

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

**Caracterização da contaminação atmosférica por
hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em
Cubatão-SP**

MIRIAN CILENE SPASIANI RINALDI

EESC/USP

Serviço de Pós Graduação

Protocolado em 17/02/11

Gustavo

São Carlos
2011



MIRIAN CILENE SPASIANI RINALDI

Caracterização da contaminação atmosférica por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em Cubatão-SP

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de doutor em Engenharia Mecânica

Área de concentração: Térmica e Fluidos

ORIENTADOR: Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso



São Carlos
2011

ESTE EXEMPLAR TRATA-SE
DA VERSÃO CORRIGIDA,
A VERSÃO ORIGINAL
ENCONTRA-SE DISPONÍVEL
JUNTO AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA DA
EESC-SP

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTA TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Class.	TESE
Cutt.	2079
Tombo	T0035/12
Syno	2261337

31100143937

295212

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

R578c

Rinaldi, Mirian Cilene Spasiani.

Caracterização da contaminação atmosférica por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em Cubatão-SP / Mirian Cilene Spasiani Rinaldi ; orientador Josmar Davilson Pagliuso. São Carlos, 2011.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e Área de Concentração em Térmica e Fluidos)-- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2011.

1. Hidrocarbonetos. 2. HPAs. 3. Partículas atmosféricas. 4. Eficiência biomonitora. 5. *L. Multiflorum*. 6. *P. Guajava*. 7. *T. Pulchra*. 8. Cubatão. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharel **MIRIAN CILENE SPASIANI RINALDI**.

Título da tese: “**Caracterização da contaminação atmosférica por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em Cubatão-SP**”.

Data da defesa: 18/11/2011:

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Dr. **Josmar Davilson Pagliuso (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovada

Dr^a. **Paula Cristina Garcia Manoel Crnkovic**
(Pós-Doutorado/CAPES)

Aprovada

Prof. Dr. **Wiclef Dymurgo Marra Junior**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADA

Prof. Titular **João Vicente de Assunção**
(Faculdade de Saúde Pública/USP)

Aprovado

Dr. **Rui Abrantes**
(Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental/CETESB)

Aprovado

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica:
Prof. Associado **Marcelo Areias Trindade**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo Cesar Lima Segantine**

2

3

4

5

6

7

Dedicatória

*À minha família, que sempre me apoiou nos
momentos mais difíceis, e em especial ao
Antonio e Juliana.*

*Aos meus pais (in memoriam), que com
certeza foram fundamentais para a realização
deste trabalho.*

*A todos aqueles que de certa forma
contribuíram para meu crescimento e
amadurecimento pessoal e científico.*

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Josmar D. Pagliuso, pelo conhecimento transmitido, apoio, atenção e orientação para a realização deste trabalho.

À PqC Marisa Domingos também pela orientação deste trabalho, além da amizade e incentivo constante.

Aos pesquisadores (Márcia, Regina, Carla, Tereza, Eduardo, Denise, Carlos e Silvia) do Núcleo de Pesquisa em Ecologia pela colaboração na realização deste trabalho.

Aos funcionários, Amariles, Dorinha, Marli e Valdenice, pelo grande apoio no laboratório, nas viagens de campo e pela amizade.

Aos novos funcionários, Adriana e Alan, pelo apoio.

Aos estagiários do Núcleo de Pesquisa em Ecologia, em especial, a Aninha, Jéssica, Ricardo, Mari, Daiane, Pedro e Simone pela grande apoio no laboratório, no plantio e viagens de campo.

Ao grupo “Os teimosos”, Antonio Carlos, Deuzuita, Edegar e Edson, pela companhia em atividades de laboratório, nas disciplinas e nas divertidas conversas.

Aos motoristas do Instituto de Botânica, pela colaboração nas viagens para Cubatão.

Aos funcionários do CEPEMA (Centro de Capacitação em Pesquisa em Meio Ambiente/USP), em especial ao Erick, Fabiana e Luciano, pela constante colaboração.

Aos funcionários do Laboratório de Termo e Fluidos (EESC/USP).

Aos funcionários da Secretaria de Pós-Graduação da Engenharia Mecânica (EESC/USP) pela colaboração e apoio para a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Botânica, pelas facilidades concedidas.

À Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP), pela oportunidade de realização do curso de doutorado.

À PETROBRAS, pelo auxílio financeiro.

*À CESP (Companhia Energética de São Paulo), pela doação de mudas de *T. pulchra*.*

À EMAE (Empresa Metropolitana de Águas e Energia de São Paulo), pelo fornecimento dos dados de precipitação de Cubatão.

Obrigada a todos que colaboraram para a realização deste trabalho, e em especial, Antonio, Juliana, Mariana, Gloria, Edson, minhas queridas tias Olga e Nair, minha sogra D. Maria, Marcio, Claudia, Zé e Renata.

RESUMO

RINALDI, M.C.S. **CARACTERIZAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO ATMOSFÉRICA POR HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS) EM CUBATÃO-SP.** 2011. 121 p. Tese de (doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Devido a potencialidade das plantas em acumular HPAs, têm-se sugerido seu uso como amostradoras passivas em estudos de biomonitoramento. Assim, dentro os objetivos desse trabalho, têm-se: verificar a contaminação por HPAs em Cubatão-SP e estabelecer possíveis fontes emissoras; avaliar a eficiência de amostragem dos HPAs mais tóxicos pela superfície foliar de três espécies vegetais (*L. multiflorum*, *P. guajava* e *T. pulchra*) e comparar com o monitoramento físico-químico (coletas de partículas totais em suspensão - PTS) e estabelecer, entre as espécies vegetais testadas, qual é a de maior potencial para uso alternativo em monitoramento com vistas à delimitação espacial e temporal de riscos impostos por HPAs. Para a realização do estudo de biomonitoramento, foram selecionados 5 pontos em Cubatão: 2 pontos no Caminho do Mar (CM1 e CM5), atrás da refinaria Presidente Bernardes, e distintos quanto a altitude; 1 ponto no centro de Cubatão (Centro); 1 ponto no CEPEMA (USP), sendo próximo a rodovia Cônego Domênico Rangoni, e 1 ponto no Vale do rio Pilões (RP). O RP fica afastado das emissões do complexo industrial de Cubatão. No CEPEMA, os valores da concentração das partículas totais em suspensão variaram de 9,3 a 217,6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e os valores da soma das concentrações dos HPAs variaram de 1,5 a 599,9 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$. A Σ HPAs acumulado nas folhas de *L. multiflorum* foi 3561 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (RP) a 5038 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (CEPEMA), 2426 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (RP) a 7729 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (CEPEMA), 2525 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (CM5) a 4683 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (Centro) e 4419 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (CM1) a 9185 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (RP), respectivamente, nos períodos de abril a julho de

2009, julho a outubro de 2009, outubro de 2009 a janeiro de 2010 e janeiro a abril de 2010. HPAs presentes nas PTS, coletadas no CEPEMA, indicou que a região é afetada por diversas fontes emissoras desses compostos. Entre as espécies vegetais testadas, o *L. multiflorum* mostrou maior eficiência em acumular em suas folhas os compostos de HPAs. Porém, através da regressão linear entre logBCF e logKoa foi possível verificar que essa gramínea é uma eficiente biomonitora de HPAs leves e pesados presentes na fase particulada da atmosfera em temperaturas ambientes amenas e em períodos menos chuvosos. As plantas acumularam predominantemente compostos de HPAs com baixa massa molecular, enquanto nas PTS existe uma distribuição mais homogênea destes compostos, prevalecendo os de baixa massa molecular. Entre os HPAs avaliados, os compostos naftaleno, antraceno e acenafteno foram detectados em maiores concentrações nas folhas de *L. multiflorum*, em todos os locais de estudo. Entre os compostos mais pesados, criseno, pireno, benzo[b]fluoranteno e benzo[k]fluoranteno também foram detectados em concentrações elevadas. CEPEMA e Centro receberam uma dose maior de HPAs oriundos de processos de combustão, com relação aos outros locais. CEPEMA, Centro e RP são mais afetados pelas emissões veiculares que os locais CM5 e CM1.

Palavras chave: hidrocarbonetos, HPAs, partículas atmosféricas, eficiência biomonitora, *L. multiflorum*, *P. guajava*, *T. pulchra*, Cubatão.

ABSTRACT

RINALDI, M.C.S. **CHARACTERIZATION OF ATMOSPHERIC POLLUTION BY POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) IN CUBATÃO-SP.** 2011. 121 p. Tese de (doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

Due to the potential of plants to accumulate PAHs, it has been suggested their use as passive samplers in biomonitoring studies. Therefore, the objectives of this work have been: to verify the contamination of PAHs in Cubatão – SP and determine possible emission sources; evaluate the efficiency of sampling of the PAHs by the foliage surface of three vegetable species and compare it to the physical-chemistry monitoring (collections of total suspended particles-TSP) and determine, among the tested vegetable species, which is the one with major potential for the alternative use in monitoring aiming at the especial and temporal delimitation of risks imposed by PAHs. For the execution of the biomonitoring in Cubatão, five points were selected: 2 of them in Caminho do Mar (CM1 e CM5), behind Presidente Bernardes refinery distinct as their altitude; 1 point in the center of Cubatão (Centro); 1 point at CEPEMA (USP), near Cônego Domênico Rangoni road, and 1 point in valley of Pilões river (RP). RP is away from the emissions of the industrial complex of Cubatão. In the CEPEMA, the TSP concentrations ranged from 9.3 to 217.6 $\mu\text{g.m}^{-3}$, and the sum of the concentrations of PAHs (ΣPAH) in the TSP ranged from 1.5 a 599.9 ng.m^{-3} . The ΣPAH accumulated on the leaves of *L. multiflorum* was 3561 ng.g^{-1} (RP) to 5038 ng.g^{-1} (Cepema), 2426 ng.g^{-1} (RP) to 7729 ng.g^{-1} (Cepema), 2525 ng.g^{-1} (CM5) to 4683 ng.g^{-1} (center) and 4419 ng.g^{-1} (CM1) to 9185 ng.g^{-1} (RP), respectively, from April to July of 2009, July to October 2009, October 2009 to January 2010 and January to April 2010. PAHs present

in the TSP, collected in CEPEMA, indicated that the region is impacted by various emission sources. *L. multiflorum* showed a greater efficiency for the accumulation of PAH compounds on their leaves than the tropical trees. The linear regression between the log BCF and log K_{oa} revealed that *L. multiflorum* is an efficient biomonitor of the profile of light and heavy PAHs present in the particulate phase of the atmosphere during dry weather and mild temperatures. The plants accumulated predominantly composed of low molecular weight PAHs, while the TSP exist a more homogeneous distribution of these compounds, the prevailing low molecular weight. Among the PAHs studied, the compounds naphthalene, anthracene and acenaphthene were detected in higher concentrations on the leaves of *L. multiflorum* in all study sites. Among the heavier compounds, chrysene, pyrene, benzo[b]fluoranthene, benzo[k]fluoranthene were also detected in high concentrations. CEPEMA and center of the Cubatão received a higher dose of PAHs from combustion processes, with respect to other locations. CEPEMA, Centro and RP are more affected by vehicular emissions which local CM5 and CM1.

Keywords: hydrocarbons, PAHs, atmospheric particles, biomonitor efficiency, *L. multiflorum*, *P. guajava*, *T. pulchra*, Cubatão.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Classificação das partículas de acordo com o tamanho, processos de formação e eliminação, modos de distribuição e composição.....	20
Figura 2.	Representação estrutural de alguns HPAs.....	25
Figura 3.	Pirossíntese dos HPAs a partir do etano.....	27
Figura 4.	Esquema de um extrator de Soxhlet.....	37
Figura 5.	Modelo de transporte dos HPAs e depósito na vegetação.....	41
Figura 6.	Mapa da área de estudo (Cubatão).....	48
Figura 7.	Plantas utilizadas neste estudo: <i>L. multiflorum</i> (A); <i>P. guajava</i> (B) e <i>T. pulchra</i> (C).....	52
Figura 8.	Visão geral de Cubatão, com os locais de exposição.....	53
Figura 9.	Plantas de <i>L. multiflorum</i> em suportes de PVC (A), sem sombreamento, e suportes metálicos para as arbóreas, com sombreamento para a <i>T. pulchra</i> (B) e sem sombreamento para <i>P. guajava</i> (C).....	54
Figura 10.	Amostrador de partículas totais em suspensão.....	55
Figura 11.	Eficiência de recuperação na extração com diclorometano, purificação e concentração das amostras de filtro e folhas contendo mistura de HPAs com concentração conhecida.....	60
Figura 12.	Eficiência de recuperação na extração com diclorometano e hexano, purificação e concentração das amostras de filtro e folhas contendo mistura de HPAs com concentração conhecida.....	61
Figura 13.	Esquema de extração dos HPAs presentes em plantas e filtros (material particulado),.....	61
Figura 14.	Cromatogramas de: (A) Mistura de HPAs (NAF -1, ACE -2, FLU -3, FEN -4, ANT -5, FLT -6, PIR -7, BaA -8, CRI -9, BbF -10, BkF -11 e BaP -12); (B) Partículas totais em suspensão e (C) Amostra vegetal (<i>P. guajava</i>).....	65
Figura 15.	Médias semanais de temperatura ambiente máxima, mínima e média e índice de precipitação na região de Cubatão, para o período de 27 de abril de 2009 a 01 de fevereiro de 2010 e 08 de fevereiro a 05 de abril de 2010.....	67
Figura 16.	As concentrações diárias de partículas totais em suspensão (PTS) e da Σ HPAs presentes nas partículas, para os períodos de abril a julho de	

2009, julho a outubro de 2009, outubro de 2009 a janeiro de 2010 e janeiro a abril de 2010..... 70

Figura 17. Concentrações individuais para os compostos mais leves (A,B) e pesados (C,D) de HPAs presentes em folhas de *L. multiflorum* (L), *T. pulchra* (T) e *P. guajava* (P) expostas no CEPEMA, nos períodos de abril a julho de 2009 (A,C) e julho a outubro de 2009 (B,D). Letras diferentes acima de cada box indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os mesmos compostos, para as três espécies vegetais estudadas, em cada período..... 75

Figura 18. Abundância relativa dos HPAs detectados em folhas de *L. multiflorum*, *T. pulchra* e *P. guajava*, nos períodos de abril a julho de 2009 e julho a outubro de 2009..... 76

Figura 19. Regressão linear de log BCF versus logKoa para os HPAs mais leves ($\log Koa \leq 8.60$ – NAF, ACE, FLU, FEN, ANT e FLT) and e para os mais pesados ($\log Koa > 8.60$ – PIR, BaA, CRI, BbF, BkF e BaP), for *L. multiflorum* (A, B, E), *T. pulchra* (C) and *P. guajava* (D) expostas nos períodos de abril a julho de 2009 e julho a outubro de 2009 e também os compostos mais pesados ($\log Koa > 8.60$ – FLT, BaA, CRI BbF and BkF) para *L. multiflorum* (F) exposto de outubro de 2009 a janeiro de 2010..... 80

Figura 20. Concentrações individuais para os compostos NAF, ACE, FLU, FEN, ANT e FLT (A) e PIR, BaA, CRI, BbF, BkF e BaP (B) presentes em folhas de *L. multiflorum*, expostas no CM5, CEPEMA, RP e CENTRO, no período de abril a julho de 2009. Letras diferentes acima de cada box indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os os diferentes locais para os mesmos compostos. Os compostos marcados pelo símbolo * apresentam concentrações multiplicadas por dez..... 85

Figura 21. Concentrações individuais para os compostos NAF, ACE, FLU, FEN, ANT e FLT (A) e PIR, BaA, CRI, BbF, BkF e BaP (B) presentes em folhas de *L. multiflorum*, expostas no CM5, CEPEMA, RP e CENTRO, no período de julho a outubro de 2009. Letras diferentes acima de cada box indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os diferentes locais para os mesmos compostos. Os compostos marcados pelo símbolo * apresentam concentrações multiplicadas por dez..... 87

Figura 22. Concentrações individuais para os compostos NAF, ACE, FLU, FEN, ANT e FLT (A) e PIR, BaA, CRI, BbF, BkF e BaP (B) presentes em folhas de *L. multiflorum*, expostas no CM5, CMI, CEPEMA, RP e CENTRO, no período de outubro de 2009 a janeiro de 2010. Letras diferentes acima de cada box indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre diferentes locais para os mesmos compostos. Os compostos marcados pelo símbolo * apresentam concentrações multiplicadas por dez..... 88

Figura 23. Concentrações individuais para os compostos NAF, ACE, FLU, FEN,

ANT e FLT (A) e PIR, BaA, CRI, BbF, BkF e BaP (B) presentes em folhas de *L. multiflorum*, expostas no CM5, CM1, CEPEMA, RP e CENTRO, no período de janeiro a abril de 2010. Letras diferentes acima de cada box indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os diferentes locais para os mesmos compostos. Os compostos marcados pelo símbolo * apresentam concentrações multiplicadas por dez..... 90

Figura 24. Abundância relativa dos HPAs detectados em folhas de *L. multiflorum*, em diferentes locais de exposição e períodos..... 93

Figura 25. Soma das concentrações dos HPAs para compostos com 2, 3, 4 e 5 anéis, acumulados em folhas de *L. multiflorum*, em diferentes períodos de exposição e locais..... 99

Figura 26. Dispersão entre as razões dos compostos $FLT / (FLT + PIR)$ e $BaA / (BaA + CRI)$ acumulados em folhas de *L. multiflorum*, nos diferentes locais de exposição e para todos os períodos..... 103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Propriedades físico-químicas de alguns HPAs. Massa molecular (MM); Pressão de vapor (Pv); Coeficiente de partição octanol/ar (log koa); Constante de Henry (H); Solubilidade em água (S).....	24
Tabela 2.	Algumas razões entre os HPAs isoméricos, para indicar possíveis fontes emissoras.....	29
Tabela 3.	Fontes de HPAs, em porcentagem, em função do número de anéis aromáticos.....	33
Tabela 4.	Estimativas de emissão de processos industriais e queima de combustível em fontes estacionárias em Cubatão.....	49
Tabela 5.	Locais escolhidos para a realização do estudo.....	51
Tabela 6.	Limites de detecção e quantificação para os compostos de HPAs.....	63
Tabela 7.	Concentrações de HPAs presentes nas PTS, em ng.m^{-3}	72
Tabela 8.	Abundância relativa dos HPAs presentes nas PTS, nas diferentes amostragens e semanas de cada período.....	73
Tabela 9.	Média (com dados dentro do intervalo de confiança) das concentrações individuais de HPAs e a soma dos compostos, em ng.g^{-1} , presentes em folhas de <i>L. multiflorum</i> em diferentes locais de exposição e períodos.....	97
Tabela 10.	Razões entre as concentrações dos compostos FLT/(FLT+PIR), AN/(AN+FEN) e BaA/(BaA+CR1) acumulados nas folhas de <i>L. multiflorum</i> , considerando os diferentes locais de estudo e períodos de exposição das plantas.....	100

SUMÁRIO

1. Introdução.....	17
1.1. Material Particulado.....	19
1.2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.....	22
1.2.1. Formação dos HPAs.....	26
1.2.2. Possíveis Fontes de HPAs.....	27
1.2.2.1. Estabilidade química dos HPAs na atmosfera e avaliação como possíveis marcadores de fontes emissoras.....	33
1.2.3. Técnicas de extração e análise dos HPAs.....	36
1.3. Estudos de biomonitoramento e uso de plantas como acumuladores de HPAs.....	38
2. Justificativa e Objetivos.....	44
3. Material e Métodos.....	48
3.1. Descrição da Área de Estudo.....	48
3.2. Cultivo das plantas e desenho experimental.....	50
3.3. Etapas experimentais em campo.....	55
3.3.1. Caracterização da contaminação atmosférica por HPAs via partículas totais em suspensão (PTS) e das condições climáticas na região de Cubatão durante o período experimental.....	55
3.3.2. Eficiência das plantas como amostradoras passivas dos HPAs e comparação entre os HPAs presentes nas PTS e nas plantas.....	56
3.3.3. Contaminação por HPAs em Cubatão através do biomonitoramento com <i>L. multiflorum</i> para o período de abril de 2009 a abril de 2010...	57
3.4. Teste de eficiência de recuperação dos HPAs na extração, purificação e concentração das amostras.....	58
3.5. Processamento do material vegetal e extração dos HPAs presentes no material particulado e nas amostras vegetais.....	62
3.6. Análise dos HPAs.....	62
4. Resultados e discussão.....	66
4.1. Condições meteorológicas.....	66

4.2. Teor de HPAs no material particulado atmosférico.....	67
4.3. Comparação entre as concentrações de HPAs nas folhas de <i>L. multiflorum</i> , <i>T. pulchra</i> e <i>P. guajava</i>	74
4.4. Distribuição dos HPAs entre as plantas e partículas atmosféricas.....	78
4.5. Caracterização da contaminação por HPAs em Cubatão através do acúmulo em folhas de <i>L. multiflorum</i>	83
5. Conclusões.....	104
6. Referências Bibliográficas.....	105

1. INTRODUÇÃO

A atmosfera constitui um reservatório importante para o equilíbrio ecológico do planeta, protegendo a vida ao filtrar os comprimentos de onda do espectro solar nocivos e servindo de fonte de espécies químicas importantes (DOMINGOS et al., 2002). A composição da atmosfera pode ser alterada com a introdução de poluentes aéreos, podendo torná-la tóxica aos seres vivos.

Desta forma, a poluição atmosférica se refere às emissões antropogênicas ou naturais de gases e partículas que possam causar danos diretos ou indiretos às plantas, animais, outras formas de vida, e mesmo a monumentos e outras estruturas, como por exemplo, pontes e edifícios (JACOBSON, 2002).

Os diferentes processos antropogênicos de emissões de poluentes aéreos podem ser categorizados por diferentes fontes, como veicular, industrial, doméstica e usinas de energia (MAYER, 1999).

Problemas causados pela poluição do ar em zonas urbanas e industriais são conhecidos há muito tempo e, por um período, chegaram a ser considerados símbolos de crescimento e prosperidade. Assim, nos últimos 50 anos o mundo evoluiu drasticamente, ou seja, a população global dobrou, o número de pessoas que vivem em cidades quadruplicou e o consumo de energia teve um aumento de quase cinco (5) vezes (FENGER, 2009).

Em meados do século 20, acentuados episódios de poluição aérea na Europa e nos Estados Unidos começaram a ser considerados como uma questão de saúde pública. Nesse período, a poluição atmosférica era associada principalmente com as altas concentrações de dióxido de enxofre e fuligem. No final dos anos 1970, devido principalmente a uma legislação mais rígida nos países desenvolvidos, as concentrações de alguns poluentes atmosféricos, como SO₂, foram reduzidas (GAINES et al., 2005). Ainda assim, no início do presente século, a Organização Mundial de Saúde (OMS) estima que poluição aérea ocasione a morte de 2,4 milhões pessoas por ano no mundo (WHO, 2002). Na Europa, por exemplo, a morte precoce de mais de 20.000 pessoas por ano é associada a exposição do poluente ozônio, enquanto que pessoas expostas ao material

particulado inalável tem uma redução de nove meses na expectativa de vida (EEA, 2007).

Os poluentes aéreos lançados na atmosfera podem ser dispersos, diluídos ou transformados. A dispersão e diluição dos poluentes são fortemente influenciadas pelas condições meteorológicas, especialmente através da direção e velocidade do vento, turbulência e estabilidade atmosférica. Deve-se salientar que a topografia local tem um papel importante quando se avaliam os parâmetros meteorológicos da dispersão e diluição de poluentes. Além disso, reações químicas entre as espécies presentes no ar, principalmente em ambientes impactados por poluentes aéreos, podem formar outros compostos, como por exemplo os compostos oxidantes fotoquímicos, entre os quais está o ozônio (WEN & YEH, 2010).

Durante a última década, as pesquisas científicas avançaram significativamente na compreensão das causas das emissões de poluentes aéreos e suas implicações nas alterações da atmosfera. Porém, muitos aspectos permanecem incertos, como as emissões pela atividade humana de gases de efeito estufa e de curta duração e de aerossóis, que têm alterado intensamente a composição da atmosfera (LAJ et al., 2009). É esperado que tais emissões continuem em níveis elevados em função da queima de combustíveis fósseis, desmatamentos e atividades industriais. Em resposta a essas emissões, podem ocorrer alterações nas concentrações de algumas espécies chaves da atmosfera, como por exemplo o ozônio troposférico, cujas concentrações têm aumentado significativamente em muitas partes do mundo, em particular nas grandes cidades (MONKS et al., 2009). Desta forma, contínuas mudanças na composição da atmosfera não somente podem afetar o clima e os processos atmosféricos, como também causar impacto na saúde humana, no ciclo hidrológico e ecossistemas, e conseqüentemente também no desenvolvimento econômico (LAJ et al., 2009).

Técnicas mais sofisticadas de monitoramento têm evidenciado a atmosfera, proporcionando informações mais precisas quanto à composição desta e suas alterações em função das emissões de poluentes (LAJ et al., 2009).

Atualmente, os óxidos de nitrogênio, compostos orgânicos voláteis, oxidantes fotoquímicos e o material particulado vêm sendo intensamente

estudados, em função do aumento da concentração e da reatividade destes na atmosfera e da toxidez dos mesmos (FENGER, 2009). No entanto, será apresentado, a seguir, apenas o conhecimento mais atual sobre a contaminação atmosférica por material particulado.

1.1. MATERIAL PARTICULADO

O termo material particulado (MP) ou aerossol é freqüentemente utilizado para referir a uma partícula líquida ou sólida em suspensão na atmosfera, sendo uma mistura complexa com diferentes propriedades físicas, químicas e biológicas (CAMBRA-LÓPEZ et al., 2010). A natureza heterogênea das partículas é observada em função da sua formação, forma, tamanho, densidade, natureza e composição química (ZHANG, 2008).

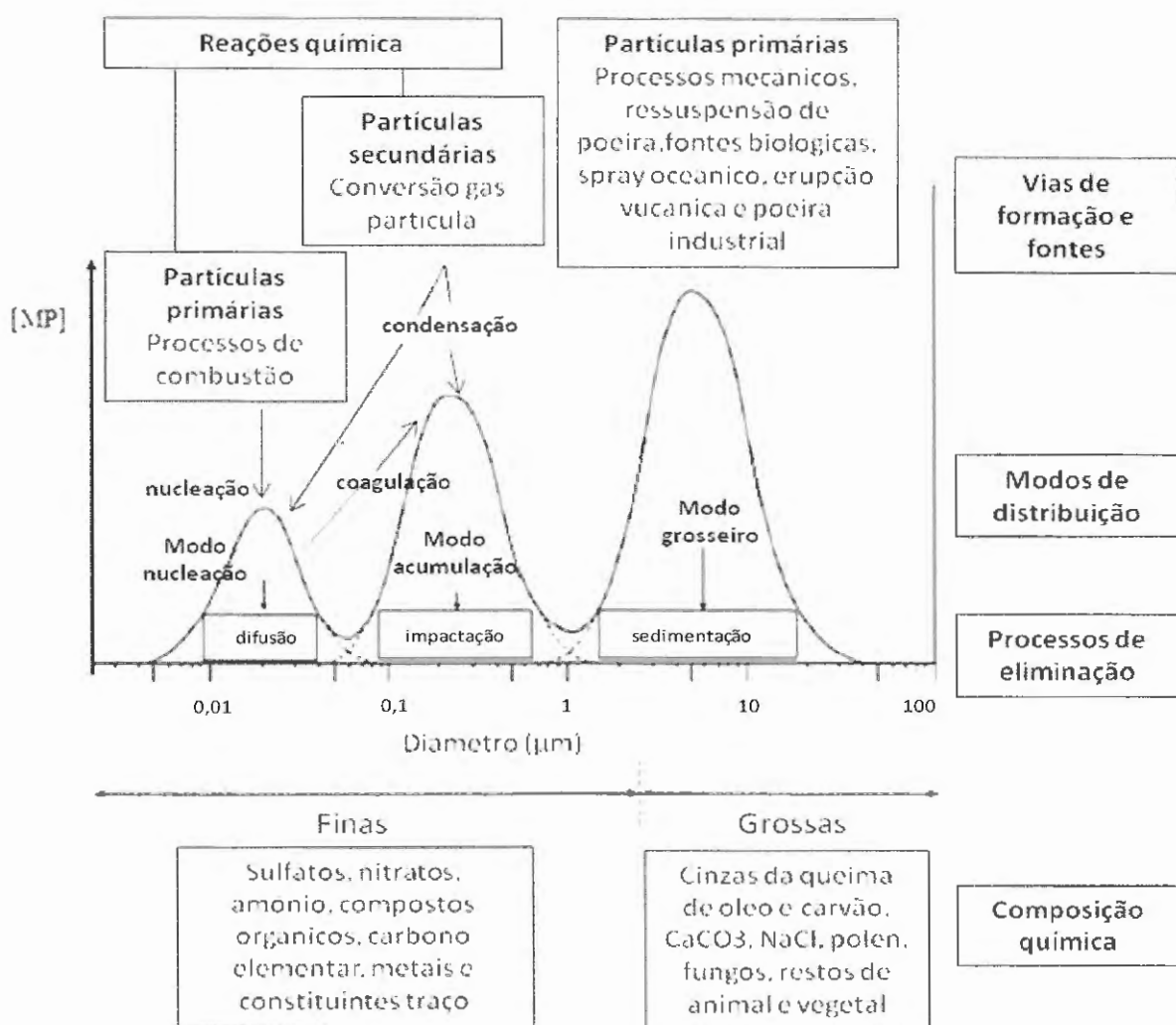
As partículas raramente são esféricas, porém é conveniente tratá-las como se tivessem essa forma. Isto porque, através da medida do diâmetro aerodinâmico equivalente, pode-se reunir informações quanto ao tamanho, forma e densidade das partículas. Esta medida é associada a uma partícula esférica, de densidade 1 g.cm^{-3} e que possui uma mesma velocidade de sedimentação que a partícula em questão (BARON & WILLEKE, 2001).

É importante ressaltar que existem várias convenções para classificar o MP, ou seja, quanto aos danos que causam a saúde humana, também através de modos de distribuição e amostragens por corte de tamanho. Tais classificações são úteis para facilitar e padronizar a comparação e interpretação de resultados.

A Agência Ambiental Americana (EPA) classifica o MP de acordo com o diâmetro aerodinâmico das partículas, através de amostragens fracionadas destas entre $10 \text{ }\mu\text{m}$ e $2,5 \text{ }\mu\text{m}$ (PM 10 – partículas grossas) e as menores que $2,5 \text{ }\mu\text{m}$ (PM 2,5 μm – partículas finas) (US EPA, 2001a,b).

Outra forma de classificar o MP é relacionar o tamanho das partículas com os processos de formação, adotando-se os seguintes termos: modo de nucleação ($0,001 - 0,1 \text{ }\mu\text{m}$), modo de acumulação ($0,1 - 1 \text{ }\mu\text{m}$) e modo das partículas grosseiras ou modo de sedimentação ($> 1 \text{ }\mu\text{m}$). Podem ser classificadas também

através da formação primária ou secundária. A Figura 1 sintetiza as classificações do MP pelos modos de distribuição (nucleação, acumulação e partículas grosseiras), pelo tamanho (fina ou grossa) e pela origem (primária ou secundária) (CAMBRA-LÓPEZ et al., 2010).



(Fonte: CAMBRA-LÓPEZ et al., 2010)

Figura 1. Classificação das partículas de acordo com o tamanho, processos de formação e eliminação, modos de distribuição e composição.

Como mostrado na Figura 1, o modo nucleação é o grupo com partículas de menor tamanho e diâmetro. Partículas nesse modo podem ser formadas por nucleação de gases ou por condensação, ou seja, conversão gás-partícula e normalmente possuem um tempo de vida curto na atmosfera. Pode ocorrer

facilmente a coagulação de tais partículas para formar partículas maiores e dar lugar ao modo acumulação. O modo acumulação possui partículas com tempo de vida maior que as do modo nucleação. Partículas deste modo podem ser removidas da atmosfera através da deposição seca ou úmida. O terceiro modo, o modo grosseiro, inclui partículas geradas mecanicamente (CAMBRA-LÓPEZ et al., 2010).

As partículas podem ser classificadas como primárias ou secundárias, em função de sua origem e dos processos de formação (ALVES, 2005). Assim, as partículas primárias são emitidas diretamente para a atmosfera, por fontes naturais ou antropogênicas, abrangendo os processos de combustão, as erupções vulcânicas, os fogos florestais, atividades industriais e viárias, o spray marinho e materiais biológicos (PRATHER et al., 2008).

Entre as partículas geradas por fontes primárias, destacam-se os carbonosos (carbonáceos), ou seja, os aerossóis que contêm carbono em suas moléculas, representando uma mistura de carbono orgânico e carbono negro ou elementar. As partículas de carbono negro são formadas por cadeias de átomos de carbono, com estrutura semelhante ao do grafite e estas são responsáveis pela absorção luminosa, causando a redução da visibilidade. Além disso, devido aos defeitos estruturais nos microcristais grafíticos, existem muitos elétrons desemparelhados que funcionam como centros ativos na adsorção e reação catalítica dos poluentes gasosos. Quanto ao carbono orgânico, uma fração é resultante da condensação de moléculas orgânicas sobre a superfície de partículas durante a permanência destas na atmosfera (ALVES, 2005).

As principais fontes de aerossóis carbonosos são a queima de biomassa e de combustíveis fósseis.

As partículas secundárias podem ser formadas através de reações fotoquímicas de compostos presentes na atmosfera na fase gasosa, formando espécies menos voláteis, que podem formar partículas ou condensar na superfície de partículas existentes (PRATHER et al., 2008). Como resultado, a composição das partículas é complexa e pode incluir diversos compostos e elementos, tais como sulfatos, nitratos, amônio, compostos orgânicos, (HPAs, nitro-HPAs e

outros), sais marinhos (NaCl), elementos presentes no solo (Al, Si, Ti, Ca, Fe), metais pesados (Pb, Zn, Ni, Cu, V, Cr, Cd e outros) (DALLAROSA et al., 2008).

Entre os compostos orgânicos presentes nas partículas, centenas destes provenientes das emissões primárias já foram identificados. Apesar do conhecimento da composição orgânica do material particulado ter aumentado, é necessário buscar compostos traçadores ou marcadores de possíveis fontes emissoras, devido a complexidade da mistura (ALVES, 2005). Assim, em áreas rurais ou florestais, são observados no material particulado, por exemplo, compostos de derivados terpênicos (SPIRIG et al., 2004; GRAHAM et al., 2003). Em regiões urbanas e industriais, predominam compostos de origem petrogênica e pirogênica, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos (SANTOS et al., 2002; BRAUN et al., 2004). Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) podem ser emitidos para atmosfera através de fontes natural ou antropogênica, porém a atividade humana é responsável por mais de 90% destes na atmosfera (CALLÉN et al., 2011). Estes compostos serão caracterizados a seguir.

1.2. HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

Os HPAs fazem parte de uma classe de compostos orgânicos complexos, com apenas C e H na sua composição e dois (2) ou mais anéis aromáticos condensados na sua estrutura. Alguns HPAs podem conter 6 anéis aromáticos condensados em uma estrutura não linear (ZHU et al., 2009). Tais compostos com 4 ou mais anéis possuem baixa solubilidade em água e baixa pressão de vapor, com relação aos compostos com 2 e 3 anéis.

Essa classe de compostos pode ser formada durante a combustão incompleta de materiais orgânicos, como petróleo, gás e madeira e são emitidos principalmente por fontes antropogênicas. As fontes naturais de emissão podem incluir a atividade vulcânica e os incêndios florestais. Tais compostos são os agentes carcinogênicos mais amplamente distribuídos no ambiente (OHURA et al., 2004). Na Figura 2 estão representados estruturalmente alguns destes compostos.

Alguns estudos indicam que o aumento do caráter carcinogênico dos HPAs é em função do aumento da massa molecular e estrutura. Os compostos benzo[a]antraceno e criseno ($C_{18}H_{12}$); benzo[b]fluoranteno, benzo[j]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno e benzo[a]pireno ($C_{20}H_{12}$); indeno[1,2,3-cd]pireno ($C_{22}H_{12}$) e dibenzo[a,h]antraceno ($C_{20}H_{14}$) são conhecidos pelas suas propriedades carcinogênicas e mutagênicas (Figura 2) (Ravindra et al., 2001). O mais estudado é o benzo[a]pireno, devido sua característica carcinogênica (RAVINDRA et al., 2008).

A agência americana ATSDR (United States Agency for Toxic Substances and Disease Registry) considera como prioritários 17 compostos de HPAs (Figura 2) (ATSDR, 1995). Tais compostos foram colocados nessa classificação em função de muitas informações disponíveis sobre eles e principalmente, estão entre os que podem causar danos à saúde humana. Além disso, há uma maior probabilidade de exposição a estes compostos por estarem presentes no ambiente em maiores concentrações (RAVINDRA, 2008).

Devido à baixa pressão de vapor dos HPAs, estes estão principalmente associados às partículas presentes na atmosfera, como o benzo[a]pireno que está presente na fase particulada da atmosfera. É importante ressaltar que os HPAs de massas moleculares menores, como naftaleno e fenantreno, estão presentes principalmente na fase gasosa da atmosfera (ZHU et al., 2009). Poucos estudos mostram a distribuição de tais compostos nas fases gasosa e particulada e sua distribuição nas partículas de diferentes tamanhos (OHURA et al., 2004). Algumas propriedades físico-químicas de alguns compostos de HPAs são apresentadas na Tabela 1.

A Organização Mundial da Saúde tem indicado o valor máximo de $1,0 \text{ ng/m}^3$ como padrão de concentração a soma dos HPAs prioritários na atmosfera, porém esse limite ainda não foi legalizado (CALLÉN et al., 2011). Países da Comunidade Européia, conforme acordo estabelecido em 2004 (Directive 2004/107/EC), estabeleceram o valor máximo de $1,0 \text{ ng/m}^3$ para o benzo[a]pireno, um marcador de risco carcinogênico, nas frações de partículas inaláveis (menores que $10 \mu\text{m}$), acumuladas ao longo de um (1) ano.

Breivik e colaboradores (2006) demonstraram que houve uma diminuição nas emissões de HPAs nos países mais desenvolvidos da Europa, um declínio de 2,4 para 1,3 kton/ano entre os períodos de 1990 a 2003. Porém, nos países industrializados do leste europeu, houve um aumento nas emissões destes compostos, no mesmo período de avaliação.

Assim, a ocorrência destes compostos no ambiente e os efeitos adversos sobre os seres vivos, faz com que o entendimento da sua distribuição, origem, reações e destino no ambiente sejam importantes (CALLÉN et al., 2008).

Tabela 1. Propriedades físico-químicas de alguns HPAs. Massa molecular (MM); Pressão de vapor (Pv); Coeficiente de partição octanol/ar (log_{ko}a); Constante de Henry (H); Solubilidade em água (S).

Composto	MM (g.mol ⁻¹)	Pv (Pa, 25 °C)	log Koa ^a	H (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	S (mg.L ⁻¹)
NAF	128	10,4	3,21	43,01	31
ACE	154	0,3	4,28	12,17	3,8
FLU	166	0,09	4,73	7,87	1,9
FEN	178	0,02	5,51	3,24	1,1
ANT	178	0,001	5,39	3,96	0,045
FLT	202	0,00123	6,65	1,037	0,26
PIR	202	0,0006	6,66	0,92	0,132
BaA	228	2,8x10 ⁻⁵	7,59	0,581	0,011
CRI	228	5,7x10 ⁻⁷	8,49	0,065	nd
BbF	252	Nd	8,43	0,066	0,0015
BkF	252	5,2x10 ⁻⁸	9,24	0,016	0,008
BaP	252	7,0x10 ⁻⁷	9,18	0,046	0,0038

^a: calculado através das constantes da Lei de Henry (H) e dos valores de coeficiente de partição octanol-água (Kow) (LATIMER & ZHENG, 2003; FINISIO et al., 1997).

nd: não determinado

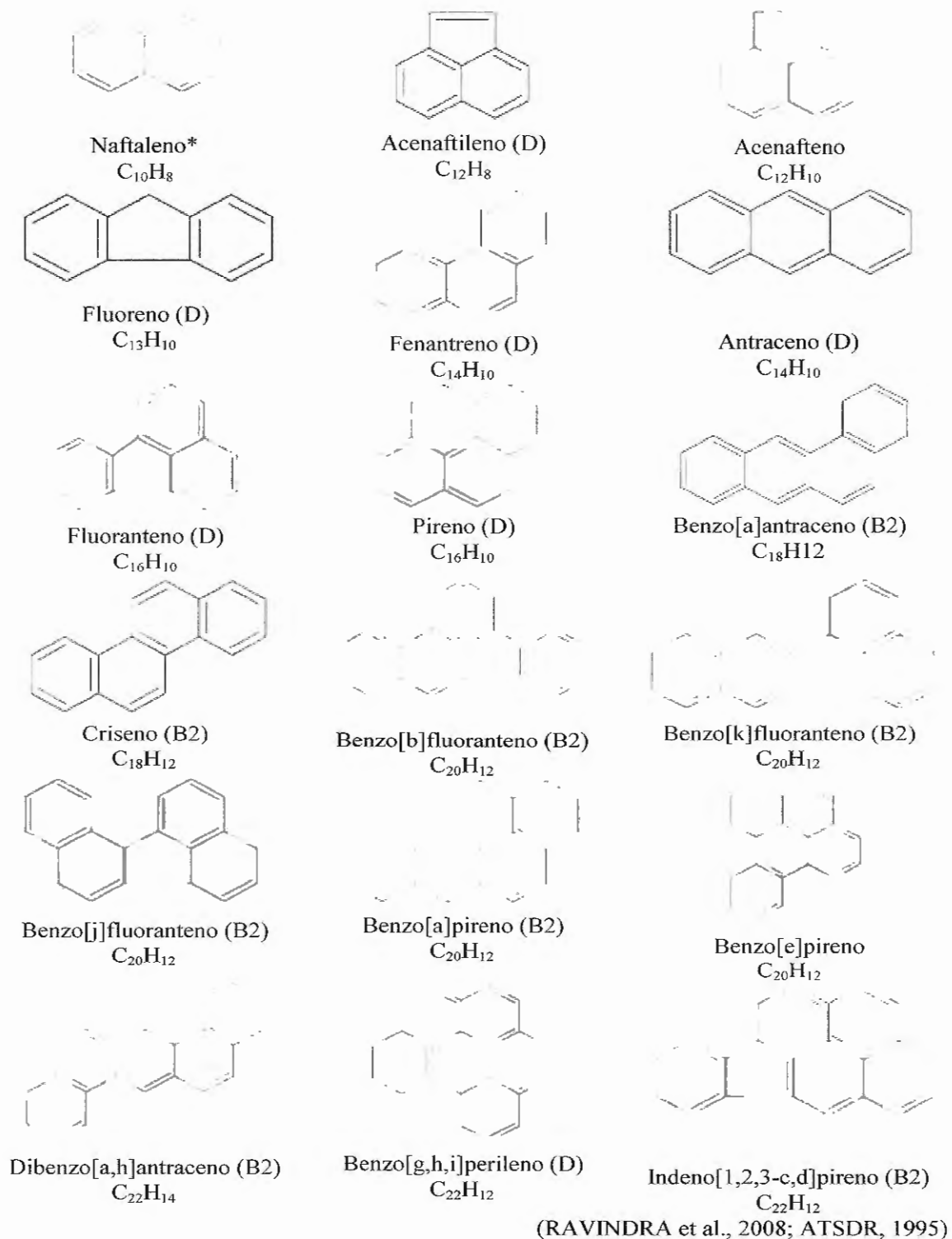


Figura 2. Representação estrutural de alguns HPAs.

* - Não está em lista de prioridade.

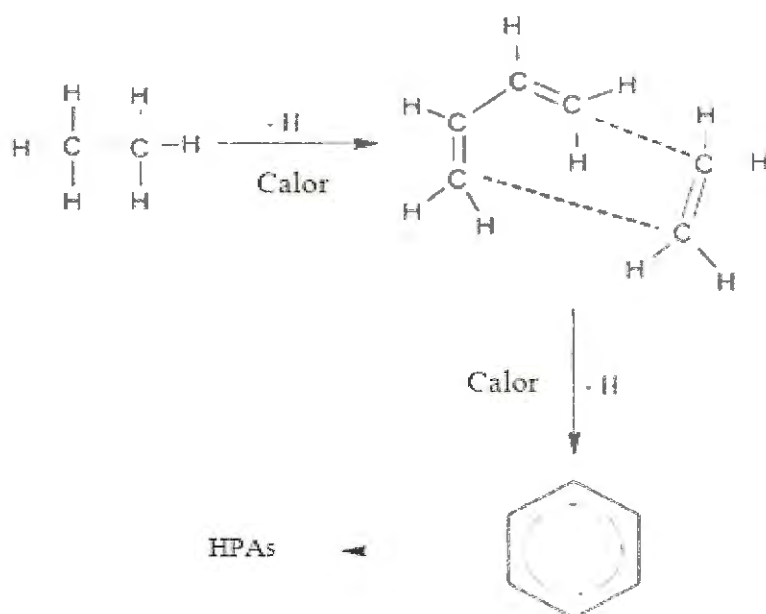
D - Não classificados como carcinogênico humano.

B2 - Provavelmente carcinogênico em humanos.

1.2.1. Formação dos HPAS

Em processos de combustão, os HPAs pirogênicos podem ser formados através de reações de condensação e fusão de anéis aromáticos. Os HPAs podem ser sintetizados em condições deficientes de oxigênio e saturadas de hidrogênio e carbono. Pirossíntese e pirólise (processo de decomposição ou de alteração da composição de um composto ou mistura de compostos orgânicos pela ação de calor, com pouco ou total ausência de oxigênio) podem ser dois mecanismos de formação dos HPAs. Em altas temperaturas, compostos orgânicos são fragmentados em moléculas pequenas não estáveis (pirólise). Estes e outros radicais podem se condensar e formar moléculas maiores e estáveis (pirossíntese), como os HPAs. A Figura 3 ilustra a formação de um anel aromático, a partir do etano. A tendência de hidrocarbonetos formar HPAs por pirossíntese varia na seguinte ordem: aromáticos > cicloolefinas > olefinas > parafinas (RAVINDRA et al., 2008).

Experimentos de pirólise do catecol foram realizados em um reator de tubular de fluxo com temperaturas que variaram de 500 a 1000 °C e em um tempo de residência de 0,4 s. Os resultados mostraram que o HPA com 2 anéis é mais abundante em temperaturas de até 900 °C, enquanto que os teores máximos para os HPAs com 3 a 6 anéis ocorrem a 950 °C (LEDESMA et al., 2002). Em outro estudo, McGrath e colaboradores (2001) avaliaram a formação dos HPAs através da pirólise de celulose e os resultados mostraram que houve um aumento da concentração da maioria dos HPAs com a elevação da temperatura.



(RAVINDRA et al., 2008)

Figura 3. Pirossíntese dos HPAs a partir do etano.

1.2.2. Possíveis Fontes de HPAs

Os compostos de HPAs de diferentes fontes podem estar presentes no mesmo local. Estes podem ser derivados de fontes pirogênicas, petrogênicas e biogênicas. Alguns destes compostos presentes no ambiente podem indicar possíveis fontes emissoras, em função da concentração destes, perfil e também algumas razões entre eles. Yunker e colaboradores (2002) têm proposto algumas razões entre os HPAs para indicar sua origem. A presença de certos HPAs no local de estudo pode indicar não somente a sua origem, como também o precursor biogênico, no caso do perileno (BOITOSOV et al., 2009).

Utilizam-se usualmente razões entre compostos isoméricos para minimizar fatores que possam causar dúvidas quanto a estabilidade termodinâmica dos compostos, como volatilidade, solubilidade em água e adsorção. A presença desses compostos oriundos de processos de combustão é freqüentemente inferido pelo aumento da proporção do isômero que necessita de maior energia para sua formação (YUNKER et al., 2002).

Desta forma, os HPAs com massas 178 e 202 são normalmente utilizados para distinguir entre as fontes pirogênicas (derivados de processo de combustão) e petrogênica (HPAs presentes no óleo mineral / petróleo). Assim, considerando os isômeros de massa 178, a razão antraceno para a soma antraceno e fenantreno ($AN / (AN + FEN)$ ou $AN/178$) menor que 0,10 pode indicar fontes de HPAs provenientes de óleo mineral (petróleo), enquanto uma razão maior que 0,10 pode indicar uma dominância de HPAs oriundos de processos de combustão (Tabela 2) (BUDZINSKI et al., 1997). É importante ressaltar que em processos de altas temperaturas, como a carbonização do carvão para formação do creosoto, tem razões de HPAs similares às da combustão do carvão (Tabela 2).

Considerando os HPAs com massa 202, a razão fluoranteno / (fluoranteno + pireno) ($FLT/202$), abaixo de 0,50 pode indicar HPAs provenientes de óleo mineral (petróleo) e acima desse valor, para os HPAs emitidos pela combustão de madeira, carvão e querosene, gasolina, diesel e de emissões de veículos a diesel (BUDZINSKI et al., 1997) (Tabela 2).

Os HPAs de massas moleculares 228 e 276 são menos utilizados como indicadores de possíveis fontes de emissão, devido a grande variabilidade dos resultados. Porém, em amostras provenientes de processos de combustão raramente são observadas baixas concentrações de benzo[a]antraceno (BaA) e indeno [1,2,3-cd] pireno (IP). Desta forma, em alguns estudos as razões $BaA/(BaA + \text{criseno} - CRI)$ e $IP/(IP + \text{benzo[ghi]perileno} - Bghi)$ acima de 0,50 e 0,35, respectivamente, podem ser atribuídas a processos de combustão (Tabela 2) (Soclo et al., 2000).

Na Tabela 2 são apresentadas outras razões entre HPAs isoméricos, porém as mais utilizadas foram mencionadas.

A presença de alguns HPAs em concentrações elevadas, em comparação a outros destes compostos, têm sido sugeridos na literatura como possíveis indicadores de fontes emissoras. Assim, a predominância de criseno e benzo[k]fluoranteno, com relação aos outros HPAs, sugerem que estes foram formados pela combustão de carvão (RAVINDRA et al., 2008).

Tabela 2. Algumas razões entre os HPAs isoméricos, para indicar possíveis fontes emissoras.

Fonte	AN/AN+FEN	FLT/FLT+PI	BaA/BaA + CRI	IP/IP + Bghi
<i>Petróleo</i>				
Querosene	0,04	0,46	0,35	0,48
Diesel	0,09±0,05	0,26±0,16	0,35±0,24	0,40±0,18
Óleo cru	0,07	0,22±0,07	0,12±0,06	0,09
Asfalto	-	-	0,50	0,52-0,54
<i>Combustão</i>				
Betume	0,33	0,53±0,05	0,34	0,48
Carvão vegetal	0,18	0,58	0,54	0,53
Madeira	0,19±0,04	0,51±0,06	0,46±0,06	0,64±0,07
Gramíneas	0,17±0,04	0,58±0,04	0,46±0,02	0,58±0,10
Gasolina	0,11	0,44	0,33-0,38	0,09-0,22
Querosene	0,14±0,02	0,50	0,37	0,37
Diesel	0,11±0,05	0,39±0,11	0,38±0,11	0,35±0,10
Óleo cru	0,22	0,44±0,02	0,49±0,01	0,47±0,01
<i>Amostras ambientais</i>				
Poeira de estrada	0,18	0,42	0,13	0,51
Veículos a gasolina	0,22	0,30	0,50	0,18
Veículos a diesel	-	0,37	-	0,29
Túnel (passagem de veículos leves)	-	0,45±0,03	0,46±0,06	0,30±0,04
Túnel (passagem de veículos pesados)	-	0,42±0,01	0,57±0,04	0,30±0,07

Em geral, as principais fontes de HPAs são de origem doméstica, móveis, industriais, agrícolas e naturais.

Entre as fontes naturais de HPAs, destacam-se as queimadas naturais de florestas, vulcões e também por processos biológicos, como a atividade microbiana em detritos de plantas. O perileno é um exemplo de um composto formado por processos biológicos (BOITOSOV et al, 2009). Também há evidências que existem fontes biológicas de emissão de naftaleno, fenantreno e perileno nos trópicos, os quais podem contribuir significativamente com a presença destes em áreas rurais (WILCKE et al., 2000, 2003, 2004). Daisy e colaboradores (2002) demonstraram que o naftaleno pode ser produzido por um fungo presente em uma variedade de bambu da região amazônica e podendo atuar

como um repelente de insetos. Considerando amostras de solos em diferentes regiões de florestas no Brasil, há uma predominância de pelo menos um dos compostos naftaleno, fenantreno e perileno, com relação a uma mistura de HPAs, como os marcadores de combustão de material vegetal (WILCKE et al., 2003). Porém é importante considerar que a queima em grande escala de florestas pode causar uma entrada significativa de HPAs pirogênicos e potencialmente mais tóxicos (FREEMAN & CATTELL, 1990; RADZI BIN ABAS et al, 1995).

No campo, a queima de culturas para a preparação do solo é uma prática comum, porém esta atividade envolve a queima de resíduos agrícolas orgânicos, como palha, fazendo com que esta atividade seja uma fonte significativa de HPAs atmosféricos (GODOI et al., 2004). Esses autores estudaram as emissões de HPAs particulado oriundos da queima de cana de açúcar no Brasil (Araraquara -SP) e mediram concentrações entre 0,5 a 8,6 ng.m⁻³. Esses valores são encontrados nos grandes centros urbanos.

O composto pireno é considerado um bom traçador da queima de biomassa. Em queimadas florestais, as concentrações de criseno e pireno são abundantes (MAGALHÃES et al., 2007).

As emissões domésticas estão associadas principalmente com a queima de carvão, gás, lixo ou outras substâncias orgânicas, como tabaco (WHO, 2002). Estudo realizado por Schauer e Cass (2000) estimou que em Los Angeles a queima de madeira, utilizada para aquecimento, contribui mais com a emissão de benzo[a]pireno que o emitido pelos veículos a gasolina e diesel. É importante destacar que o composto benzo[a]pireno é também considerado como um marcador da presença de outros HPAs carcinogênicos (CALLÉN et al., 2011).

Em processos de incineração são encontrados elevados níveis de emissão dos compostos pireno, fluoranteno e fenantreno. Por outro lado, concentrações elevadas de HPAs mais voláteis, como fluoreno, fluoranteno e pireno podem estar associadas às emissões da combustão de óleo (RAVINDRA et al., 2006a).

Considerando as fontes móveis, como os veículos automotores de carga leve ou pesada, a emissão dos HPAs é em função, principalmente, do tipo de motor, combustível utilizado, qualidade do combustível, idade do veículo e modo

de condução. Emissões oriundas de veículos automotores mostram níveis significativamente maiores dos compostos benzo[ghi]perileno, coroneno e fenantreno (RAVINDRA et al., 2006a). Os HPAs benzo[k]fluoranteno e benzo[e]acefenantrileno ou benzo[b]fluoranteno são bons marcadores de emissões de veículos a diesel e o antraceno é associado a resíduos de óleo. Porém é conhecido também que veículos automotores movidos a gasolina e diesel emitem fenantreno, fluoranteno e pireno em quantidades elevadas, com relação aos outros compostos (NETTO et al., 2007). Deve-se mencionar que além das emissões oriundas da combustão e relacionadas ao transporte, existem emissões adicionais de HPAs, devido ao desgaste de pneus, asfalto e freios.

Abrantes e colaboradores (2009) investigaram no Brasil as emissões de HPAs oriundas de veículos gasool e etanol, e também a influência do uso de óleos lubrificantes e aditivos. Para o veículo gasool, a concentração total de HPAs oriundos da emissão variou de $41,9 \mu\text{g.km}^{-1}$ a $612 \mu\text{g.km}^{-1}$, enquanto para as emissões do veículo a etanol, variou de $11,7 \mu\text{g.km}^{-1}$ a $27,4 \mu\text{g.km}^{-1}$. Ainda, o uso de aditivo no veículo gasool provocou um aumento nas emissões de naftaleno e fenantreno. Foi verificado também neste estudo que geralmente as emissões de HPAs mais leves foi predominante, enquanto os compostos mais pesados não foram encontrados.

Quanto as fontes indústrias de emissão de HPAs, as principais estão na produção de alumínio, coque (por exemplo, como parte da produção de ferro e aço), incineração de resíduos, refinarias de petróleo, fabricação de pneus e geração de energia (RAVINDRA et al., 2008). Yang e colaboradores (1998) investigaram as emissões de HPAs provenientes de várias indústrias, como refinaria de petróleo, fábrica de cimento e incinerador de resíduos industriais, e a concentração total dessas espécies foi de 77 a 3970 mg.kg^{-1} da matéria prima, sendo que a concentração do benzo[a]pireno foi de 2 a 16 mg.kg^{-1} . Li e colaboradores (1999) investigaram a emissão de HPAs a partir de caldeiras industriais e as concentrações total desses compostos foram de 208, 2900, 2880 e 13300 mg.kg^{-1} para os seguintes combustíveis, respectivamente, gás natural, diesel, co-combustão de óleo pesado e óleo pesado.

Foi avaliada também a emissão de HPAs gerada na queima de resíduos de pneus e a concentração total de HPAs foi de 77 mg.kg^{-1} , prevalecendo os compostos de maiores massas moleculares, como dibenzo[ah]antraceno e benzo[a]pireno (CHEN et al., 2007). Estes resultados indicam a necessidade de melhorar as tecnologias para remoção dos HPAs e outros compostos orgânicos em processos de combustão de matéria orgânica.

Em indústrias de cimento, compostos com 3 anéis aromáticos, como acenafteno, acenaftileno e antraceno, são detectados em maiores concentrações (Yang et al. 1998), enquanto os compostos dibenzo[ah]antraceno, benzo[ghi]perileno e dibenzo[ah]antraceno são emitidos na combustão de querosene e carvão (KULKARNI & VENKATARAMAN, 2000).

Ainda para se avaliar possíveis fontes de HPAs, tem sido utilizado também agrupar os compostos em função do número de anéis aromáticos ou simplesmente do número de anéis em sua estrutura e estabelecer uma relação entre a volatilidade dos compostos em questão (RODRIGUEZ et al., 2010). Assim, foi verificado que os HPAs com 2 ou 3 anéis aromáticos foram responsáveis por 92%, 65%, 74%, 99% e 80% do total dos compostos avaliados em, respectivamente, túnel rodoviário, motor a diesel, motor a gasolina, queima de coque e combustão de madeira. Na Tabela 3 são apresentados com mais detalhes resultados deste estudo (KHALILI et al., 1995).

É importante destacar que esses possíveis marcadores de fontes emissoras de HPAs devem ser utilizados com cuidado, pois em geral as misturas contendo tais compostos são bastante complexas, pois contém uma grande variedade de HPAs e em diferentes níveis de concentração. Além disso, alguns desses compostos podem se degradar mais facilmente que outros.

Tabela 3. Fontes de HPAs, em porcentagem, em função do número de anéis aromáticos.

HPA	Túnel rodoviário	Motor a diesel	Motor a gasolina	Queima de coque	Combustão da madeira
2 anéis aromáticos	76,20	8,70	55,60	89,80	11,00
3 anéis aromáticos	16,00	56,20	18,10	8,90	69,20
4 anéis aromáticos	4,30	10,80	12,60	0,97	6,60
5 anéis aromáticos	3,10	18,70	13,40	0,22	13,20
6 anéis aromáticos	0,40	5,20	0,05	0,01	n.d.
7 anéis aromáticos	n.d.	0,20	0,08	n.d.	n.d.

n.d.: compostos não detectados

(KHALILI et al., 1995)

1.2.2.1. Estabilidade química dos HPAs na atmosfera e avaliação como possíveis marcadores de fontes emissoras

Na atmosfera, alguns compostos de HPAS reagem mais facilmente que outros e dessa forma as razões apresentadas na Tabela 2, por exemplo, devem ser utilizadas com cautela. Assim, vários estudos têm demonstrado que os compostos benzo[a]pireno, benzo[a]antraceno e antraceno se degradam fotoquimicamente na atmosfera mais facilmente que seus isômeros. No mediterrâneo, HPAs fotorreativos presentes em aerossóis e provenientes de emissão veicular, tais como benzo[a]antraceno e benzo[a]pireno, mostraram menor tempo de permanência na atmosfera, quando comparado com os outros compostos (SICRE et al., 1987). Estudo realizado em Los Angeles demonstrou que as proporções de antraceno, com relação ao seu isômero fenantreno, reduzem durante o dia indicando uma maior degradação fotoquímica deste composto (Fraser et al., 1998b). Em contraste, os pares de isômeros pireno / fluoranteno e indeno[1,2,3-cd]pireno / benzo[ghi]perileno degradam fotoquimicamente em velocidades comparáveis, sugerindo que a informação da composição original é preservada durante o transporte aéreo.

Outro aspecto importante a salientar é que nos processos de combustão da biomassa e combustíveis fósseis são formadas partículas aerossóis com tamanhos diferentes, entre outras propriedades físicas. Tais diferenças podem ser observadas

na dispersão das partículas para o ambiente e também nas diferentes reações que possam ocorrer com os produtos da combustão (GÉLINAS et al., 2001). Assim, os HPAs associados à fuligem, entre os quais os pirogênicos, normalmente são protegidos da degradação. Essa proteção é esperada para partículas maiores, fazendo com que tais compostos fiquem encapsulados e não adsorvidos em sua superfície. Essa proteção é também dependente da cor da partícula, pois os HPAs presentes em substratos claros degradam mais rapidamente que em substratos escuros (SCHMIDT & NOACK, 2000).

Em Vancouver, durante o período de verão, foi observado que em áreas urbanas, onde as maiores fontes emissoras de HPAs são oriundas de veículos automotores, os compostos mais fotorreativos, como antraceno, benzo[a]antraceno e benzo[a]pireno, podem ser degradados pela exposição à luz solar. Assim, sob tais condições, esses compostos podem ser utilizados como indicadores urbanos locais. Porém, no período de inverno, a fotodegradação desses compostos orgânicos associados às partículas é insignificante (KAMENS et al., 1988).

Considerando ainda a transformação de alguns dos compostos HPAs na atmosfera, as alterações fotoquímicas e químicas e volatilização podem subestimar algumas medidas da concentração destes compostos. Assim, durante amostragens de alguns dos HPAs, os compostos benzo[a]antraceno e benzo[a]pireno podem oxidar, enquanto os compostos fenantreno e criseno são mais estáveis (DE MARTINIS et al., 2002).

A distribuição dos HPAs nas fases gasosa e particulada da atmosfera depende de fatores como as condições meteorológicas, características do particulado e a concentração e massa molecular dos compostos. A partição dos HPAs entre as fases particulada e gasosa é um importante fator para estimar os processos de transporte, deposição e transformação (TASDEMIR et al., 2007).

Ravindra e colaboradores (2001) avaliaram a sazonalidade nos níveis dos HPAs particulados em centros urbanos e observaram que as maiores concentrações ocorrem no inverno. Segundo os autores, esse resultado era esperado, pois em temperaturas mais baixas, ocorre uma maior adsorção dos HPAs pelas partículas.

Porém, altas temperaturas e intensidade luminosa são consideradas favoráveis para que ocorram reações químicas e/ou fotoquímicas com os HPAs na atmosfera. Alguns estudos sugerem que os HPAs na fase gasosa são mais suscetíveis às reações químicas que os presentes na fase particulada (WILD & JONES, 1995; RAVINDRA et al., 2008). Foi constatado também que, em temperaturas moderadas, a taxa de foto decomposição dos HPAs pode diminuir, com relação aos períodos mais quentes e com maior incidência luminosa, e aumentar a presença destes na fase particulada (RAVINDRA et al., 2008).

A partir dos HPAs podem ser formados compostos potencialmente mais tóxicos, como os nitro-HPAs. Esses compostos são formados pela reação dos HPAs com agentes nitrantes, como NO, HNO₃, N₂O₅ e radicais de NO₃. Os dois primeiros podem reagir com os HPAs particulados e o N₂O₅ e radicais de NO₃ reagem exclusivamente com os HPAs presentes na fase gasosa (VASCONCELLOS et al., 1998).

Os HPAs nas fases particulada e gasosa podem também ser removidos da atmosfera pela deposição seca ou úmida.

Em deposições úmidas, foi observado que 70% do benzo[a]pireno presente na precipitação estava adsorvido em partículas, enquanto o naftaleno, devido a sua solubilidade em água, estava presente predominantemente como soluto na água de chuva (MANOLI & SAMARA, 1999).

Estes compostos presentes na fase gasosa e na partícula fina podem ser transportados por longas distâncias (TASDEMIR et al., 2007), apesar de alguns dos HPAs reagirem na atmosfera, podendo ser acumulados em regiões distantes das fontes emissoras e o seu destino final é determinado, principalmente, pelas suas propriedades físico-químicas, especialmente pelo seu caráter não polar (CALLÉN et al., 2011). As características lipofílicas de tais compostos são responsáveis pela sua persistência no ambiente e deposição em plantas, solos e sedimentos, pois estes compostos são facilmente adsorvidos em frações orgânicas (ST-AMAND et al., 2009).

A ocorrência generalizada dos HPAs no ambiente e os efeitos nocivos destes aos seres vivos têm recebido uma considerável atenção na atualidade. Dessa

forma, deve ser ponderada a necessidade de monitorar esses compostos orgânicos no ambiente.

1.2.3. Técnicas extração e análise dos HPAs

Os maiores problemas associados às análises dos HPAs são: 1) muitos estão presentes no ambiente em quantidade traço (ppb ou ppt); 2) podem ocorrer perdas durante processos de extração e de purificação dos HPAs presentes, principalmente, em matrizes complexas; 3) muitos compostos orgânicos podem ser extraídos juntamente com os HPAs e interferir na subsequente separação, identificação e quantificação; 4) alguns destes são estruturalmente similares, dificultando a separação e identificação de tais compostos (CASTELO et al., 1993; CHEN et al., 1996).

Muitos métodos de extração e de detecção têm sido propostos para o estudo de tais compostos no ambiente, principalmente para matrizes mais complexas, como os vegetais (CHIU et al., 1997).

Entre os métodos de extração de HPAs em matrizes ambientais, incluem-se : extração em Soxhlet (SE), extração em ultrassom (UE), extração líquido-líquido (LLE), extração fase sólida (SPE) e extração por fluido supercrítico (SFE) (Chen, 2004). A escolha da técnica a ser utilizada se faz em função do custo, facilidade de manuseio, tempo de operação, consumo de material e principalmente, em função da matriz (CAVALCANTE et al., 2008).

Considerando as matrizes sólidas, como as folhas de plantas, os métodos de extração mais utilizados são em Soxhlet (PIO et al., 2001). Este é um processo de extração sólido-líquido, na qual se utiliza um solvente que extrai o composto a ser avaliado por um refluxo constante, através de aquecimento (Figura 4). A extração de compostos orgânicos em ultrassom também tem sido utilizada, mas muitos trabalhos relatam que esse tipo de extração pode causar a degradação dos compostos orgânicos, tais como os HPAs (CARVALHO et al., 1995).

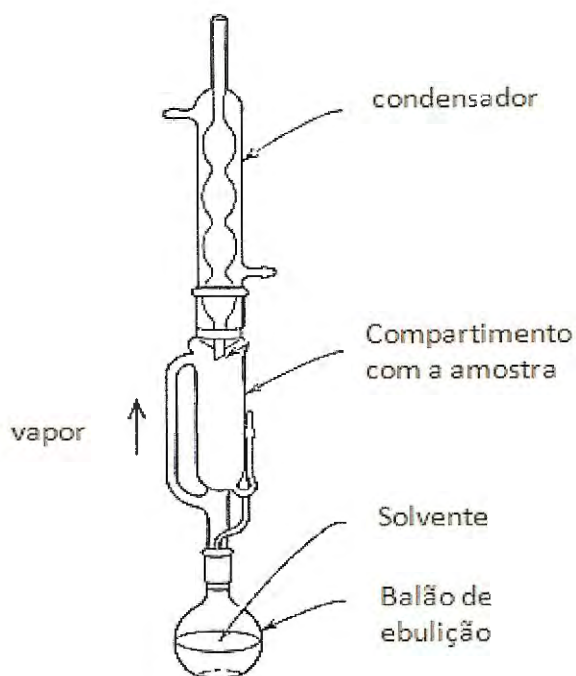


Figura 4. Esquema de um extrator de Soxhlet.

O método analítico mais utilizado para a identificação e quantificação dos HPAs em amostras ambientais é por cromatografia. Pode ser através da cromatografia gasosa (CG), identificando-se os compostos em estudo através de um detector de ionização de chama (FID) ou por espectrometria de massa (MS), e da cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), acoplado a um detector de ultravioleta ou a um detector de fluorescência (FLUR).

Atualmente os métodos mais utilizados são por HPLC com detector de fluorescência (FLUR) e CG acoplado a um detector de massa (MS). Gratz e colaboradores (2000) compararam os resultados de identificação e quantificação de HPAs presentes em amostra ambiental certificada, realizadas em quatro laboratórios distintos. Um dos laboratórios analisou tais compostos apenas por CG/MS, outro apenas por HPLC/FLUR e os outros dois laboratórios quantificaram por CG/MS e HPLC/FLUR. Dois terços dos resultados mostraram que as análises efetuadas no HPLC foram mais precisas, com relação aos níveis de HPAs na amostra certificada, do que as realizadas no CG/MS. Foi relatado também que as análises realizadas no HPLC/FLUR, para os isômeros de HPAS (por exemplo,

benzo[a]antraceno e criseno), a resolução foi maior, como esperado. Porém, é importante ressaltar que os menores limites de detecção foram observados para as análises realizadas no CG/MS e que tal técnica permite a comprovação da presença do composto. Porém, quando possível, deve-se utilizar as duas técnicas de análise na determinação dos HPAs.

1.3. ESTUDOS DE BIOMONITORAMENTO E USO DE PLANTAS COMO ACUMULADORES DE HPAS

Devido à potencialidade das plantas em acumular tais espécies, têm-se sugerido seu uso como amostradoras passivas em estudos de biomonitoramento (LEHNDORFF & SCHWARK, 2004). Embora esta metodologia venha sendo adotada por vários autores, os métodos físico-químicos (amostradores ativos) para a amostragem de tais compostos não podem ser deixados de lado por possibilitarem a determinação pontual de concentração (MUXWORTHY et al., 2003). Porém, os métodos físico-químicos envolvem a coleta de material particulado por meio de sistema de filtragem, como em amostragens de grandes volumes (High-Vol), no qual a amostra pode degradar por estar em contato com espécies reativas da atmosfera e, ainda, por depender de energia elétrica, dificulta o trabalho em áreas florestais (CARMINITTTI, 2008). Além disso, muitos estudos são realizados com plantas como amostradoras passivas, por serem mais baratos do que os métodos tradicionais, e principalmente por possibilitarem avaliar a variação espacial e temporal de contaminação de poluentes aéreos.

Assim, várias plantas têm sido empregadas como amostradoras passivas das emissões de HPAs, como por exemplo, gramíneas, hortaliças, árvores e plantas aquáticas (LEHNDORFF & SCHWARK, 2010).

Estudo realizado por Davidson e colaboradores (2003) com monitores acumuladores passivos (plantas) de compostos orgânicos presentes no particulado mostraram maior eficiência nas amostragens destes compostos, quando comparado aos métodos físico-químicos tradicionais. Esses resultados são coerentes com os obtidos no estudo de WOLTERBEEK (2002). Amostras da vegetação, como

cascas de árvores e folhas, também foram avaliadas como monitoras de material particulado, bem como de HPAs presentes nas partículas, em virtude das suas propriedades físico-químicas (MORENO et al., 2003).

A distribuição entre os compostos de HPAs nos diferentes compartimentos pode sugerir o acúmulo destes em função do tempo, ou seja, o acúmulo de poluentes atmosféricos em folhas e cascas de arvores podem ser utilizados em estudos de biomonitoramento, podendo representar as concentrações de alguns compostos presentes no ar durante o estudo (OCKENDEN et al., 1998).

A exposição de plantas aos HPAs atmosféricos presentes na fase particulada e gasosa é refletida nas concentrações desses poluentes encontrados nas ceras epi e intracuticular das folhas dos vegetais. Estes poluentes gasosos podem ser transferidos para as folhas através dos estômatos ou podem se difundir pela cera epicuticular e também pela cutícula (Figura 5) (LEHNDORFF & SCHWARK, 2004).

Quanto aos HPAs presentes na fase particulada, quando depositados na superfície das folhas, parte dos compostos pode ser removido pelos ventos, chuva e volatilização. Porém, a maioria destes compostos pode ser adsorvida na superfície das folhas e incorporada na cera epicuticular (LEHNDORFF & SCHWARK, 2004). Este acúmulo pode ser influenciado pelas características intrínsecas das plantas, propriedades químicas dos HPAs e condições meteorológicas (BÖHME et al, 1999).

Howsan e colaboradores (2000) verificaram o acúmulo de 23 compostos de HPAs em folhas de 3 espécies de árvores decíduas (carvalho, freixos e avelã), presentes em florestas do Reino Unido e observaram que as concentrações de destes compostos foram maiores nas folhas de arvores de avelã, na qual possui mais tricomas, com relação as outras. Além disso, as folhas de arvores de avelã possuem uma proporção maior de compostos com 4, 5 e 6 anéis, com relação as outras, sugerindo que folhas com mais tricomas agem como um filtro da atmosfera. Pode ocorrer também que as folhas presentes no dossel das arvores agem como um filtro de compostos presentes principalmente no particulado e estes podem ser transferidos para as folhas inferiores, pois as concentrações de HPAs

foram superiores nas folhas de avelã, independentemente da posição das folhas na copa.

De Nicola e colaboradores (2011) avaliaram o grau de contaminação por HPAs nas regiões de Nápoles e Salerno (Itália) através das folhas de *Quercus ilex* L. coletadas em áreas afetadas pelas emissões veiculares e industriais e também em áreas rurais. Os resultados indicaram que folhas da espécie avaliada parecem ser um bom biomonitor de HPAs, quando se compara o acúmulo desses compostos nas áreas estudadas, com diferentes níveis de contaminação. Foi observado também que a adsorção de HPAs nas folhas não foi limitada pelo seu teor de lipídeos e, além disso, mostrou um bom potencial em indicar possíveis fontes emissoras através das razões entre alguns compostos de HPAs. Assim, em particular as razões (fluoranteno / fluoranteno + pireno) e (Indeno[1,2,3,-cd]pireno / Indeno[1,2,3,-cd]pireno + Benzo[g,h,i]perileno) indicaram a emissão veicular e a combustão de madeira como as principais fontes de HPAs em áreas urbanas e rurais, respectivamente.

Essa característica das plantas em acumular HPAs faz com que a vegetação, de uma maneira geral, atue como um dissipador importante de poluentes orgânicos lipofílicos, acumulando 41 % do HPAs emitidos em áreas urbanas e 4% em áreas rurais (WAGROWSKI & HITES, 1997), com observado na Figura 5.

Os estudos de biomonitoramento dos HPAs na atmosfera indicam que as plantas acumulam predominantemente compostos com três (3) anéis aromáticos (LEHNDORFF & SCHWARK, 2009, Part I). É importante ressaltar que esses compostos com 3 anéis aromáticos e os análogos alquilados compreendem uma proporção significativa dos HPAs emitidos pela evaporação e queima dos combustíveis fosseis (RHEAD & HARDY, 2003) e uma fração significativa entre os poluentes aéreos, em especial o fenantreno e seus derivados (LEHNDORFF & SCHWARK, 2009, Part II).

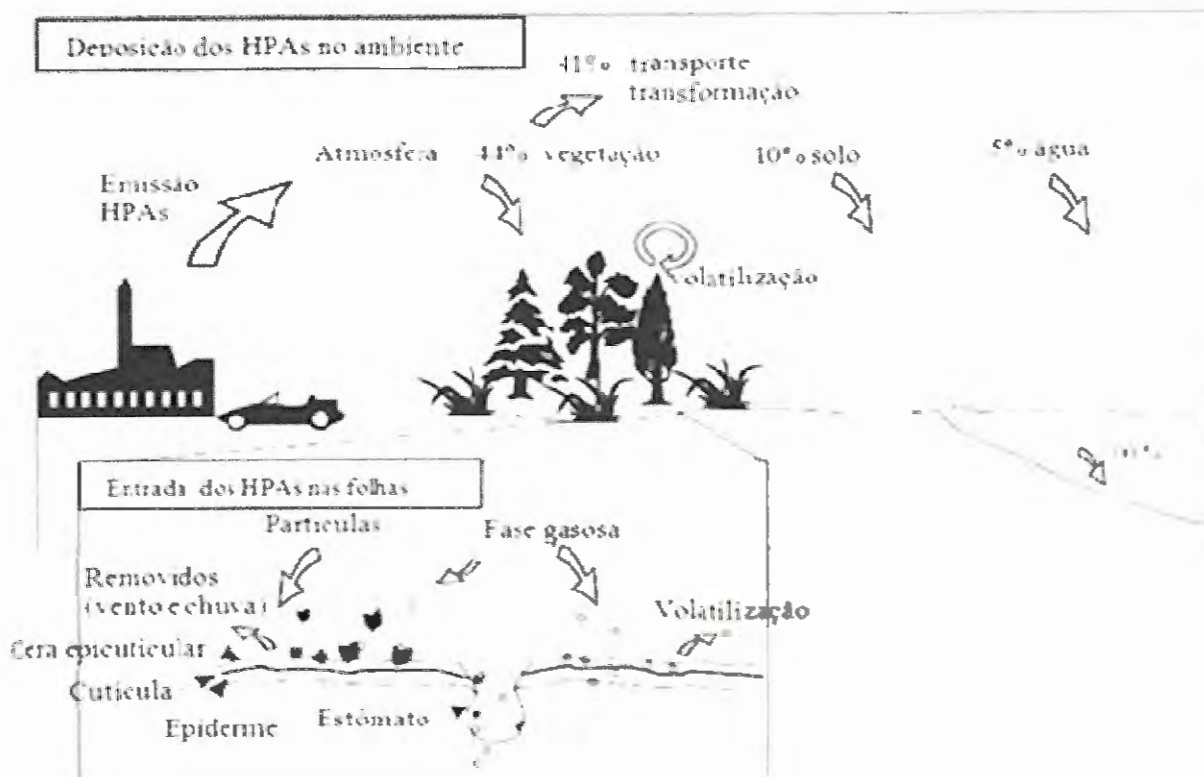


Figura 5. Modelo de transporte dos HPA e depósito na vegetação (LEHNDORFF, E.; SCHWARK, L. (2004)).

Esses compostos podem ser absorvidos nas plantas via raízes, ocorrendo, então, a translocação para parte aérea. O processo de entrada de tais compostos pelas raízes pode ser através do equilíbrio entre as concentrações da fase aquosa da raiz com as da solução dos arredores e adsorção de tais compostos na parte sólida lipofílica da raiz. Os compostos químicos que entram nas plantas através das raízes devem penetrar por uma série de camadas para atingir o xilema, tais como a epiderme, córtex, endoderme e periciclo. Na endoderme, todo o material deve passar por pelo menos uma membrana celular. Assim, a solubilidade destes compostos em água e dentro das membranas celulares, que são ricas em lipídeos, determinam o deslocamento pelas raízes e subsequente transporte para as partes aéreas da planta (COLLINS et al. 2006).

No entanto, a absorção dos HPA pelas raízes é ainda questionada em função do caráter hidrofílico da solução do solo e, por sua vez, baixa assimilação

destes compostos pelas raízes (MEUDEEC et al., 2006). Porém, Fismes e colaboradores (2002) observaram uma relação direta entre as concentrações dos HPAs no solo e nas plantas e sugerem uma transferência predominante dos HPAs para as plantas através da entrada pelas raízes em comparação com a entrada pelas folhas.

A vegetação tem um papel importante no ciclo global dos HPAs, mas os processos de acúmulo, migração e transformação destes no interior das plantas ainda não é bem estabelecido (REY-SALGUEIRO et al., 2008).

Considerando as espécies vegetais com potencial para biomonitoramento, utilizadas como acumuladoras de HPAs presentes na atmosfera, tem-se *Brassica oleracea acephala* ‘Hammer/Grüsa’ (couve), muito utilizada na Europa, em função da grande área foliar de exposição e da grande quantidade de cera epicuticular (VDI 2000). Bohme e colaboradores (1999) verificaram que o *Lolium multiflorum* spp. *italicum* (azavém) cultivados em campos de pastagem também acumulavam HPAs em suas folhas. Assim, em estudo comparativo realizado na cidade de São Paulo com uma cultivar de *B. oleracea* produzida no Brasil (regionalmente conhecida como couve manteiga) e a cultivar Lema de *L. multiflorum*, Carminitti (2008) mostrou que *L. multiflorum* “Lema” tinha um potencial acumulador maior destes compostos quando comparado a *Brassica oleracea*, além de estimar com maior precisão as concentrações dos HPAs presentes na atmosfera.

Em regiões tropicais, apesar da existência de algumas iniciativas de emprego de espécies vegetais como bioacumuladoras de componentes orgânicos da poluição emitida por atividades antrópicas, ainda não se estabeleceu um modelo ideal de biomonitoramento. Para plantas bioacumuladoras, seria ideal encontrar uma relação linear significativa entre o acúmulo foliar do poluente e suas concentrações no material particulado. No entanto, essa relação pode não ser alcançada no ambiente natural devido a perturbações fisiológicas (ex: diminuição das trocas gasosas e da fluorescência da clorofila a) ou estruturais (alterações na epiderme e nos estômatos ou em outras estruturas de absorção, morte celular) ao longo de seu crescimento em condições de campo. Estas podem restringir a

absorção dos elementos ou compostos de interesse e diminuir a eficiência da planta como bioacumuladora, inclusive para HPAs, visto que tais alterações biológicas podem resultar na diminuição da área foliar para sua amostragem passiva. Pode-se esperar, ainda, a interferência de outros fatores ambientais na interação entre plantas e poluentes. Assim sendo, estudos comparativos são ainda necessários para a proposição desse modelo ideal, aplicável nas regiões de clima tropical e subtropical.

2. JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

A cidade de Cubatão possui um importante pólo industrial, contendo em torno de 18 fábricas, como indústrias químicas, petroquímicas, de fertilizantes, siderúrgica entre outras, e são as principais responsáveis pela emissão dos poluentes atmosféricos na região (LUIZ-SILVA et al., 2002).

A atividade industrial nesta região tem causado historicamente impactos comprovados à saúde humana e à vegetação (DOMINGOS et al. 2002; LUIZ-SILVA et al., 2002). Os riscos impostos por poluentes atmosféricos à Mata Atlântica que recobre as encostas da Serra do Mar, na região do complexo industrial de Cubatão, entre 1990 e 1997, foram determinados por estudos realizados por pesquisadores do Instituto de Botânica e da Universidade de Essen/Alemanha, empregando-se plantas bioindicadoras (DOMINGOS et al., 2003,a; KLUMPP et al., 1997; KLUMPP et al., 1996; KLUMPP et al., 1994). Esses estudos mostraram que as emissões de poluentes gasosos e particulados pelas indústrias localizadas no complexo eram, na época, importantes causas do declínio dessa floresta. Foi observado neste estudo que a vegetação é fortemente afetada por compostos de enxofre e nitrogênio, fluoretos e materiais particulados. No entanto, em tais pesquisas, não foi possível caracterizar o nível de contaminação atmosférica por HPAs, apesar destes potencialmente estarem em altas concentrações na região, devido ao tipo de atividade produtiva do complexo industrial. CETESB (2002), em uma análise pontual naquela época, apontou um alto índice de contaminação na Vila Parisi (Cubatão), onde várias indústrias químicas e siderúrgica estão concentradas. A concentração média de HPAs presentes no material particulado coletado nesse local foi de 167 ng.m^{-3} , enquanto no Parque do Ibirapuera (São Paulo), Estádio Municipal de Beisebol (São Paulo, próximo a Marginal Tiête), e Vale do Pilões (região protegida da ação de poluentes de Cubatão) foram, respectivamente, 38 ng.m^{-3} , 136 ng.m^{-3} e 33 ng.m^{-3} . No entanto, essa amostragem não incluiu a região de Cubatão onde estão concentradas as indústrias petroquímicas e o maior tráfego de veículos pesados e onde as porções de Mata Atlântica, muito próximas às indústrias, ocorrem em



escarpas íngrimes. Supostamente, essa região também é fortemente afetada pelos HPAs e estes podem contribuir para o declínio desse trecho de floresta.

Uma das potenciais causas que contribuem para explicar o declínio das porções de Floresta Atlântica, no entorno da indústria petroquímica de maior porte do complexo industrial de Cubatão, na década de 1990, esteve associada às emissões de poluentes atmosféricos por um sistema arcaico de geração de energia e vapor da refinaria, por queima de óleo combustível em caldeiras. Na atualidade, de acordo com a própria indústria, esse sistema, além de ter sido melhorado nos últimos tempos, será substituído por um processo tecnologicamente moderno e com menor potencial poluidor (termoelétrica movida a gás natural), que entrou em operação parcial em abril de 2010. É possível supor, assim, que os riscos impostos à Floresta Atlântica por poluentes emitidos durante o processo de geração de energia e vapor diminuirá e, tomando por base estudos anteriormente realizados, que essa mudança ambiental poderá ser detectada biologicamente pelas plantas reconhecidamente acumuladoras de elementos/compostos tóxicos. Considerando que tais incrementos esperados na qualidade do ar serão efetivados, mas que não se sabe em que extensão estes ocorrerão, será necessário monitorá-los, sob vários aspectos. Desse modo, propôs-se uma série de estudos, com diferentes focos, agrupados em um programa intitulado “Estudo técnico e social relacionado à implantação da usina termoelétrica Euzébio Rocha em Cubatão – SP”, que está sob a coordenação do Depto de Engenharia Química da POLI/USP. Entre estes, inclui-se o subprojeto denominado “Biomonitoramento com plantas”, que se propõe a determinar os riscos impostos às porções de floresta atlântica que recobrem as encostas da Serra do Mar, inseridas na área de influência da refinaria, antes e após o início da operação da termoelétrica. Essa abordagem permitirá não somente testar a hipótese de que haverá um ganho ambiental associado à mudança no perfil de contaminação atmosférica, sob ponto de vista biológico, como também dimensioná-lo, verificando-se, em conseqüência, a eficácia da nova tecnologia a ser empregada. O presente estudo, assim, foi inserido nesse subprojeto.

No caso específico dos HPAs, antes de tudo, é importante caracterizar a emissão atual dos HPAs, antes da troca do mencionado sistema de geração de energia e vapor, através de sua análise no material particulado e do uso de plantas com potencial acumulador de tais compostos, já que ainda não foi bem estabelecida intensidade de contaminação destes poluentes em Cubatão. É esta a proposta principal do presente estudo. Somente após isto, a contaminação atual e anterior à mudança do perfil de contaminação atmosférica poderá ser comparada com a nova situação.

As espécies vegetais utilizadas neste estudo são o *Lolium multiflorum* ssp *italicum* cv. Lema (azevém), *Psidium guajava* cv. Paluma (goiabeira) e *Tibouchina pulchra* (manacá-da-serra).

A gramínea *L. multiflorum* (CARMINITTI, 2008) e a espécie arbórea tropical *Psidium guajava* mostraram capacidade de adsorver HPAs em suas superfícies foliares, através de estudos realizados por pesquisadores do Instituto de Botânica. *Tibouchina pulchra*, uma arbórea pertencente à família das Melastomatáceas e distribuída por toda a Serra do Mar, foi alvo de diversos estudos de biomonitoramento no Complexo Industrial de Cubatão, porém ainda não foi avaliada quanto a sua capacidade de acumular HPAs. Além da caracterização do nível atual de contaminação atmosférica por HPAs, espera-se com este estudo, que seja possível apontar a espécie vegetal mais adequada para fins de biomonitoramento.

Os estudos de biomonitoramento da atmosfera podem ser ferramentas importantes para monitorar a qualidade do ar no complexo industrial de Cubatão, pois as estações de monitoramento nessa região, devido à necessidade de infraestrutura específica, alcançam limites espaciais muito mais restritos do que os da poluição atmosférica. Acrescenta-se, ainda, que, nessas estações, são determinadas somente as concentrações de hidrocarbonetos totais, de modo que tais análises físico-químicas não permitem, por si só, estabelecer riscos ambientais impostos pelos citados HPAs tóxicos e nem caracterizar a distribuição espacial e temporal desses riscos nos centros urbanos e industriais. Sendo assim, as plantas bioindicadoras, com reconhecido potencial acumulador de tais compostos na

camada de ceras epicuticulares, poderão vir a ser, de fato, ferramentas importantes para o monitoramento ambiental.

Considerando as justificativas citadas anteriormente, dentro os objetivos desse trabalho, têm-se:

- Avaliar a contaminação por HPAs em Cubatão-SP e estabelecer possíveis fontes emissoras;
- Estabelecer, entre as espécies vegetais testadas, qual é a de maior potencial para uso alternativo em monitoramento com vistas à delimitação espacial e temporal de riscos impostos por HPAs
- Avaliar, sob condições de campo, a eficiência de amostragem passiva dos mencionados HPAs mais tóxicos pela superfície foliar de três espécies vegetais (*Lolium multiflorum* ssp. *italicum* cv. Lema - Gramineae, *Tibouchina pulchra* e de *Psidium guajava* cv. Paluma) e comparar com o monitoramento físico-químico;

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

O município de Cubatão, situa-se na região central do litoral paulista, a 44 km da cidade de São Paulo e 12 km de Santos, entre as latitudes de 23°45' e 23°55' e as longitudes de 46°15' e 46°30' (Figura 6). O território é delimitado pelas escarpas da Serra do Mar e pelo estuário de Santos, apresentando extensões de terras planas (DOMINGOS et al., 2009). Entre as indústrias de grande porte, estão em operação onze químicas/petroquímicas, sete de fertilizantes, uma de mineral não metálico, uma de papel/papelão e uma de cimento, totalizando cerca de 230 fontes de emissão de poluentes aéreos (CETESB, 2010). A Tabela 4 apresenta valores estimados de emissão de processos industriais e queima de combustível em fontes estacionárias em Cubatão (CETESB, 2010).

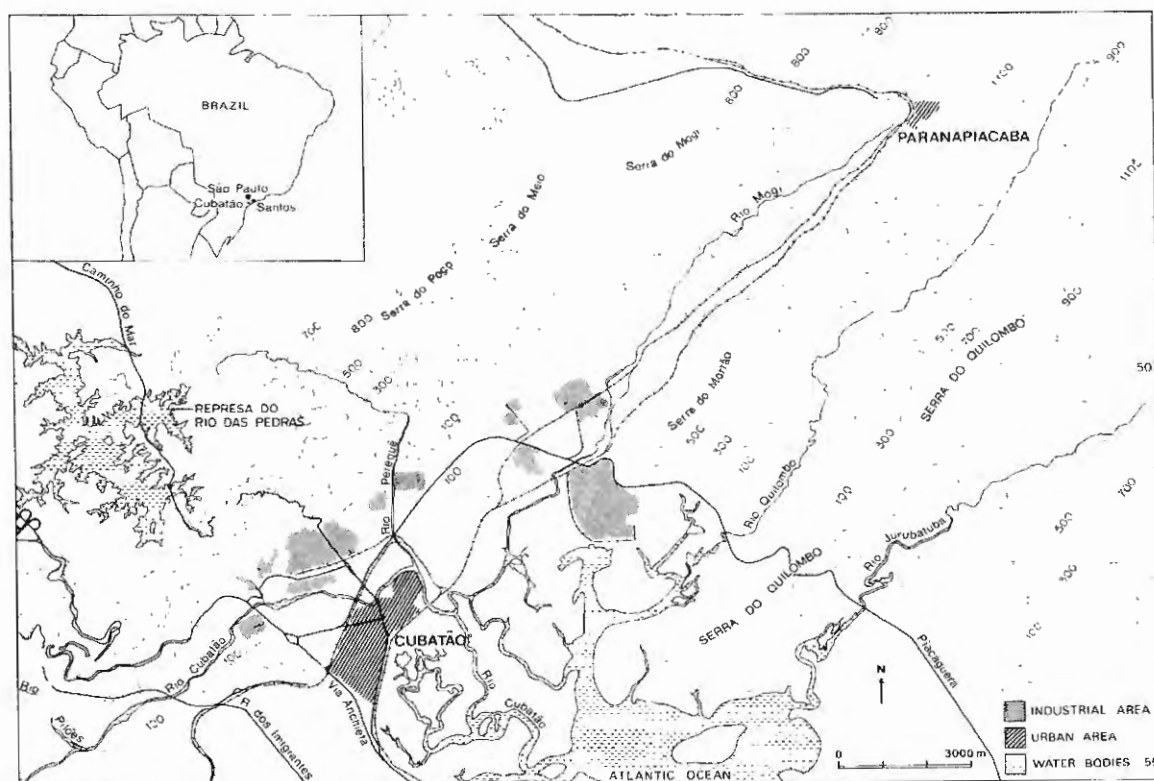


Figura 6. Mapa da área de estudo (Cubatão) (KLUMPP et al., 1994).

Tabela 4. Estimativas de emissão de processos industriais e queima de combustível em fontes estacionárias em Cubatão (CETESB, 2010).

Empresa	Emissões de poluentes (t/ano)								
	C	HC	NO _x	SO _x	MP	NH ₃	F ⁻	Cloro	HCl
Bunge Fertilizantes S/A - Planta 1	0,12	0,02	38,67	400,84	99,51	0,10	7,82	-	-
Bunge Fertilizantes S/A - Planta 2	-	-	0,98	6,49	33,71	-	0,45	-	-
Carbocloro Indústrias Químicas	-	-	78,86	1,06	7,18	-	-	0,24	0,54
Columbian Chemical do Brasil Ltda	170,71	22,33	214,28	29,41	25,97	-	-	-	-
Companhia Brasileira de Estireno - CBE	36,62	4,79	4,77	0,10	0,19	-	-	-	-
USIMINAS (antiga COSIPA)	1748,15	11,54	3255,19	5520,25	2001,41	1,01	-	-	6,20
Copebrás Ltda	3,91	0,56	10,80	680,00	43,10	0,20	5,71	-	-
Indústria de Fertilizantes Cubatão - IFC	-	-	-	-	5,42	-	-	-	-
MD Papéis Cubatão S/A (Água Fria Ind.Papéis S/A)	15,71	2,09	22,98	13,95	2,46	-	-	-	-
Mosaic Fertilizantes do Brasil S/A	1,38	0,29	15,20	99,48	25,73	1,46	2,32	-	-
Petrobras Distribuidora S/A - TECUB	-	231,12	-	-	-	-	-	-	-
Petrobras S/A - RPBC	1273,62	1648,38	4060,34	6227,04	560,91	-	-	-	-
Petrobras Transportes S/A - Transpetro	-	54,44	-	-	-	-	-	-	-
Petrocoque S.A - Indústria e Comércio	1,86	0,39	401,36	1536,89	65,64	-	-	-	-
Quattor Química S/A (antiga Polietilenos)	29,43	3,85	35,04	0,21	2,66	-	-	-	-
Ultrafertil Complexo Cubatão - CCB	0,36	0,05	485,60	-	1,89	1,42	-	-	-
Ultrafertil Complexo Piaçaguera - CPG	-	-	336,32	1015,64	316,20	2,09	2,35	-	-
Ultrafertil Terminal Marítimo - TM	-	-	-	-	0,64	-	-	-	-
Votorantim Cimentos Brasil Ltda	3,43	0,45	4,08	1,67	30,79	-	-	-	-
Total (1000t/ano)	3,29	1,98	8,96	15,53	3,22	0,01	0,02	0,00	0,01

Considerando os mecanismos de dispersão e transporte dos poluentes, sob condições climáticas normais, observam-se durante o final do período noturno e pela manhã, ventos soprando em direção ao oceano, dispersando os poluentes. Enquanto no período mais quente do dia, ocorre uma inversão na direção do vento, que passa a soprar para a serra transportando umidade do oceano e poluentes do pólo industrial diretamente para as escarpas, provocando aumentos de sua concentração no Caminho do Mar, por exemplo (POMPÉIA 1997, DOMINGOS et al., 2009). Estas condições são as predominantes, mas sofrem alterações, principalmente com a entrada de frentes frias.

As porções da Floresta Atlântica situadas nas proximidades do Caminho do Mar (CM) estão sob influência da poluição aérea emitida, principalmente, por indústrias petroquímicas instaladas na base da rodovia, entre os quais compostos orgânicos e óxidos de nitrogênio.

O vale do Rio Pilões (RP) é pouco atingido pela poluição aérea do complexo industrial de Cubatão, pois é situado fora da direção predominante dos ventos e é protegido por barreiras geográficas (DOMINGOS, 1998).

3.2. CULTIVO DAS PLANTAS E DESENHO EXPERIMENTAL

Plantas de *L. multiflorum* (gramínea - Figura 7, A) foram cultivadas a partir de 0,8 g de sementes para cada vaso, o qual contém substrato comercial Plantmax /Eucatex e vermiculita fina misturados na proporção de 3:1, respectivamente, conforme recomendações feitas em estudos de biomonitoramento (VDI, 2003). Em um período de 28 dias, após germinação, as plantas foram semanalmente podadas e adubadas com 50mL de solução nutritiva de Hoagland, porém apenas com os macronutrientes, para não haver contaminação com metais presentes nos micronutrientes, seguindo o protocolo VDI (2003). Os vasos permaneceram em casa de vegetação com ar filtrado, no Instituto de Botânica, até o início de cada exposição, apoiados sobre caixas plásticas preenchidas com água deionizada e cobertas com tela. A irrigação foi garantida por capilaridade, por meio de cordas

de náilon inseridas na base dos vasos, sendo que uma das extremidades permaneceu em contato com as raízes e o substrato e a outra mergulhada na água.

T. pulchra (manacá-da-serra - Figura 7, C) e *P. guajava* (goiabeira - Figura 7, B) foram cultivadas a partir de mudas adquiridas em produtores e transplantadas para vasos com o substrato padronizado e mantidas, antes da exposição, nas mesmas condições que as plantas de *L. multiflorum*, por 15 dias.

Para a realização do estudo, foram selecionados um total de 5 pontos, sendo 2 pontos no Caminho do Mar, atrás da refinaria Presidente Bernardes, e distintos quanto a altitude, 1 ponto no centro de Cubatão, junto da estação de monitoramento da CETESB, 1 ponto no CEPEMA (Centro de Capacitação em Pesquisa em Meio Ambiente / Poli - USP), sendo próximo a rodovia Cônego Domênico Rangoni (Piaçaguera-Guaruja), e no Vale do rio Pilões. O Vale do rio Pilões fica afastado das emissões do complexo industrial de Cubatão. Os locais são descritos na Tabela 5 e estão ilustrados na Figura 8.

Tabela 5. Locais escolhidos para a realização do estudo.

Local	Descrição	Altitude (m)
CMI (Caminho do Mar)	Próximo do início das encostas das montanhas	60
CM5 (Caminho do Mar)	Próximo ao alto da serra (calçada do Lorena)	450
CEPEMA	Próximo a rodovia Cônego Domênico Rangoni	60
Centro	Localizado no centro de Cubatão	40
RP (Vale do rio Pilões)	Afastado das emissões do complexo industrial de Cubatão	40

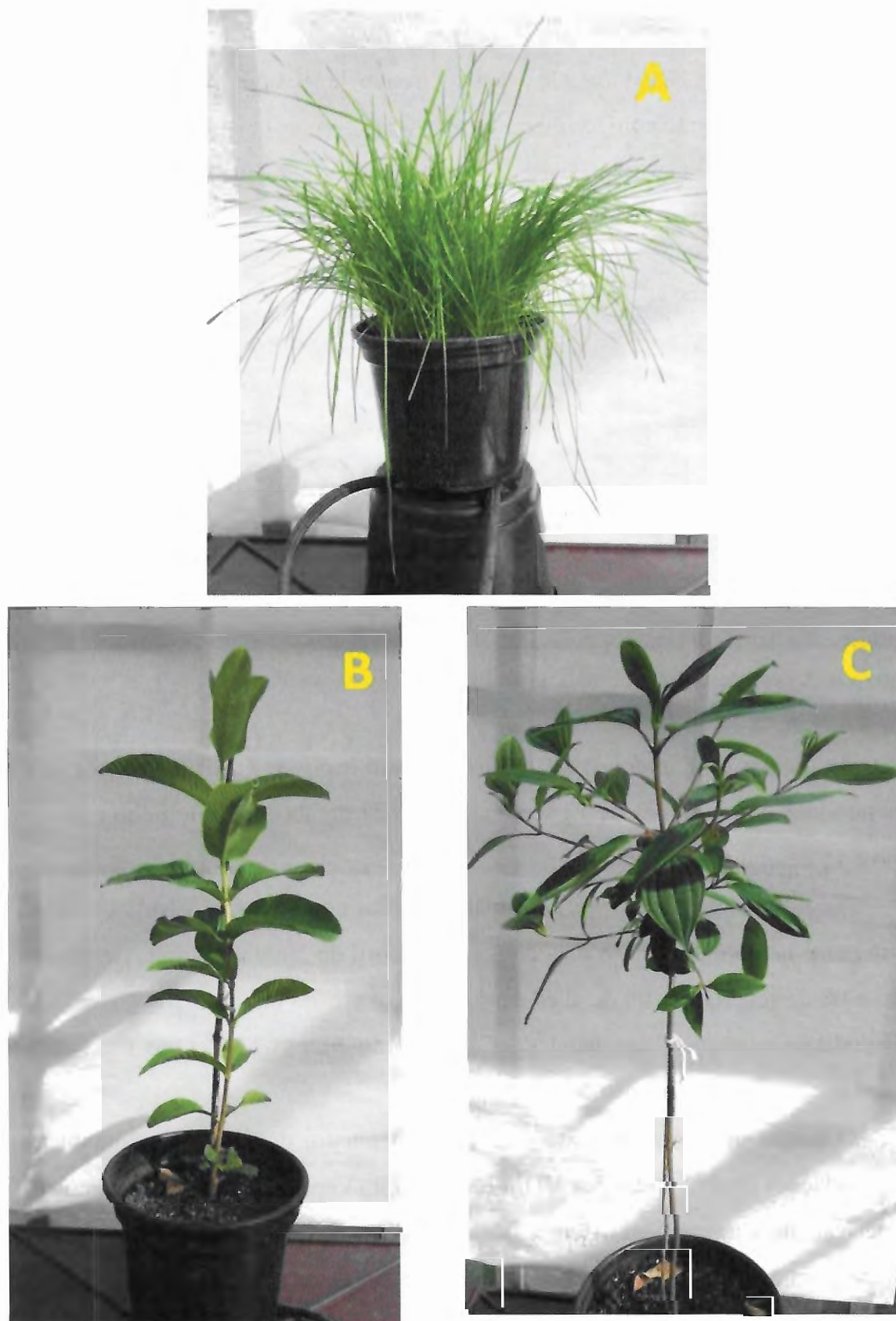


Figura 7. Plantas utilizadas neste estudo: *L. multiflorum* (A); *P. guajava* (B) e *T. pulchra* (C).



Figura 8. Visão geral de Cubatão, com os locais de exposição.

As plantas de *T. pulchra* e *P. guajava* foram expostas no CEPEMA durante dois períodos consecutivos de 12 semanas cada (27 de abril a 20 de julho e 20 de julho a 15 de outubro de 2009).

As culturas de *L. multiflorum* foram expostas no CM5, CEPEMA, Centro e RP durante 12 períodos de 28 dias cada (27 de abril de 2009 a 01 de fevereiro de 2010 e 08 de fevereiro a 05 de abril de 2010). A partir de julho de 2009, o estudo foi ampliado para mais um local do Caminho do Mar (CM1). Oito repetições foram usadas por experimento de campo.

O tempo de exposição para o *L. multiflorum* foi de 28 dias, seguindo as recomendações estabelecidas por VDI (2003). VDI (Verein Deutscher Ingenieure - Associação de Engenheiros Alemães) é um órgão alemão onde editam normas técnicas para unificar metodologias de análise e termologias usadas em estudos de biomonitoramento. Quanto às arbóreas, foi estabelecido o período de exposição de 12 semanas, devido o crescimento mais lento dessas espécies, com relação ao *L. multiflorum*, e também este período já foi utilizado para estas plantas em outros estudos de biomonitoramento (MORAES et al., 2002; DOMINGOS et al.,

2003,b). Ao término de cada exposição, as plantas foram levadas para o laboratório do Instituto de Botânica e um novo lote de plantas, produzido conforme descrito anteriormente, foi colocado nos locais.

Os vasos de *L. multiflorum* ficaram em suportes de tubo de PVC com capacidade para três vasos, sem sombreamento, seguindo procedimento proposto por Arndt & Schweizer (1991) (Figura 9, A).

As arbóreas ficaram apoiadas em suportes de metal, porém as plantas de *T. pulchra* ficaram sob sombreamento (Figura 9, B), conforme procedimento realizado em outros estudos (MORAES et al., 2002; DOMINGOS et al., 2003,b).

Esses suportes foram posicionados nos mencionados locais, com auxílio de bússola, de forma a garantir uma exposição uniforme à radiação. O sistema de irrigação das plantas durante a exposição é o mesmo já descrito anteriormente.

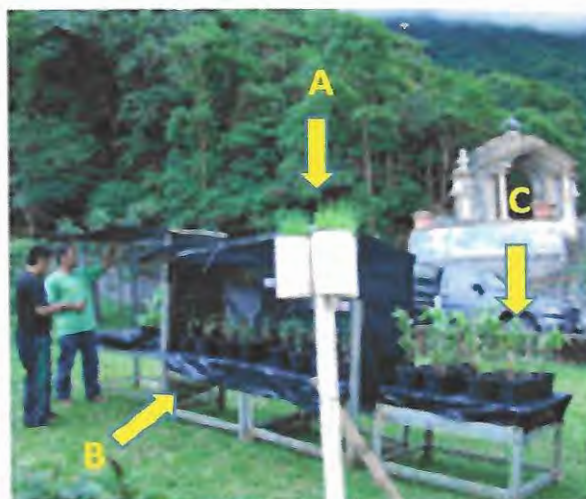


Figura 9. Plantas de *L. multiflorum* em suportes de PVC (A), sem sombreamento, e suportes metálicos para as arbóreas, com sombreamento para a *T. pulchra* (B) e sem sombreamento para *P. guajava* (C).

3.3. ETAPAS EXPERIMENTAIS EM CAMPO

3.3.1. Caracterização da contaminação atmosférica por HPAs via partículas totais em suspensão (PTS) e das condições climáticas na região de Cubatao durante o período experimental.

Durante o período de exposição das plantas, as partículas totais em suspensão (PTS) foram coletadas no CEPEMA, uma vez por semana, por 24 horas, em filtros de fibra de vidro (ST-AMAND et al., 2009) previamente tratados em mufla, para queimar possíveis compostos orgânicos presentes nos filtros (VASCONCELOS et al., 2003), utilizando um amostrador de grandes volumes (Hi-Vol), marca Enegetica, (Figura 10). O teor de particulado foi determinado por método gravimétrico. Este equipamento opera com uma vazão de $1,13 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Em dias de chuva não houve coleta das partículas aéreas, desta forma algumas coletas semanais não foram realizadas.

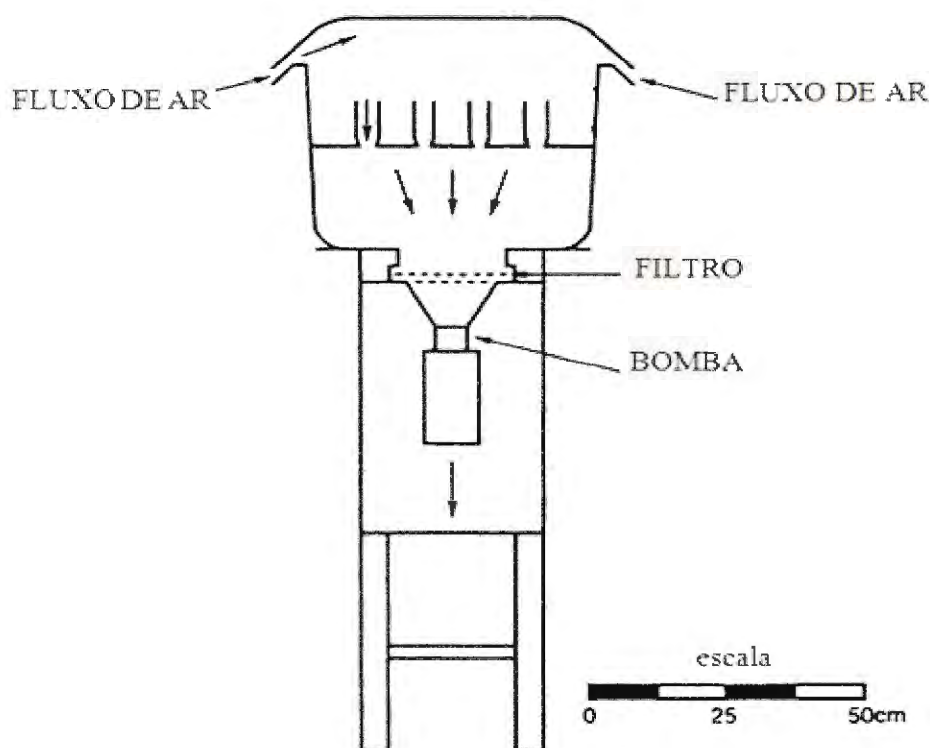


Figura 10. Amostrador de partículas totais em suspensão. Figura extraída de Holgate et al., 1999, com modificações.

Ainda, os dados relativos à chuva durante abril de 2009 a abril de 2010 foi fornecida pela Empresa Metropolitana de Águas e Energia de São Paulo (EMAE). A temperatura e a umidade relativa do ar foram monitoradas em uma área perto do estudo pela Companhia Estadual e Tecnológica de Saneamento Ambiental (CETESB) e os dados foram obtidos a partir do site http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_dados_horarios.asp.

3.3.2. Eficiência das plantas como amostradoras passivas dos HPAs e comparação entre os HPAs presentes nas PTS e nas plantas

A fim de comparar as concentrações de HPAs presentes nas espécies vegetais e as encontradas nas PTS, nesta etapa foram consideradas as plantas de *T. pulchra* e *P. guajava* expostas no CEPEMA durante dois períodos consecutivos de 12 semanas cada (27 de abril a 20 de julho e 20 de julho a 15 de outubro de 2009) e as culturas de *L. multiflorum* expostas no mesmo local durante 6 períodos de 28 dias cada (27 de abril de 2009 a 15 de outubro).

Para avaliação da concentração e comparação de HPAs nas folhas de *L. multiflorum*, *T. pulchra* e *P. guajava*, as concentrações de cada composto analisado nas três espécies de plantas, em cada período de exposição de 12 semanas, para o local CEPEMA, foram, individualmente, reunidas em box plots. Cada box plot mostra para cada HPA os quartis superior e inferior (retângulos), ou seja 25 e 75 % do conjunto de dados, as medianas (linha horizontal dividindo os retângulos), as barras de erro e os valores *outlier* (●). Os box plots com relação ao *L. multiflorum* reuniram os resultados de três períodos de quatro semanas, que coincidiu com cada período de exposição de *P. guajava* e *T. pulchra* (27 de abril de 2009 a 15 de outubro de 2009). A análise de variância não paramétrica (teste de Dunn) foi aplicada para encontrar diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as concentrações de cada composto analisado obtido para a três espécies de plantas, em cada período de exposição de 12 semanas.

O acúmulo dos HPAs nas plantas tem sido documentado como uma relação linear entre o factor de bioconcentração (BCF) dos compostos lipofílicos e os coeficientes de partição octanol/ar (K_{oa}) (SIMONICH & HITES, 1995). Neste trabalho, para calcular o BCF foi utilizada a concentração dos HPAs presentes nas

plantas expostas no CEPEMA, em ng.g^{-1} , dividido pela concentração dos HPAs presentes no material particulado (ng.m^{-3}) coletado no mesmo local e então a razão BCF, para cada composto e para cada planta, foi multiplicada pela densidade do ar, para obter valores sem dimensões (ÖTVÖS et al., 2004). Neste estudo, os valores de Koa para cada HPA foram calculados através das constantes da Lei de Henry e dos valores de coeficiente de partição octanol-água (Kow), que foram obtidos na literatura, a 25°C (LATIMER & ZHENG, 2003; FINISIO et al., 1997). Curvas de regressão linear foram feitas entre os valores resultantes de $\log\text{BCF}$ para cada espécie de planta e os coeficientes de partição octanol/ar ($\log\text{Koa}$). Apenas as regressões lineares significativas ($p < 0,05$ e $r^2 > 0,50$) foram apresentadas. Compostos que não foram bem ajustados para a linha de regressão também foram excluídos das análises.

3.3.3. Contaminação por HPAs em Cubatão através do biomonitoramento com *L. multiflorum* para o período de abril de 2009 a abril de 2010

Nesta etapa foram consideradas as plantas de *L. multiflorum* expostas no CM5, CEPEMA, Centro e RP durante 12 períodos de 28 dias cada (27 de abril de 2009 a 01 de fevereiro de 2010 e 08 de fevereiro a 05 de abril de 2010), e a partir de outubro de 2009, também no local CM1.

Para a caracterização da contaminação por HPAs em Cubatão através do acúmulo em folhas de *L. multiflorum* foram utilizados sempre os valores de concentração foliar de HPAs de três exposições, a fim de observar a tendência destes compostos orgânicos na atmosfera, em diferentes condições meteorológicas ao longo do estudo. A análise de variância não paramétrica (teste de Dunn) foi aplicada para verificar se ocorreram diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as concentrações dos mesmos compostos para os diferentes locais de estudo, em cada período. Além disso, para a abundância relativa e a soma das concentrações dos HPAs nos locais de estudo, para os períodos em questão, foi obtida a partir da média dos dados presentes entre o quartil superior e o quartil inferior, ou seja, em um intervalo de confiança de 25% a 75% dos valores, desconsiderando assim os valores altos e baixos muito discrepantes, decorrentes da reunião nos box plots de

todos os dados obtidos nas três exposições distintas de *L. multiflorum* realizadas em cada período de 12 semanas.

3.4. TESTE DE EFICIÊNCIA DE RECUPERAÇÃO DOS HPAS NA EXTRAÇÃO, PURIFICAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os resultados dos testes voltados a estabelecer a eficiência de recuperação na extração, purificação e concentração das amostras de filtro e folhas contendo HPAs são apresentados na figura 11. O procedimento analítico de extração dos HPAs segue o apresentado por Orecchio e colaboradores (2008), com modificações. Assim, para avaliar a eficiência de recuperação dos HPAs extraídos de amostras de particulado e vegetal, folhas de 4 plantas de *L. multiflorum* e 2 filtros foram impregnados com concentração conhecida de HPAs, e então submetidos a extração em Soxhlet, com 300 mL de diclorometano grau cromatográfico, durante 24 horas. Os extratos obtidos dos filtros, após extração, foram evaporados, retomados com 2 mL de acetonitrila grau cromatográfico e então congelados para posterior análise. A análise dos HPAs foi realizada em um cromatógrafo líquido e será descrita posteriormente.

Considerando os extratos obtidos das plantas, as etapas seguintes seguem as descritas por Lehndorff et al. (2004), com modificações. Assim, após extração, os extratos obtidos das plantas foram evaporados em evaporador rotativo, até obter aproximadamente 3 mL da solução extração. Então, dois (2) extratos (total de 4 extratos) de plantas foram eluídos em uma coluna de sílica gel (para purificação do extrato) e após eluição, foram evaporados em evaporador rotativo, até obter aproximadamente 3 mL da solução extração. Então todos os extratos (eluídos ou não na coluna de sílica gel) foram misturados a 0,2 g de sulfato de sódio, para remoção da água. Cada extrato foi centrifugado por duas vezes, a -2°C, por 15min e a 3500 rpm. As amostras foram centrifugadas para a separação do extrato com o diclorometano e os compostos em estudo, a cera e o sulfato de sódio. Os extratos foram evaporados novamente, retomados com 2 mL de acetonitrila grau cromatográfico e congelados, para posterior análise. Os extratos das plantas e

filtros, no momento da análise, foram filtrados em um filtro acrodisc de celulose recuperada (0,45 μ m) e diluídos em acetonitrila.

Após análise, observou-se que os extratos de plantas submetidos à purificação em coluna de sílica gel obtiveram uma menor eficiência de recuperação (%) com relação aos extratos não submetidos a tal tratamento, para todos os compostos analisados. Ainda considerando os dados apresentados na Figura 11, a eficiência de recuperação foi maior para os HPAs de baixa massa molecular, ou seja, para compostos de 2 ou 3 anéis aromáticos como o naftaleno e fenantreno. Provavelmente, os baixos valores de índice de recuperação para os compostos de massas moleculares maiores seja em função da polaridade do solvente diclorometano utilizado nos processos de extração. Devem-se considerar também perdas desses compostos na centrifugação (para separação do extrato com diclorometano, sulfato de sódio e cera das folhas) para os extratos obtidos de amostras foliares, pois os compostos mais apolares provavelmente ficaram retidos na cera. Assim, após esta avaliação, decidiu-se utilizar uma mistura de solventes, ou seja, 250 mL de diclorometano grau cromatográfico e 50 mL de hexano grau cromatográfico, na extração de uma mistura de HPAs de concentração conhecida impregnada em 2 filtros e em 4 plantas de *L. multiflorum*. Para tais extratos, utilizaram-se processos de purificação e concentração descritas anteriormente, porém os extratos não foram submetidos a purificação em coluna de sílica gel, devido ao baixo índice de recuperação dos HPAs, em relação aos extratos não submetidos a tal tratamento, como apresentado (Figura 11).

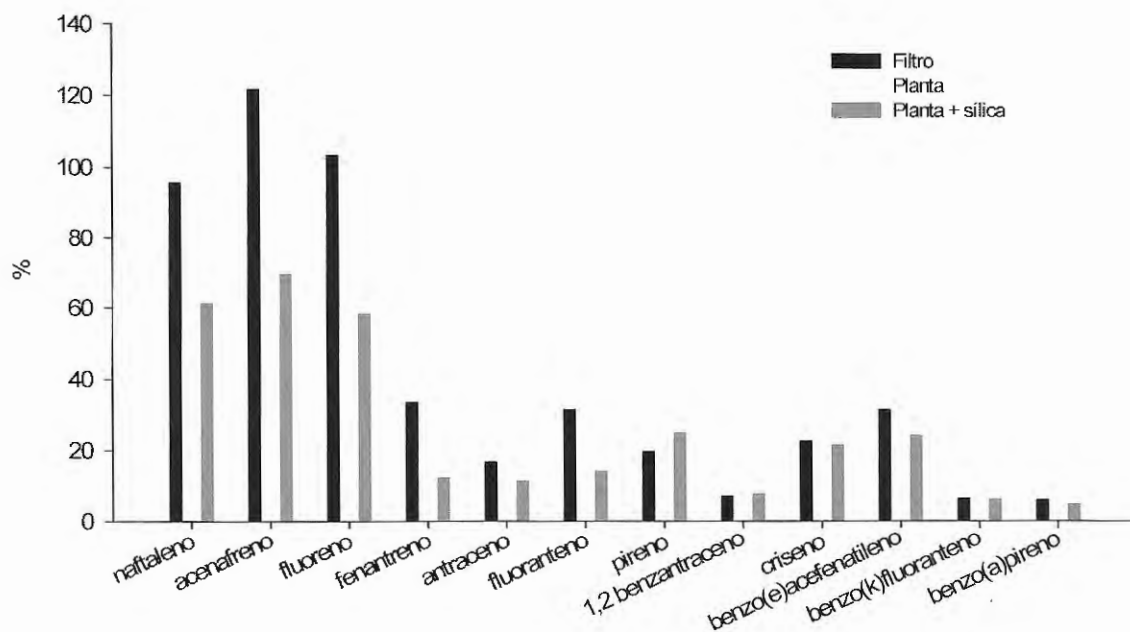


Figura 11. Eficiência de recuperação na extração com diclorometano, purificação e concentração das amostras de filtro e folhas contendo mistura de HPAs com concentração conhecida.

A mistura diclorometano e hexano promoveu uma extração mais eficiente dos compostos de massas moleculares maiores (Figura 12), além de manter a eficiência de extração dos compostos de baixa massa molecular. Tal eficiência de extração pode ser atribuída à presença do solvente hexano, mais apolar que o diclorometano. Sendo assim, essa mistura foi utilizada rotineiramente para a extração dos HPAs em plantas e no material particulado, neste estudo.

Esses testes de eficiência de recuperação dos HPAs na extração, purificação e evaporação executados com o *L. multiflorum* foram repetidos com as arbóreas e os resultados foram similares.

Um fluxograma de extração dos HPAs presentes em plantas e nos filtros (material particulado), utilizada neste estudo, é apresentado na Figura 13.

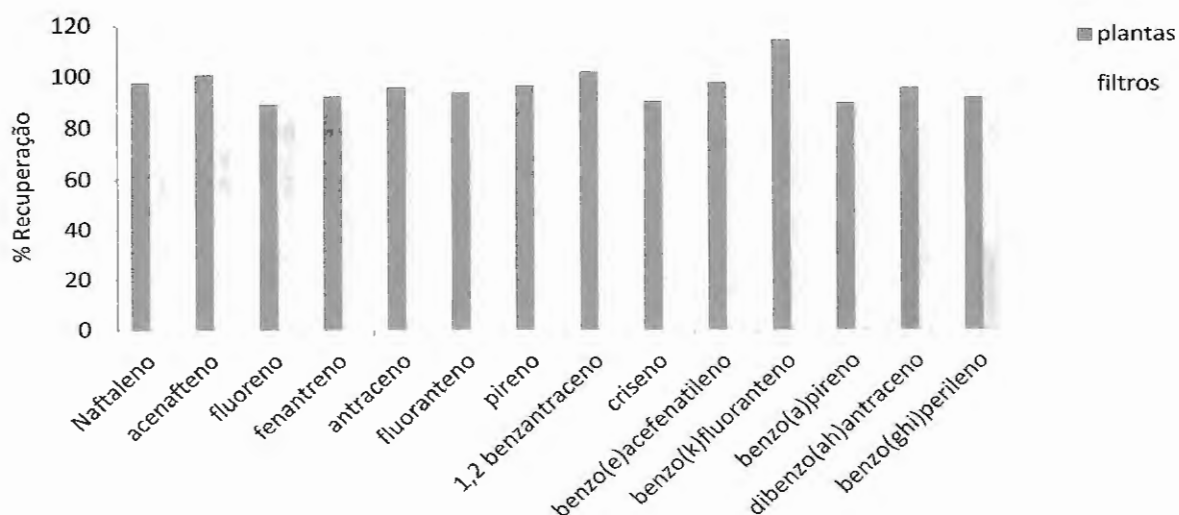


Figura 12. Eficiência de recuperação na extração com diclorometano e hexano, purificação e concentração das amostras de filtro e folhas contendo mistura de HPAs com concentração conhecida.

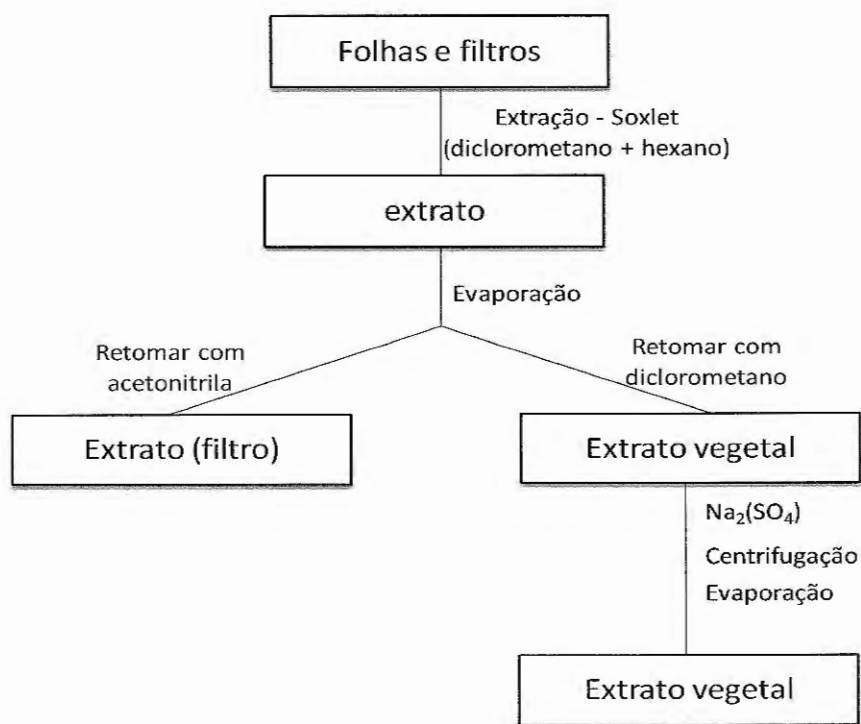


Figura 13. Esquema de extração dos HPAs presentes em plantas e filtros (material particulado).

3.5. PROCESSAMENTO DO MATERIAL VEGETAL E EXTRAÇÃO DOS HPAS PRESENTES NO MATERIAL PARTICULADO E NAS AMOSTRAS VEGETAIS

Os vasos de *L. multiflorum*, *T. pulchra* e *P. guajava*, ao final de cada exposição, foram levados para o laboratório do Núcleo de Pesquisa em Ecologia, do Instituto de Botânica, e as folhas das plantas foram cortadas e reunidas de modo a obter 4 amostras compostas (8 vasos de cada espécie por local de exposição) para cada espécie e para cada período de exposição.

Para cada amostra gerada, as folhas foram divididas em 2 partes, destinadas à análise de HPAs e à determinação da massa seca.

Assim, para a massa seca, as amostras frescas foram pesadas e colocadas por aproximadamente um mês em estufa, a 50 °C, e novamente pesadas.

Para as análises de HPAs, as amostras vegetais após exposição e os filtros de coleta com as PTS foram pesados, embalados em folhas de papel alumínio, protegidos da luz e conservados em freezer até a extração dos HPAs (KRAUSS et al., 2005).

A extração dos HPAs foi feita como descrita anteriormente. Os extratos, no momento da análise, foram filtrados em um filtro acrodisc de celulose recuperada (0,45µm) e diluídos em acetonitrila.

As concentrações do HPAs contidos nas PTS e nas plantas foram expressas por massa do composto por volume de ar amostrado e massa do composto por massa seca foliar, respectivamente.

3.6. ANÁLISE DOS HPAS

Após extração e concentração dos extratos contendo os HPAs, todas as amostras obtidas foram analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), marca Metrohm, com detector de fluorescência (Marca Shimadzu, modelo RF-10A xl), programado nos comprimentos de onda de 275 nm (extinção) e 395 nm (emissão). A coluna cromatográfica utilizada na separação dos HPAs é a

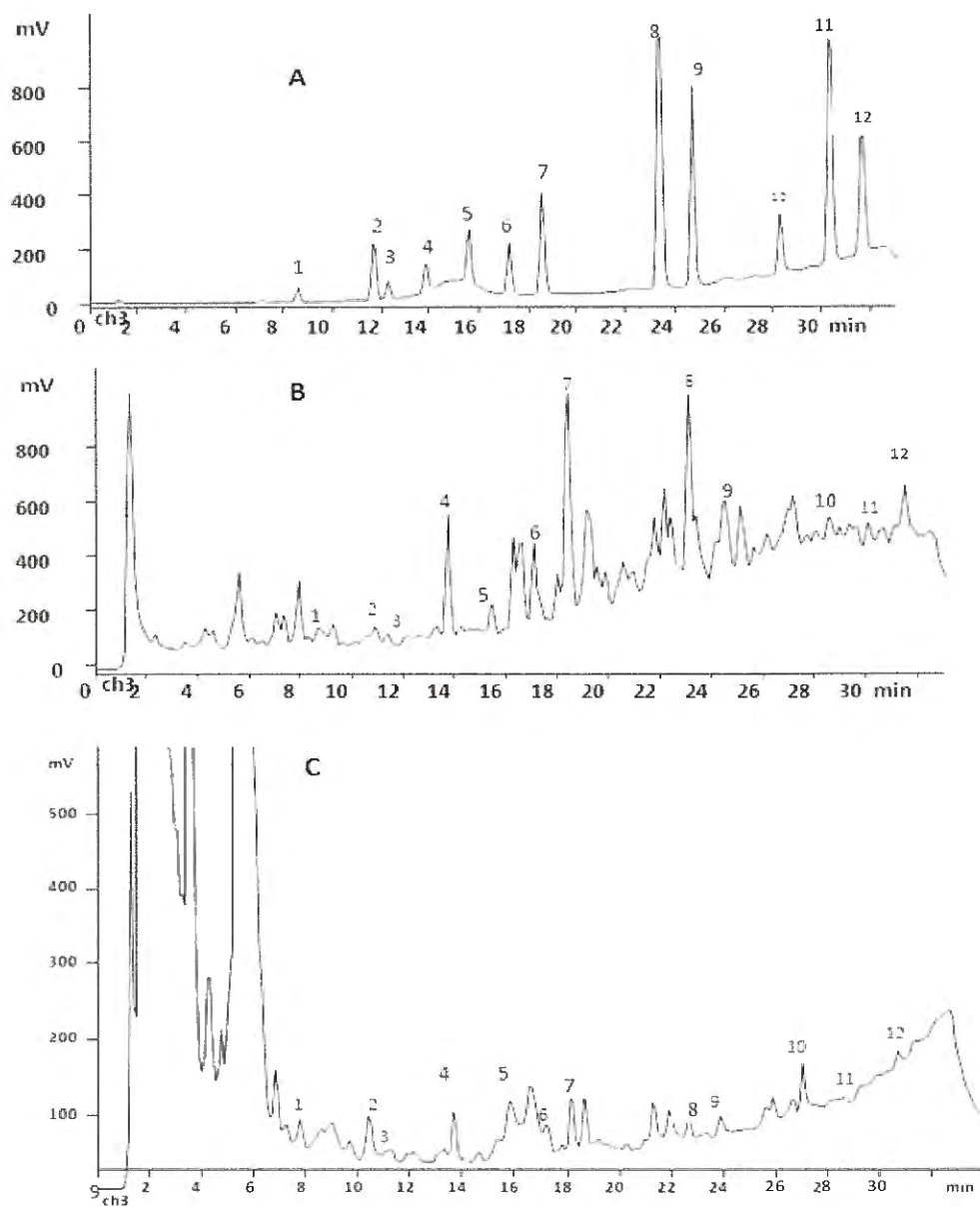


Figura 14. Cromatogramas de: (A) Mistura de HPAs (NAF -1, ACE -2, FLU -3, FEN -4, ANT -5, FLT -6, PIR -7, BaA -8, CRI -9, BbF -10, BkF -11 e BaP -12); (B) Partículas totais em suspensão e (C) Amostra vegetal (*P. guajava*).

Na Figura 14 são apresentados os cromatogramas dos padrões de HPAs (A), de uma amostra das PTS (B) e uma amostra vegetal (*P. guajava*).

Ainda, foi feita análise do teor de HPAs em plantas (*L. multiflorum*, *P. guajava* e *T. pulchra*) cultivadas em casa de vegetação com ar filtrado e foram encontradas as seguintes médias de concentrações de NAF, FEN, ANT, FLT, BaA e CRI, respectivamente, 2,0 ng.g⁻¹, 0,9 ng.g⁻¹, 1,5 ng.g⁻¹, 1,0 ng.g⁻¹, 1,7 ng.g⁻¹ e 9,0 ng.g⁻¹. O composto ACE foi detectado, porém não quantificado. Os compostos não mencionados não foram detectados.

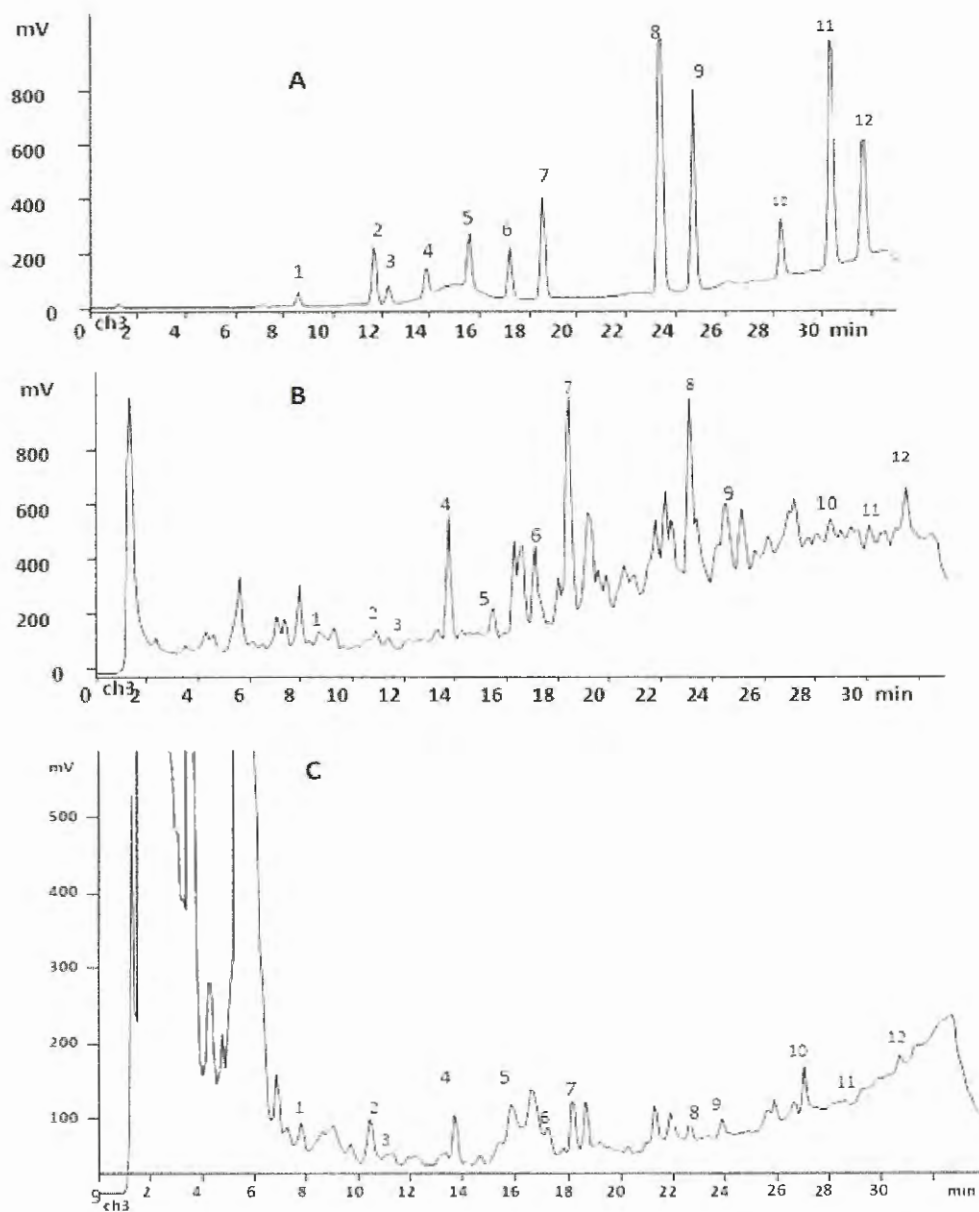


Figura 14. Cromatogramas de: (A) Mistura de HPAs (NAF -1, ACE -2, FLU -3, FEN -4, ANT -5, FLT -6, PIR -7, BaA -8, CRI -9, BbF -10, BkF -11 e BaP -12); (B) Partículas totais em suspensão e (C) Amostra vegetal (*P. guajava*).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS

A Figura 15 apresenta alguns parâmetros meteorológicos de Cubatão, como temperatura ambiente máxima, mínima e média e índice de precipitação para o período de 27 de abril de 2009 a 01 de fevereiro de 2010 e 08 de fevereiro a 05 de abril de 2010, sendo consideradas as médias semanais. Neste período, a umidade relativa do ar variou de 50 a 100%.

No período de abril a julho de 2009 foram observadas temperaturas ambiente entre 12 e 34 °C e precipitação acumulada semanalmente de 0 a 81 mm (385 mm em 12 semanas), enquanto que no período de julho a outubro de 2009 registraram-se temperaturas entre 13 e 36 °C e precipitação acumulada semanalmente de 7,5 a 114 mm (744 mm em 12 semanas). Ainda, o período de outubro de 2009 a janeiro de 2010 foi caracterizado por temperaturas entre 18 a 40 °C e precipitação acumulada semanalmente de 22 a 196 mm (1113 mm em 12 semanas). Quanto ao período de janeiro a abril de 2010, observaram-se temperaturas entre 19 a 40 °C e precipitação acumulada semanalmente de 7 a 278 (908 mm em 12 semanas). Desta forma, o período de abril a julho de 2009 apresentou em média as menores temperaturas e também os menores índices de precipitação. As maiores temperaturas e índice de precipitação ocorreram nos períodos de outubro de 2009 a janeiro de 2010 e janeiro a abril de 2010. Ainda, é importante mencionar que o inverno (junho a setembro) de 2009, foi muito chuvoso com relação aos anos anteriores, sendo observada uma precipitação mensal acima do normal (CETESB, 2010).

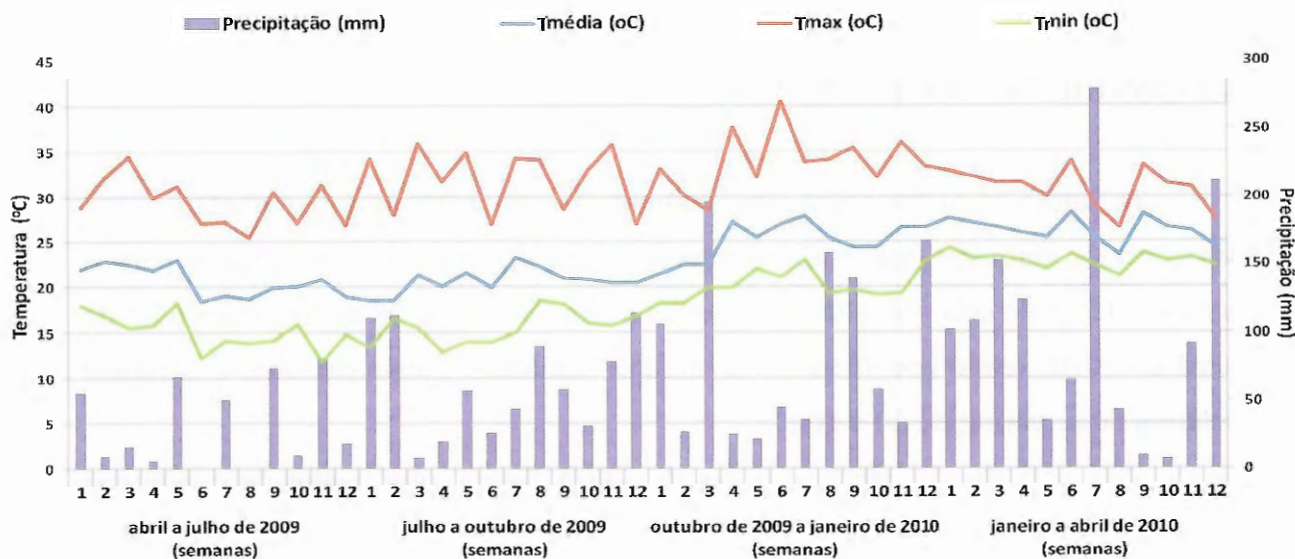


Figura 15. Médias semanais de temperatura ambiente máxima, mínima e média e índice de precipitação na região de Cubatão, para o período de 27 de abril de 2009 a 01 de fevereiro de 2010 e 08 de fevereiro a 05 de abril de 2010.

4.2 TEOR DE HPAS NO MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

Na Figura 16 são apresentadas as concentrações das partículas totais em suspensão e a soma das concentrações dos HPAs presentes nas partículas, no período 27 de abril de 2009 a 05 de abril de 2010. É possível observar que nos períodos de 27 de abril de 2009 a 04 de janeiro de 2010, quando ocorreu aumento das concentrações de particulado, houve também um aumento dos níveis de HPAs. Esse resultado sugere que no local de estudo as emissões do material particulado e dos HPAs sejam provenientes da mesma fonte, conforme já foi mencionado por Vasconcellos e colaboradores (2003) em estudo realizado na cidade de São Paulo. Enquanto no período de janeiro a abril de 2010 foram observadas concentrações elevadas de HPAs, porém não foram verificadas concentrações elevadas de PTS, como nos outros períodos. Em média, os HPAs representam nas PTS, as frações de 0,14 %, 0,07 %, 0,08 % e 1,67 % respectivamente para os períodos de abril a julho de 2009, julho a outubro de 2009, outubro de 2009 a janeiro de 2010 e

janeiro a abril de 2010. As correlações entre os níveis de PTS e \sum HPAs, para os períodos de abril a julho de 2009, julho a outubro de 2009, outubro de 2009 a janeiro de 2010 e janeiro a abril de 2010 foram respectivamente de 0,84; 0,40; 0,85 e 0,67.

Os valores da concentração das partículas totais em suspensão variaram de 9,3 a 217,6 $\mu\text{g.m}^{-3}$ e os valores da soma das concentrações dos HPAs variaram de 1,5 a 599,9 ng.m^{-3} . As concentrações de HPAs verificadas em Cubatão, neste estudo, foram geralmente maiores que as concentrações observadas em um estudo realizado no inverno de 2000 em diferentes locais da cidade de São Paulo. Na cidade da São Paulo foram observados valores de 52 a 122 ng.m^{-3} , para concentração total de HPAs presentes em partículas totais (De Martinis et al., 2002). Em Cubatão, as maiores concentrações da soma dos HPAs presentes nas partículas totais em suspensão foram encontradas no período de janeiro a abril de 2010, seguida do período de outubro de 2009 a janeiro 2010 (Figura 16). Esse resultado não era esperado, pois em outros trabalhos foi verificada uma tendência sazonal, sendo observadas as maiores concentrações no período em que a temperatura ambiente é mais baixa com relação aos outros períodos (Amodio et al., 2009). Ainda, Ravindra e colaboradores (2001) avaliaram a sazonalidade nos níveis dos HPAs particulados em centros urbanos e observaram que as maiores concentrações ocorreram no inverno, pois em temperaturas mais baixas ocorre maior adsorção dos HPAs pelas partículas. Porém, é importante mencionar também que o local de Cubatão onde foi realizado este estudo fica próximo a uma rodovia com tráfego intenso de veículos pesados e leves, e durante a primavera e verão, como no período de outubro a março, sempre ocorre um aumento no número de veículos leves que se deslocam para o litoral, inclusive com congestionamentos em finais de semana e desta forma um aumento da presença de HPAs atmosféricos oriundos da emissão veicular seria esperado. Ainda, esse aumento de fluxo de carros nos meses mais quentes do ano foi confirmado através de dados de volume de tráfego nos pedágios das rodovias Anchieta e, principalmente, Imigrantes (dados fornecidos pela ECOVIAS). Nos períodos de outubro de 2009 a janeiro de 2010 e janeiro a abril de 2010 foram observados os

maiores valores de temperatura ambiente, umidade relativa do ar e da concentração dos HPAs presentes nas partículas. Esse aumento pode também ser em função da assimilação dos HPAs presentes na fase gasosa sobre o particulado, processo também observado por Matral e colaboradores (2003) em períodos com umidades elevadas, principalmente quando tais compostos são emitidos por processos de queima de combustíveis fósseis, como por veículos automotores.

Quanto ao inverno (junho a setembro) de 2009, foi muito chuvoso com relação aos anos anteriores, sendo observada uma precipitação mensal acima do normal (CETESB, 2010). Ainda, o monitoramento de PTS na estação da CETESB em Cubatão-Vila Parisi (área industrial) registrou, em 2009, o valor máximo de $344 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e esta concentração esteve bem abaixo dos valores registrados nos últimos dez anos, provavelmente em função de um inverno mais chuvoso (CETESB, 2010).

A distribuição dos HPAs nas fases gasosa e particulada da atmosfera depende de fatores como as condições meteorológicas, mas também das características do particulado e a concentração e massa molecular dos compostos (TASDEMIR et al., 2007). Amodio e colaboradores (2009) avaliaram como os parâmetros meteorológicos e diferentes fontes de emissão podem influenciar nas concentrações de HPAs presentes nas partículas em duas áreas localizadas no sul da Itália, uma industrial e outra urbana. Assim, foi verificado que quando a emissão veicular é a principal fonte de HPAs, há uma correlação negativa entre a temperatura ambiente, velocidade do vento e concentração de HPAs, pois esses parâmetros são geralmente correlacionados com a capacidade de dispersão da atmosfera. Em área industrial, a direção do vento se tornou um importante parâmetro capaz de determinar mudanças na concentração do HPAs. Ainda foi verificada uma tendência sazonal entre as concentrações de PM₁₀ (partículas menores que 10 μm) e HPAs presentes nas partículas, sendo as concentrações dos HPAs presentes nas partículas mais elevadas no inverno, com relação as outras estações do ano, enquanto que as concentrações de PM₁₀ não mostraram um ciclo sazonal significativo. Ainda, Mastral e colaboradores (2003) avaliaram os HPAs presentes fase particulada atmosférica em Saragoza (Espanha) e verificaram uma

correlação positiva entre a concentração dos HPAs com a umidade relativa do ar e negativa com a temperatura.

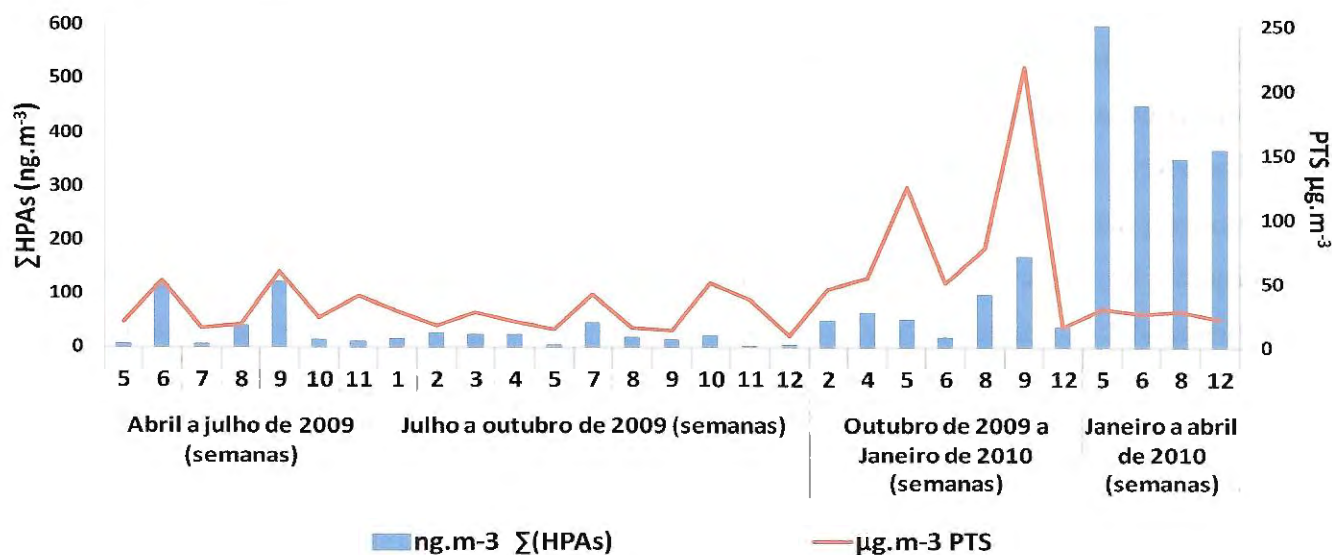


Figura 16. As concentrações diárias de partículas totais em suspensão (PTS) e da Σ HPAs presentes nas partículas, para os períodos de abril a julho de 2009, julho a outubro de 2009, outubro de 2009 a janeiro de 2010 e janeiro a abril de 2010.

Na Tabela 7 são apresentadas as concentrações individuais dos doze (12) compostos de HPAs analisados nas PTS. Para facilitar a visualização desses dados, os dois compostos majoritários entre os HPAs quantificados foram identificados com marcador de texto, para cada amostragem, destacando os compostos NAF, ACE, ANT, BaA, CRI e BkF. Assim, analisando a abundância relativa de cada HPA nas PTS (Tabela 8), o ACE é o composto majoritário no particulado coletado nas amostras 3, 4, 8, 9, 13, 14, 16 e 19, com valores de, respectivamente, 31,7%, 19,0%, 26,5%, 29,7%, 58,0%, 47,4%, 54,8% e 44,5%. Observando ainda a abundância relativa dos HPAs presentes nas PTS, o composto NAF se destaca, com valores de 63,6%, 54,3%, 38,8%, 36,7%, 29,9%, 73,2%, 70,3%, 87,7%, 89,2%, 55,7%, 30,4% e 62,0% respectivamente nas amostras 2, 5, 12, 15, 18, 20, 21, 23, 24, 27, 28 e 29. Na amostra 26 (período de janeiro a abril de 2010) foi encontrada a maior concentração de ANT (520 ng.m⁻³) e representa 86,7% dos HPAs presentes no particulado coletado nesta amostra. Deve ter ocorrido algum evento em que houve elevadas emissões de ANT próximo do local

de estudo, pois esse composto se degrada facilmente e, além disso, nas medições posteriores as concentrações desse composto foram menores. Nas amostras 27, 28 e 29 (período de janeiro a abril de 2010) foram encontradas as maiores concentrações de NAF presente no particulado, porém esse composto em temperatura ambiente elevada é encontrado principalmente na fase gasosa atmosfera. Dessa forma, provavelmente nesse período era bem elevada a concentração atmosférica do NAF na fase gasosa, pois em temperaturas elevadas a pressão de vapor dos compostos presentes na fase particulada aumenta e como consequência, pode ocorrer a volatilização dos compostos. É importante mencionar também que o NAF é o mais simples e também mais abundante dos HPAs encontrado em ambientes poluídos e entre as fontes de emissão desse composto destacam-se a volatilização no refino do petróleo e na combustão de combustíveis fósseis e madeira (LU et al., 2005).

O perfil ou a abundância relativa individual destes compostos em diversas fontes de emissão são sugeridos como assinaturas confiáveis de fontes onde marcadores inorgânicos não estão disponíveis (MAGALHÃES et al., 2007). Assim, o local onde foi realizado o estudo é altamente impactado e recebe poluentes aéreos oriundos de fontes veiculares e industriais, como o composto ANT que foi detectado como um dos principais compostos presentes no particulado. Tal composto pode ser associado a resíduos de óleo (NETTO et al., 2007). Em queimadas florestais (biomassa), as concentrações de CRI são abundantes (MAGALHÃES et al., 2007). Considerando as emissões provenientes de emissão veicular, o composto BkF é um bom marcador de emissões de veículos a diesel (MIGUEL et al., 1998). Em algumas amostras de Cubatão, ocorreu a predominância desse composto, comparado a outros HPAs. O composto BkF pode ser formado também pela combustão de carvão (RAVINDRA et al., 2008). O hidrocarboneto policíclico aromático BaP é considerado como um marcador da presença de outros HPAs carcinogênicos (CALLÉN et al., 2011). Na amostra 5 (Tabela 7), no período de abril a julho de 2009 a concentração obtida foi de $6,32 \text{ ng.m}^{-3}$, representando 13% da soma total de HPAs na amostra de PTS. Esta pode ser considerada elevada não somente em relação aos outros compostos obtidos

neste período como também às outras medidas de BaP realizadas neste estudo. Porém, na amostra 4 foi encontrada a

Tabela 7. Concentrações de HPAs presentes nas PTS, em ng.m^{-3} , nas diferentes amostragens e semanas de cada período.

	Amostra (semana)	NAF	ACE	FLU	FEN	ANT	FLT	PIR	BaA	CRI	BbF	BkF	BaP
Abril a	1 (5)	0,23	0,62	0,05	0,00	0,98	0,09	0,05	0,07	0,14	0,16	0,01	0,02
julho de 2009	2 (6)	14,82	3,01	0,25	0,04	2,64	0,04	0,82	0,05	0,37	0,97	0,19	0,09
	3 (7)	0,33	0,73	0,04	0,05	0,70	0,02	0,05	0,15	0,15	0,04	0,01	0,03
	4 (8)	0,24	0,97	0,34	n.d.	0,15	0,08	0,23	0,95	0,52	0,79	0,45	0,39
	5 (9)	19,29	6,23	0,90	0,27	0,21	0,21	0,41	0,03	0,73	0,19	0,73	6,32
	6 (10)	0,76	0,66	0,12	0,01	0,56	0,33	0,34	0,28	0,40	0,28	0,80	0,11
	7 (11)	n.d.	0,43	0,12	0,05	0,28	0,13	0,39	0,41	0,49	0,21	0,20	0,13
	Julho a	8 (1)	0,62	0,86	0,09	0,02	0,05	0,36	0,17	0,01	0,22	0,08	0,68
outubro de 2009	9 (2)	0,60	1,91	0,02	0,03	0,38	0,13	0,67	0,84	0,15	0,48	0,91	0,31
	10 (3)	0,24	0,08	0,19	0,09	0,39	0,37	0,06	0,03	0,20	0,08	0,02	0,02
	11 (4)	0,12	0,20	0,61	0,64	0,16	0,57	0,47	0,21	0,12	0,08	0,01	0,18
	12 (5)	0,62	0,20	n.d.	n.d.	0,06	0,13	0,13	0,17	0,15	0,03	0,10	0,01
	13 (7)	0,75	4,88	0,17	0,21	0,13	n.d.	0,28	0,33	0,70	n.d.	0,62	0,35
	14 (8)	0,57	2,17	0,10	n.d.	n.d.	0,06	0,63	0,08	0,65	0,15	0,11	0,06
	15 (9)	1,25	0,79	0,09	n.d.	0,20	0,17	n.d.	0,36	0,23	0,06	0,22	0,04
	16 (10)	0,47	4,71	0,22	n.d.	n.d.	0,80	0,84	0,05	0,86	0,20	0,33	0,12
	17 (11)	0,03	n.d.	n.d.	0,11	n.d.	0,13	0,17	0,40	0,22	0,06	0,38	0,06
	18 (12)	0,44	0,24	0,03	n.d.	0,03	0,03	0,13	0,31	0,16	0,03	0,06	0,01
	Outubro de 2009	19 (2)	2,27	5,38	0,54	0,03	0,94	0,01	0,89	0,46	0,83	0,15	0,47
20 (4)		9,61	0,38	0,16	0,04	0,82	0,07	0,53	0,51	n.d.	0,18	0,75	0,08
21 (5)		21,79	5,83	0,54	0,04	0,45	0,06	0,54	0,58	0,47	0,20	0,34	0,14
22 (6)		0,17	0,15	0,57	0,01	0,09	0,70	0,34	0,40	0,37	0,05	0,80	0,09
23 (8)		48,85	1,41	0,71	0,07	0,55	0,82	0,90	0,41	0,22	0,81	0,44	0,48
janeiro de 2010	24 (9)	79,65	4,08	0,71	0,10	0,55	0,89	0,70	0,08	0,88	0,80	0,48	0,41
	25 (12)	0,34	0,72	0,11	n.d.	1,38	0,07	0,10	0,09	0,21	0,14	0,06	0,08
	Janeiro	26 (5)	19,57	50,84	1,05	0,06	520	0,41	1,05	0,69	2,72	2,99	0,28
a abril de 2010	27 (6)	252	66,9	4,82	0,51	103	4,83	2,07	5,64	3,66	7,72	0,33	1,04
	28 (8)	116	95,6	2,09	0,18	115	1,46	2,88	5,89	5,92	6,72	0,46	0,29
	29 (12)	229	69,4	6,89	0,74	26,5	9,05	2,67	8,70	3,89	10,5	0,38	1,59

*Compostos majoritários entre os HPAs quantificados foram identificados com marcador de texto.

maior proporção de BaP, apresentando uma abundância relativa de 17 %, apesar da concentração não ter sido alta como a citada anteriormente. É importante destacar que o composto BaP se degrada facilmente quando exposto a luz solar (DE MARTINIS et al., 2002). Estes valores altos foram justamente observados no período de inverno (21 de junho a 22 de setembro), quando a radiação solar foi menos intensa.

Tabela 8. Abundância relativa dos HPAs presentes nas PTS, nas diferentes amostragens e semanas de cada período.

	Amostra (semana)	NAF (%)	ACE (%)	FLU (%)	FEN (%)	ANT (%)	FLT (%)	PIR (%)	BaA (%)	CRI (%)	BbF (%)	BkF (%)	BaP (%)
Abril a julho de 2009	1 (5)	9,5	25,6	2,1	0,0	40,5	3,7	2,1	2,9	5,8	6,6	0,4	0,8
	2 (6)	63,6	12,9	1,1	0,2	11,3	0,2	3,5	0,2	1,6	4,2	0,8	0,4
	3 (7)	14,3	31,7	1,7	2,2	30,4	0,9	2,2	6,5	6,5	1,7	0,4	1,3
	4 (8)	4,7	19,0	6,7	0,0	2,9	1,6	4,5	18,6	10,2	15,5	8,8	7,6
	5 (9)	54,3	17,5	2,5	0,8	0,6	0,6	1,2	0,1	2,1	0,5	2,1	17,8
	6 (10)	16,3	14,2	2,6	0,2	12,0	7,1	7,3	6,0	8,6	6,0	17,2	2,4
	7 (11)	0,0	15,1	4,2	1,8	9,9	4,6	13,7	14,4	17,3	7,4	7,0	4,6
Julho a outubro de 2009	8 (1)	19,1	26,5	2,8	0,6	1,5	11,1	5,2	0,3	6,8	2,5	20,9	2,8
	9 (2)	9,3	29,7	0,3	0,5	5,9	2,0	10,4	13,1	2,3	7,5	14,2	4,8
	10 (3)	13,6	4,5	10,7	5,1	22,0	20,9	3,4	1,7	11,3	4,5	1,1	1,1
	11 (4)	3,6	5,9	18,1	19,0	4,7	16,9	13,9	6,2	3,6	2,4	0,3	5,3
	12 (5)	38,8	12,5	0,0	0,0	3,8	8,1	8,1	10,6	9,4	1,9	6,3	0,6
	13 (7)	8,9	58,0	2,0	2,5	1,5	0,0	3,3	3,9	8,3	0,0	7,4	4,2
	14 (8)	12,4	47,4	2,2	0,0	0,0	1,3	13,8	1,7	14,2	3,3	2,4	1,3
	15 (9)	36,7	23,2	2,6	0,0	5,9	5,0	0,0	10,6	6,7	1,8	6,5	1,2
	16 (10)	5,5	54,8	2,6	0,0	0,0	9,3	9,8	0,6	10,0	2,3	3,8	1,4
	17 (11)	1,9	0,0	0,0	7,1	0,0	8,3	10,9	25,6	14,1	3,8	24,4	3,8
18 (12)	29,9	16,3	2,0	0,0	2,0	2,0	8,8	21,1	10,9	2,0	4,1	0,7	
Outubro de 2009 a janeiro de 2010	19 (2)	18,8	44,5	4,5	0,2	7,8	0,1	7,4	3,8	6,9	1,2	3,9	1,1
	20 (4)	73,2	2,9	1,2	0,3	6,2	0,5	4,0	3,9	0,0	1,4	5,7	0,6
	21 (5)	70,3	18,8	1,7	0,1	1,5	0,2	1,7	1,9	1,5	0,6	1,1	0,5
	22 (6)	4,5	4,0	15,2	0,3	2,4	18,7	9,1	10,7	9,9	1,3	21,4	2,4
	23 (8)	87,7	2,5	1,3	0,1	1,0	1,5	1,6	0,7	0,4	1,5	0,8	0,9
	24 (9)	89,2	4,6	0,8	0,1	0,6	1,0	0,8	0,1	1,0	0,9	0,5	0,5
25 (12)	10,3	21,8	3,3	0,0	41,8	2,1	3,0	2,7	6,4	4,2	1,8	2,4	
Janeiro a abril de 2010	26 (5)	3,3	8,5	0,2	0,0	86,7	0,1	0,2	0,1	0,5	0,5	0,0	0,0
	27 (6)	55,7	14,8	1,1	0,1	22,8	1,1	0,5	1,2	0,8	1,7	0,1	0,2
	28 (8)	30,4	25,1	0,5	0,0	30,2	0,4	0,8	1,5	1,6	1,8	0,1	7,6
	29 (12)	62,0	18,8	1,9	0,2	7,2	2,5	0,7	2,4	1,1	2,8	0,1	0,4

Assim, a presença desses compostos nas PTS mostra o quanto a região de Cubatão é impactada por diversas fontes emissoras.

4.3. COMPARAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE HPAS NAS FOLHAS DE *L. multiflorum*, *T. pulchra* E *P. guajava*

As concentrações individuais para os compostos de HPAs presentes em folhas de *L. multiflorum*, *T. pulchra* e *P. guajava*, expostas no CEPEMA nos períodos de abril a julho de 2009 e julho a outubro de 2009, são apresentadas em box plot na Figura 17. É importante mencionar que para as plantas de *L. multiflorum* foram utilizados sempre todos os dados obtidos em três exposições, a fim de comparar com o acúmulo de HPAs nas folhas das espécies *P. guajava* e *T. pulchra*, expostas por 12 semanas.

A soma da concentração, através da média obtida para cada composto, dos HPAs acumulados nas folhas de *L. multiflorum*, *T. pulchra* e *P. guajava*, para a exposição de abril a julho de 2009 foi, respectivamente de, 7456, 1284 e 1754 ng.g^{-1} . *L. multiflorum* (Figura 17.-A,C) foi a espécie mais eficiente em acumular os compostos em questão, no período, sendo observadas diferenças significativas, com relação as arbóreas, para os compostos ACE, PIR e CRI. Quanto aos outros compostos, foi verificada a mesma tendência, porém não foram significativas.

A soma da concentração dos HPAs acumulados nas folhas de *L. multiflorum*, *T. pulchra* e *P. guajava* obtidas no período de julho a outubro de 2009 foram, respectivamente de, 9156, 9435 e 3309 ng.g^{-1} , mostrando que nesse período as 3 espécies acumularam mais compostos que no período anterior, e entre as espécies para o período em questão, *T. pulchra* e *L. multiflorum* acumularam mais que *P. guajava*. Além disso, *T. pulchra* mostrou uma tendência não significativa em acumular mais os compostos ACE, BaA, CRI e BbF (Figura 17-B,D), do que *L. multiflorum*. É importante mencionar que as três espécies acumularam mais HPAs no período de julho a outubro, porém quando se verifica a soma das concentrações do HPAs presentes nas PTS, já discutido anteriormente, no período de abril a julho de 2009 foram encontradas concentrações superiores às

verificadas no período de julho a outubro de 2009. Deve-se considerar que as plantas estavam expostas no mesmo ar ambiente e essa diferença no período em que ocorreram os maiores acúmulos de HPAs nas folhas com relação ao verificado nas PTS deve ser em função de vários fatores, como as características das plantas, propriedades físico-químicas dos compostos e condições meteorológicas. Dessa forma, é importante procurar a espécie que melhor responda a essas condições e represente melhor atmosfera em estudo.

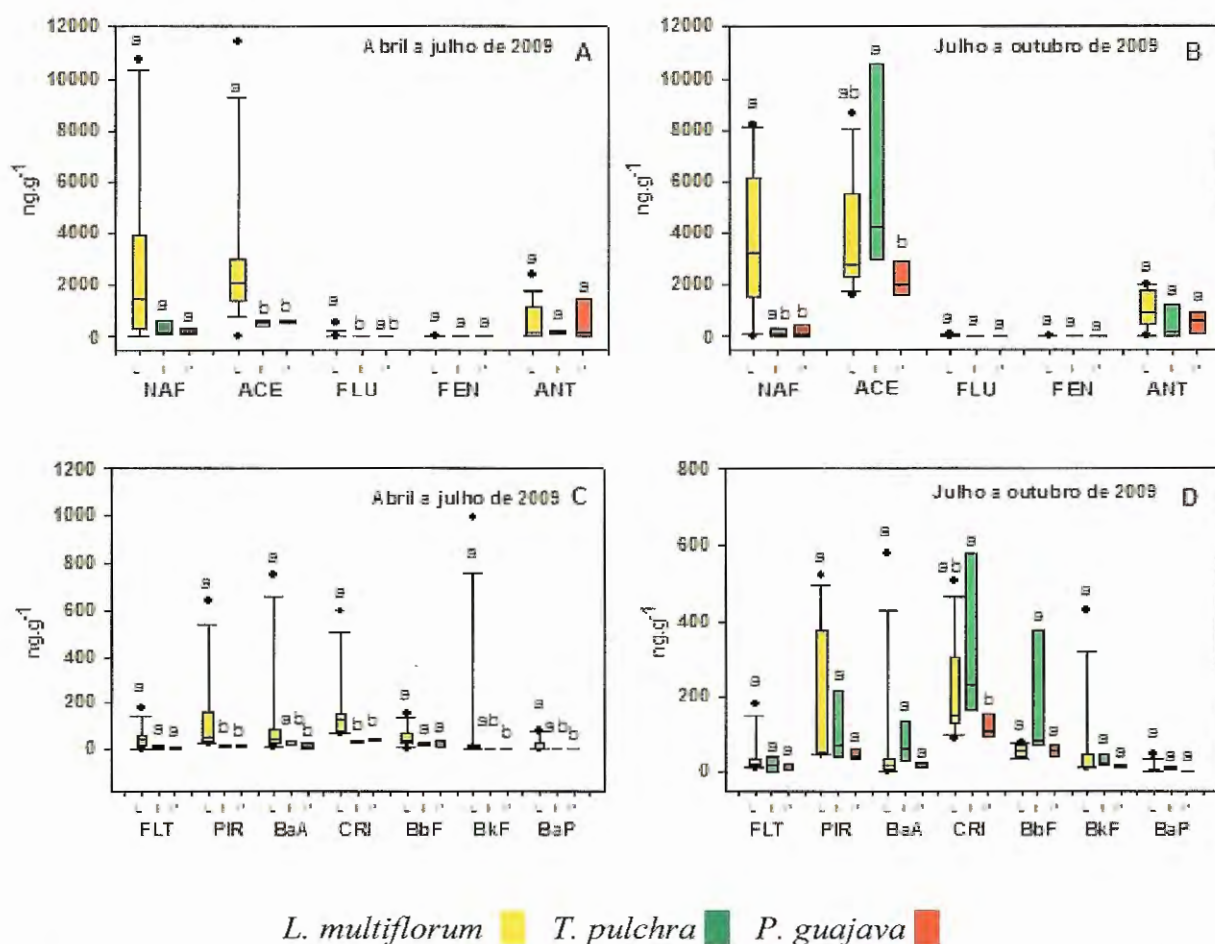


Figura 17. Concentrações individuais para os compostos mais leves (A,B) e pesados (C,D) de HPAs presentes em folhas de *L. multiflorum* (L), *T. pulchra* (T) e *P. guajava* (P) expostas no CEPEMA, nos períodos de abril a julho de 2009 (A,C) e julho a outubro de 2009 (B,D). Letras diferentes acima de cada box indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os mesmos compostos, para as três espécies vegetais estudadas, em cada período.

Quando se observa abundância relativa dos HPAs acumulados nas folhas das plantas (Figura 18), nos períodos de abril a julho de 2009 e julho a outubro de 2009, as três espécies vegetais acumularam majoritariamente os compostos NAF, ACE e ANT. Assim, para o período de abril a julho, as folhas de *L. multiflorum* acumularam predominantemente o composto ACE, seguido do NAF e ANT, apresentando valores de 42%, 38% e 8%, respectivamente. No mesmo período, as plantas de *T. pulchra* mostraram um perfil próximo ao encontrado para o *L. multiflorum*, apresentando valores de abundância relativa para os compostos ACE, NAP e ANT de 43 %, 31% e 15 %, respectivamente, enquanto a espécie *P. guajava* apresentou valores de 36 %, 11% e 45 %, respectivamente para os mesmos compostos. Para o período de julho a outubro, *L. multiflorum* acumulou majoritariamente os mesmos compostos verificados no período anterior, apresentando os valores de abundância relativa de 40%, 41% e 12%, respectivamente para os compostos ACE, NAP e ANT. Ainda para o período de julho a outubro, a folhas de *T. pulchra* e *P. guajava* apresentaram abundância relativa para os compostos ACE, NAP e ANT de respectivamente, 81%, 2% e 5% e 66%, 7% e 17%, mostrando que para o período em questão as duas espécies acumularam predominantemente o composto ACE. Entre os compostos mais pesados, destacaram-se o PIR, CRI e BbF nas três espécies vegetais e nos dois períodos de exposição (Figura 18).

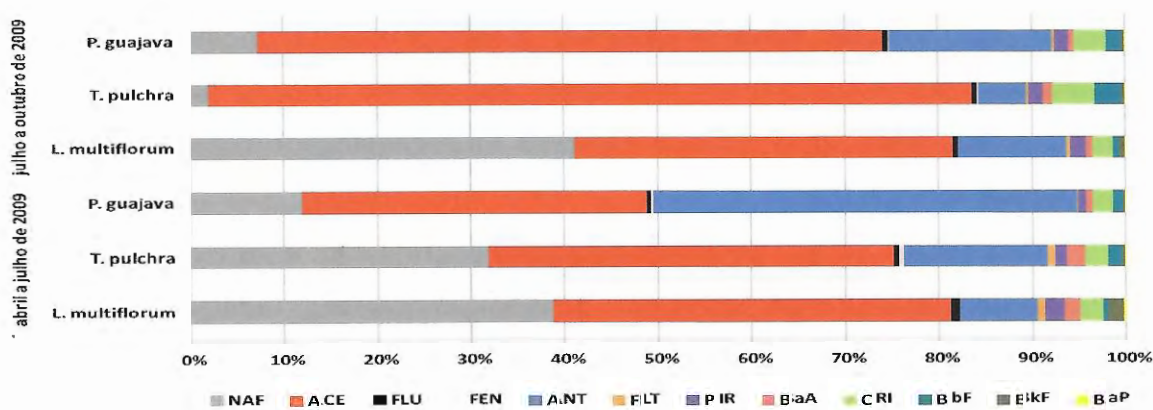


Figura 18. Abundância relativa dos HPAs detectados em folhas de *L. multiflorum*, *T. pulchra* e *P. guajava*, nos períodos de abril a julho de 2009 e julho a outubro de 2009.

Assim, em função dos resultados de acúmulo de HPAs nas folhas das três espécies utilizadas neste estudo (Fig. 17), para os períodos de abril a julho de 2009 e julho a outubro de 2009, foi observado que as folhas de *L. multiflorum* apresentaram as maiores concentrações e mostrando então uma maior eficiência para fins de biomonitoramento desses compostos nas PTS. As características das folhas, como superfície de contato, cera epicuticular e pêlos, podem desempenhar um papel importante no acúmulo dos HPAs (BAKKER et al., 2000; Jouraeva et al., 2002). Howsam e colaboradores (2000) verificaram o acúmulo de HPAs em folhas de 3 espécies de árvores decíduas e observaram que as concentrações de tais compostos foram maiores nas folhas que possuem mais tricomas e além disso, essas folhas possuem uma proporção maior de compostos com 4, 5 e 6 anéis, com relação às outras, sugerindo que folhas com mais tricomas agem como um filtro de ar. Howsam e colaboradores (2000) também encontraram concentrações mais elevadas de HPAs em plantas com folhas com mais tricomas em relação às plantas com folhas sem tricomas. Porém, por ser uma gramínea com muitas folhas crescendo paralelas e muito próximas umas das outras, *L. multiflorum* deve agir como um filtro, sendo capaz de capturar mais compostos presentes no ar, retendo então mais HPAs do que as outras espécies vegetais avaliadas neste estudo, cujas folhas estão inseridas tanto no caule principal quanto em ramos distintos. É importante mencionar também que *L. multiflorum* é um dos bioindicadores mais utilizados no acúmulo de elementos presentes no material particulado atmosférico presentes nos grandes centros urbanos, como enxofre e metais, e fornece informações confiáveis sobre a mudança ambiental causadas pelas atividade antrópicas (KLUMPP et al., 2009). Também foi recomendado como acumulador de HPAs por VDI (2003).

Desta forma, a partir de outubro de 2009 continuaram a ser expostas apenas as plantas de *L. multiflorum* nos pontos de biomonitoramento indicados na Tabela 5, cujos resultados serão apresentados a seguir.

Quanto ao acúmulo de HPAs em plantas de *L. multiflorum* expostas no CEPEMA, nos períodos de outubro de 2009 a janeiro de 2010 e janeiro a abril de

2010, será apresentado e discutido no item 4.5 (Caracterização da contaminação por HPAs em Cubatão através do acúmulo em folhas de *L. multiflorum*).

4.4. DISTRIBUIÇÃO DOS HPAS ENTRE AS PLANTAS E PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS

Vários modelos são utilizados para compreender a absorção de compostos orgânicos pelas plantas (BACCI et al, 1990; PATERSON et al, 1994; WAGROWSKI & HITES, 1997). O coeficiente de partição octanol-ar (Koa) pode ser utilizado para avaliar a distribuição dos compostos orgânicos apolares presentes na atmosfera em equilíbrio aos encontrados nas plantas, principalmente nas folhas (PATERSON et al., 1991). Assim, o Koa determina a preferência de compostos presentes no ar pelo octanol, ou pela cera presente na superfície das plantas e está relacionado com o fator de bioconcentração (BCF), sendo a razão da concentração dos compostos em estudo presentes nas plantas com os presentes no ar (ÖTVÖS et al., 2004; SIMONICH & HITES, 1995).

Na Figura 19, são apresentados os gráficos das regressões resultantes entre log BCF e log Koa, para as três espécies avaliadas, optando-se por apresentar apenas as com r^2 maior que 0,50 e significativas ($p < 0,05$) e incluir em cada gráfico somente os HPAs que contribuíram significativamente para a composição da reta. Nos períodos de abril a julho de 2009 e julho a outubro de 2009, foram realizadas as análises de regressão linear tanto para as arbóreas quanto para *L. multiflorum*, enquanto nos períodos de outubro de 2009 a janeiro de 2010 e de janeiro a abril de 2010, as regressões foram analisadas somente para *L. multiflorum*.

Os valores de log BCF variaram de 2,4 a 6,1. Ainda, para as três espécies vegetais, foi possível observar duas faixas diferentes, uma para os compostos com $\log Koa \leq 8,60$ (NAF, ACE, FLU, FEN, ANT e FLT) e outra para os compostos mais pesados com $\log Koa > 8,60$ (PIR, BaA, CRI, BbF, BkF e BaP).

Para o período de abril a julho de 2009, as plantas de *L. multiflorum* mostraram boas correlações negativas entre log BCF e log Koa, para os compostos mais leves e os mais pesados, apresentando $r^2 = 0,76$ ($p=0,023$) e $r^2 = 0,70$

($p=0,037$), respectivamente (Figura 19-A,B). Para o mesmo período, as plantas de *T. pulchra* e *P. guajava* apresentaram boas correlações negativas entre log BCF e log Koa apenas para os compostos com log Koa $> 8,60$, sendo respectivamente, $r^2 = 0,82$ ($p=0,012$) e $r^2 = 0,68$ ($p=0,047$) (Figura 19, C,D). Considerando o período de julho a outubro de 2009, as plantas de *L. multiflorum* mostraram uma boa correlação negativa apenas para os compostos com log Koa $\leq 8,60$, apresentando $r^2 = 0,80$ ($p=0,017$) (Figura 19, E), enquanto as plantas *P. guajava* e *T. pulchra* não apresentaram correlações significativas tanto para os compostos mais leves, como para os mais pesados. As diferenças nas inclinações das linhas das regressões de log BCF versus log koa, quando foram encontradas correlações significativas neste estudo, podem ser atribuídas às condições climáticas e/ou à morfologia externa das folhas (BARBER et al., 2004).

Desta forma, nos períodos de abril a julho de 2009 e julho a outubro de 2009, o acúmulo dos HPAs presentes na fase particulada da atmosfera nas folhas das três espécies foi limitado na medida em que houve aumento do log koa, sugerindo que os compostos tem uma preferência pelas partículas, pois a correlação entre log BCF e log Koa, quando houve, diminuiu proporcionalmente com o aumento do log koa. Em estudo de biomonitoramento, Ötvös e colaboradores (2004) avaliaram a deposição atmosférica de HPAs em diferentes locais da Hungria, utilizando o musgo *Hypnum cupressiform* e também verificaram uma boa correlação negativa entre os fatores de bioconcentração (BCF) e os coeficientes de partição octanol-água (Koa). Os autores sugerem que os HPAs estavam preferencialmente na fase particulada da atmosfera, porém o acúmulo destes compostos em *Hypnum cupressiform* pode ser usado para estimar as concentrações destes compostos em aerossóis dessa região.

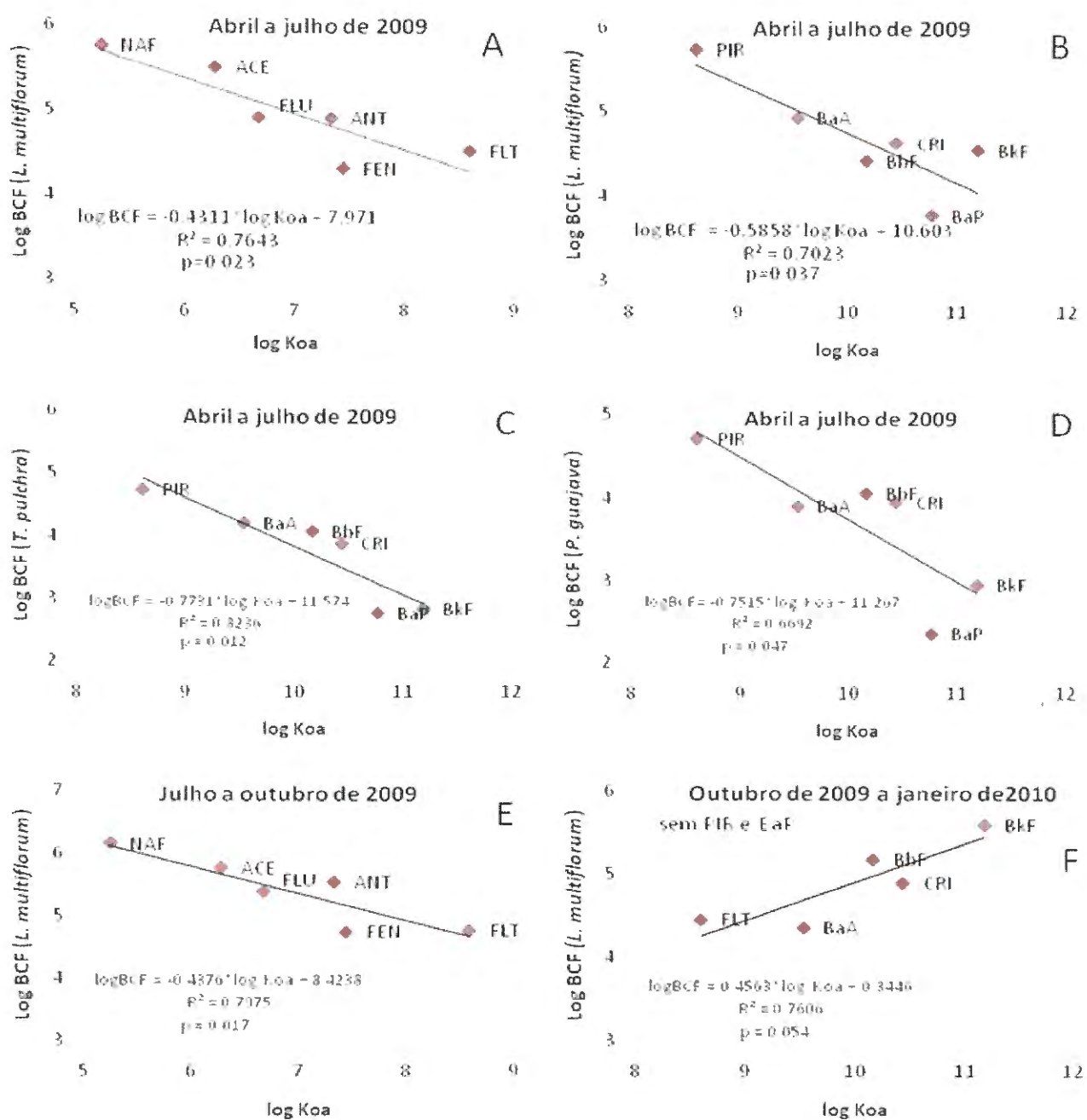


Figura 19. Regressão linear de log BCF versus logKoa para os HPAs mais leves ($\log Koa \leq 8.60$ – NAF, ACE, FLU, FEN, ANT e FLT) and e para os mais pesados ($\log Koa > 8.60$ – PIR, BaA, CRI, BbF, BkF e BaP), for *L. multiflorum* (A, B, E), *T. pulchra* (C) and *P. guajava* (D) expostas nos períodos de abril a julho de 2009 e julho a outubro de 2009 e também os compostos mais pesados ($\log Koa > 8.60$ – FLT, BaA, CRI BbF and BkF) para *L. multiflorum* (F) exposto de outubro de 2009 a janeiro de 2010.

Ainda para o *L. multiflorum* no período de abril a julho de 2009, foram observadas correlações negativas significativas para os compostos leves e pesados ($\log K_{oa} \leq 8,60$ e $\log K_{oa} > 8,60$, respectivamente). Por outro lado, no período de julho a outubro de 2009, foram observadas correlações negativas apenas para os compostos com $K_{oa} \leq 8,60$. Essas diferenças provavelmente ocorreram em função das condições meteorológicas distintas verificadas nos dois períodos, principalmente no que diz respeito à precipitação. No período de abril a julho de 2009, registraram-se temperaturas entre 12 e 34 °C, umidade relativa diária entre 50 a 100% e precipitação acumulada semanalmente de 0 a 81 mm. Já no período de julho a outubro de 2009, registraram-se temperatura mais altas (entre 13 e 36 °C), umidade relativa diária similar (entre 56 e 100%), mas maior acúmulo semanal de precipitação (entre 7,5 e 114 mm) (Figura 15). Assim, as condições meteorológicas observadas no primeiro período pareceram ser mais favoráveis à interação entre as superfícies foliares de *L. multiflorum* e os HPAs leves e pesados contidos nas PTS, demonstrada por meio das boas correlações negativas entre $\log BCF$ e $\log k_{oa}$. Essa interação foi menos evidente no caso das espécies arbóreas.

Como mencionado anteriormente, o *L. multiflorum* foi exposto também nos períodos de outubro de 2009 a janeiro de 2010 e janeiro a abril de 2010, em função deste acumular mais HPAs e apresentar melhores correlações entre BCF e K_{oa} , do que as espécies *P.guajava* e *T. pulchra*. Tal extensão foi importante para analisar o potencial do *L. multiflorum* em acumular HPAs em períodos em que a temperatura ambiente é mais elevada e com alto índice de precipitação, como é normalmente verificado no período de outubro a janeiro, na região de estudo. Para o período de janeiro a abril de 2010, quando foram verificadas temperaturas mais elevadas e índice de precipitação um pouco menor que no período anterior, não foi observada regressão linear significativa entre o $\log BCF$ e $\log K_{oa}$. Mas no período de outubro a janeiro, foi observada uma correlação positiva entre o $\log BCF$ e $\log K_{oa}$ para os compostos mais pesados, apresentando $r^2=0,76$ ($p=0,05$) (Figura 19, F). É importante mencionar que para este período, os compostos BaP e PIR foram excluídos da correlação entre BCF e K_{oa} , pois desviaram muito da linha de tendência em que os outros compostos estavam presentes, enquanto o composto

FLT foi adicionado aos compostos mais pesados. O composto BaP se degrada pela exposição à luz solar, por ser muito fotoreativo (KAMENS et al., 1988). Provavelmente, para o período em questão, houve a degradação desse composto, já que a exposição a luz é mais intensa. Quanto ao PIR presente no material particulado, foi observada uma afinidade maior de acúmulo no *L. multiflorum*, quando comparado com os outros compostos, sendo esta tendência observada também nos outros períodos de exposição do *L. multiflorum*. É importante mencionar, ainda, que a obtenção de correlação significativa apenas para os compostos mais pesados seria mesmo esperada no final do ano de 2009 em Cubatão, quando as temperaturas estavam elevadas e o índice pluviométrico alto. Os HPAs de massas moleculares menores, como naftaleno, estão presentes principalmente na fase gasosa da atmosfera (Zhu et al., 2009) e em temperaturas elevadas a proporção desses compostos presentes na fase gasosa deve aumentar. Os compostos mais pesados, em função da baixa pressão de vapor, estão associados às partículas presentes na atmosfera, mesmo em temperaturas mais elevadas. Os compostos com $\log K_{oa} < 8,60$ provavelmente foram acumulados nas plantas principalmente através dos compostos presentes na fase gasosa da atmosfera. Krauss e colaboradores (2005) observaram que plantas podem adsorver compostos orgânicos com $\log K_{oa} < 8,5$ em equilíbrio com os presentes na fase gasosa da atmosfera, enquanto que a deposição gasosa sobre a vegetação pode ser limitada para os compostos com $8,5 < \log K_{oa} < 11$, e ainda compostos com $\log K_{oa} > 11$ podem se acumular nas plantas exclusivamente através das partículas. Além disso, na região de Cubatão o índice de precipitação foi elevado, principalmente no período de dezembro a março, e os compostos mais leves podem ter sido solubilizados mais facilmente na água, como o naftaleno, enquanto os mais pesados devem ter sido adsorvidos preferencialmente em frações orgânicas, como sobre as folhas do *L. multiflorum*. Manoli e Samara (1999) observaram que 70% do BaP presente na precipitação estava adsorvido em partículas, enquanto o naftaleno, devido a sua solubilidade em água, estava presente predominantemente como soluto na água de chuva.

Ainda, as altas temperaturas e intensidade luminosa são consideradas favoráveis para que ocorram reações químicas e/ou fotoquímicas com os HPAs na atmosfera e alguns estudos sugerem que tais compostos na fase gasosa são mais suscetíveis às reações químicas que os presentes na fase particulada (WILD & JONES, 1995; RAVINDRA et al., 2008).

4.5 AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR HPAS EM CUBATÃO ATRAVÉS DO ACÚMULO EM FOLHAS DE *L. multiflorum*

Os resultados de acúmulo de HPAs nas folhas das três espécies utilizadas neste estudo mostraram que as plantas de *L. multiflorum* apresentaram as maiores concentrações e as melhores correlações entre BCF e Koa, com relação a *P. guajava* e *T. pulchra*, discutido anteriormente. Desta forma, a contaminação atmosférica por HPAs nos diferentes locais de estudo será discutida com base no acúmulo destes em folhas de *L. multiflorum*. É importante mencionar também que, para o *L. multiflorum*, os valores de concentração foliar de HPAs de três exposições consecutivas foram igualmente reunidos, a fim de observar a tendência destes compostos orgânicos na atmosfera em diferentes condições meteorológicas a cada 12 semanas, nos períodos de outubro de 2009 a janeiro de 2010 e janeiro a abril de 2010 nos cinco locais de estudo indicados nas figuras 22 e 23 (CM5, CM1, CEPEMA, RP, Centro). Cabe mencionar que, nos períodos de abril a julho de 2009 e julho a outubro de 2009, não serão apresentados os dados obtidos no CM1, em função do atraso no início dos experimentos nesse local e também por perdas das plantas no campo.

Assim, as concentrações individuais para os compostos de HPAs presentes em folhas de *L. multiflorum*, expostas nos diferentes locais e nos períodos de abril a julho de 2009, julho a outubro de 2009, outubro de 2009 a janeiro de 2010 e janeiro a abril de 2010 são apresentadas em boxplot nas Figuras 20, 21, 22 e 23, respectivamente.

No período abril a julho de 2009 (1º período de exposição) (Figura 20) nos locais CM5, Cepema, RP e Centro, os compostos NAF, ACE e ANT destacaram-

se entre os de massas moleculares menores (Figura 20, A). Neste período, o NAF apresentou uma tendência (não significativa) em ser mais abundante no Cepema e Centro, enquanto que o composto ANT mostrou uma tendência em acumular mais nas plantas expostas no Centro. Ainda os compostos FLU, FEN e FLT, cujas concentrações foram multiplicadas por 10 na figura 20 (A) para facilitar a visualização, apresentaram concentrações baixas com relação ao NAF, ACE e ANT, não havendo diferenças significativas no acúmulo foliar desses compostos nos diferentes locais. Considerando o acúmulo dos compostos mais pesados, verificou-se que as folhas de plantas de *L. multiflorum* expostas no CM5 e RP nesse 1º período de exposição (Figura 20, B), tendeu a acumular mais o composto BkF, enquanto o composto PIR destacou-se no CEPEMA e RP. Há uma tendência também não significativa de uma maior concentração dos compostos BaA e BbF nas plantas do Cepema e Centro, com relação aos outros locais e do composto CRI em todos os locais, porém principalmente no CM5.

27 de abril a 20 de julho de 2009

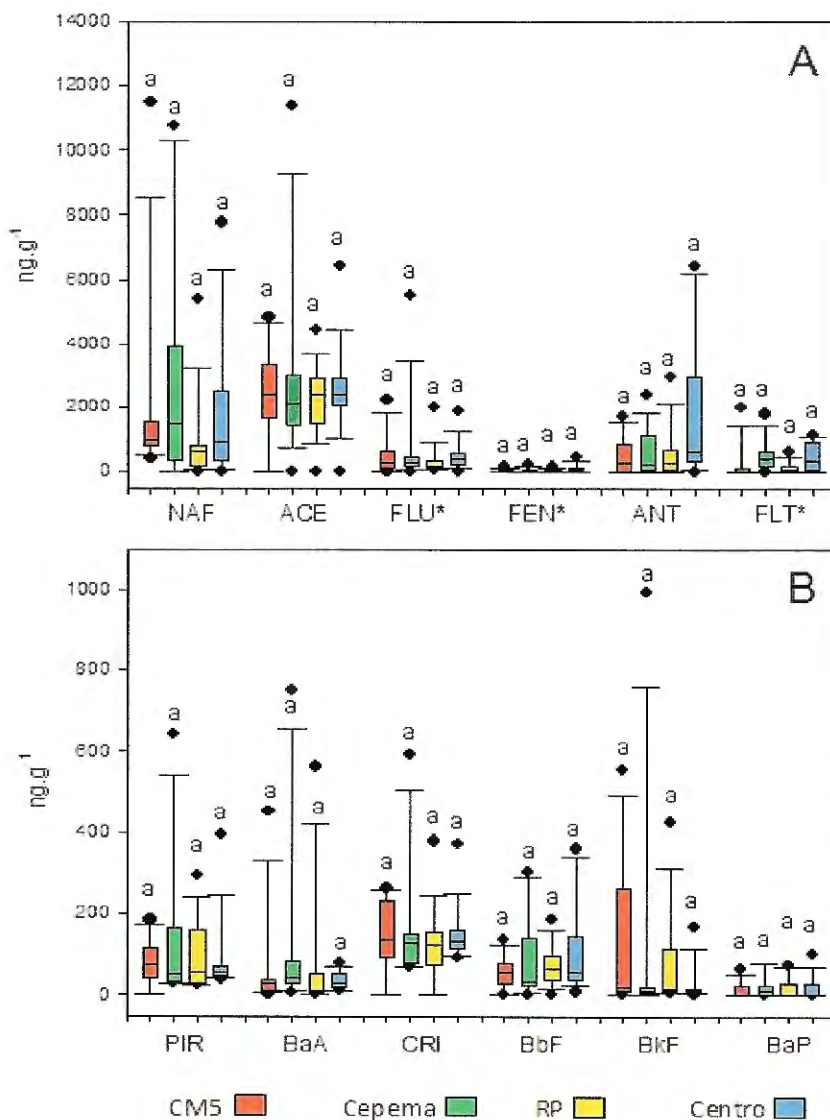


Figura 20. Concentrações individuais para os compostos NAF, ACE, FLU, FEN, ANT e FLT (A) e PIR, BaA, CRI, BbF, BkF e BaP (B) presentes em folhas de *L. multiflorum*, expostas no CM5, CEPEMA, RP e CENTRO, no período de abril a julho de 2009. Letras diferentes acima de cada box indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os os diferentes locais para os mesmos compostos. Os compostos marcados pelo símbolo * apresentam concentrações multiplicadas por dez.

Quanto ao período de julho a outubro (2º período de exposição), o composto NAF (Figura 21, A) apresentou-se em concentrações elevadas nas folhas de *L. multiflorum* expostas no Cepema e no Centro, porém as diferenças não foram significativas com relação aos outros locais de estudo. As plantas expostas em todos os locais também acumularam mais o composto ACE, com relação aos outros compostos. Ainda considerando os compostos mais leves no 2º período de exposição, destacou-se também o composto ANT no Cepema e no Centro. Os compostos PIR, CRI e BkF e os compostos BaA e BbF destacaram-se respectivamente nas plantas introduzidas nos locais CEPEMA e Centro (Figura 21, B), com relação aos outros locais de estudo. É importante observar que neste período, assim como no primeiro período de exposição, não houve diferenças significativas entre os diferentes locais, para os mesmos compostos.

No período de outubro de 2009 a janeiro de 2010 (3º período de exposição) o acúmulo do composto ACE nas folhas de *L. multiflorum* foi mais alto do que o dos outros compostos, em todos os locais de estudo, principalmente no Centro (Figura 22, A). É possível observar ainda que o NAF esteve em concentração mais elevada no CEPEMA do que nos outros locais. Quanto os compostos apresentados na Figura 22 (B), ainda no 3º período de exposição, houve uma tendência não significativa dos compostos PIR, BaA, CRI e BbF acumularem nas plantas expostas no Centro, enquanto no CEPEMA destacaram-se os compostos PIR e BkF.

20 de julho a 15 de outubro de 2009

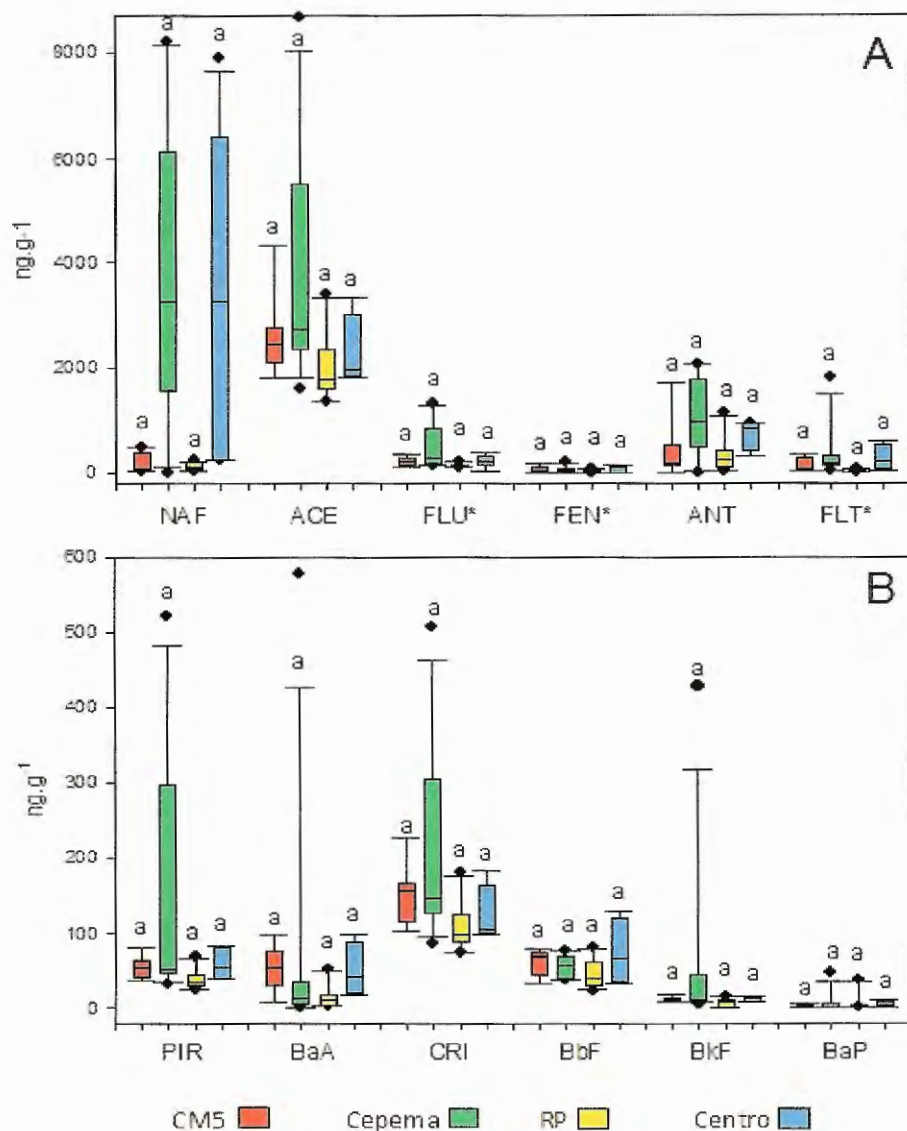


Figura 21. Concentrações individuais para os compostos NAF, ACE, FLU, FEN, ANT e FLT (A) e PIR, BaA, CRI, BbF, BkF e BaP (B) presentes em folhas de *L. multiflorum*, expostas no CM5, CEPEMA, RP e CENTRO, no período de julho a outubro de 2009. Letras diferentes acima de cada box indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os diferentes locais para os mesmos compostos. Os compostos marcados pelo símbolo * apresentam concentrações multiplicadas por dez.

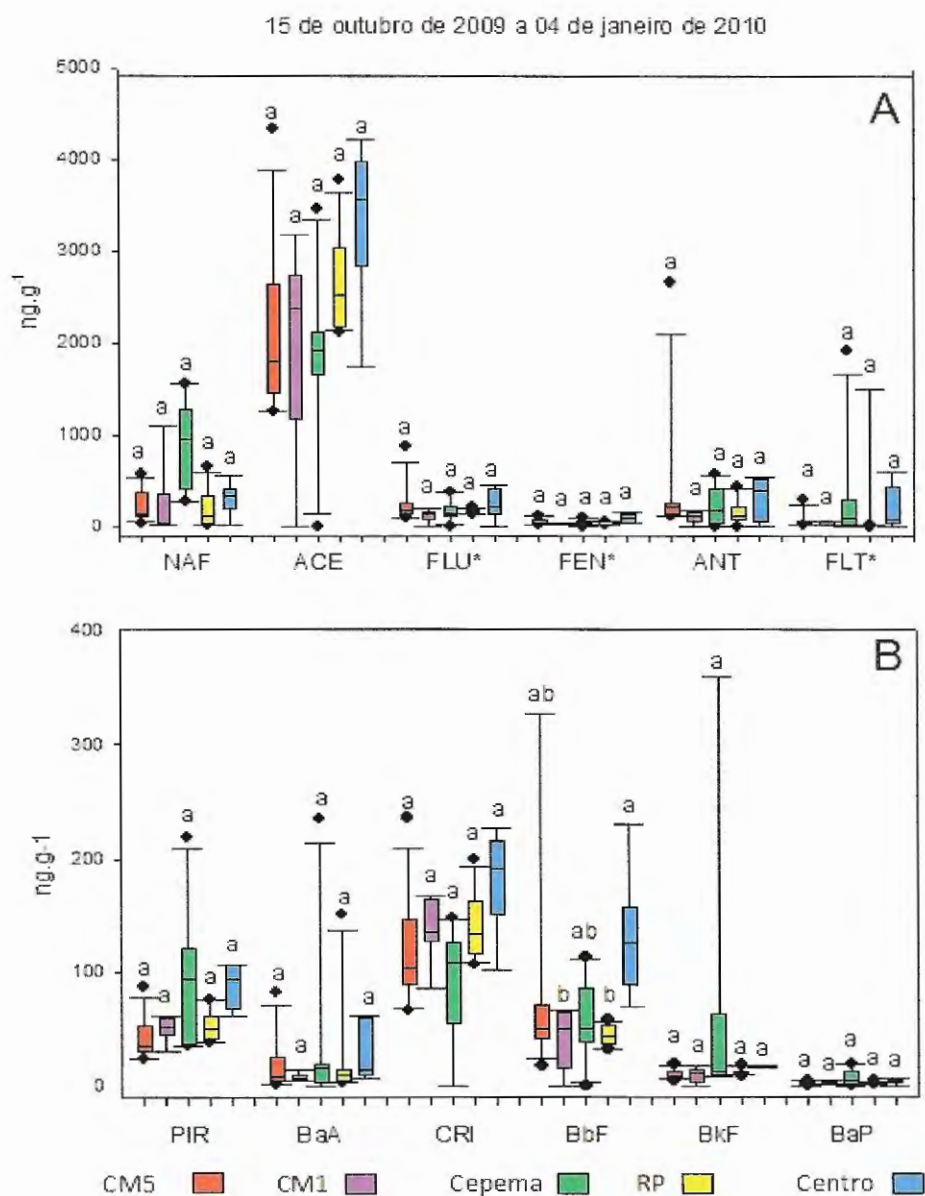


Figura 22. Concentrações individuais para os compostos NAF, ACE, FLU, FEN, ANT e FLT (A) e PIR, BaA, CRI, BbF, BkF e BaP (B) presentes em folhas de *L. multiflorum*, expostas no CM5, CM1, CEPEMA, RP e CENTRO, no período de outubro de 2009 a janeiro de 2010. Letras diferentes acima de cada box indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre diferentes locais para os mesmos compostos. Os compostos marcados pelo símbolo * apresentam concentrações multiplicadas por dez.

No 4º período de exposição (janeiro a abril de 2010), houve um perfil diferente de acúmulo de HPAs na folhas de *L. multiflorum* com relação aos outros períodos, pois ocorreu uma tendência dos compostos NAF, ACE, FLU, ANT, PIR, BaA e CRI (Figura 23, A e B) se acumularem mais em plantas expostas no RP do que nos outros pontos, porém observando-se diferenças significativas apenas para o composto ANT, com relação aos locais CM1 e CM5. Para o ACE, as variações entre os locais foram menos evidentes do que as observadas para os outros compostos. O composto FLU também esteve em concentrações mais elevadas no CM1 do que no CM5, CEPEMA e Centro. Entre os compostos mais pesados (Figura 23, B), o acúmulo foliar de PIR, CRI, BbF foi mais evidente em todos os locais do que os demais compostos. É importante observar que, no período em questão, o composto BaP se acumulou mais nas plantas expostas no CM5, em relação aos outros locais, porém essas diferenças não foram significativas.

Assim, de uma maneira geral, os compostos mais presentes em todos os locais de estudo são NAF, ACE e ANT, entre os mais leves, e CRI, BkF, BbF e PIR, entre os mais pesados. No período de abril de 2009 a janeiro de 2010, os locais mais impactados por HPAs pareceram ser o Cepema e o Centro, enquanto as plantas expostas no RP apresentou as maiores concentrações no período de janeiro a abril de 2010.

Para melhor avaliar a presença desses compostos nos locais de estudo, calcularam-se, também, sua abundância relativa e a soma dos HPAs acumulados nas plantas expostas nos diferentes locais e períodos de exposição. Ainda, como mencionado anteriormente, essas estimativas foram feitas a partir da média dos dados presentes entre o quartil superior e o quartil inferior, ou seja, em um intervalo de confiança de 25% a 75% dos valores, desconsiderando, assim, os valores altos e baixos muito discrepantes.

04 de janeiro a 05 de abril de 2010

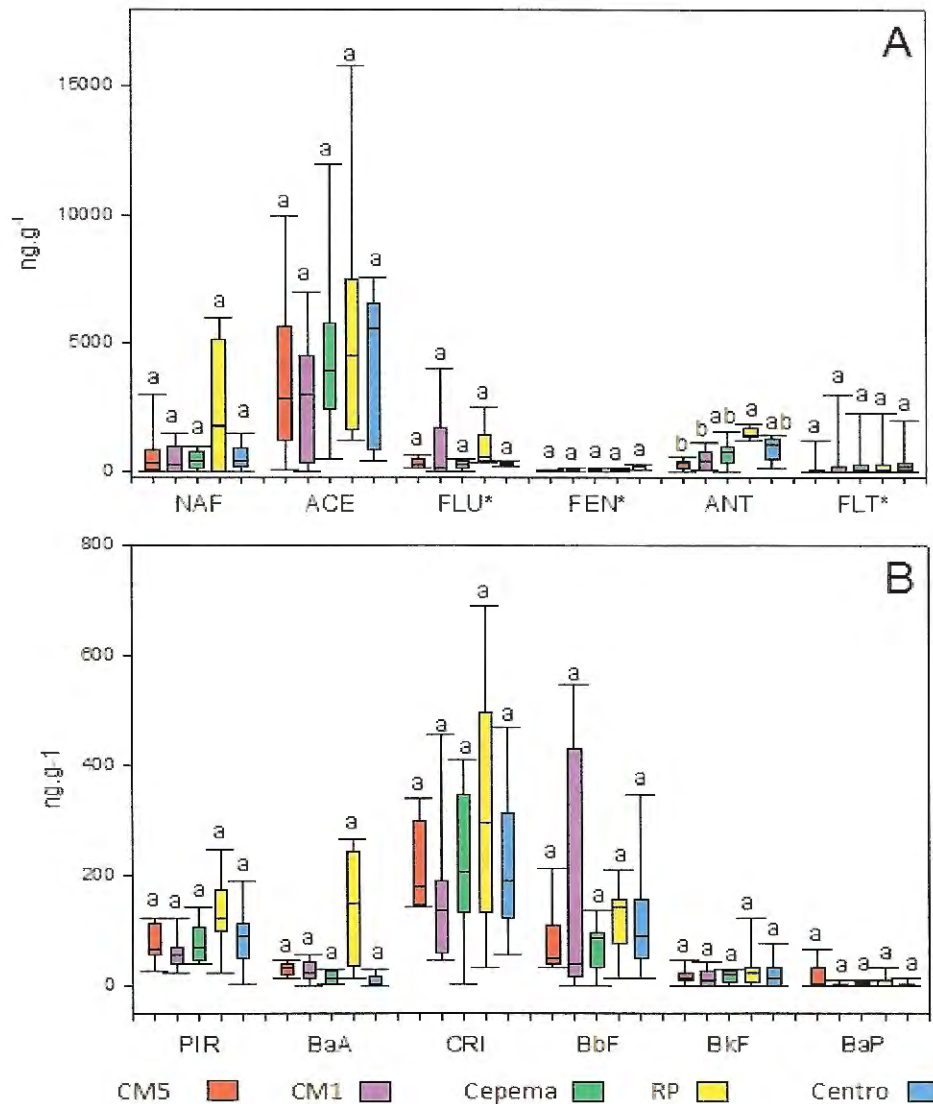


Figura 23. Concentrações individuais para os compostos NAF, ACE, FLU, FEN, ANT e FLT (A) e PIR, BaA, CRI, BbF, BkF e BaP (B) presentes em folhas de *L. multiflorum*, expostas no CM5, CM1, CEPEMA, RP e CENTRO, no período de janeiro a abril de 2010. Letras diferentes acima de cada box indicam diferenças significativas ($p < 0,05$) entre os diferentes locais para os mesmos compostos. Os compostos marcados pelo símbolo * apresentam concentrações multiplicadas por dez.

Na Figura 24, é apresentada a abundância relativa dos HPAs avaliados neste estudo e quantificados em folhas de *L. multiflorum*, em diferentes locais de exposição e períodos. Os compostos de massas moleculares menores, como NAF, ACE e ANT, foram majoritários entre os HPAs avaliados. Para ACE, foram encontradas as maiores abundâncias relativas em quase todas as exposições e em todos os locais, quando comparadas às dos outros compostos. Esse composto representou respectivamente 57 % e 66 % da soma total de HPAs acumulados nas folhas de *L. multiflorum* expostas no CM5 e RP no 1º período de exposição (abril a julho de 2009) e 72 % e 76 % no 2º período de exposição (julho a outubro de 2009). Nos períodos de outubro de 2009 a janeiro de 2010 (3º período) e janeiro a abril de 2010 (4º período), as abundâncias relativas de ACE foram maiores, respectivamente, no CM1 (82 %) e CM5 (81 %). Para NAF, as maiores abundâncias relativas foram verificadas no 2º período de exposição, representando 45 % e 39 % do total de HPAs, no CEPEMA e Centro, respectivamente. Quanto ao ANT, as maiores abundâncias relativas foram observadas no CEPEMA e Centro para 1º, 2º e 4º períodos de exposição, apresentando valores entre 15 e 17 %. Entre os HPAs mais pesados, destacaram-se o PIR, CRI e BbF em todos os locais e nos quatro períodos. O composto BkF apresentou as maiores concentrações em folhas de *L. multiflorum* no CM5 (1º período de exposição) e no CEPEMA (3º período de exposição), apresentando abundâncias relativas de 1,8 % e 2,3 %, respectivamente. BaP, um marcador da presença de outros compostos carcinogênicos (CALLÉN et al., 2011), apresentou-se proporcionalmente em maiores concentrações no CEPEMA (1º período de exposição) e no CM5 (4º período de exposição), apresentando abundâncias relativas de 0,26 % e 0,25 %, respectivamente.

Como mencionado anteriormente para as PTS com base em Magalhães et al. (2007), o perfil ou a abundância relativa individual destes compostos acumulados sobre as plantas de *L. multiflorum* poderiam igualmente ser sugeridos como assinaturas confiáveis de fontes de emissão, especialmente quando marcadores inorgânicos, como os metais pesados, não estão disponíveis. As principais fontes emissoras de HPAs são a queima de carvão, petróleo e seus

derivados e da madeira e os compostos naftaleno, acenafteno e acenaftileno são predominantes, entre os HPAs presentes em tais emissões (SHAKYA & GRIFFIN, 2010).

NAF, o segundo composto mais presente nos locais de estudo, é o mais simples e também o mais abundante dos HPAs encontrados em ambientes poluídos. Entre as fontes de emissão desse composto, destacam-se a volatilização no refino do petróleo e na combustão de combustíveis fósseis e queima de madeira (LU et al., 2005).

O composto ANT foi também um dos principais compostos acumulados nas plantas de *L. multiflorum* em todos os locais de exposição e em todos os períodos. Porém no CEPEMA e Centro, seu acúmulo foi mais evidenciado do que nos demais locais. Este composto pode ser associado a resíduos de óleo (NETTO et al., 2007) e também às emissões de indústrias de cimento (YANG et al. 1998). Além do ANT, o composto ACE, que foi predominante nas plantas em todos os locais, é detectado em maiores concentrações nas emissões de industriais de cimento (YANG et al. 1998).

Entre os compostos mais pesados, a abundância relativa de PIR, CRI e BbF presentes em folhas de *L. multiflorum* foi geralmente elevada em todos os locais e períodos de exposição, enquanto o composto BkF apresentou concentrações mais significativas no CM5 (1º período de exposição) e Centro (3º período de exposição). A combustão de óleo e os processos de incineração estão associados à concentração elevada de pireno (RAVINDRA et al., 2006a). Em queimadas florestais (biomassa), as concentrações de criseno são abundantes e o composto pireno é considerado um bom traçador da queima de biomassa (MAGALHÃES et al., 2007). Os compostos BkF e BbF são bons marcadores de emissões de veículos a diesel. Porém é conhecido também que veículos automotores movidos a gasolina e diesel emitem fenantreno, fluoranteno e pireno em quantidades elevadas (NETTO et al., 2007). Deve-se mencionar que além das emissões oriundas da combustão e relacionadas ao transporte, existem emissões adicionais de HPAs, devido ao desgaste de pneus, asfalto e freios. Ainda, considerando a

predominância de BkF sugere-se que este é formado pela combustão de carvão (RAVINDRA et al., 2008).

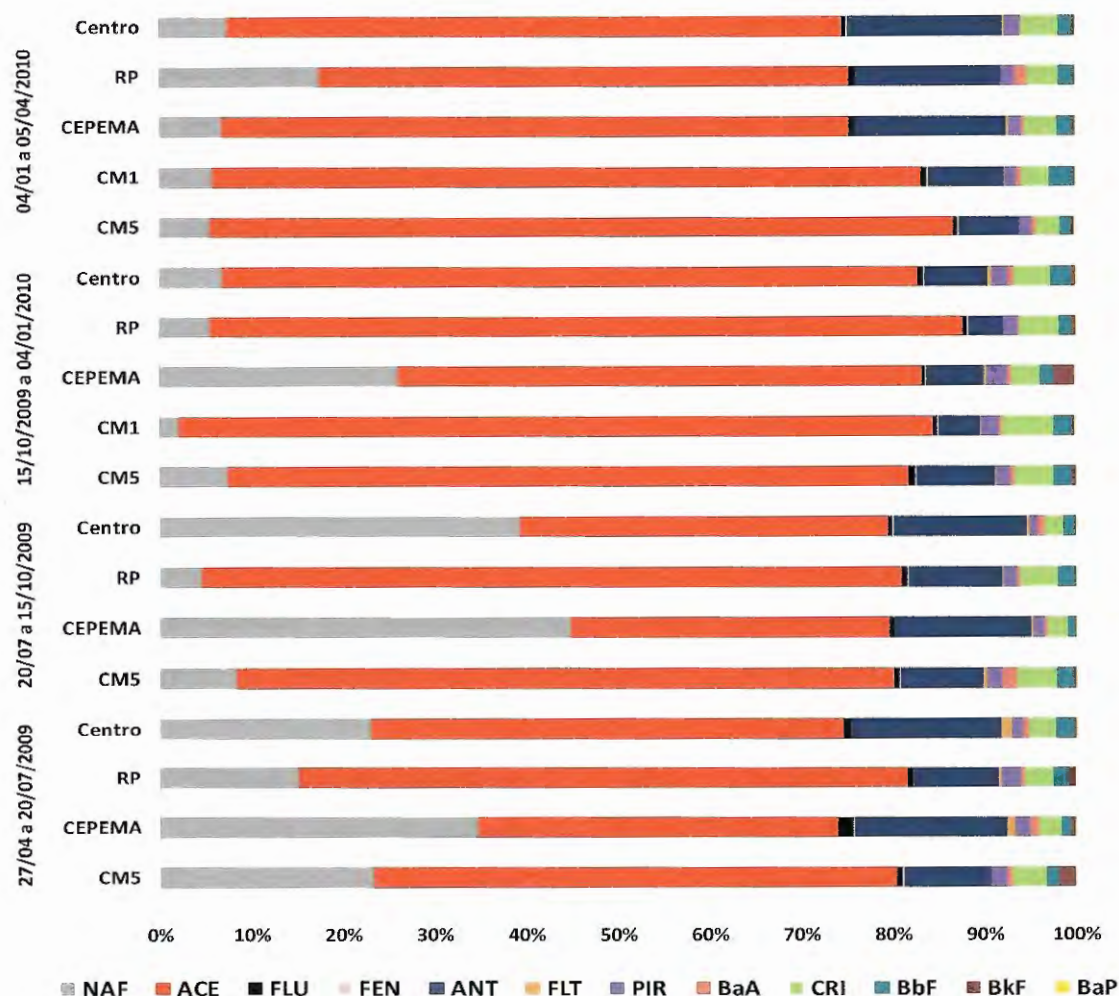


Figura 24. Abundância relativa dos HPAs detectados em folhas de *L. multiflorum*, em diferentes locais de exposição e períodos.

As médias das concentrações individuais de HPAs e a soma destes, considerando somente os valores dentro do intervalo de confiança (quartis entre 25 e 75% representados pelos retângulos nas figuras 20, 21, 22 e 23), presentes em folhas de *L. multiflorum* para os períodos de abril a julho de 2009 (1º período de exposição), julho a outubro de 2009 (2º período), outubro de 2009 a janeiro de 2010 (3º período) e janeiro a abril de 2010 (4º período), são apresentadas na Tabela 9.

A soma das concentrações dos HPAs no 1º, 2º, 3º e 4º períodos de exposição variaram, respectivamente, de 3561 ng.g⁻¹ (RP) a 5038 ng.g⁻¹ (Cepema), 2426 ng.g⁻¹ (RP) a 7729 ng.g⁻¹ (Cepema), 2525 ng.g⁻¹ (CM5) a 4683 ng.g⁻¹ (Centro) e 4419 ng.g⁻¹ (CM1) a 9185 ng.g⁻¹ (RP).

Desta forma, considerando os três primeiros períodos de exposição e observando ainda o conteúdo total de HPAs na Tabela 9, o CEPEMA e o Centro foram os locais com as maiores concentrações e o RP, para as duas primeiras exposições e CM1 para a terceira, foram os locais com as menores concentrações. No 4º período de exposição, a maior soma da concentração dos HPAs foi obtida no RP e a menor soma no CM1.

É importante observar que há uma variação sazonal na emissão de HPAs por algumas fontes na região de estudo. Cita-se como exemplo o aumento de fluxo de carros para o litoral nos períodos mais quentes do ano. Contudo, as fontes industriais são pouco alteradas. Assim, a maior soma de concentração de HPAs nas plantas de *L. multiflorum* expostas no RP, no período de janeiro a abril de 2010, pode ter sido em função do aumento de carros nesse período na Rodovia dos Imigrantes, cujo trecho inicial da serra está próximo ao local onde as plantas estiveram expostas. No período em questão, quando igualmente ocorreu um aumento na soma das concentrações dos HPAs em todos os demais locais, indicando que o aumento do fluxo de carros nas outras rodovias (Anchieta, Cônego Domênico Rangone e Manuel da Nóbrega), que levam ao litoral sul paulista contribuiu para esse aumento. Por outro lado, no período de outubro de 2009 a janeiro de 2010, em que provavelmente também ocorreu grande tráfego de veículos de passeio, foram encontradas concentrações baixas de HPAs nas plantas expostas no Cepema e no Caminho do Mar (CM1 e CM5), com relação ao outros períodos, mas houve um aumento proporcional da concentração de HPAs nas plantas do RP, quando se compara com os períodos de exposição anteriores. Assim, o aumento de fluxo de carros na Rodovia dos Imigrantes no 3º período deve ter contribuído com o aumento da concentração de HPAs nas plantas de *L. multiflorum* expostas no RP.

As fontes emissoras, a distância das fontes e as propriedades físico-químicas de cada HPA, que controlam a partição destes na fase particulada e gasosa, podem determinar o seu transporte e sua concentração atmosférica (DE NICOLA et al., 2008). Em áreas mais distantes das fontes emissoras, é esperado encontrar uma proporção maior de HPAs mais leves, de que em áreas mais próximas das fontes emissoras, pois os compostos presentes na fase gasosa possuem uma mobilidade maior (DE NICOLA, 2008). Porém, considerando o local RP, mais distante das fontes emissoras industriais, não foram verificadas diferenças nessas proporções entre os HPAs avaliados neste estudo, quando comparadas às encontradas nas plantas expostas nas outras áreas, provavelmente em função da proximidade deste local com a Rodovia dos Imigrantes. Reforça essa hipótese o fato de que, no último período de exposição, os compostos PIR, CRI, BaA e BbF, que são marcadores das emissões de veículos a diesel e gasolina, foram encontrados em concentrações proporcionalmente mais elevadas nas plantas do RP do que nas plantas dos outros locais. Ainda, o BaA é sugerido como um marcador de emissões de veículos pesados a diesel (VASCONCELLOS et al., 2003). Além disso, o composto CRI pode ser encontrado em concentrações elevadas na emissão da queima de óleo utilizado na geração de energia em muitas indústrias (KULKARNI & VENKATARAMAN, 2000).

No CM5 esperava-se maior predominância de HPAs, do que no Centro e RP, em função da proximidade à Refinaria de Petróleo, porém essas diferenças não foram observadas. Foi observada apenas a tendência de maior acúmulo de HPAs em folhas de *L. multiflorum* nos 3 primeiros períodos de exposição, com relação ao RP.

Ainda a concentração total de HPAs acumulados nas folhas de *L. multiflorum* em todos os locais de estudo ressalta a alta contaminação atmosférica nas áreas industrial e urbana de Cubatão, provenientes das emissões industriais e veiculares, quando comparada aos resultados obtidos por outros autores em outras regiões, utilizando outras espécies bioacumuladoras. Assim, De Nicola e colaboradores (2008), que realizaram um estudo em Nápoles (Itália) utilizando plantas de *Q. ilex* como acumuladoras de HPAs, encontraram concentrações

foliares de HPAs de 1134 a 3482 ng.g^{-1} , em áreas urbanas com grande tráfego veicular, enquanto no controle as concentrações variaram de 240 a 647 ng.g^{-1} . No Brasil, Pereira e colaboradores (2007) monitoraram as emissões de HPAs no Parque Estadual de Itatiaia (RJ) e em região industrial de Volta Redonda (RJ), utilizando uma bromélia endêmica como acumuladora. Os níveis de HPAs acumulados na bromélia em Volta Redonda (241 a 2029 ng.g^{-1}) foram superiores aos encontrados em Itatiaia (90 a 175 ng.g^{-1}).

Os compostos de HPAs podem ser agrupados em classes de acordo com o número de anéis aromáticos ou simplesmente anéis em suas estruturas, com a finalidade de estabelecer uma relação entre a volatilidade e os locais de monitoramento destes compostos (RODRIGUEZ et al., 2010). Assim, compostos com 3 ou 4 anéis possuem volatilidade média, estando presentes nas fases gasosa e particulada, enquanto compostos com 5 anéis, como o BaP, está presente exclusivamente na fase particulada.

A distribuição dos compostos de HPAs acumulados em folhas de *L. multiflorum*, expostas em diferentes locais de Cubatão, reflete um mecanismo misto de transporte e deposição desses compostos na atmosfera. Assim, compostos com 2 e 3 anéis podem ser transportados preferencialmente na fase gasosa, enquanto os com 4 anéis podem ser transportados na fase particulada e gasosa e compostos com 5 anéis, quase que exclusivamente na fase particulada da atmosfera (YUNKER et al., 2002). Como mencionado anteriormente, os compostos presentes na fase gasosa tem uma mobilidade maior na atmosfera que os presentes na fase particulada.

Tabela 9. Média (com dados dentro do intervalo de confiança) das concentrações individuais de HPAs e a soma dos compostos, em ng.g⁻¹, presentes em folhas de *L. multiflorum* em diferentes locais de exposição e períodos.

Período	Local	NAF	ACE	FLU	FEN	ANT	FLT	PIR	BaA	CRI	BbF	BkF	BaP	∑ HPAs
27/04 a														
20/07/2009	CM5	1066,7	2614,7	32,5	4,2	428,8	5,8	78,8	26,6	175,6	58,4	82,5	8,9	4583
	Cepema	1742,5	1985,0	81,6	3,3	842,8	44,5	77,2	51,5	127,0	49,9	20,3	12,9	5038
	RP	536,8	2369,1	18,3	3,5	330,0	7,7	73,5	16,2	112,9	60,4	27,5	4,6	3561
	Centro	1075,2	2407,4	37,6	4,4	762,6	51,7	55,5	32,3	135,0	90,1	13,0	5,3	4670
20/07 a														
15/10/2009	CM5	290,9	2516,9	21,7	4,6	316,2	13,5	55,2	58,6	151,5	63,5	10,8	2,5	3506
	Cepema	3461,6	2695,5	37,6	3,0	1146,3	22,1	92,7	18,8	177,3	55,2	16,9	2,2	7729
	RP	110,8	1854,7	12,5	3,2	249,5	2,9	34,2	10,3	101,2	40,8	4,9	1,4	2426
	Centro	2346,8	2408,8	21,5	10,8	868,4	19,4	50,1	43,2	131,8	67,2	8,1	5,2	5981
15/10/2009 a														
04/01/2010	CM5	185,8	1878,1	18,6	3,7	214,9	4,3	39,4	10,8	106,4	52,6	8,8	1,9	2525
	CM1	52,9	2171,1	12,9	2,4	118,2	4,4	51,3	9,7	147,5	52,6	9,6	3,4	2636
	Cepema	881,9	1952,1	14,3	2,8	213,4	13,0	75,9	14,1	104,5	53,6	77,0	5,5	3408
	RP	169,9	2538,0	15,3	2,3	115,3	1,7	49,0	8,7	129,8	45,7	11,2	1,9	3089
	Centro	317,5	3558,5	26,6	5,2	326,6	16,9	87,2	27,6	190,3	105,3	16,6	4,5	4683
04/01 a														
05/04/2010	CM5	330,6	4951,2	27,2	4,3	403,0	5,4	75,1	28,1	166,0	72,3	15,1	15,5	6094
	CM1	252,4	3423,7	27,3	4,4	364,6	4,9	54,2	24,9	136,8	116,2	7,6	2,2	4419
	Cepema	349,9	3543,7	24,2	4,6	860,0	13,6	68,0	14,2	185,7	84,0	18,2	2,0	5168
	RP	1602,8	5311,6	63,5	10,2	1452,0	3,3	131,8	124,7	321,4	140,1	20,5	3,2	9185
	Centro	455,7	4147,9	30,9	11,0	1037,3	25,2	96,8	5,6	253,7	90,3	22,1	1,4	6178

Na Figura 25, são apresentadas as somas de concentrações dos HPAs para compostos com 2 a 5 anéis, acumulados em folhas de *L. multiflorum*, em diferentes períodos de exposição e locais. As folhas de *L. multiflorum* acumularam majoritariamente compostos de massas moleculares menores, ou seja, compostos com 2 (NaF) ou 3 anéis (ACE, FLU, FEN e ANT). Considerando a soma dos HPAs com 3 anéis, as concentrações para 1º (abril a julho de 2009), 2º (julho a outubro de 2009), 3º (outubro de 2009 a janeiro de 2010) e 4º (janeiro a abril de 2010) períodos de exposição variaram de, respectivamente, 2.721 (RP) a 3.212 ng.g⁻¹ (Centro), 2.120 (RP) a 3.883 ng.g⁻¹ (Cepema), 2.115 (CM1) a 3.917 ng.g⁻¹ (Centro) e 3.820 (CM1) a 6.837ng.g⁻¹ (RP).

Nos três primeiros períodos de exposição, o NAF (2 anéis) se destacou no CEPEMA. Ainda neste local, as plantas de *L. multiflorum* também acumularam majoritariamente compostos com 3 anéis aromáticos, porém prevalecendo ACE e ANT. Esse resultado é coerente, pois as PTS coletadas no CEPEMA também continham mais ANT e ACE, do que os outros compostos analisados. Assim, na região devem prevalecer emissões desses compostos.

Esses resultados são coerentes com os encontrados na literatura. Lehndorff e Schwark (2009-Part1) observaram, em estudos de biomonitoramento, que plantas acumulam predominantemente compostos com 3 anéis aromáticos. Ainda, Lehndorff e Schwark (2006; 2009-Part II) avaliaram, em uma região industrial da Alemanha, o potencial de folhas de *Pinus nigra* em acumular partículas, HPAs e metais traço. Para os HPAs foi obtido um valor médio de 123,8 ng.g⁻¹. Para a soma dos compostos com 3 a 6 anéis aromáticos, o fenantreno foi dominante entre os compostos avaliados, em média, (47 ng.g⁻¹), seguido do fluoranteno (22 ng.g⁻¹) e pireno (13 ng.g⁻¹). Nesses trabalhos, foi possível determinar a distribuição espacial e temporal dos poluentes em questão para as regiões avaliadas.

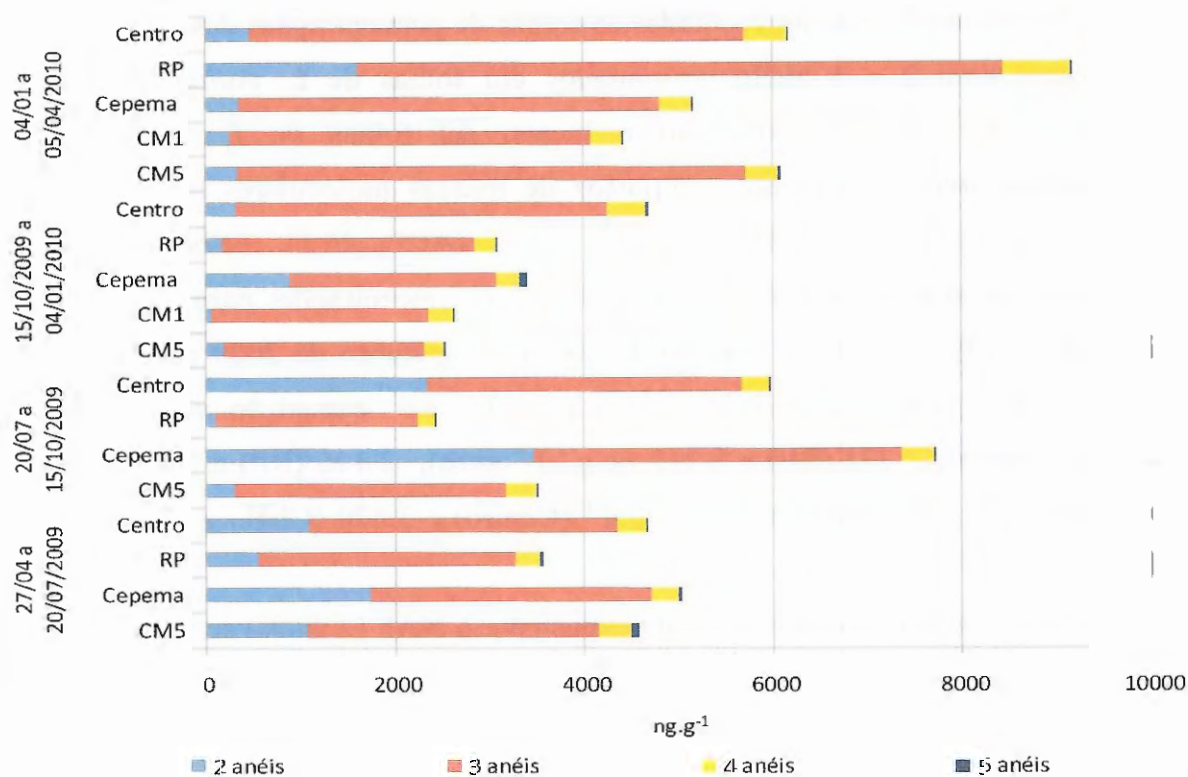


Figura 25. Soma das concentrações dos HPAs para compostos com 2, 3, 4 e 5 anéis, acumulados em folhas de *L. multiflorum*, em diferentes períodos de exposição e locais.

Razões entre as concentrações de alguns compostos de HPAs, usualmente entre os isômeros, têm sido usadas em alguns estudos para indicar possíveis origens de tais compostos orgânicos (YUNKER et al., 2002). A razão da concentração dos compostos FLT versus (PIR + FLT) é considerada a mais confiável para indicar possíveis fontes emissoras, pois abrange os compostos presentes nas fases gasosa e particulada (LEHNDORFF & SCHWARK, 2004). Além disso, os dois compostos possuem pontos de ebulição, pressão de vapor, propriedade de foto oxidação e coeficientes de partição ar/planta e ar/octanol similares (WEISS, 2000). Porém, tendências relacionadas às outras razões serão também consideradas no presente estudo.

Assim, com a finalidade de discriminar possíveis fontes de HPAs, foram calculadas razões entre as concentrações de HPAs presentes nas folhas de *L.*

multiflorum exposto nos diferentes locais de estudo. Na Tabela 10 são apresentados valores de razões entre as concentrações dos compostos FLT/(FLT+PIR), AN/ (AN+FEN) e BaA/(BaA+CRI), para os diferentes locais de estudo e períodos de exposição das plantas.

Tabela 10. Razões entre as concentrações dos compostos FLT/(FLT+PIR), AN/ (AN+FEN) e BaA/(BaA+CRI) acumulados nas folhas de *L. multiflorum*, considerando os diferentes locais de estudo e períodos de exposição das plantas.

	AN/(AN+FEN)					FLT/(FLT+PIR)					BaA/(BaA+CRI)				
	CM5	CM1	CEP	RP	CEN	CM5	CM1	CEP	RP	CEN	CM5	CM1	CEP	RP	CEN
1°	0,96	-	0,94	0,99	0,99	0,15	-	0,37	0,17	0,44	0,19	-	0,30	0,19	0,20
2°	0,95	-	0,99	0,97	0,98	0,18	-	0,25	0,08	0,28	0,25	-	0,14	0,11	0,26
3°	0,98	0,99	0,97	0,96	0,90	0,13	0,08	0,20	0,15	0,16	0,11	0,07	0,16	0,10	0,12
4°	0,94	0,82	0,99	0,99	0,95	0,08	0,12	0,15	0,03	0,23	0,13	0,18	0,05	0,33	0,04
Média	0,96	0,91	0,97	0,98	0,96	0,14	0,10	0,24	0,11	0,28	0,17	0,13	0,16	0,18	0,16

Na literatura, geralmente os valores da razão FLT/(FLT + PIR) abaixo de 0,50 pode indicar HPAs provenientes de óleo mineral (petróleo) e acima desse valor, os HPAs emitidos pela combustão de madeira e carvão (BUDZINSKI et al., 1997). As razões abaixo de 0,5 também podem indicar os processos de combustão de óleo mineral e as emissões de veículos a diesel e gasolina (LEHNDORFF & SCHWARK, 2004). Para a exaustão de veículos a diesel, essa razão não é uniforme (0,20 a 0,58), sugerindo que o diesel não queimado presente nessas emissões deprecia a proporção de FLT (LEHNDORFF & SCHWARK, 2004).

A razão FLT/(FLT + PIR), nas plantas expostas em CM5, CM1, CEPEMA, RP e Centro, nos diferentes períodos de exposição, variou, de: 0,15 (CM5) a 0,44 (Centro) para a 1ª exposição; 0,08 (RP) a 0,28 (Centro) para a 2ª exposição; 0,08 (CM1) a 0,20 (CEPEMA) para a 3ª exposição e 0,03 (RP) a 0,23 (Centro) para a 4ª exposição. Esses resultados sugerem então que os HPAs acumulados nas plantas devem ter sido provenientes da volatilização destes de óleo mineral e das emissões veiculares e a queima de óleo. Porém é observada

uma tendência dessa razão ser maior no CEPEMA e Centro do que nos outros locais, provavelmente em função das emissões.

Considerando a razão $BaA/(BaA+CRI)$, na literatura valores abaixo de 0,20 sugerem HPAs provenientes do petróleo, enquanto valores de 0,20 a 0,35 indicam HPAs oriundos de processos de combustão e também do petróleo, e acima de 0,35 pode ser atribuída a processos de combustão (SOCLO et al., 2000). Neste estudo, considerando os resultados obtidos nos quatro períodos, a razão $BaA/(BaA+CRI)$ variou de: 0,19 (Centro) a 0,30 (CEPEMA) para a 1ª exposição; 0,11 (RP) a 0,26 (Centro) para a 2ª exposição; 0,07 (CM1) a 0,16 (CEPEMA) na 3ª exposição e 0,04 (Centro) a 0,33 (RP) para a 4ª exposição (Tabela 10). Os maiores valores dessa razão são encontrados no CEPEMA (1º período de exposição) e no RP (4º período de exposição). Mas, a média dessa razão, para cada local, nos diferentes períodos não diferiram de forma evidente entre os locais de estudo, não indicando HPAs oriundos de processos de combustão. É importante mencionar que essa razão é normalmente elevada nas emissões de fábricas de asfalto e betume (ORECCHIO, 2007). O composto CRI, por sua vez, pode ser encontrado em concentrações mais elevadas do que outros compostos, na emissão da queima de óleo utilizado na geração de energia em muitas indústrias, fazendo com que essa razão apresente valores baixos. Como o composto CRI é mais estável quimicamente que o composto BaA (DE MARTINIS et al., 2002), os valores da razão $BaA/(BaA+CRI)$ podem ter sido subestimados no presente estudo. Ainda avaliando a razão $BaA/(BaA+CRI)$, porém presentes em material particulado, estudos indicam que tal razão diminui em um período superior a três dias quando expostos a radiação solar e agentes químicos (CICCIOLI et al., 1996). Nas plantas, essa razão também deve diminuir pelo mesmo motivo, porém quando tais compostos são adsorvidos na superfície das folhas deve ocorrer uma proteção maior com relação à presença destes no material particulado.

A razão $ANT/(ANT + FEN)$ menor que 0,10 pode indicar fontes de HPAs provenientes de óleo mineral (petróleo), enquanto uma razão maior que 0,10 pode indicar uma dominância de HPAs oriundos de processos de combustão

(BUDZINSKI et al., 1997). Neste estudo, a razão $ANT / (ANT + FEN)$ variou de 0,82, estimada para as plantas introduzidas no CM1 no 4º período, a 0,99, encontrada em diferentes períodos nas plantas de todos os locais, exceto no CM5, indicando HPAs oriundos de processos de combustão. Valores da razão $ANT / (ANT + FEN)$ próximos a um (1) indicam que as fontes do composto ANT ficam próximas aos locais de estudo, pois a degradação deste é muito rápida se comparada com a de FEN (WANG et. al., 2005).

Assim, as razões avaliadas neste estudo parecem indicar uma variedade de fontes emissoras de HPAs em Cubatão, tanto móveis e quanto fixas. Além disso, a interpretação dessas razões difere com os encontrados na literatura devido aos diferentes combustíveis utilizados no Brasil e pelas distintas fontes emissoras. Deve-se considerar também que a degradação química e fotoquímica dos HPAs presentes na atmosfera difere entre as diversas regiões do Brasil e principalmente com relação às encontrados, por exemplo, na Europa e Estados Unidos.

As razões entre os HPAs dependem também de algumas variáveis como influências meteorológicas, processos de fotodegradação de tais compostos e principalmente das fontes emissoras. Ainda, as razões encontradas neste estudo não permitem indicar com precisão possíveis origens de tais compostos orgânicos. Porém, foi possível apontar as possíveis fontes emissoras de HPAs, oriundas de processos de combustão e volatilização, através de um gráfico de dispersão (Figura 26) entre as razões dos compostos $BaA / (BaA + CRI)$ e $FLT / (FLT + PIR)$ acumulados em folhas de *L. multiflorum*, nos diferentes locais de exposição e para todos os períodos. Assim, verificou-se uma tendência indicada por valores menores para as duas razões no RP serem oriundas principalmente do óleo mineral, enquanto nos locais CEPEMA e Centro as emissões parecem provenientes de processos de combustão, já que ambas as razões mostram uma tendência a serem maiores que verificadas no RP. O local CM5 parece intermediário entre os locais RP e CEPEMA. Porém, é importante ressaltar que no 4º período de exposição das plantas de *L. multiflorum* a razão de $BaA / (BaA + CRI)$ encontrada no RP foi maior que as encontradas nos outros

locais, apontando uma contribuição maior neste período dos HPAs oriundos de processos de combustão.

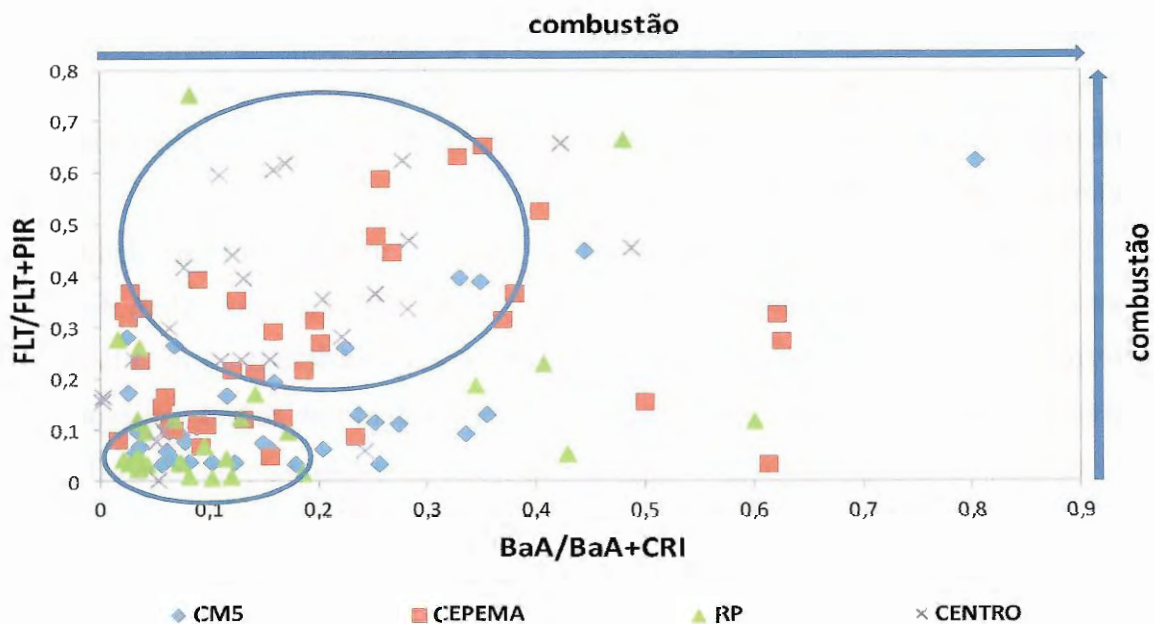


Figura 26. Dispersão entre as razões dos compostos FLT / (FLT + PIR) e BaA / (BaA+CRI) acumulados em folhas de *L. multiflorum*, nos diferentes locais de exposição e para todos os períodos.

5. CONCLUSÕES

Entre as espécies vegetais testadas, o *L. multiflorum* mostrou maior eficiência em acumular em suas folhas os compostos de HPAs. Porém, através da regressão linear entre logBCF e logKoa foi possível verificar que essa gramínea é uma eficiente biomonitora de HPAs leves e pesados presentes na fase particulada da atmosfera em temperaturas ambientes amenas e em períodos menos chuvosos.

As plantas acumulam predominantemente compostos de HPAs com baixa massa molecular.

Entre os HPAs avaliados, os compostos NAF, ANT e ACE foram detectados em maiores concentrações nas folhas de *L. multiflorum*, em todos os locais de estudo. Entre os compostos mais pesados destacaram-se o CRI, PIR, BbF e BkF.

As concentrações de HPAs acumuladas nas folhas de *L. multiflorum*, durante os períodos de exposição e locais de estudo, indicaram variações espaciais e sazonais. Assim, o CEPEMA e Centro receberam uma carga maior de HPAs oriundos fontes pirogênicas, com relação aos outros locais. Além disso, CEPEMA, Centro e RP são mais afetados pelas emissões veiculares que os locais CM5 e CM1. Porém todos os locais parecem ser afetados por emissões industriais, sendo que RP provavelmente receba a menor carga dessas emissões. Ainda, nos períodos mais quentes do ano ocorreu um aumento na soma das concentrações dos HPAs em todos os locais, principalmente no RP, ocasionado provavelmente pelo aumento do fluxo de carros para o litoral.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRANTES, R.; ASSUNÇÃO, J.V.; PESQUERO, C.R. (2004). Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from light-duty diesel vehicles exhaust. *Atmospheric Environment* 38(11), 1631–1640.

ALVES, C. (2005). Aerossóis: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Química Nova* 28(5), 859–870.

AMODIO, M.; CASELLI, M.; GENNARO, G.; TUTINO, M. (2009). Particulate PAHs in two urban areas of Southern Italy: Impact of the sources, meteorological and background conditions on air quality. *Environmental Research* 109, 812–820.

ARNDT, U.; SCHWEIZER, B. (1991). The use of bioindicators for environmental monitoring in tropical and subtropical countries. In: *Biological monitoring. Signals from the environment* (Elleberg et al., eds.). Vieweg, Eschborn, p. 199–298.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). (1995). Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). US Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.html>.

SANTOS, C.Y.M.; AZEVEDO, D.A.; NETO, F.R.A. (2002). Selected organic compounds from biomass burning found in the atmospheric particulate matter over sugarcane plantation areas. *Atmospheric Environment* 36(18), 3009–3019.

BACCI, E.; CALAMARI, D.; GAGGI, C.; VIGHI, M. (1990). Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves: experimental measurements and correlation. *Environmental Science and Technology* 24, 885–889.

BAKKER, M.I.; TOLLS, J.; KOLLÖFFEL, C. (2000). Atmospheric deposition of SOCs to plants. In: Lipnick, R.L., Hermens, J.L.M., Jones, K.C., Muir, D.C.G. (Eds.), *Persistent, Bioaccumulative and Toxic Chemicals I: Fate and Exposure*, American Chemical Symposium Series, pp. 218–236.

- BARBER, J.L.; THOMAS, G.O.; KERSTIENS, G.; JONES, K.C. (2004). Current issues and uncertainties in the measurement and modelling of air-vegetation exchange and within-plant processing of POPs. *Environ. Pollut.* 128, 99–138.
- BARON, P.A.; WILLEKE, K. (2001). Aerosol fundamentals. In: Baron, P.A., Willeke, K. (Eds.), *Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications*, second ed. Wiley, New York, pp. 45–57.
- BOHME, F.; WELSCH-PAUSSCH, K.; MCLACHLAN, M. (1999). Uptake of airborne semivolatile organic compounds in agricultural plants: Field measurements of interspecies variability. *J. Environ. Sci Technol* 33, 1805–1813.
- BOITSOV, S.; JENSEN, H.K.B.; KLUNGSOYR, J. (2009). Natural background and anthropogenic inputs of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in sediments of South-Western Barents Sea. *Marine Environmental*, 68, 236–245.
- BRAUN, A.; SHAH, N.; HUGGINS, F. E.; HUFFMAN, G. P.; WIRICK, S.; JACOBSEN, C.; KELLY, K.; SAROFIM, A. F. (2004). Study of diesel PM with X-ray microspectroscopy. *Fuel* 83, 997–1000.
- BREIVIK, K.; VESTRENG, V.; ROZOVSKAYA, O.; PACYNA, J.M. (2006). Atmospheric emissions of some POPs in Europe: a discussion of existing inventories and data needs. *Environmental Science & Policy* 9 (7-8), 663–674.
- BUDZINSKI, H.; JONES, I.; BELLOCQ, J.; PIÉRARD, C.; GARRIGUES, P. (1997). Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Mar. Chem.* 58, 85–97.
- CALLÉN, M.S.; CRUZ, M.T.; LÓPEZ, J.M.; MURILLO, R.; NAVARRO, M.V.; MASTRAL, A.M. (2008). Some inferences on the mechanism of atmospheric gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at Zaragoza (Spain). *Chemosphere* 73 (8), 1357–1365.

CALLÉN, M.S.; CRUZ, M.T.; LÓPEZ, J.M.; MASTRAL, A.M. (2011). PAH in airborne particulate matter. Carcinogenic character of PM10 samples and assessment of the energy generation impact. *Fuel Processing Technology* 92(2), 176–182.

CAMBRA-LÓPEZ, M.; AARNINK, A.J.A.; ZHAO, Y.; CALVET, S.; TORRES, A.G. (2010). Airborne particulate matter from livestock production systems: A review of an air pollution problem. *Environmental Pollution* 158, 1–17.

CARMINITTI, L. (2008). Estabelecimento do potencial de plantas no monitoramento de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) presentes na atmosfera urbana de São Paulo, SP. Dissertação (Mestrado em Biodiversidade vegetal e meio ambiente, na área de concentração de plantas vasculares em análises ambientais) – Instituto de Botânica de São Paulo, São Paulo.

CARVALHO, L.R.F.; SOUZA, S.R.; KORN, M., B. S. MARTINS. (1995). Monitoring of the Ultrasonics Irradiation Effect on the Extration of Airbone Particulate Metter by Ion Chromatography, *Anal. Chin. Acta.*, 317, 171–179.

CASTELO, G.; GERBINO, T.C. (1993). Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons with an ion-trap mass detector and comparison with other gas chromatographic and high- performance liquid chromatographic techniques. *Journal of Chromatography A* 642 (1-2), 351–357.

CAVALCANTE, R.M; LIMA, D.M.; CORREIA, L.M.; NASCIMENTO, R.F.; SILVEIRA, E.R.; FREIRE, G.S.S.; VIANA, R.B. (2008). Técnicas de extrações e procedimentos de clean-up para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos da Costa do Ceará. *Química Nova*, 31 (6), 1371–1377.

CETESB. (2002). Avaliação dos Compostos Orgânicos Provenientes da Queima de Palha de Cana-de-Açúcar na Região de Araraquara e Comparação com Medições Efetuadas em São Paulo e Cubatão. Relatório Final.

CETESB. (2010). Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo 2009. São Paulo. 290 p. (Série Relatórios / CETESB, ISSN 0103-4103).

CHEN, H.W. (2004). Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water by Solid-Phase Microextraction and Liquid Chromatography. *Analytical Sciences*. 20, 1383–1388.

CHEN, S.J. et al. (2007). Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the pyrolysis of scrap tires. *Atmospheric Environment* 41(6), 1209–1220.

CHEN, B.H.; WANG, C.Y.; CHIU, C.P. (1996). Evaluation of Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Meat Products by Liquid Chromatography *J. Agric. Food Chem.* 44 (8), 2244–2251.

CHIU, C.P.; LIN, Y.S.; CHEN, B.H. (1997). Comparison of GC-MS and HPLC for Overcoming Matrix Interferences in the Analysis of PAHs in Smoked Food. *Chromatographia*, 44 (9/10), 497–503.

CICCIOLI, P. et al. (1996). Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere. *J. Geophys Res.* 101, 19567–81.

COLLINS, C.; FRYER, M.; GROSSO, A. (2006). Plant Uptake of non-ionic Organic Chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 40, 45–52.

DAISY, B.H. et al. (2002). Naphthalene, an insect repellent, is produced by *Muscodora vitigenus*, a novel endophytic fungus. *Microbiology* 148, 3737–3741.

DALLAROSA, J.; TEIXEIRA, E.C.; MEIRA, L.; WIEGAND, F. (2008). 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* 89, 76–92.

DAVIDSON, D.A., WILKINSON, A.C., BLAIS, J.M. (2003). Orographic cold-trapping of persistent organic pollutants by vegetation in mountains of Western Canada. *Environmental Science and Technology* 37, 209–215.

DE MARTINIS, B.S. et al. (2002). Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM 10 collected in São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment* 36, 307–314.

DE NICOLA, F.; MAISTO, G.; PRATI, M.V.; ALFANI, A. (2008). *Environmental Pollution* 153, 376–383.

DE NICOLA, F. et al. (2011). Biomonitoring of PAHs by using *Quercus ilex* leaves: Source diagnostic and toxicity assessment. *Atmospheric Environment* 45, 1428–1433.

DIRECTIVE 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air.

DOMINGOS, M. (1998). Biomonitoramento da fitotoxicidade da poluição aérea e da contaminação do solo na região do complexo industrial de Cubatão, São Paulo, utilizando *Tibouchina pulchra* Cogn. como espécie indicadora. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, São Paulo.

DOMINGOS, M. et al., (2002). Impactos de poluição atmosférica sobre remanescentes florestais. In: D.C. Bicudo, M.C. Forti & C.E.M. Bicudo (orgs.). Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI): Unidade de Conservação Ameaçada pela Urbanização de São Paulo. Editora da Secretaria de Estado de Meio Ambiente, São Paulo, pp. 221–249.

DOMINGOS, M., KLUMPP, A. & KLUMPP, G. (2003,a). Disturbances to the Atlantic rainforest in Southeast Brazil. In: Embersen, M. Ashmore & F. Murray (eds.). *Air Pollution Impacts on Crops and Forests. A global Assessment. Air Pollution Reviews – Vol. 4* Imperial College Press., London, pp. 287–308.

DOMINGOS, M. et al. (2003, b). Combined effects of air and soil pollution by fluoride emissions on *Tibouchina pulchra* Cogn., at Cubatão, SE Brazil, and their relations with aluminium. *Plant and Soil* 249 (2), 297–308.

DOMINGOS, M.; KLUMPP, A.; KLUMPP, G. (2009). Poluição atmosférica, uma ameaça à Floresta Atlântica da da Reserva Biológica de Paranapiacab. In: Lopes, M.I.M.S., Kirizawa, M. & Melo, M.M.R.F. (orgs.). Patrimônio da Reserva Biológica deo Alto da Serra de Paranapicaba. Instituto de Botânica, São Paulo, PP. 167–183.

EEA. (2007). Air Pollution in Europe 1990–2004. EEA Report No2/2007. European Environment Agency, Copenhagen.

KLUMPP, A.; KLUMPP, G.; DOMINGOS, M. (1994). Plant as bioindicators of air pollution at the Serra do Mar near the industrial complex of Cubatão, Brazil. *Environmental Pollution* 85:109-116.

LEDESMA, E.B.; MARSH, N.D.; SANDROWITZ, A.K.; WORNAT, M.J. (2002). Global Kinetic Rate Parameters for the Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Pyrolysis of Catechol, A Model Compound Representative of Solid Fuel Moieties. *Energy & Fuels* 16 (6), 1131–1336.

FENGER, J. (2009). Air pollution in the last 50 years – From local to global. *Atmospheric Environment* 43, 13–22.

FINIZIO, A.; MACKAY, D.; BIDDLEMAN, T.; HARNER, T. (1997). Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment* 31(15), 2289–2296.

FISMES, J.; PERRIN-GANIER, C.; EMPEREUR-BISSONNET, P.; MOREL, J.L. (2002). Soil-to-root transfer and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons by vegetables grown on industrial contaminated soils. *J. Environ. Qual.* 31, 1649–1656.

DOMINGOS, M. et al. (2003, b). Combined effects of air and soil pollution by fluoride emissions on *Tibouchina pulchra* Cogn., at Cubatão, SE Brazil, and their relations with aluminium. *Plant and Soil* 249 (2), 297–308.

DOMINGOS, M.; KLUMPP, A.; KLUMPP, G. (2009). Poluição atmosférica. uma ameaça à Floresta Atlântica da da Reserva Biológica de Paranapiacab. In: Lopes, M.I.M.S., Kirizawa, M. & Melo, M.M.R.F. (orgs.). Patrimônio da Reserva Biológica deo Alto da Serra de Paranapicaba. Instituto de Botânica, São Paulo, PP. 167–183.

EEA. (2007). Air Pollution in Europe 1990–2004. EEA Report No2/2007. European Environment Agency, Copenhagen.

KLUMPP, A.; KLUMPP, G.; DOMINGOS, M. (1994). Plant as bioindicators of air pollution at the Serra do Mar near the industrial complex of Cubatão, Brazil. *Environmental Pollution* 85:109-116.

LEDESMA, E.B.; MARSH, N.D.; SANDROWITZ, A.K.; WORNAT, M.J. (2002). Global Kinetic Rate Parameters for the Formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Pyrolysis of Catechol, A Model Compound Representative of Solid Fuel Moieties. *Energy & Fuels* 16 (6), 1131–1336.

FENGER, J. (2009). Air pollution in the last 50 years – From local to global. *Atmospheric Environment* 43, 13–22.

FINIZIO, A.; MACKAY, D.; BIDDLEMAN, T.; HARNER, T. (1997). Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmospheric Environment* 31(15), 2289–2296.

FISMES, J.; PERRIN-GANIER, C.; EMPEREUR-BISSONNET, P.; MOREL, J.L. (2002). Soil-to-root transfer and translocation of polycyclic aromatic hydrocarbons by vegetables grown on industrial contaminated soils. *J. Environ. Qual.* 31, 1649–1656.

FRASER, M.P.; CASS, G.R.; SIMONEIT, B.R.; RASMUSSEN, R.A. (1998b). Air quality model evaluation data for organics. 5. C6– C22 nonpolar and semipolar aromatic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1760–1770.

FREEMAN, D.J., CATTELL, F.C.R., 1990. Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 24, 1581–1585.

GAINES, J. W.; J.G., KINGHAM, S.; PEARCE, J.; STURMAN, A.P. (2005). A review of intraurban variations in particulate air pollution: Implications for epidemiological research. *Atmospheric Environment* 39, 6444–6462.

GÉLINAS, Y., PRENTICE, K.M., BALDOCK, J.A., HEDGES, J.I., 2001. An improved thermal oxidation method for the quantification of soot/graphitic black carbon in sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3519–3525.

GALINARO, C.A. (2006). Distinção entre cachaça produzida com cana-de-açúcar queimada e não queimada. Tese de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Carlos.

GÉLINAS, Y.; PRENTICE, K.M.; BALDOCK, J.A.; HEDGES, J.I. (2001). An improved thermal oxidation method for the quantification of soot/graphitic black carbon in sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3519–3525.

GODOI, A.F.L. et al. (2004). Fast Chromatographic determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples from sugar cane burning. *Journal of Chromatography A* 1027, 49–53.

GRAHAM, B. et al. (2003). Composition and diurnal variability of the natural Amazonian aerosol. *J. Geophys. Res. – Atmos.* 108, 4765.

GRATZ, L.D. et al. (2000). Interlaboratory comparison of HPLC-fluorescence detection and GC/MS: analysis of PAH compounds present in diesel exhaust. *Journal of Hazardous Materials*, 74 (1-2), 37–46.

HOLGATE, S. T.; SAMET, J. M.; KOREN, H. S.; MAYNARD, R. L. (1999). *Air Pollution and Health*. Academic Press: London.

HOWSAM, M.; JONES, K.C.; INESON, P. (2000). PAHs associated with the leaves of three deciduous tree species. I- Concentrations and profiles. *Environmental Pollution* 108, 413–424.

JACOBSON, M.Z. (2002). *Atmospheric Pollution: History, Science and Regulation*. Cambridge University Press.

JOURAEVA, V.A.; JOHNSON, D.L.; HASSETT, J.P.; NOWAK, D.J. (2002). Differences in accumulation of PAHs and metals on the leaves of *Tilia xeuclora* and *Pyrus calleryana*. *Environ. Pollut.* 120, 331–338.

KAMENS, R.M.; GUO, Z.; FULCHER, J.N.; BELL, D.A. (1988). Influence of humidity, sunlight, and temperature on the daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. *Environ. Sci. Technol.* 22, 103–108.

KHALILI, N.R.; SCHEFF, P.A.; HOLSEN, T.M. (1995). PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment* 29, 533–542.

KLUMPP, A.; KLUMPP, G.; DOMINGOS, M. (1994). Plants as bioindicators of air pollution at the Serra do Mar near the industrial complex of Cubatão, Brazil. *Environmental Pollution* 85, 109–116.

KLUMPP, A.; KLUMPP, G.; DOMINGOS, M. (1996). Bio – indication of air pollution in the tropics. *Gefahstoffe – Reinhaltung der Luft*, 56: 27–31.

KLUMPP, A.; DOMINGOS, M.; KLUMPP, G.; GUDERIAN, R. (1997). Vegetation module. In: D. Klockow, H.T. Targa & W. Vautz (eds). *Air Pollution and Vegetation Damage in the Tropics - the Serra do Mar as an Example - Final Report 1990–1996*. GKSS – Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Geesthacht, pp. V.1-V47.

KLUMPP, A. et al. 2009. Airborne trace element pollution in 11 European cities assessed by exposure of standardised ryegrass cultures. *Atmospheric Environment* 43(2), 329–339.

KRAUSS, M. ET al. (2005). Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. *Environmental Pollution* 135,143–154.

KULKARNI, P.; VENKATARAMAN, C. (2000). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Mumbai, India. *Atmospheric Environment* 34, 2785–2790.

LAJ, P. et al. (2009). Measuring atmospheric composition change. *Atmospheric Environment* 43(33), 5351–5414.

LATIMER, J.S.; ZHENG, J. (2003). The sources, transport, and fate of PAHs in the marine environment. In: *PAHs: An ecotoxicological perspective*. John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 0-471-56024-3. pp 9–33, 389.

LEDESMA, E.B. et al. (2002). Global Kinetic Rate Parameters for the formation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from the Pyrolysis of Catechol, A Model Compound Representative of Solid Fuel Moieties. *Energy & Fuels* 16 (6), 1331–1336.

LEHNDORFF, E.; SCHWARK, L. (2004). Biomonitoring of air quality in the Cologne Conurbation using pine needles as a passive sampler—Part II: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). *Atmospheric Environment* 38, 3793–3808.

LEHNDORFF, E.; SCHWARK, L. (2009). Biomonitoring airborne parent and alkylated three-ring PAHs in the Greater Cologne Conurbation I: Temporal accumulation patterns. *Environmental Pollution* 157, 1323–1331.

LEHNDORFF, E.; SCHWARK, L. (2009). Biomonitoring airborne parent and alkylated three-ring PAHs in the Greater Cologne Conurbation II: Regional distribution patterns. *Environmental Pollution*, Volume 157 (5), 1706–1713.

LEHNDORFF, E. & SCHWARK, L. 2010. Biomonitoring of air quality in the Cologne Conurbation using pine needles as a passive sampler e Part III: Major and trace elements. *Atmospheric Environment* 44, 2822–2829.

LEHNDORFF, E.; URBAT, M.; SCHWARK, L. (2006). Accumulation histories of magnetic particles on pine needles as function of air quality. *Atmospheric Environment* 40(36), 7082–7096.

LI, C.T. et al. (1999). PAH emission from the industrial boilers. *Journal of Hazardous Material* 69, 1–11.

LU, R. et al. (2005). Naphthalene distributions and human exposure in Southern California. *Atmospheric Environment* 39, 489–507.

LUIZ-SILVA, W.; MATOS, R.H.R.; KRISTOSCH, G.C. (2002). Geoquímica e índice de geoacumulação de mercúrio em sedimentos de superfície do Estuário de Santos - Cubatão (SP). *Química Nova*, 25 (5), 753–756.

MAGALHÃES, D.; BRUNS, R.E.; VASCONCELOS, P.C. (2007). Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores da queima de cana-de-açúcar: uma abordagem estatística. *Química Nova* 30(3), 577–581.

MANOLI, E.; SAMARA, C. (1999). Occurrence and mass balance of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Thessaloniki sewage treatment plant. *Journal of Environmental Quality* 28, 176–187.

MASTRAL, A.M. et al. (2003). Spatial and temporal PAH concentrations in Zaragoza, Spain. *The Science of the Total Environment* 307, 111–124.

MAYER, H. (1999). Air pollution in cities. *Atmospheric Environment* 33, 4029 – 4037.

MCGRATH, T.; SHARMA, R.; HAJALIGOL, M. (2001). An experimental investigation into the formation of polycyclic-aromatic hydrocarbons (PAH) from

pyrolysis of biomass materials. *Fuel* 80(12), 1787–1797.

MEUDEEC, A.; DUSSAUZE, J.; DESLANDES, E.; POUPART, N. (2006). Evidence for bioaccumulation of PAHs within internal shoot tissues by a halophytic plant artificially exposed to petroleum-polluted sediments. *Chemosphere* 65, 474–481.

MIGUEL, A.H. (1998). On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science and Technology* 32, 450–455.

MONKS, P.S. et al. (2009). Atmospheric composition change – global and regional air quality 43, 5268–5350.

MORAES, R.M. et al. (2002). Tropical fruit trees as bioindicators of industrial air pollution in southeast Brazil. *Environment International* 28, 367–374.

MORENO, E. et al. (2003). Biomonitoring of traffic air pollution in Rome using magnetic properties of tree leaves. *Atmospheric Environment* 37, 2967–2977.

MUXWORTHY, A.R.; MATZKA, J.; DAVILA, A.F.; PETERSEN, N. (2003). Magnetic signature of daily sampled urban atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 37, 4163–4169.

NETTO, A.D.P.; BARRETO, R.P.; MOREIRA, J.C.; ARBILLA, G. (2007). Spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in *Terminalia catappa* L. (Combretaceae) bark from a selected heavy road traffic area of Rio de Janeiro City, Brazil. *Journal of Hazardous Materials* 142, 389–396.

OCKENDEN, W.A.; STEINNES, E.; PARKER, C.; JONES, K.C. (1998). Observations on persistent organic pollutants in plants: implications for their use as passive air samplers and for POP cycling. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2721–2726.

OHURA, T.; AMAGAI, T.; FUSAYA, M.; MATSUSHITA, H. (2004). Spatial distributions and profiles of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in two industrial cities in Japan, *Environ. Sci. Technol.* 38, 49–55.

ORECCHIO, S. (2007). PAHs associated with the leaves of *Quercus ilex* L.: Extraction, GC–MS analysis, distribution and sources: Assessment of air quality in the Palermo (Italy) area. *Atmospheric Environment* 41(38), 8669–8680.

ORECCHIO, S.; GIANGUZZA, A.; CULOTTA, L. (2008). Absorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by Pinus bark: Analytical method and use for environmental pollution monitoring in the Palermo area (Sicily, Italy). *Environmental Research* 107(3), 371–37.

ÖTVÖS, E., KOZÁK, I.O., FEKETE, J., SHARMA, V.K., TUBA, Z. 2004. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in mosses (*Hypnum cupressiforme*) in Hungary. *Science of the Total Environment* 330, 89–99.

PATERSON, S.; MACKAY, D.; GLADMANN, A. (1991). A fugacity model of chemical uptake by plants from soil and air. *Chemosphere* 23, 539–565.

PATERSON, S.; MACKAY, D.; MCFARLANE, C. (1994): A model of organic chemical uptake by plants from soil and the atmosphere. *Environ Sci Technol* 28, 2259–2266.

PEREIRA, M.S. et al. (2007). Persistent organic pollutants in atmospheric deposition and biomonitoring with *Tillandsia usneoides* (L.) in an industrialized area in Rio de Janeiro state, southeast Brazil – Part II: PCB and PAH. *Chemosphere* 67, 1736–1745.

PIO, C. A.; ALVES, C. A.; DUARTE, A. C. (2001). Identification, abundance and origem of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area. *Atmos. Environ.* 35, 1365–1375.

POMPÉIA, S.L. (1997). Sucessão secundária da Mata Atlântica em áreas afastadas pela poluição atmosférica Cubatão (SP). Tese de Doutorado, Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo.

PRATHER, K.A.; HATCH, C.D.; GRASSIAN, V.H. (2008). Analysis of Atmospheric Aerosols. *Annual Review of Analytical Chemistry* 1, 485–514.

RADZI BIN ABAS, M. et al. (1995). Composition of higher molecular weight organic matter in smoke aerosol from biomass combustion in Amazonia. *Chemosphere* 30, 995–1015.

RAVINDRA, K., MITTAL, A.K.; VAN GRIEKEN, R. (2001). Health risk assessment of urban suspended particulate matter with special reference to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Reviews on environmental Health* 16, 169–189.

RAVINDRA, K. et al. (2006a). Seasonal and site specific variation in vapor and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. *Atmospheric Environment* 40, 771–785.

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; GRIEKEN, R.V. (2008). Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment* 42, 2895–2921.

REY-SALGUEIRO, L.; MARTÍNEZ-CARBALLO, E.; GARCÍA-FALCON, M.S.; SIMAL-GÁNDARA, J. (2008). Effects of a chemical company fire on the occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in plant foods. *Food Chemistry* 108, 347–353

RHEAD, M.M.; HARDY, S.A. (2003). The sources of polycyclic aromatic compounds in diesel engine emissions. *Fuel* 84, 385–393.

RODRIGUEZ, J.H.; PIGNATA, M.L.; FANGMEIER, A.; KLUMPP, A. (2010). Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in the bioindicator plants *Tillandsia capillaris* and *Lolium multiflorum* exposed at PM10 monitoring stations in Stuttgart (Germany). *Chemosphere* 80, 208–215.

- SCHAUER, J.J.; CASS, G.R. (2000). Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers. *Environmental Science and Technology* 34, 1821–1832.
- SCHMIDT, M.W.; NOACK, A.G. (2000). Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications and current challenges. *Global Biogeochem. Cycles* 14, 777–793.
- S HAKYA, K.M.; GRIFFIN, R.J. (2010). Secondary Organic Aerosol from Photooxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 44, 8134–8139
- SICRE, M.A. ET AL. (1987). Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: occurrence and origin. *Atmos. Environ.* 21, 2247–2259.
- SIMONICH, S.L.; HITES, R.A. (1995). Global distribution of persistent organochlorine compounds. *Science* 269, 1851–1854.
- SOCLO, H.H.; GARRIGUES, P.; EWALD, M. (2000). Origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in coastal marine sediments: case studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) areas. *Mar. Pollut. Bull.* 40, 387–396.
- SPIRIG, C. ET al. (2004). Tethered balloon measurements of biogenic volatile organic compounds at a Boreal forest site. *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 215–229.
- ST-AMAND, A.D.; MAYER, P.M.; BLAIS, J.M. (2009). Modeling PAH uptake by vegetation from the air using field measurements. *Atmospheric Environment* 43, 4283–4288.
- TADESMIR, Y.; ESEN, F. (2007). Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHs at na urban site in Turkey. *Atmospheric Environment* 41, 1288–1301.

US EPA. (2001a). Code of Federal Regulations. Appendix J to Part 50 – Reference Method for the Determination of Particulate Matter as PM₁₀ in the Atmosphere. C.F.R. 40, 50 pp.

US EPA. (2001b). Code of Federal Regulations. Appendix L to Part 50 – Reference Method for the Determination of Fine Particulate Matter as PM_{2.5} in the Atmosphere. C.F.R. 40, 50 pp.

VASCONCELLOS, P.C. et al. (1998). Determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes no material particulado da atmosfera amazônica. *Química Nova* 21(4), 385–393.

VASCONCELLOS, P.C. ET al. (2003). Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo City, Brazil. *Atmospheric Environment* 37, 3009–3018.

VDI (Verein Deutscher Ingenieure). (2003). Biological Measuring Techniques for the Determination and Evaluation of Effects of Air Pollutants on Plant (Bioindication). Method of Standardized Grass Exposure. VDI-Guideline 3957 Part 2, Beuth Verlag, Berlin.

WANG, D. et al. (2005). Disappearance of polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on surfaces of pine (*Pinus thunbergii*) needles under irradiation of sunlight: volatilization and photolysis. *Atmospheric Environment* 39, 4583–4591.

WAGROWSKI, D.M.; HITES, R. (1997). Polycyclic aromatic hydrocarbon accumulation in urban, suburban and rural vegetation. *Environmental Science and Technology* 31, 279–282.

WEISS, P. (2000). Vegetation/soil distribution of semivolatile organic compounds in relation to their physicochemical properties. *Environmental Science and Technology* 34, 1707–1714.

WEN, C.; YEH, H. 2010. Comparative influences of airborne pollutants and meteorological parameters on atmospheric visibility and turbidity. *Atmospheric Research* 96(4), 496–509.

WHO (World Health organization). (2002). *World Health Report: Reducing Risks, Promoting Healthy Life*. World Health Organization, Geneva, Switzerland.

WILCKE, W. et al. (2000). Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Amazonian rain forest. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163, 27–30.

WILCKE, W. et al., (2003). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) patterns in climatically different ecological zones of Brazil. *Org. Geochem.* 34, 1405–1417.

WILCKE, W. et al.(2004). Polycyclic aromatic hydrocarbon storage in a typical Cerrado of the Brazilian savanna. *J. Environ. Qual.* 33, 946–955.

WILD, S.R.; JONES, K.C. (1995). Polynuclear aromatic hydrocarbons in the United Kingdom environment: A preliminary source inventory and budget. *Environmental Pollution*, Volume 88, Issue 1, 1995, Pages 91–108.

WOLTERBEEK, B. (2002). Biomonitoring of trace element air pollution: principles, possibilities and perspectives. *Environmental Pollution* 120, 11–21.

YANG, H.H.; LEE, W.J.; CHEN, S.J.; LAI, S.O. (1998). PAH emission from various industrial stacks. *Journal of Hazardous Materials* 60, 159–174.

YUNKER, M.B. et al. (2002). PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33, 489–515.

ZHANG, S. ET AL. (2008). Concentration, distribution and source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in the southeast suburb of Beijing, China. *Environ. Monit. Assess.* DOI 10.1007/s10661-008-0261-2

ZHU, L.; LU, H.; CHEN, S.; AMAGAI, T. (2009). Pollution level, phase distribution and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in residential air in Hangzhou, China. *Journal of Hazardous Materials* 162, 1165–1170.