco nas fases particulada (PM_{2,5} e PM₁₀) e gasosa, e no ar.

Composto	N° anéis	Fase particulada				Fase gasosa		Ar (PM ₁₀ + fase gasosa)	
		PM _{2,5} (ng/m ³)		PM ₁₀ (ng/m ³)		(ng/m ³)		(ng/m ³)	
		Média	Min-Max	Média	Min-Max	Média	Min-Max	Média	Min-Max
Naftaleno	2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	8,5	0,59-23,5	8,5	0,59-23,5
Acenaftileno	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1,6	0,44-3,0	1,6	0,44-3,0
Acenafteno	3	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,67	0,28-1,1	0,67	0,28-1,1
Fluoreno	3	0,029	0,010-0,129	0,039	0,014-0,05	4,5	1,9-6,6	4,5	2,0-6,6
Fenantreno	3	0,39	0,13-0,63	0,39	0,13-0,67	8,7	3,8-12,4	9,1	4,0-12,9
Antraceno	3	0,043	0,012-0,076	0,045	0,018-0,08	0,45	0,13-0,97	0,49	0,17-1,0
Fluoranteno	4	0,32	0,10-0,62	0,33	0,11-0,72	1,0	0,58-2,2	1,3	0,69-2,9
Pireno	4	0,28	0,089-0,56	0,29	0,094-0,57	1,3	0,71-2,1	1,6	0,89-2,6
Benz[a]antraceno	4	0,27	0,076-0,59	0,29	0,067-0,69	0,0055	n.d.-0,049	0,29	0,067-0,74
Criseno	4	0,24	0,090-0,59	0,27	0,073-0,77	n.d.	n.d.	0,27	0,073-0,77
Benzo[b+j]fluoranteno	5	1,2	0,27-3,0	1,3	0,31-3,5	n.d.	n.d.	1,3	0,31-3,5
Benzo[k]fluoranteno	5	0,25	0,059-0,64	0,26	0,058-0,72	n.d.	n.d.	0,26	0,058-0,72
Benzo[a]pireno	5	0,57	0,130-1,5	0,61	0,14-1,7	n.d.	n.d.	0,61	0,14-1,7
Dibenzo[a,l]pireno	6	0,062	0,010-0,18	0,069	0,51-6,0	n.d.	n.d.	0,069	0,51-6,0
Dibenz[a,h]antraceno	5	2,1	0,55-5,3	2,2	0,21-2,0	n.d.	n.d.	2,2	0,21-2,0
Benzo[g,h,i]perileno	6	0,77	0,19-1,8	0,82	0,13-1,7	n.d.	n.d.	0,82	0,13-1,7
Indeno[1,2,3-cd]pireno	6	0,57	0,12-1,5	0,61	0,021-0,21	n.d.	n.d.	0,61	0,021-0,21
ΣPAHs		7,2	1,9-16,9	7,6	1,9-19,4	26,8	11,4-49,7	34,4	17,9-62,0

n.d. não detectado

Tabela 4.4. Nível de cada PAH detectado no ar interior da habitação influenciada pelo fumo de tabaco nas fases particulada (PM_{2,5} e PM₁₀) e gasosa, e no ar.

Composto	Nº anéis	Fase particulada				Fase gasosa		Ar (PM ₁₀ + fase gasosa)	
		PM _{2,5} (ng/m ³)		PM ₁₀ (ng/m ³)		(ng/m ³)		(ng/m ³)	
		Média	Min-Max	Média	Min-Max	Média	Min-Max	Média	Min-Max
Naftaleno	2	0,11	n.d.-0,40	0,13	n.d.-0,37	17,8	4,3-37,0	17,9	4,4-37,2
Acenaftileno	3	0,22	n.d.-0,76	0,26	n.d.-0,76	3,8	1,1-6,0	4,0	1,1-6,4
Acenafteno	3	0,52	n.d.-1,4	0,61	n.d.-1,1	0,68	0,21-1,4	1,2	0,63-2,3
Fluoreno	3	0,17	0,051-0,55	0,19	0,039-0,54	8,7	3,3-11,2	8,3	3,5-11,7
Fenantreno	3	0,53	0,14-1,8	0,57	0,14-1,9	14,0	6,5-20,5	14,6	6,8-20,9
Antraceno	3	0,24	0,015-0,42	0,26	0,024-0,42	1,1	0,55-1,8	1,4	0,78-2,1
Fluoranteno	4	0,79	0,13-2,0	0,74	0,15-1,9	0,92	0,43-1,7	1,7	1,1-3,0
Pireno	4	0,58	0,28-0,88	0,68	0,28-0,96	2,9	1,0-4,5	3,5	1,6-5,4
Benz[a]antraceno	4	0,34	0,14-0,58	0,38	0,21-0,61	0,099	0,027-0,17	0,48	0,24-0,71
Criseno	4	0,87	0,28-2,1	0,92	0,39-1,6	0,12	0-0,26	0,98	0,39-1,8
Benzo[b+j]fluoranteno	5	2,8	0,73-4,3	2,9	0,76-4,6	n.d.	n.d.	2,9	0,76-4,6
Benzo[k]fluoranteno	5	0,54	0,12-0,91	0,55	0,12-1,0	n.d.	n.d.	0,55	0,12-1,0
Benzo[a]pireno	5	1,3	0,45-2,2	1,4	0,48-2,2	n.d.	n.d.	1,4	0,48-2,2
Dibenzo[a,l]pireno	6	0,22	0,078-0,42	0,23	0,076-0,47	n.d.	n.d.	0,23	0,076-0,47
Dibenz[a,h]antraceno	5	4,3	0,83-7,5	4,4	0,85-7,9	n.d.	n.d.	4,4	0,85-7,9
Benzo[g,h,i]perileno	6	1,6	0,17-2,7	1,6	0,178-2,9	n.d.	n.d.	1,6	0,18-2,9
Indeno[1,2,3-cd]pireno	6	1,3	0,27-2,1	1,3	0,31-2,2	n.d.	n.d.	1,3	0,31-2,2
∑PAHs		16,6	5,1-26,5	17,1	5,1-27,8	49,6	17,7-83,5	66,7	28,3-106,4

n.d. não detectado

No sentido de avaliar a distribuição dos PAHs no ar interior, a figura 4.4 representa a distribuição de cada um dos PAHs entre as fases particulada ($PM_{2,5}$ e $PM_{2,5-10}$) e gasosa para ambas as habitações. Os PAHs de baixa massa molecular (2-3 anéis) estão preferencialmente associados à fase gasosa, enquanto os PAHs de maior massa molecular (4-6 anéis) encontram-se maioritariamente associados à fracção de partículas. Estes resultados estão de acordo com estudos anteriores de outros autores (Howsam et al., 2001; Srogi et al., 2007; Dallarosa et al., 2008).

Na ausência de fumo de tabaco (figura 4.4 **a**), alguns PAHs com 2-3 anéis (naftaleno, acenaftileno e acenafteno) foram exclusivamente detectados na fase gasosa. Os restantes PAHs contendo 3 anéis (fluoreno, fenantreno e antraceno) foram também praticamente associados à fase gasosa (mais de 90%). Os PAHs de 4 anéis não seguiram uma tendência na distribuição. Aparentemente, os PAHs com 4 anéis representam uma linha de divisão entre as fases particulada e gasosa, com maior ou menor distribuição entre as respectivas fases. O fluoranteno e o pireno estavam maioritariamente presentes na fase gasosa (75 e 82%, respectivamente), enquanto que o benz[a]antraceno e o criseno estavam praticamente nas PM (98 e 100%, respectivamente). Os PAHs de 5-6 anéis estavam exclusivamente associados às PM.

Na habitação influenciada pelo fumo de tabaco (figura 4.4 **b**), os PAHs de 5-6 anéis encontraram-se, do mesmo modo, totalmente associados à fase particulada. No entanto, para os outros PAHs foram observadas distribuições ligeiramente diferentes. Os PAHs de 2-3 anéis, apesar de estarem presentes quase inteiramente na fase gasosa, apresentaram maior proporção na fase de PM do que a registada na habitação sem consumo de tabaco. Diferenças significativas foram encontradas, especialmente para o acenafteno (3 anéis) que apresentou distribuição equivalente entre ambas as fases (45% na fase de PM e 55% na fase gasosa). Similarmente, o fluoranteno (4 anéis), sob influência do fumo de tabaco, também apresentou o mesmo padrão de distribuição (46% na fase de PM e 54% na fase gasosa). Finalmente, o benz[a]antraceno e o criseno, igualmente contendo 4 anéis, distribuíram-se entre ambas as fases com percentagens na fase gasosa de 21 e 10%, respectivamente, sendo significativamente superiores às registadas para a mesma fase do ar na ausência de fumo de tabaco.

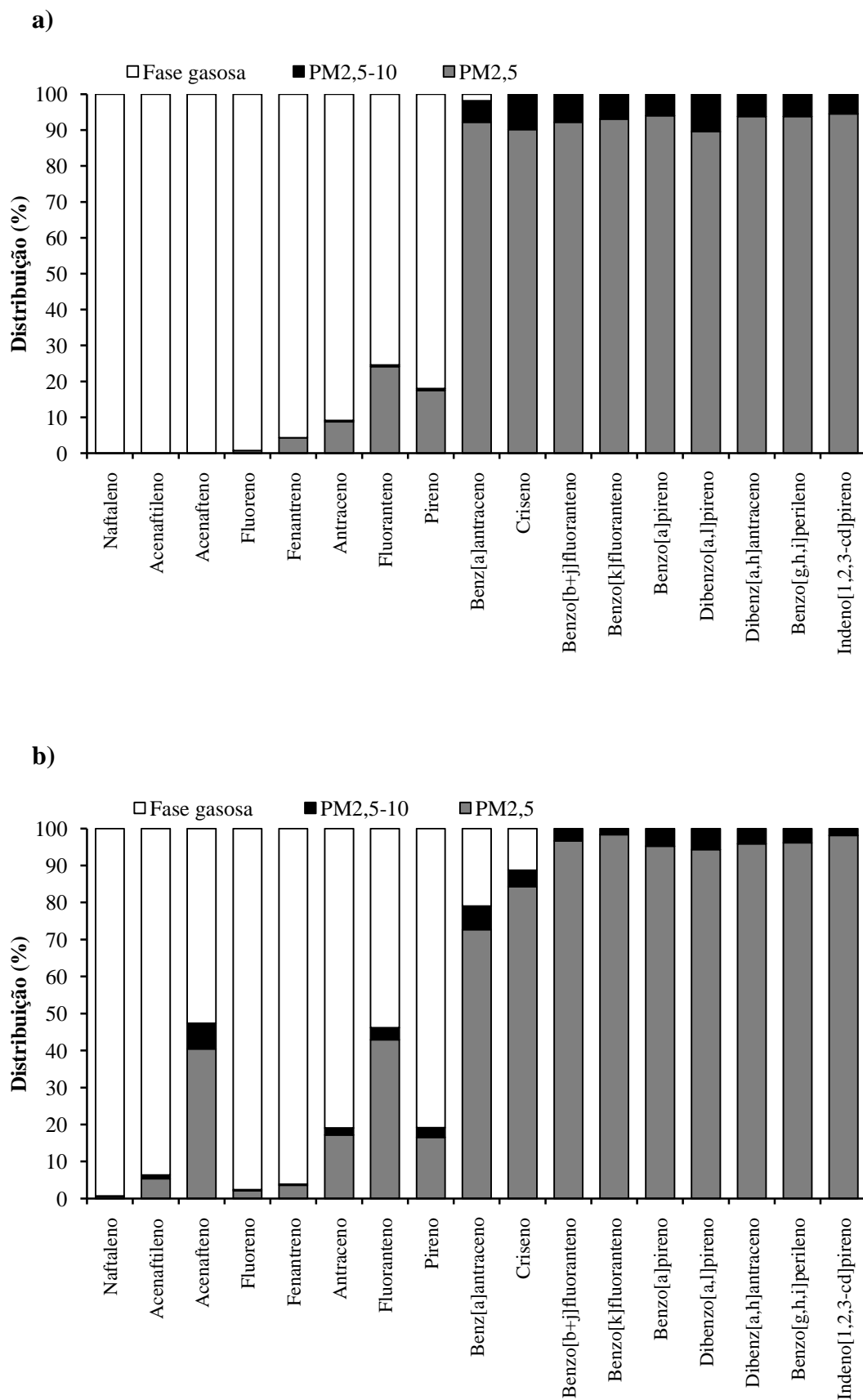


Figura 4.4. Distribuição percentual de cada um dos PAHs entre a fase particulada (PM_{2,5} e PM_{2,5-10}) e a fase gasosa: **a)** habitação sem fumo de tabaco; **b)** habitação com fumo de tabaco.

Em resumo, os PAHs presentes na fase gasosa contribuíram com cerca de 78 e 74% do Σ PAHs detectados nas amostras de ar interior sem e com fumo de tabaco, respectivamente. Os PAHs associados à fase de PM representaram 22 e 26% do Σ PAHs detectados no ar interior da habitação sem e com consumo de tabaco, respectivamente. A elevada percentagem dos PAHs no estado gasoso evidencia claramente a necessidade de incluir a fase gasosa na monitorização dos PAHs.

Em qualquer um dos ambientes (com e sem fumo de tabaco), a concentração de cada um dos PAHs não revelou diferença significativa entre as fracções $PM_{2,5}$ e PM_{10} , sugerindo que os PAHs se associaram principalmente às partículas de menor dimensão ($PM_{2,5}$). Estudos anteriores verificaram, do mesmo modo, que os PAHs detectados nas PM do ar no interior de residências com e sem fumo de tabaco estavam predominantemente presentes nas $PM_{2,5}$ (Srogi, 2007; Slezakova et al., 2009a). Para ambos os locais de amostragem (com e sem fumo de tabaco), mais de 90% do nível total de PAHs detectados nas partículas estava ligado à fracção $PM_{2,5}$. Consequentemente, os PAHs associados às partículas de tamanho superior a $2,5 \mu m$ ($PM_{2,5-10}$) contabilizaram apenas 3 e 6% do Σ PAHs quantificados na fase particulada da habitação com e sem fumo de tabaco, respectivamente. Esta informação é relevante, uma vez que, geralmente, a análise de PAHs no ar interior é realizada apenas numa perspectiva global (PM e fase gasosa), não sendo efectuada a discriminação da distribuição dos PAHs entre a fracção $PM_{2,5}$ e PM_{10} (Naumova et al., 2002; Zhu e Wang, 2003; Bi et al. 2005; Lu e Zhu, 2007).

Quanto aos níveis de PAHs no ar (soma das concentrações da fase gasosa e das PM_{10} ; tabela 4.3 e 4.4), as concentrações do Σ PAHs variaram entre 17,9 e 62,0 ng/m^3 na habitação isenta de fumo de tabaco (média $34,4 \pm 16,5 ng/m^3$) e entre 28,3 e 106,4 ng/m^3 na habitação directamente influenciada pelo fumo de tabaco (média $66,7 \pm 25,4 ng/m^3$). De acordo com o previsto, os resultados mostram que o ar no interior da residência sujeita ao fumo de tabaco foi seriamente mais poluído, com níveis de Σ PAHs cerca de 95% superiores aos registados na residência sem consumo de tabaco.

Com o objectivo de avaliar discriminadamente o efeito do consumo de tabaco na emissão de cada um dos PAHs nas diferentes fracções do ar interior monitorizadas ($PM_{2,5}$, PM_{10} e fase gasosa), foi determinada a *razão da concentração média de cada PAH sob a influência de fumo de tabaco/sem fumo de tabaco* (figura 4.5).

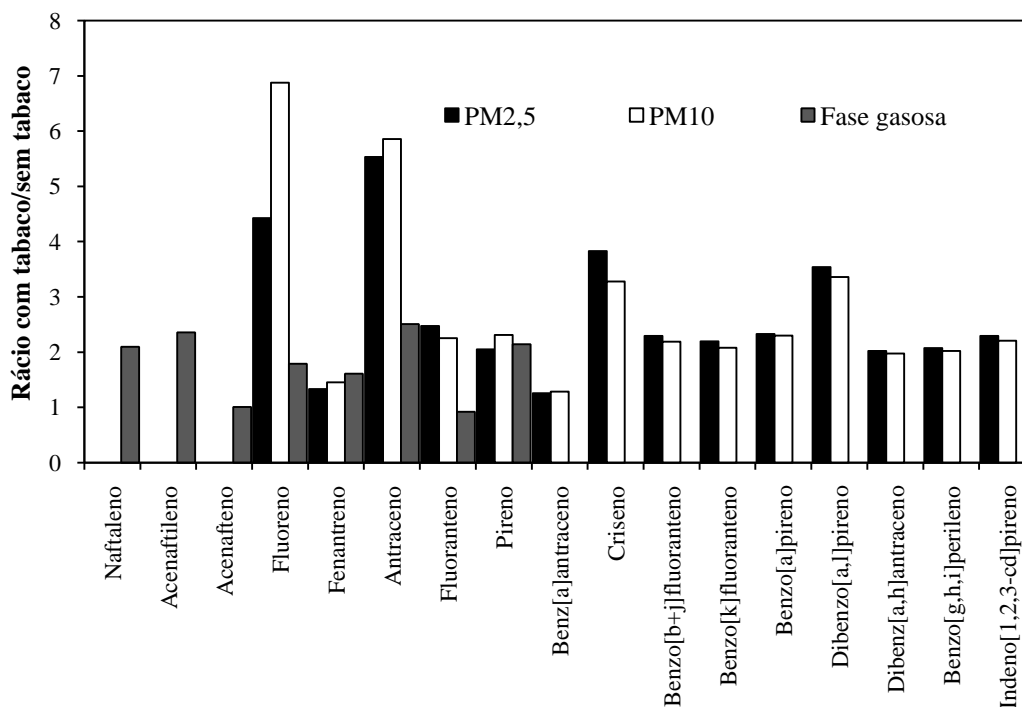


Figura 4.5. Razão da concentração média de cada PAH com fumo de tabaco/sem fumo de tabaco, nas diferentes fracções do ar interior analisadas.

Os valores do rácio no caso das PM_{2,5} variaram de 1,2 (benz[a]antraceno) a 4,4 (fluoreno); nas PM₁₀ variaram de 1,3 (benz[a]antraceno) a 7 (fluoreno) e na fase gasosa de 0,9 (fluoranteno) a 2,5 (antraceno). De acordo com a figura 4.5, é possível verificar que a maioria dos PAHs foi afectado pela presença do fumo de tabaco, tanto na fase gasosa (com excepção do acenafteno e do fluoranteno) como na fracção de PM, contudo o maior impacto foi nas PM, para as quais foram registados incrementos mais elevados no nível de PAHs, em especial os de 3-4 anéis. Por ordem decrescente, os PAHs detectados nas PM e fortemente associados ao fumo de tabaco foram o fluoreno (4 anéis), antraceno (4 anéis), criseno (4 anéis), dibenzo[a,l]pireno (6 anéis), benzo[a]pireno (5 anéis) e indeno[1,2,3-cd]pireno (6 anéis), para os quais se registaram aumentos na fracção PM_{2,5} de cerca de 340, 460, 280, 250, e 130%, respectivamente e na fracção PM₁₀ de cerca de 555, 480, 220, 230, 130 e 110%, respectivamente.

O naftaleno (2 anéis), o acenafteno (3 anéis) e o acenaftileno (3 anéis), apesar de serem característicos da fase gasosa, foram detectados nas amostras de PM do ar interior afectado pelo fumo de tabaco, o que não se verificou nas amostras de PM na ausência desta fonte de emissão. Os PAHs que revelaram menor associação ao fumo de tabaco foram o benz[a]antraceno (4 anéis) e o fenantreno (3 anéis), registando-se apenas um incremento no

nível detectado nas PM de cerca de 28 e 45%, respectivamente, relativamente à concentração detectada sem influência de tabaco.

Relativamente aos PAHs presentes na fase gasosa, os que revelaram maior relação com o fumo de tabaco foram o antraceno (aumentou *ca.* 150%), o acenaftileno (aumentou *ca.* 135%), o pireno (aumentou *ca.* 114%) e o naftaleno (aumentou *ca.* 109%). PAHs, como o naftaleno, o fluoreno, o criseno, o acenaftileno e o benzo[a]pireno, foram igualmente associados ao fumo de tabaco em estudos anteriores que avaliaram a composição de PAHs no fumo condensado de tabaco (Gmeiner et al., 1997; Lung et al., 2004). Lu e Zhu (2007), apesar de não terem avaliado o impacto do fumo de tabaco através da comparação com um local de referência (sem tabaco), avaliaram os PAHs emitidos durante a queima de diferentes tipos de cigarros. Estes autores verificaram, que na generalidade, o consumo de tabaco promovia, especialmente, a emissão de PAHs de 2-4 anéis (naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, fluoranteno e pireno). Neste estudo, o fluoreno apresentou a maior concentração média na fase particulada (130 ng/m^3) e na fase gasosa (459 ng/m^3). Conclusão similar foi também partilhada por Gmeiner et al. (1997), que demonstrou que dos 16 PAHs considerados prioritários pela US-EPA, o naftaleno, o fluoreno e o fenantreno foram os mais afectados pelo consumo de tabaco, com uma emissão média de 236, 119 e 110 ng/cigarro, respectivamente. Dos 18 PAHs analisados, o naftaleno, o benz[a]antraceno, o criseno, o benzo[b]fluoranteno, o benzo[j]fluoranteno, o benzo[k]fluoranteno, o benzo[a]pireno, o dibenzo[a,l]pireno, o dibenz[a,h]antraceno e o indeno[1,2,3-cd]pireno são classificados como cancerígenos (possivelmente e provavelmente) (IARC, 2002; IARC, 2010). As concentrações médias destes compostos nas fases particulada e gasosa, e no ar interior da habitação sem e com fumo de tabaco, são apresentadas na figura 4.6. O dibenz[a,h]antraceno, cujo potencial cancerígeno se estima ser 5 vezes superior ao do benzo[a]pireno, foi o PAH cancerígeno mais abundante na fracção das PM, com concentrações na habitação com fumo de tabaco 100% superiores às registadas na habitação de referência. Do ponto de vista de saúde pública, é importante realçar, que em ambas as habitações, o dibenz[a,h]antraceno foi dos 18 PAHs analisados, aquele que apresentou maiores valores de concentração na fracção de PM ($\text{PM}_{2,5}$ e PM_{10}), seguindo-se o benzo[b+j]fluoranteno, ambos classificados como possivelmente cancerígenos (IARC, 2002; IARC, 2010). Mostrando o forte contributo do fumo de tabaco para a presença de PAHs cancerígenos, o benzo[a]pireno foi o terceiro composto mais abundante nas partículas, com uma concentração média na habitação com fumo de tabaco de $1,4 \pm 0,5 \text{ ng/m}^3$ (tabela 4.4), 130% superior à registada na habitação isenta de fumo de tabaco.

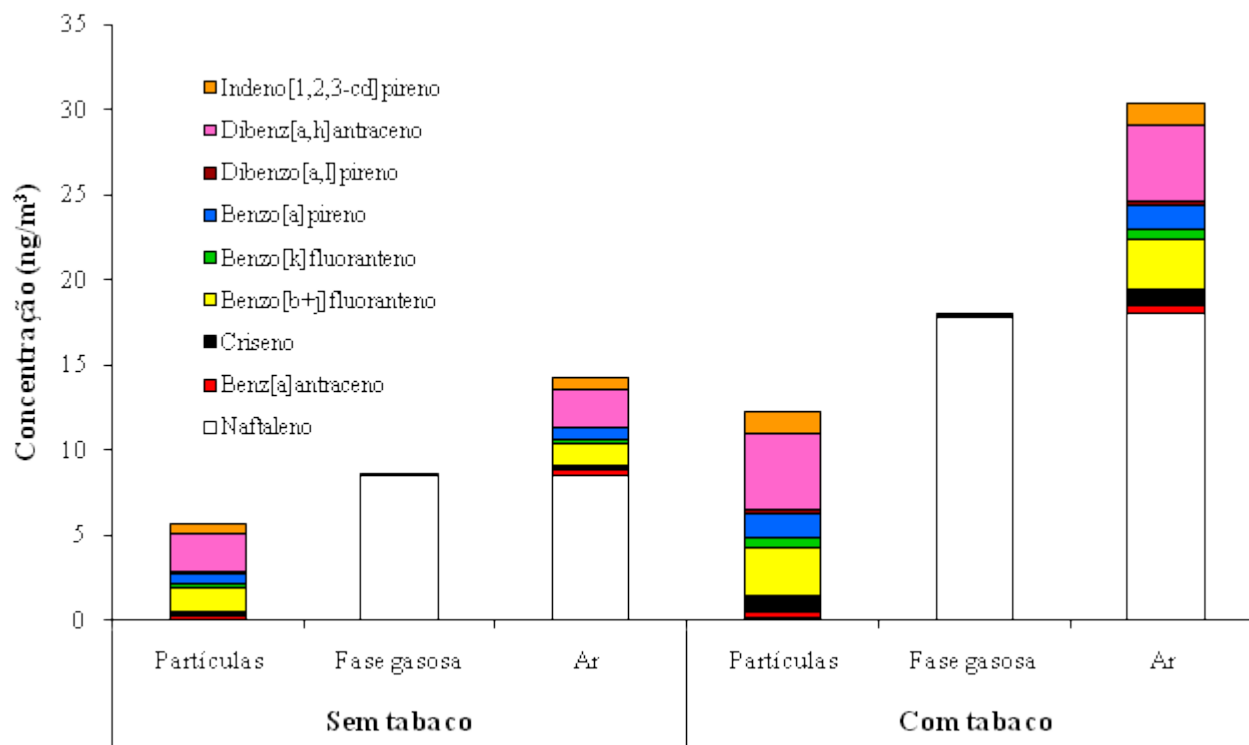


Figura 4.6. Comparação da concentração dos PAHs cancerígenos detectados nas partículas, na fase gasosa e no ar interior das habitações sem e com consumo de tabaco.

A figura 4.6 mostra também que em ambas as habitações, o naftaleno foi o único PAH classificado como potencialmente cancerígeno associado à fase gasosa, com excepção do benz[a]antraceno e do criseno (na habitação com consumo de tabaco).

A concentração total dos 10 PAHs cancerígenos no ar da habitação com consumo de tabaco foi de $30,3 \text{ ng/m}^3$, 110% superior à registada na habitação isenta de fumo de tabaco. No entanto, em ambas as habitações, 60% do \sum PAHs cancerígenos foram detectados na fase gasosa e 40% na fase particulada. Apesar desta distribuição, os PAHs considerados como cancerígenos representaram 36 e 32% do \sum PAHs da fase gasosa na habitação com e sem fumo de tabaco, respectivamente. Na habitação com fumo de tabaco, os PAHs cancerígenos contribuíram com 75 e 74% do \sum PAHs detectados nas $\text{PM}_{2,5}$ e PM_{10} , respectivamente, e na habitação sem fumo de tabaco contribuíram com 71% do \sum PAHs em ambas as fracções de PM ($\text{PM}_{2,5}$ e PM_{10}). Estes resultados indicam a elevada afinidade dos PAHs cancerígenos às PM, reforçando as conclusões anteriores quanto à perigosidade das PM, especialmente das $\text{PM}_{2,5}$, para a saúde pública.

4.3.2. Contribuição do Tráfego Automóvel e do Fumo do Tabaco para o Nível de Partículas e de PAHs no Ar Interior

O tráfego automóvel e o fumo do tabaco são duas importantes fontes de PM e PAHs. Ainda assim desconhece-se o impacto de cada uma destas fontes no ar interior. Poucos são os estudos que analisam a influência do ar exterior na qualidade do ar interior, nomeadamente no que diz respeito às PM e PAHs (Fisher et al., 2000; Liu et al., 2001; Ohura et al., 2004a; Sanderson et al., 2004; Li et al., 2005; Menichini et al., 2007; Diapouli et al., 2008). Nesta secção pretendeu-se avaliar o efeito da fonte de emissão principal de PM e PAHs do ar exterior, o tráfego automóvel, na qualidade do ar interior, mas também comparar o seu impacto com o do fumo de tabaco. Para tal, efectuou-se a comparação entre os níveis de PM e PAHs registados durante as campanhas de ar interior (com e sem fumo de tabaco) e a campanha de ar exterior influenciado pelo tráfego automóvel, descrita no subcapítulo 3.2.1.1 do capítulo III.

4.3.2.1. Partículas Inaláveis

A concentração média e outros parâmetros estatísticos obtidos para cada uma das fracções de partículas (PM_{2,5} e PM₁₀) monitorizadas no ar interior com e sem consumo de tabaco e no ar exterior influenciado pelo tráfego automóvel são apresentados na figura 4.7.

As concentrações de PM_{2,5} no ar exterior influenciado pelo tráfego automóvel e no ar interior na residência de não fumadores variaram de 6,6 a 60 µg/m³ e de 8,3 a 22 µg/m³, às quais corresponderam as concentrações médias e desvios padrão de 25 ± 14 µg/m³ e 15 ± 5 µg/m³, respectivamente. Relativamente à fracção PM₁₀, as concentrações no ar exterior e no ar interior sem fumo de tabaco variaram de 16 a 71 µg/m³ e de 10 a 29 µg/m³, apresentando concentrações médias e desvios padrão de 36 ± 15 µg/m³ e 19 ± 6,3 µg/m³, respectivamente. As concentrações observadas no ar interior sem tabaco foram significativamente inferiores às concentrações das mesmas fracções no ar exterior fortemente afectado pelo tráfego automóvel. Também se observaram menores variações de amplitude nas concentrações de PM_{2,5} e PM₁₀ no ar interior relativamente ao ar exterior, o que pode ser atribuído à similaridade das actividades nas residências durante o período de amostragem e à menor influência das condições meteorológicas no interior das habitações. Resultados similares foram publicados por Diapouli et al. (2008) que constataram que as concentrações de PM_{2,5} e

PM₁₀ no interior de uma residência no centro de Atenas eram sempre inferiores às registadas no ar exterior sofrendo também menores oscilações.

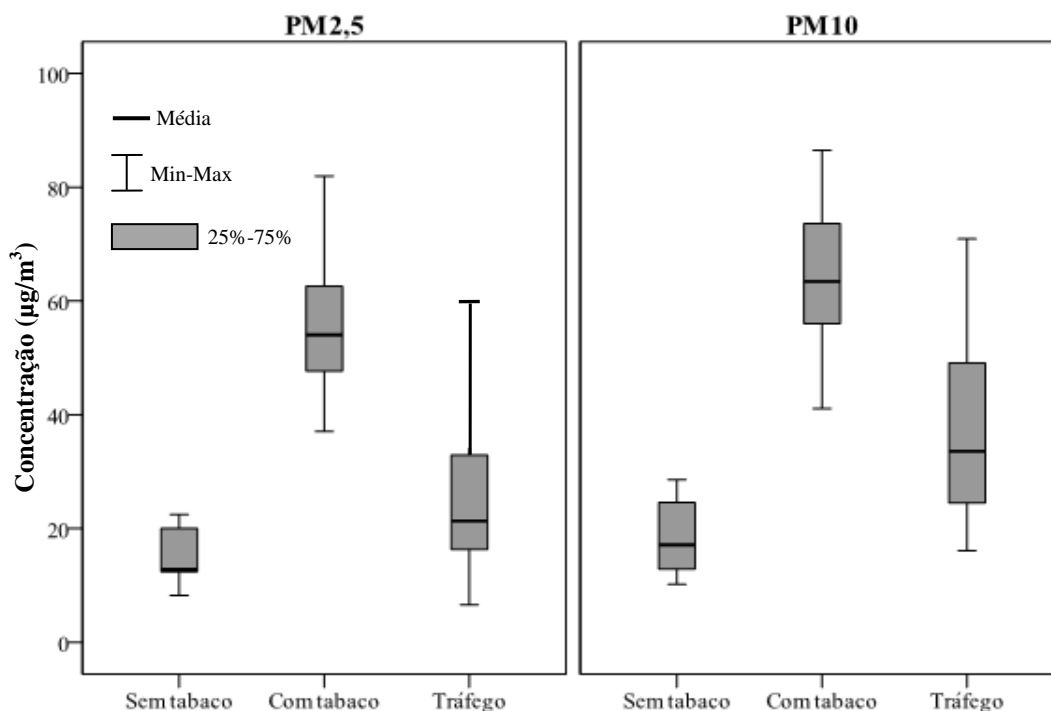


Figura 4.7. Concentrações de PM_{2,5}, PM₁₀ medidas no ar interior com e sem fumo de tabaco, e no ar exterior sob influência de tráfego automóvel: média, mínimo, máximo, percentis 25 e 75%.

Wallace (1996) concluiu, após analisar 3 grandes estudos realizados no interior e exterior de edifícios localizados nos EUA, que a concentração de PM no interior de espaços poderia ser inferior à concentração registada no ar exterior e estimou que a concentração de PM_{2,5} e PM₁₀ no ar exterior seria cerca de 1,5 e 2 vezes superior à concentração das mesmas no ar interior se não houvesse nenhuma fonte interior significativa de partículas. Ohura et al. (2004) avaliaram também a contribuição do ar exterior de duas cidades japonesas para o nível de PM existente no ar interior, e apesar de terem obtido concentrações similares no ar exterior e no ar interior, concluíram que embora as partículas provenham principalmente do ar exterior, através da ventilação natural, estas também podem surgir devido a uma variedade de fontes interiores, sem a contabilização das emissões do fumo de tabaco.

A influência do ar exterior sobre o ar interior é geralmente avaliada pela determinação de rácios entre a concentração de um determinado poluente no ar interior/externo (*I/O*). Valores de rácio *I/O* superiores a 1 indicam predominância das fontes características do ar interior (preparação de alimentos, aquecimento e fumo de tabaco), enquanto valores de rácio *I/O*

menores ou próximos de 1 apontam as fontes características do ar exterior (tráfego automóvel e processos industriais) como principais responsáveis da presença de poluentes no ar interior (Ilgen et al., 2001; Sanderson e Farant, 2004; Diapouli et al., 2008). Os rácios *I/O* obtidos para as $PM_{2,5}$ e PM_{10} sem fumo de tabaco foram de 0,59 e 0,51, respectivamente. Estes valores indicam claramente a ausência de fontes interiores significativas provenientes da actividade doméstica (aquecimento, confecção de alimentos e limpeza) e permitem concluir que o ar exterior, através da ventilação natural, teve um contributo moderado na presença de PM no ar interior. Esta conclusão é também sustentada pelo facto das concentrações de $PM_{2,5}$ e PM_{10} terem sido significativamente inferiores no ar interior sem consumo de tabaco relativamente ao ar exterior influenciado pelo tráfego automóvel. Ainda assim, as $PM_{2,5}$ foram as partículas que apresentaram uma concentração mais próxima da registada no ar exterior e o maior valor de rácio, apontando para o facto de poderem ser infiltradas e transportadas mais fácil e rapidamente do ar exterior para o ar interior, através da ventilação natural, devido ao tamanho reduzido que caracteriza esta fracção.

As concentrações de $PM_{2,5}$ e PM_{10} na residência onde co-habita um fumador variaram de 37 a 82 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e de 41 a 86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com valores de concentrações médias e desvios padrão de $57 \pm 14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e de $66 \pm 15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente (figura 4.7). O fumo de tabaco foi o responsável pelo aumento médio das concentrações de $PM_{2,5}$ e PM_{10} de 280 e 250%, respectivamente, no ar interior, evidenciando um aumento superior das concentrações de $PM_{2,5}$. Relativamente ao ar exterior os aumentos médios verificados foram de 130 e 80% para as $PM_{2,5}$ e PM_{10} , respectivamente. Os valores dos rácios *I/O* obtidos para as fracções $PM_{2,5}$ e PM_{10} com fumo de tabaco foram de 2,3 e 1,8, respectivamente. Estes valores revelam que o fumo do tabaco aumentou significativamente a emissão de partículas, em especial as $PM_{2,5}$, tendo sido a fonte dominante de PM no ar interior.

4.3.2.2. Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

As concentrações médias obtidas para o ΣPAHs no ar interior sem fumo de tabaco nas fases particulada ($PM_{2,5}$, PM_{10}) e gasosa foram de $7,2 \pm 5,1$; $7,6 \pm 5,8$ e $27 \pm 12 \text{ ng}/\text{m}^3$ (tabela 4.3; subcapítulo 4.3.1.2), respectivamente. No ar exterior sob influência de tráfego automóvel as concentrações médias para o ΣPAHs para as mesmas fracções foram significativamente mais elevadas, 19 ± 13 ; 21 ± 14 e $49 \pm 28 \text{ ng}/\text{m}^3$ (tabela 3.4; subcapítulo 3.3.1.2 do capítulo III),

respectivamente. Estes resultados apontam para que a presença de PAHs no ar interior na ausência de fumo do tabaco possa ser significativamente influenciada pelo ar exterior.

Relativamente ao ar interior com consumo de tabaco, os valores das concentrações do Σ PAHs obtidas nas fracções $PM_{2,5}$ e PM_{10} e fase gasosa foram respectivamente $16,6 \pm 7,1$, $17,1 \pm 7,3$ ng/m^3 e $49,6 \pm 20,2$ ng/m^3 (tabela 4.4; subcapítulo 4.3.1.2). A presença do fumo do tabaco aumentou significativamente as concentrações do Σ PAHs no ar interior para níveis similares aos encontrados no ar exterior influenciado pelo tráfego automóvel. Relativamente à fase gasosa, o teor do Σ PAHs foi similar no ar interior com fumo de tabaco e no ar exterior influenciado pelo tráfego automóvel. Pode-se concluir, que o consumo moderado de tabaco no interior da habitação teve um impacto equivalente às emissões de PAHs relacionadas com o tráfego automóvel e um impacto bem mais acentuado no que diz respeito às concentrações $PM_{2,5}$ e PM_{10} .

Para avaliar a influência do ar exterior na concentração média individual de cada PAH no ar interior sem e com fumo de tabaco foi determinada a relação entre a concentração média de cada PAH no ar interior/ar exterior (rácios *I/O*; tabela 4.5). Para as $PM_{2,5}$ e PM_{10} , os rácios *I/O* sem tabaco foram inferiores a 1, com a excepção do dibenz[a,h]antraceno. Estes valores apontam para a ausência de importantes fontes interiores de PAHs durante a campanha de ar interior sem consumo de tabaco e reflectem claramente uma moderada influência do ar exterior, provavelmente devido a uma deficiente ventilação natural da habitação. Esta observação é diferente da apurada por outros autores (Ohura et al., 2004; Sanderson e Farant, 2004; Castro et al., 2010a), os quais verificaram elevada influência do ar exterior na presença de PAHs no ar interior e rácios *I/O* muito próximos de 1.

O dibenz[a,h]antraceno foi o único composto que demonstrou ser fortemente proveniente de fontes de emissão características do ar interior, uma vez que, a razão *I/O* sem influência do fumo de tabaco nas PM foi superior a 1 (1,25 nas $PM_{2,5}$ e 1,20 nas PM_{10}).

Tabela 4.5. Relação da concentração média de cada PAH no ar interior/ar exterior.

Composto	Rácio Ar interior/Ar exterior (I/O)					
	PM _{2,5}		PM ₁₀		Fase gasosa	
	Sem tabaco	Com tabaco	Sem tabaco	Com tabaco	Sem tabaco	Com tabaco
Naftaleno	*	0,99	*	1,06	2,44	5,10
Acenaftileno	***	**	***	**	0,21	0,48
Acenafteno	*	166	*	90	0,37	0,37
Fluoreno	0,69	3,04	0,50	3,40	0,69	1,24
Fenantreno	0,54	0,72	0,49	0,71	0,48	0,78
Antraceno	0,09	0,52	0,09	0,53	0,33	0,82
Fluoranteno	0,26	0,63	0,28	0,64	0,21	0,19
Pireno	0,21	0,43	0,19	0,44	0,26	0,56
Benz[a]antraceno	0,28	0,35	0,27	0,34	0,09	1,70
Criseno	0,16	0,61	0,16	0,53	***	**
Benzo[b+j]fluoranteno	0,27	0,62	0,27	0,60	***	***
Benzo[k]fluoranteno	0,26	0,58	0,27	0,55	***	***
Benzo[a]pireno	0,31	0,71	0,30	0,69	***	***
Dibenzo[a,l]pireno	0,76	2,70	0,75	2,52	***	***
Dibenz[a,h]antraceno	1,25	2,52	1,20	2,36	***	***
Benzo[g,h,i]perileno	0,37	0,76	0,37	0,74	***	***
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,36	0,82	0,34	0,75	***	***

* não detectado no ar interior.

** não detectado no ar exterior.

*** não detectado no ar interior e exterior.

Na fase gasosa, os rácios *I/O* sem fumo de tabaco para cada PAH foram globalmente inferiores a 1. Estes resultados apontam, tal como foi verificado no caso das PM, para a ausência significativa de fontes de emissão interiores e moderada influência do ar exterior na presença de PAHs na fracção gasosa do ar interior, com excepção do naftaleno, que com um rácio *I/O* sem tabaco de 2,44 manifesta claramente que a sua presença na fase gasosa do ar interior sem fumo de tabaco foi proveniente de fontes interiores. Naumova et al. (2002) verificaram igualmente que os PAHs de menor massa molecular apresentavam valores de rácio *I/O* sem tabaco elevados e que as concentrações individuais no ar interior excediam as concentrações detectadas no ar exterior em três cidades dos EUA, revelando serem característicos de fontes de emissão interiores.

Da análise dos rácios *I/O* de cada PAH na fracção de PM no ar interior com tabaco/ar exterior verificou-se para a totalidade dos compostos um aumento em relação aos valores obtidos para o ar interior sem tabaco (tabela 4.5). O naftaleno, o acenafteno, o fluoreno, o dibenzo[a,l]pireno e o dibenz[a,h]antraceno foram os poluentes que apresentaram maiores valores de rácio *I/O* com influência do fumo do tabaco. O acenafteno foi o que revelou maior

diferença entre a concentração detectada nas PM do ar interior com fumo de tabaco e no ar exterior influenciado pelo tráfego demonstrando ter sido fortemente emitido durante o consumo de tabaco (rácio *I/O* de 166 para a fracção PM_{2,5} e 90 para a fracção PM₁₀). No caso do dibenz[a,h]antraceno, o rácio *I/O* (sem tabaco) nas PM também apresentou um valor superior a 1, o que o associa às fontes interiores (confeção de alimentos e limpeza). Relativamente à presença do naftaleno, do fluoreno e do dibenzo[a,l]pireno nas PM, estes compostos apresentaram uma maior associação ao fumo do tabaco que ao tráfego automóvel, sendo portanto, o consumo de tabaco a sua principal fonte. Os restantes compostos detectados na fracção de PM (fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benz[a]antraceno, criseno, benzo[b+j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno) apresentaram um rácio *I/O* (com tabaco) igual ou inferior a 0,82; tendo sido verificado o valor mais baixo para o benz[a]antraceno (0,35 e 0,34 para as PM_{2,5} e PM₁₀, respectivamente). Estes valores apontam para o facto destes compostos serem maioritariamente originados pelo tráfego automóvel do que pelo consumo moderado de tabaco (6-7 cigarros/dia). O benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, benzo[a]pireno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-cd]pireno são considerados característicos do tráfego automóvel (Guo et al., 2003; Dallarosa et al., 2008).

Relativamente à fase gasosa, rácios *I/O* com influência de tabaco superiores a 1 foram registados para o naftaleno (5,10), para o fluoreno (1,24) e para o benz[a]antraceno (1,70) (tabela 4.5). Para os restantes PAHs detectados na fase gasosa, o rácio *I/O* variou de 0,19 para o fluoranteno a 0,82 para o antraceno (tabela 4.5). Estes dados permitem concluir que o teor de naftaleno, fluoreno e benz[a]antraceno na fase gasosa do ar interior na presença de fumo de tabaco foi superior ao registado na mesma fracção do ar exterior influenciado pelo tráfego, o que os associa, tal como se verificou para as PM, com excepção do benz[a]antraceno, mais ao fumo de tabaco do que às emissões automóveis. Contrariamente, os restantes compostos detectados na fase gasosa revelaram ser mais específicos do tráfego automóvel.

Em suma, verificou-se que para a maioria dos PAHs analisados, o tráfego automóvel é a principal fonte, podendo esta ser mais poderosa que o fumo do tabaco relativamente à emissão de PAHs, quer associados às PM, quer associados à fase gasosa. Contudo, esta comparação tem de ter em conta o nível de consumo de tabaco, pois em caso de consumo elevado a ordem pode inverter-se. No estudo de Slezakova et al. (2009a) relativo a um consumo médio de 14 cigarros/dia numa habitação no centro do Porto, foram registadas concentrações de PM e PAHs significativamente mais elevadas às registadas neste trabalho. Ainda assim, demonstrou-se que o consumo de tabaco promove a emissão em maior

quantidade do naftaleno, acenafteno, fluoreno e do dibenzo[a,l]pireno do que o tráfego automóvel, correspondendo à principal fonte destes PAHs no interior de espaços.

4.3.3. Avaliação do Risco na Saúde Humana por Exposição às PM e PAHs

A presença de partículas num determinado espaço é prejudicial a todos aqueles que a elas estão expostos. O risco da exposição às partículas depende da dose das mesmas, a qual é dependente da concentração e do tamanho das partículas, e das características de cada indivíduo, nomeadamente, da taxa de respiração, idade e peso corporal (Pandey et al., 2005; Kalaiarasan et al., 2009).

A dose e o risco potencial para a saúde humana, devido à exposição às PM₁₀ no ar interior na ausência e presença de fumo do tabaco, foram determinados para 4 faixas etárias (recém-nascidos, crianças com 1 ano de idade, crianças com idades compreendidas entre os 8 e 10 anos, e adultos). Os resultados estão apresentados na tabela 4.6 e mostram que o consumo de tabaco aumenta cerca de 3,5 vezes a dose e o respectivo risco para a saúde por exposição às PM₁₀, para qualquer das faixas etárias estudadas. As crianças com 1 ano de idade e com idades compreendidas entre os 8 e 10 anos revelam serem os grupos que estão expostos a maiores doses de PM₁₀, tanto na presença de fumo do tabaco, como na inexistência deste, devido essencialmente à diferença entre a quantidade de ar respirado e o peso corporal, geralmente registado nestas idades.

Para ambos os locais de amostragem (com e sem consumo de tabaco), os recém-nascidos, as crianças com 1 ano de idade e os adultos apresentaram igual risco para a saúde, enquanto as crianças com idades compreendidas entre os 8 e 10 anos apresentaram menor risco para a saúde por exposição às PM₁₀. Esta observação foi também registada por Kalaiarasan et al. (2009) que verificaram que, apesar dos valores das doses serem diferentes, o risco potencial para a saúde por exposição às partículas era similar nos recém-nascidos, crianças de 1 ano e adultos, para um determinado andar de localização da habitação.

De importante destaque é o facto do consumo de tabaco aumentar significativamente, cerca de 3,5 vezes, o risco potencial de desenvolver doenças respiratórias devido à exposição às PM₁₀. É de salientar ainda, que valores de risco próximos de 1 (0,96) foram obtidos para os grupos dos recém-nascidos, crianças de 1 ano e adultos, demonstrando que foi praticamente atingido o limite loael. Os riscos para a saúde podem ainda ser mais elevados do que os registados

neste trabalho, pelo aumento da concentração de partículas, o que facilmente acontece com o aumento do nível de consumo de tabaco e número de fumadores num determinado espaço.

A comunidade científica reconhece não existir um limiar abaixo do qual os PAHs não representam risco para os seres humanos, por isso os PAHs considerados genotóxicos e carcinogénicos exigem uma avaliação mais completa dos potenciais riscos associados à exposição a estes compostos. A avaliação da toxicidade individual dos PAHs e respectivo impacto na saúde humana não são tarefas fáceis, especialmente, quando estes estão presentes em misturas. Foram desenvolvidas algumas metodologias para avaliar a perigosidade de cada PAH em misturas. A abordagem frequentemente utilizada é baseada no factor de toxicidade equivalente (TEF), tendo como base de comparação o benzo[a]pireno. Neste trabalho os valores de TEF propostos por Nisbet e Lagoy (1992), Pufulete et al. (2004) e Okona-Mensah et al. (2005) foram utilizados para determinar os valores de toxicidade equivalente de cada PAH para as concentrações médias obtidas nas fracções PM_{2,5}, PM₁₀ e fase gasosa para ambas as habitações (sem e com fumo de tabaco). Os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.7. O dibenzo[a,l]pireno e o dibenz[a,h]antraceno são os PAHs, que se estimam apresentar maiores riscos para a saúde humana com TEFs de 100 e 5, respectivamente, seguindo-se o benzo[a]pireno com um TEF de valor unitário. Uma vez que os PAHs de maior potencial toxicológico são característicos da fracção particulada, o somatório dos TEFs ajustado à concentração da totalidade dos PAHs (\sum TEF-PAHs) nas PM apresentou valores significativamente mais elevados aos registados na fase gasosa. Apesar do dibenzo[a,l]pireno estar, geralmente, em baixas concentrações no ar (nas amostras de ar analisadas com e sem fumo de tabaco contribuiu sensivelmente com apenas 1% para a concentração total dos PAHs) contribuiu largamente para o \sum TEF-PAHs com 37 e 49% para as amostras de ar sem e com fumo de tabaco, respectivamente. O dibenzo[a,h]antraceno foi o composto mais abundante na fracção de PM, para ambos os locais de amostragem e demonstrou também elevado impacto no \sum TEF-PAHs, com uma contribuição de 58 e 47% nas amostras de ar sem e com fumo de tabaco, respectivamente. Esta informação confirma a necessidade da avaliação destes dois compostos, classificados como provavelmente cancerígenos para os humanos (IARC, 2002; IARC, 2010), sempre que se efectuar a monitorização de PAHs em amostras de ar interior, sustentando o que tem vindo sendo sugerido por alguns autores, que os consideram indicadores mais apropriados para a avaliação da exposição às misturas de PAHs (Pufulete et al., 2004; Okona-Mensah et al., 2005).

Tabela 4.6. Dose por idade (D) e respectivo risco para a saúde humana por exposição às PM₁₀ no ar interior na ausência e na presença de fumo de tabaco.

Habitação	Dose (µg/kg)								Risco para a Saúde							
	Recém-nascidos		Crianças (1 ano)		Crianças (8-10 anos)		Adultos		Recém-nascidos		Crianças (1 ano)		Crianças (8-10 anos)		Adultos	
	Média	Gama	Média	Gama	Média	Gama	Média	Gama	Média	Gama	Média	Gama	Média	Gama	Média	Gama
Sem fumo de tabaco	3,97	2,17-5,24	5,66	3,09-8,69	4,96	2,71-7,62	4,25	1,89-5,14	0,270	0,147-0,415	0,271	0,148-0,416	0,180	0,099-0,277	0,273	0,182-0,416
Com fumo de tabaco	14,1	8,77-18,3	20,1	12,5-26,3	17,6	10,9-23,6	15,2	9,39-19,8	0,960	0,596-1,24	0,961	0,779-1,26	0,641	0,398-0,838	0,964	0,598-1,06

Tabela 4.7. Factor de toxicidade equivalente (TEF) para cada PAH, ajustado à concentração média detectada na fracção PM_{2,5}, PM₁₀, fase gasosa e ar das amostras de ar interior sem e com fumo de tabaco (ng/m³).

Composto	TEF *	Sem Fumo de tabaco (ng/m ³)				Com Fumo de tabaco (ng/m ³)			
		Fase particulada		Fase gasosa	Ar	Fase particulada		Fase gasosa	Ar
		PM _{2,5}	PM ₁₀			PM _{2,5}	PM ₁₀		
Naftaleno	0,001	n.d.	n.d.	0,0085	0,0085	0,00011	0,00013	0,0178	0,0179
Acenaftileno	0,001	n.d.	n.d.	0,0016	0,0016	0,00022	0,00026	0,0038	0,004
Acenafteno	0,001	n.d.	n.d.	0,00067	0,00067	0,00061	0,00052	0,00068	0,0012
Fluoreno	0,001	0,000039	0,000029	0,0045	0,0045	0,00017	0,00019	0,0087	0,0083
Fenantreno	0,001	0,00039	0,00039	0,0087	0,0091	0,00053	0,00057	0,014	0,0146
Antraceno	0,01	0,00043	0,00045	0,0045	0,0049	0,0024	0,0026	0,011	0,014
Fluoranteno	0,001	0,00032	0,00033	0,001	0,0013	0,00079	0,00074	0,00092	0,0017
Pireno	0,001	0,00028	0,00029	0,0013	0,0016	0,00058	0,00068	0,0029	0,0035
Benz[a]antraceno	0,1	0,027	0,029	0,00055	0,029	0,034	0,038	0,0099	0,048
Criseno	0,1	0,024	0,027	n.d.	0,027	0,092	0,087	0,012	0,098
Benzo[b+j]fluoranteno	0,1	0,12	0,13	n.d.	0,13	0,28	0,29	n.d.	0,29
Benzo[k]fluoranteno	0,1	0,025	0,026	n.d.	0,026	0,054	0,055	n.d.	0,055
Benzo[a]pireno	1	0,57	0,61	n.d.	0,61	1,3	1,4	n.d.	1,4
Dibenzo[a,l]pireno	100	6,2	6,9	n.d.	6,9	22	23	n.d.	23
Dibenz[a,h]antraceno	5	10,5	11	n.d.	11	21,5	22	n.d.	22
Benzo[g,h,i]perileno	0,01	0,0077	0,0082	n.d.	0,0082	0,016	0,016	n.d.	0,016
Indeno[1,2,3-cd]pireno	0,1	0,057	0,061	n.d.	0,061	0,13	0,13	n.d.	0,13
∑PAHs		17,5	18,8	0,0313	18,8	45,4	47,0	0,0817	47,1

* Nisbet e Lagoy, 1992; Pufulete et al., 2004; Okona-Mensah et al., 200

n.d. não detectado.

Apesar da larga contribuição da concentração do naftaleno no teor do \sum PAHs detectado nas amostras de ar interior (25 e 27% na ausência e presença de fumo do tabaco, respectivamente), contribuiu com menos de 1% no \sum TEF-PAHs para ambos os locais de amostragem (tabela 4.7). Contudo, os níveis elevados do naftaleno detectados na fase gasosa (tabela 4.3 e 4.4; subcapítulo 4.3.1.2) indicam que este composto deve ser considerado na avaliação do risco para a saúde humana por exposição aos PAHs.

O fumo do tabaco, tal como era esperado, provocou um forte incremento nos valores do TEF ajustados à concentração para a generalidade dos PAHs. Nas amostras da habitação não sujeita às emissões do fumo do tabaco o \sum TEF-PAHs foi de 18,8 ng/m³, o qual aumentou cerca de 150% (47,1 ng/m³) com o consumo de tabaco. Perante estes resultados, uma vez mais, se confirma que o fumo do tabaco é uma potente fonte na emissão de PAHs e responsável pelo aumento de risco para a saúde humana.

Os valores do \sum TEF-PAHs obtidos em ambas as habitações (com e sem fumo de tabaco) foram utilizados para estimar o risco de contrair cancro de pulmão por exposição aos PAHs para os diversos grupos de população. Relativamente ao risco de cancro do pulmão por inalação, a WHO propõe um valor unitário de $8,7 \times 10^{-5} \text{ (ng/m}^3\text{)}^{-1}$ para uma exposição aos PAHs durante um tempo de vida de 70 anos (Ohura et al., 2004b). Assim, os riscos de cancro de pulmão obtidos para os ocupantes das habitações, com e sem consumo de tabaco, foram de $4,1 \times 10^{-3}$ e $1,7 \times 10^{-3}$, respectivamente. É de salientar, que ambos os valores estimados ultrapassam consideravelmente o limite proposto pela WHO (cerca de 400 e 170 vezes superiores para a habitação com e sem fumo de tabaco, respectivamente) (Boström et al., 2002).

Os resultados obtidos na avaliação do risco para a saúde humana por exposição às PM₁₀ e PAHs constituem uma informação importante no sentido, não só de alertar os fumadores para o risco que correm, devido à exposição às PM e aos PAHs, mas também na implementação de estratégias para o combate ao tabagismo e em especial na protecção da saúde dos não fumadores, cuja exposição em espaços afectados pelo tabaco é frequente.

4.4. CONCLUSÕES

O fumo do tabaco revelou ser uma potente fonte de emissão de partículas, em especial as de menor dimensão ($PM_{2,5}$), as quais afectam o tracto inferior do aparelho respiratório. Esta fonte foi responsável pelo aumento das concentrações de $PM_{2,5}$, PM_{10} e TSP relativamente ao local de referência de cerca de 290, 260 e 200%, respectivamente, o que se reflecte num aumento significativo do risco potencial para a saúde humana por exposição às PM, qualquer que seja a faixa etária exposta.

Os níveis de PAHs no ar interior foram fortemente afectados pelo consumo de tabaco, tendo o Σ PAHs aumentado cerca de 130% na fracção $PM_{2,5}$, 125% na fracção PM_{10} e 85% na fase gasosa. Em especial, os PAHs de baixa massa molecular (2-3 anéis) aumentaram significativamente as suas concentrações relativamente à habitação não sujeita às emissões do fumo do tabaco, em particular nos níveis detectados na fracção de partículas. O dibenzo[a,l]pireno, sendo considerado o PAH de maior poder cancerígeno agravado pelo facto de estar associado à fase particulada foi fortemente emitido durante o consumo de tabaco, com um aumento de cerca de 250 e 230% na fracção $PM_{2,5}$ e PM_{10} , respectivamente, comparativamente à habitação isenta de fumo de tabaco.

O ar exterior, influenciado pelo tráfego automóvel, demonstrou ter uma moderada influência na qualidade do ar interior, no que se refere à presença de PM e PAHs. Contudo, as emissões do tráfego automóvel evidenciaram maior amplitude na concentração de PAHs, do que o fumo de tabaco, já que os rácios da concentração de PAH no ar interior com tabaco/ar exterior (*I/O*) na grande maioria dos PAHs foram inferiores a 1, com excepção do naftaleno, acenafteno, fluoreno, dibenzo[a,l]pireno e dibenz[a,h]antraceno. Ainda assim, e tendo em consideração a elevada concentração de PAHs registada tanto sob a influência de fumo do tabaco como do tráfego automóvel, é fundamentada a necessidade de monitorizar estes poluentes e adequar a legislação existente, estabelecendo limites para os PAHs mais pertinentes e em especial nas partículas inaláveis de pequenas dimensões ($PM_{2,5}$), o que ainda não foi estabelecido adequadamente em nenhum país.

Os resultados obtidos alertam para a necessidade de criar políticas de combate ao consumo de tabaco, mas também, e não menos importante, de criar urgentemente estratégias eficazes na diminuição das emissões provenientes do tráfego automóvel. Só assim, será possível melhorar a qualidade do ar exterior, e por conseguinte, melhorar a qualidade de vida, bem-estar e saúde de toda a população e em especial daquela que reside em locais fortemente povoados e afectados pelo tráfego automóvel. Ao contrário do que acontece com o fumo do tabaco, não é

possível à população reduzir voluntariamente a exposição às emissões do tráfego automóvel, dado o carácter ubíquo dos PAHs e outros poluentes, geralmente associados a esta fonte de emissão.

Espera-se que as conclusões e observações registadas neste trabalho possam ser úteis para a implementação de estratégias de combate à poluição atmosférica e de protecção da saúde pública, motivando e servindo de suporte a futuros estudos epidemiológicos, em ambiente ou saúde.

4.5. BIBLIOGRAFIA

Bernstein J.A., Alexis N., Bacchus H., Bernstein I.L., Fritz P., Horner E., Li N., Mason S., Nel A., Oullette J., Reijula K., Reponen T., Seltzer J., Smith S., Tarlo S.M., The health effects of nonindustrial indoor air pollution, *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 2008, 121, 585-591.

Bérubé K.A., Sexton K.J., Jones T.P., Moreno T., Anderson S., Richards R.J., The spatial and temporal variations in PM₁₀ mass from six UK homes, *Science of the Total Environment*, 2004, 324, 41-53.

Bi X., Sheng G., Feng Y., Fu J., Xie J., Gas- and particulate-phase specific tracer and toxic organic compounds in environmental tobacco smoke, *Chemosphere*, 2005, 61, 1512-1522.

Boström C.E., Gerde P., Hanberg A., Jernstrom B., Johansson C., Kyrklund, T., Rannug A., Tornqvist M., Victorin K., Westerholm R., Cancer risk assessments, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air, *Environmental Health Perspective*, 2002, 110, 451-488.

Breyse P.N., Diette G.B., Matsui E.C., Butz A.M., Hansel N.N., McCormack M.C., Indoor air pollution and asthma in children, *The Proceedings of the American Thoracic Society*, 2010, 7, 102-106.

Castro D., Slezakova K., Delerue-Matos C., Alvim-Ferraz M.C., Morais S., Pereira M.C., Contribution of traffic and tobacco smoke in the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons on outdoor and indoor PM_{2.5}, *Global NEST Journal*, 2010a, 12, 3-11.

Castro D., Slezakova K., Delerue-Matos C., Alvim-Ferraz M.C., Morais S., Pereira M.C., Polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particulate phases of indoor environments influenced by tobacco smoke: levels, phase distributions, and health risks, *Atmospheric Environment*, 2010b, submitted.

Campaign for Tobacco Free Kids, Golden Leaf, Barren Harvest, The costs of tobacco farming, Washington DC, November, 2001.

Cerna M., Jelinek R., Janoutova J., Kotesovec F., Benes I., Leixner M., Risk assessment of the common air pollutants in Teplice, Czech Republic, *Toxicology Letters*, 1998, 96, 203-8.

Chiang T-A., Wu P-F., Ko Y-C., Identification of carcinogens in cooking oil fumes. *Environmental Research Section A*, 1999, 81, 18-22.

Dallarosa J., Teixeira E.C., Meira L., Wiegand F., Study of the chemical elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles of PM₁₀ and PM_{2.5} in the urban and rural areas of South Brazil, *Atmospheric Research*, 2008, 89, 76-92.

Decreto-Lei nº 226/83, *Diário da Republica*, 1ª série, nº 122, 27 de Maio de 1983.

Decreto-Lei nº 79/2006, *Diário da República*, 1ª série, nº 67, 4 de Abril de 2006.

Decreto-Lei nº 37/2007, *Diário da República*, 1.ª série, nº 156, 14 de Agosto de 2007.

Diapouli E., Chaloulakou A. and Spyrellis N., Indoor and outdoor PM concentrations at a residential environment, in the Athens area, *Global NEST Journal*, 2008, 10, 201-208.

Dubowsky S.D., Wallace L.A., Buckley T.J.J., The contribution of traffic to indoor concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal Exposure Analysis Environmental Epidemiology*, 1999, 9, 312-321.

Ezzati M., Lopez A.D., Rodgers A., Vander Hoorn S., Murray C.J.L., Selected major risk factors and global and regional burden of disease, *Lancet*, 2002, 360, 1347-1360.

Fraga S., Sousa S., Santos A.C., Mello M., Lunet N., Padrão P., Barros H., Tabagismo em Portugal, *Revisão, Arquivos de Medicina*, 2005, 19, 207-229.

Fischer P.H., Hoek G., Van Reeuwijk H., Briggs D.J., Lebret E., Van Wijnen J.H., Kingham S., Elliott P., Traffic-related differences in outdoor and indoor concentrations of particles and volatile organic compounds in Amsterdam, *Atmospheric Environment*, 2000, 34, 3713-3722.

Fromme H., Lahrz T., Piloty M., Gebhardt H., Oddoy A., Rüden H., Polycyclic aromatic hydrocarbons inside and outside of apartments in an urban area, *Science of the Total Environment*, 2004, 326, 143-149.

Georgiadis P., Stoikidou M., Topinka j., Kaila S., Gioka M., Katsouyanni K., Sram R., Kyrtopoulos S.A., Personal exposures to PM_{2.5} and polycyclic aromatic hydrocarbons and their relationship to environmental tobacco smoke at two locations in Greece, *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 2001, 11, 169-183.

Glantz S., Slade J., Bero L., Hanauer P., Barnes D., *The cigarette papers*, Berkeley and Los Angeles: University of California Press, 1996.

Gmeiner G., Stehlik G., Tausch H., Determination of seventeen polycyclic aromatic hydrocarbons in tobacco smoke condensate, *Journal of Chromatography A*, 1997, 767, 163-169.

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*, 2003, 37, 5307-5317.

Gustafson P., Östman C., Sällsten G., Indoor levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in homes with or without wood burning for heating, *Environmental Science and Technology*, 2008, 42, 5074-5080.

Howsam M., Jones K.C., Ineson P., PAHs associated with the leaves of three deciduous tree species. II: uptake during a growing season, *Chemosphere*, 2001, 44, 155-164.

IARC, International Agency for Research on Cancer, Some traditional herbal medicines, some mycotoxins, naphthalene and styrene, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 82, International Agency for Research on Cancer, Lyon, 2002.

IARC, International Agency for Research on Cancer, Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, 2010, 92, 773.

Ilgen E., Karfich N., Levsen K., Angerer J., Schneider P., Heinrich J., Wichmann H.E., Dunemann L., Begerow J., Aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment: Part I. indoor versus outdoor sources, the influence of traffic, *Atmospheric Environment*, 2001, 35, 1235-1252.

Kalaiarasan M., Balasubramanian R., Cheong K.W.D., Tham K.W., Traffic-generated airborne particles in naturally ventilated multi-storey residential buildings of Singapore: Vertical distribution and potential health risks, *Building and Environment*, 2009, 44, 1493-1500.

Kameda Y., Shirai J., Komai T., Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: size distribution, estimation of their risk and their depositions to the human respiratory tract, *Science of the Total Environment*, 2005, 340, 71-80.

Li C., Fu J., Sheng G., Bi X., Hao Y., Wang X., Mai B., Vertical distribution of PAHs in the indoor and outdoor PM_{2.5} in Guangzhou, China, *Building and Environment*, 2005, 40, 329-341.

Li C.-S., Ro Y.-S., Indoor characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere of Taipei, *Atmospheric Environment*, 2000, 34, 611-620.

Li J., Zhang G., Li X.D., Qi S.H., Liu G.Q., Peng X.Z., Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a subtropical city, Guangzhou, South China, *Science of the Total Environment*, 2006, 355, 145-155.

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*, 2002, A95, 1-12.

Liu Y., Zhu L., Shen X., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor and outdoor air of Hangzhou, China, *Environmental Science and Technology*, 2001, 35, 840-844.

Lu H., Zhu L., Pollution patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons in tobacco smoke, *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 139, 193-198.

Lung S.-C.C., Wu M.-J., Lin C.-C., Customers exposure to PM_{2.5} and polycyclic aromatic hydrocarbons in smoking/nonsmoking sections of 24-h coffee shops in Taiwan, *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 2004, 14, 529-535.

Mannino M.R., Orecchio S., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor dust matter of Palermo (Italy) area: Extraction, GC-MS analysis, distribution and sources, *Atmospheric Environment*, 2008, 42, 1801-1817.

Menichini E., Iacovella N., Monfredini F., Turrio-Baldassarri L., Relationships between indoor and outdoor air pollution by carcinogenic PAHs and PCBs, *Atmospheric Environment*, 2007, 41, 9518-9529.

Mitra, S., Ray B., Patterns and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in indoor air, *Atmospheric Environment*, 1995, 29, 3345-3356.

Monn C., Exposure assessment of air pollutants: a review on spatial heterogeneity and indoor/outdoor/personal exposure to suspended particulate matter, NO₂, and O₃, *Atmospheric Environment*, 2001, 38, 4593-4598.

Moret S., Conte L.S., Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible fats and oils: occurrence and analytical methods, *Journal of Chromatography A*, 2000, 882, 245-253.

Naumova Y.Y., Eisenreich S.J., Turpin B.J., Weisel C.P., Morandi M.T., Colome S.D., Totten L.A., Stock T.H., Winer A.M., Alimokhtari S., Kwon J., Shendell D., Jones J., Maberti S., Wall S.J., Polycyclic aromatic hydrocarbons in the indoor and outdoor air of three cities in the U.S., *Environmental Science and Technology*, 2002, 36, 2552-2559.

Ohura T., Amagai T., Sugiyama T., Fusaya M., Matsushita H., Characteristics of particle matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air in two cities in Shizuoka, Japan, *Atmospheric Environment*, 2004a, 38, 2045-2054.

Ohura T., Amagai T., Fusaya M., Matsushita H., Polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor environments and factors affecting their concentrations, *Environmental Science and Technology*, 2004b, 38, 77-83.

Okona-Mensah K.W., Battershill J., Boobis A., Fielder R., An approach to investigating the importance of high potency polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the induction of lung cancer by air pollution, *Food and Chemical Toxicology*, 2005, 43, 1103-1116.

ONDR, Observatório Nacional das Doenças Respiratórias, Relatório, 2007.
<http://www.ondr.org/Relat%F3rio%20ONDR%202007.pdf>

Ott W.R., Total human exposure, *Environmental Science and Technology*, 1985, 19, 880-886.

Pandey J.S., Kumar R., Devotta S., Health risks of NO₂, SPM and SO₂ in Delhi (India), *Atmospheric Environment* 2005, 39, 6868-6874.

Pufulete M., Battershill J., Boobis A., Fielder R., Approaches to carcinogenic risk assessment for polycyclic aromatic hydrocarbon: a UK perspective, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2004, 40, 54-56.

Ravindra k., Mittal A.K., Van Grieken R., Health risk assessment of urban suspended particulate matter with special reference to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review, *Reviews on Environmental Health*, 2001, 16, 169-189.

Rehfuess E., Mehta S., Pruss-Ustun A., Assessing household solid fuel use: multiple implications for the millennium development goals, *Environmental Health Perspectives*, 2006, 114, 373-378.

Ren Y., Cheng T., Chen J., Polycyclic aromatic hydrocarbons in dust from computers: one possible indoor source of human exposure, *Atmospheric Environment*, 2006, 40, 6956-6965.

Rogman A., Perfetti A., The composition of cigarette smoke: a catalogue of the polycyclic aromatic hydrocarbons, *Beiträge zur Tabakforschung International*, 2006, 22, 13-69.

Sakai R., Siegmann H.C., Sato H., Voorhees A.S., Particulate matter and particle-attached polycyclic aromatic hydrocarbons in the indoor and outdoor air of Tokyo measured with personal monitors, *Environmental Research Section A*, 2002, 89, 66-71.

Sanderson E.G., Farant J-P., Indoor and outdoor polycyclic aromatic hydrocarbons in residences surrounding a söderberg aluminum smelter in Canada, *Environmental Science and Technology*, 2004, 38, 5350-5356.

Schwartz J., Air pollution and children's health, *Pediatrics*, 2002, 113, 1037-1043.

Sheldon L., Clayton A., Keever J., Perritt R., Whitaker D., PTEAM: Monitoring of phthalates and PAHs in indoor and outdoor air samples in riverside, California, final report - Volume II to the Research Division, California Air Resources Board on Contract, 1992, A933-144: Sacramento, CA.

Shibuya K., Ciecierski C., Guindon E., Bettcher D.W., Evans D.B., Murray C.J., WHO Framework Convention on Tobacco Control: development of an evidence based global public health treaty, *Bmj*, 2003, 327, 154-157.

Singh V.K., Patel D.K., Jyoti, Ram S., Mathur N., Siddiqui M.K.J., Blood levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in children and their association with oxidative stress indices: An Indian perspective, *Clinical Biochemistry*, 2008, 41, 152-161.

Sjaastad A.K., Jorgensen R.B., Svendsen K., Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), mutagenic aldehydes and particulate matter during pan frying of beefsteak, *Occupational and Environmental Medicine*, 2010, 67, 228-232.

Slezakova K., Pereira M. C., Reis M. A., Alvim-Ferraz M. C., Influence of traffic emissions on the composition of atmospheric particles of different sizes – part 1: concentrations and elemental characterization, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2007, 58, 55-68.

Slezakova K., Castro D., Pereira M.C., Morais S., Delerue-Matos C., Alvim-Ferraz M.C., Influence of tobacco smoke on carcinogenic PAH composition in indoor PM₁₀ and PM_{2.5}, *Atmospheric Environment*, 2009a, 43, 6376-6382.

Slezakova K., Pereira M.C., Alvim-Ferraz M.C., Influence of tobacco smoke on the elemental composition of indoor particles of different sizes, *Atmospheric Environment*, 2009b, 43, 486-493.

Sousa S.I.V., Martins F.G., Alvim-Ferraz M.C.M., Pereira M.C., Multiple linear regression and artificial neural networks based on principal components to predict ozone concentrations, *Environmental Modelling & Software*, 2007, 22, 97-103.

Srogi K., Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review, *Environmental Chemistry Letters*, 2007, 5, 169-195.

Thielen A., Klus H., Muller L., Tobacco smoke: Unravelling a controversial subject, *Experimental and Toxicologic Pathology*, 2008, 60, 141-156.

Trasande L., Thurston G.D., The role of air pollution in asthma and other pediatric morbidities, *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 2005, 115, 689-699.

Wallace L., Indoor particle: a review, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 1996, 46, 98-127.

Wallace L.A., Mitchell H., O'Connor G.T., Neas L., Lippmann M., Kattan M., Koenig J., Stout J.W., Vaughn B.J., Wallace D., Walter M., Adams K., Liu L.J.S., Particle concentrations in inner-city homes of children with asthma: The effect of smoking, cooking, and outdoor pollution, *Environmental Health Perspective*, 2003, 111, 1265-1272.

WHO, World Health Organization, *Tobacco or Health: a global status report*, Geneva, 1997.

WHO, World Health Organization, *Air Quality Guidelines for Europe (Regional Publication, European Series No. 91)*, Copenhagen, 2000.

WHO, World Health Organization, *European Country Profiles on Tobacco Control*, Copenhagen, 2001.

WHO, World Health Organization, *World Health Report: Reducing risks, promoting life*, 2002.

WHO, World Health Organization, *Air Quality Guidelines, Global Update*, 2005, 189-192.

WHO, World Health Organization, *Development of WHO guidelines for indoor air quality (Regional Office for Europe)*, Germany, 2006.

Zhu L., Wang J., Sources and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in kitchen air, China, *Chemosphere*, 2003, 50, 611-618.

Zhu L., Lu H., Chen S., Amagai T., Pollution level, phase distribution and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in residential air in Hangzhou, China, *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 162, 1165-1170.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES GERAIS

Relativamente à estratégia adoptada para a quantificação de 18 PAHs (16 considerados pela US-EPA como poluentes prioritários, o dibenzo[a,l]pireno e o benzo[j]fluoranteno) em amostras de ar ambiente concluí-se que:

- O sistema de amostragem seleccionado, com recurso aos filtros de PTFE para a recolha das amostras de PM e das PUFs para a recolha das amostras da fase gasosa, revelou ser de fácil utilização e adequado para a amostragem dos PAHs no ar ambiente.
- A metodologia analítica desenvolvida, baseada em MAE-HPLC-FLD-PAD permitiu uma eficiente extracção, separação e quantificação dos 18 PAHs das fases particulada e gasosa, com limites de quantificação suficientemente baixos considerando o valor limite estabelecido pela directiva 2004/107/CE.

Quanto à contribuição do tráfego automóvel para o nível de partículas e de PAHs no ar exterior, verificou-se que:

- O tráfego automóvel promoveu fortemente a emissão de partículas, observando-se um aumento de emissão de cerca de 330% para as $PM_{2,5}$, 320% para as PM_{10} e 360% para as TSP comparativamente ao local de referência (sem influência de tráfego).
- No ar influenciado pelo tráfego automóvel, o \sum PAHs aumentou cerca de 3200% nas partículas e 1400% na fase gasosa, relativamente ao local de referência. 90% do total de PAHs detectados nas PM estavam associados às $PM_{2,5}$, incluindo os cancerígenos. 70% da concentração média do \sum PAHs detectada no ar influenciado pelo tráfego correspondeu aos PAHs associados à fase gasosa (naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno e benz[a]antraceno).
- O nível do benzo[a]pireno detectado nas PM_{10} , no local influenciado pelo tráfego automóvel, excedeu o limite legal (1 ng/m^3) em cerca de 70% dos dias de amostragem.

A avaliação do impacto da deposição atmosférica dos PAHs na Igreja da Lapa do Porto mostrou que:

- O tráfego automóvel contribui na formação das crostas negras e filmes negros responsáveis pela degradação das fachadas de monumentos inseridos em ambientes urbanos.
- Os rácios entre os PAHs mais relevantes indicaram que a combustão proveniente dos motores a diesel constitui a fonte principal de deposição de PAHs nas crostas negras e filmes negros.

Relativamente à influência do consumo de tabaco e do ar exterior no nível de partículas e PAHs presentes no ar interior, os resultados permitiram concluir que:

- O consumo moderado de tabaco (6-7 cigarros/dia) revelou ser uma potente fonte de emissão de partículas, tendo sido responsável pelo aumento das concentrações de $PM_{2,5}$, PM_{10} e TSP, relativamente ao local de referência, de cerca de 290, 260 e 200%, respectivamente.
- Na presença de fumo do tabaco, os ocupantes apresentaram um risco acrescido, de cerca de 3,5 vezes, de desenvolver doenças respiratórias devido à exposição às PM_{10} .
- Os níveis de PAHs no ar interior foram fortemente afectados pelo consumo de tabaco, tendo o $\sum PAHs$ aumentado cerca de 130% na fracção $PM_{2,5}$, 125% na fracção PM_{10} e 85% na fase gasosa.
- Em média, 74 e 78% do $\sum PAHs$ estavam presentes na fase gasosa da habitação com e sem fumo de tabaco, respectivamente, demonstrando que a avaliação adequada dos PAHs no ar exige a determinação destes compostos em ambas as fases (particulada e gasosa).
- Os valores estimados dos riscos de desenvolver cancro de pulmão obtidos para os ocupantes das habitações, com e sem consumo de tabaco, foram de $4,1 \times 10^{-3}$ e $1,7 \times 10^{-3}$, respectivamente, ambos consideravelmente superiores ao limite proposto pela WHO.

- A concentração total dos 10 PAHs classificados como (possivelmente ou provavelmente) cancerígenos no ar da habitação com consumo de tabaco foi 110% superior à registada na habitação isenta de fumo de tabaco.
- O dibenzo[a,l]pireno, sendo considerado o PAH de maior poder cancerígeno, agravado pelo facto de estar associado à fase particulada, foi fortemente emitido durante o consumo de tabaco, com um aumento de cerca de 250 e 230% na fracção $PM_{2,5}$ e PM_{10} , respectivamente, comparativamente à habitação isenta de fumo de tabaco.
- O dibenz[a,h]antraceno, cujo potencial cancerígeno se estima ser 5 vezes superior ao do benzo[a]pireno, foi o PAH cancerígeno mais abundante na fracção das PM, com concentrações na habitação com fumo de tabaco 100% superiores às registadas na habitação de referência.
- O ar exterior (afectado pelo tráfego automóvel) demonstrou ter uma influência moderada na presença de PM e PAHs no ar interior, sendo o tabaco a fonte dominante desses compostos no interior de espaços.

Neste trabalho ficou bem claro a importância de proceder a campanhas de sensibilização para o combate ao tabagismo, devendo constituir uma das prioridades no que se refere à melhoria da qualidade do ar e protecção da saúde pública.

A elevada concentração de PAHs registada no ar tanto sob a influência do fumo de tabaco como do tráfego automóvel, fundamenta a necessidade de monitorizar estes poluentes e adequar a legislação existente estabelecendo limites para os PAHs mais pertinentes e em especial nas partículas inaláveis de pequenas dimensões ($PM_{2,5}$), o que ainda não foi estabelecido adequadamente em nenhum país.