

## **ANÁLISE DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS (PAH) NO AR ATMOSFÉRICO USANDO SISTEMA PASSIVO PARA MONITORAMENTO AMBIENTAL**

ALDO MURO JR<sup>1\*</sup>, NELSON ROBERTO ANTONIOSI FILHO<sup>2</sup>; MARIA ISABEL RIBEIRO ALVES<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Dr. Professor Titular, IFG/UFG/LAMES, Goiânia-GO, murojr@gmail.com

<sup>2</sup>Dr. Professor Associado IV, IQ/UFG/LAMES, Goiânia-GO, niliantoniosi@gmail.com

<sup>3</sup>Dra. Professor Adjunto, IQ/UFG/LAMES, Goiânia-GO, isaribeiroalves@yahoo.com.br

Apresentado no  
Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC'2016  
29 de agosto a 1 de setembro de 2016 – Foz do Iguaçu, Brasil

**RESUMO:** O presente trabalho teve como escopo o monitoramento de poluentes atmosféricos orgânicos, em especial hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH), coletados por meio de sistemas passivos fixados em postes destinados à eletrificação. O monitoramento desses poluentes atmosféricos foi efetuado em período de estiagem, em Goiânia (Estado de Goiás - Região Centro-Oeste do Brasil). As amostras foram obtidas via extração com solvente e analisadas por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução com Detector por Ionização em Chama (HRGC-FID), sendo investigada a presença dos 16 PAH considerados como os prioritários pela Agência Ambiental Americana (EPA), utilizada como referência por diversos países. Os resultados demonstraram que o método de sensoriamento passivo proposto, denominado SISCO, foi eficaz na qualificação de PAH no meio ambiente-ar, permitindo a qualificação de PAH em regiões metropolitanas, principalmente em locais abertos, que não possuam cânions formados entre prédios.

**PALAVRAS-CHAVE:** meio ambiente, poluição atmosférica, hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, monitoramento passivo.

### **PAH ANALYSIS OF PAH IN ATMOSPHERIC AIR USING PASSIVE SYSTEM SAMPLING FOR ENVIRONMENTAL MONITORING**

**ABSTRACT:** This work was scoped to the monitoring of air pollutants organic, especially polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), collected through passive systems fixed on poles for the electrification. The monitoring of these pollutants was conducted in the dry season, in Goiânia (Goiás State - Midwest Region of Brazil). The samples were obtained by solvent extraction and analyzed by Gas Chromatography High Resolution Detector with Flame Ionization (HRGC-FID), and investigated the presence of the 16 PAH considered as priority by the U.S. Environmental Protection Agency (EPA), used as a reference in several countries. The results showed that the method of sensing liability proposed, called SISCO, was effective in the qualification of PAH in the environment-air, allowing the qualification of PAH in metropolitan areas, especially in open areas, which do not have canyons between buildings.

**KEYWORDS:** environment, pollution, polynuclear aromatic hydrocarbons, monitoring liability.

### **INTRODUÇÃO**

A poluição atmosférica é composta por uma mistura complexa de partículas sólidas e de gotículas dispersas no ar atmosférico, formada por um conjunto multifatorial difuso (EPA, 2006).

O grande volume de motores de combustão interna e de processos industriais que emitem particulados na atmosfera, contendo CO, Pb, diversos elementos-traço, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> e outras substâncias agrupadas em particulados complexos, juntamente com reações incompletas dos poluentes primários, são os responsáveis pela maior quantidade de particulados que poluem a atmosfera e o ar que os seres vivos respiram para sua manutenção (Jacobi, 1997).

Os países que possuem sistemas de monitoramento do ar atmosférico, somente regulamentam emissões de SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, Pb e O<sub>3</sub>, à exceção dos EUA, que limitam a emissão de partículas poluidoras da atmosfera, segregando-as em dois padrões distintos, *Particulate Matter* – PM, inferiores a 2,5µm (PM<sub>2,5</sub>), capazes de causar diversas patologias nos seres que dependem da respiração para sua manutenção; e partículas grosseiras inaláveis, com diâmetros inferiores a 10µm (PM<sub>10</sub>), que afetam a qualidade do meio ambiente artificial, causando *fogs* e danos aos prédios edificados e aos monumentos (EPA, 2006, NRC, 2010; UNEP/WMO, 2011).

No Brasil, inexistem normas balizadoras da qualidade do ar, que relativizem o tamanho dos particulados dispersos na atmosfera e os efeitos sobre a saúde pública e o bem-estar individual dos seres humanos. A única forma de monitorar a qualidade do ar atmosférico é através da utilização da normatização da EPA, como fonte de referência técnica e científica e os trabalhos científicos de centros de pesquisa e de universidades que se ocupam com a qualidade do ar atmosférico e suas implicações sobre a saúde humana (Habermann, 2012).

O monitoramento da presença de PAH no ar atmosférico, por sensoriamento passivo, através de um sistema simples e barato, utilizando papéis filtro fixados em diversos pontos em um centro urbano de uma grande capital, na Região Centro-Oeste do Brasil, foi efetuado, com resultados positivos para o monitoramento qualitativo de PAH na atmosfera, tendo como elemento diferencial, o fato de que essas substâncias não são monitoradas pelas cidades que utilizam o monitoramento do ar, como parâmetro da qualidade do ar atmosférico.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema de monitoramento passivo consiste em uma haste ligada a dois bastidores para bordado, comumente encontrados no mercado de aviamentos, confeccionados em madeira, com diâmetros de 20 e 30 cm.

Os bastidores foram lavados com água e detergente, enxaguados com água corrente e, posteriormente, lavados com água destilada e deionizada, e borrifados com acetona grau Absolv Tedia<sup>®</sup>, sendo por fim dispostos para secagem.

A fixação dos elementos adsorventes foi efetuada em ambiente limpo, mediante a simples aposição dos elementos de papel filtro de 20 cm de diâmetro, e discos de polietileno com diâmetros de 30 cm, nos bastidores, que por serem constituídos de dois círculos concêntricos de madeira, propiciam a fixação do papel e do polietileno, sem nenhuma dificuldade, conforme mostra a Figura 1.

Figura 1. Monitoramento passivo por bastidores em postes de eletrificação.



O sistema denominado SISCO, foram presos a hastes de alumínio, ambos previamente escovados, com a ajuda de palha de aço, para remoção de quaisquer vestígios de óleo e de outras substâncias utilizadas durante o processo de fabricação; lavados com acetona; e, posteriormente, enxaguados com água destilada e água deionizada, borrifados com acetona Absolv Tedia<sup>®</sup> e secos ao ambiente, fixados à uma altura de 4,5m do solo, em postes destinados à iluminação pública, para que não houvesse possibilidade de manuseio por pessoas.

Os SISCOs foram fixados em 29 pontos na cidade de Goiânia, durante o período de 15 dias, em período de estiagem na capital, objetivando-se coletar o maior índice de particulados e substâncias dispersas na atmosfera urbana.

A escolha dos pontos foi efetuada de maneira a propiciar o monitoramento de zonas de grandes fluxos veiculares e com incidência de indústrias de transformação, que eliminam resíduos no meio ambiente-ar. Além disso, fez-se a instalação dos SISCO em regiões de cinturão verde, como parques e

Jardim Zoológico, em estrada de maior importância para acesso interestadual à capital goiana, e regiões próximas a cidades e com atividade rural predominante em suas economias, para verificação da possibilidade de carreamento de particulados oriundos de queimadas e monitoramento da presença de substâncias orgânicas tóxicas decorrentes dos veículos e de zonas de produção, em todo o perímetro urbano da cidade de Goiânia.

Após o período de 15 dias, os sensores foram retirados dos locais onde se encontravam fixados, e acondicionados em invólucros de polietileno e levados lacrados ao laboratório para análise dos PAH.

Os filmes de polietileno foram descartados pelo fato de muitos terem se soltado dos bastidores.

Os SISCOs foram desmontados, retirados os bastidores e, ainda com o papel fixo nos anéis concêntricos dos bastidores, foram retiradas amostras retangulares com 2,5cm, da região central da circunferência dos papéis filtro, com a utilização de duas lâminas estéreis de bisturi, dispostas lado-a-lado de maneira paralela.

As amostras foram acondicionadas em tubos de ensaio, e pesadas em balança analítica da marca Ohaus, modelo AS 120, com precisão de 0,1 mg.

Foram adicionados 2 mL de solvente à base de 10% v/v de dietil-éter em hexano, compactando as amostras com bastão de vidro, para que ficassem completamente imersas no solvente.

As amostras foram centrifugadas em agitação orbital por 12 horas, para a extração de todos os particulados adsorvidos pelo papel filtro, com o solvente apostado em frascos de 2 mL e mantidos em freezer, a cerca de -12°C, para que não houvesse deterioração das amostras obtidas, seguindo o método TO-13A, da EPA, que normatiza a forma de determinação de PAH mais comumente encontrados no ambiente, através da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa – GC/MS (EPA, 1999).

Para a identificação dos PAH nas amostras foi utilizado um cromatógrafo a gás, modelo GC-17A-Shimadzu, acoplado ao um espectrômetro de massas Shimadzu modelo QP5050. As condições de injeção foram realizadas também seguindo a norma TO-13A da EPA (EPA, 1999), com injetor a 300°C no sistema *splitless*, com injeção de 2 µL de amostra. A temperatura inicial do forno foi de 50°C, com tempo inicial de espera de 4,0 min e rampa de aquecimento de 10°C/min até 300°C e tempo final de espera de 10 min. O gás de arraste foi o hélio com velocidade linear de 29,2 cm/s. O *solvent cut* foi programado para 1,85 min, uma vez que o pico de concentração do solvente ocorreu com 1,76 min. O tempo aproximado de cada análise foi de 50 min, e para otimizar toda a análise e garantir a igualdade das injeções utilizou-se a introdução da amostra utilizando amostrador automático. Para a separação das substâncias utilizou-se uma coluna capilar apolar DB-5HT (5%-fenilmetilpolisiloxano – Agilent #122-5731), com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,25 µm.

Para a análise de PAH via HRGC-FID foram utilizadas as mesmas condições já descritas para o GC-MS, inclusive a coluna para determinação dos 16 PAH normalmente presentes na poluição atmosférica.

Para a determinação dos PAH nas substâncias analisadas, foi observado o tempo de eluição constante na norma da EPA TO-13 (EPA, 1999), haja vista que as condições cromatográficas que foram utilizadas neste trabalho seguiram àquela norma.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise por espectrometria de massas, apesar de ser muito eficaz para a determinação de compostos orgânicos em diversos tipos de matrizes, não demonstrou bons resultados para as análises das amostras dos poluentes atmosféricos que se pretendia analisar, pois o nível de ruído do espectrômetro de massas apresentou-se muito próximo aos picos dos PAH, provavelmente pelo fato de que se tratam de traços de poluentes, tendo sido abandonado.

Foi feita, então, análise por GC-FID, pelo fato de que o nível de ruído produzido por este método de análise ser muito baixo, permitindo a melhor identificação de traços de substâncias, como os PAH que se pretendia analisar.

Os cromatogramas obtidos demonstraram traços de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em diversas amostras, com picos de sinais muito baixos, o que ratificou a necessidade de utilização do método de análise por ionização de chama (FID) como o método mais eficaz a ser seguido para a análise dos PAH difusos na poluição atmosférica, pelo fato de estar se buscando quantitativos de poluentes em baixíssimas concentrações.

Dos 24 pontos cujos sensores passivos de poluição atmosférica foram objeto de análise por GC/FID, 18 apresentaram traços de PAH.

Os PAH que foram encontrados no ar atmosférico de Goiânia foram: antraceno; fluoranteno; pireno; benz(a)antraceno; criseno; benzo(b)fluoranteno; benzo(k)fluoranteno; benzo(a)pireno; benzo(g,h,i)perileno.

O benzo(b)fluoranteno foi o PAH que teve o maior número de ocorrências, estando presente em 8 das 24 amostras analisadas, apresentando um percentual de 18% relativamente às ocorrências de PAH na totalidade das amostras analisadas.

O PAH que teve a menor ocorrência foi o antraceno, tendo sido encontrado em somente uma das amostras analisadas, figurando, portanto, em 2% do total de ocorrências.

Os PAH que foram encontrados nas análises encontram-se representados pela Figuras 3, e estão representados em função da incidência de cada PAH, isto é, as figuras representam a frequência relativa e percentual de PAH que foi observada nas amostras analisadas.

Observou-se que os sensores passivos que foram colocados em ambiente urbano, mediante a utilização de papéis filtro para adsorção de poluentes orgânicos, demonstraram-se eficazes para a detecção de PAH no meio ambiente-ar.

Nos pontos de maior fluxo de veículos, esperava-se maior incidência de contaminação por PAH, contudo não houve detecção de PAH devido ao fluxo de ar circulante, alterado pelos prédios que formam verdadeiros cânions, que têm influência direta sobre os efeitos da poluição atmosférica, fato confirmado pelo índice de PAH que foi detectado em locais mais abertos.

Depreende-se que a circulação facilitada de ar pelas superfícies adsorventes dos filtros de papel, colocados nos SISCOs, é o fator preponderante para o monitoramento passivo ambiental através do método proposto.

Em regiões mais industrializadas que além do elevado fluxo de veículos, estão sujeitas à difusão de particulados oriundos de indústrias da transformação existentes na região, apresentaram a maior incidência de ocorrência de tipos diversos de PAH, confirmando a eficácia do monitoramento pelos SISCOs.

Quanto aos tipos de PAH encontrados, os que se apresentaram com maior frequência, distribuídos pela cidade - como o benzo(b)fluoranteno, o pireno, e o benzo(a)pireno - constituem PAH tipicamente resultantes da combustão incompleta de compostos orgânicos e, devido à multiplicidade de anéis aromáticos, causa efeitos graves sobre a saúde humana com efeitos, principalmente, carcinogênicos.

Figura 2. Cromatograma representativo do SISCO instalado em Goiânia - GO.

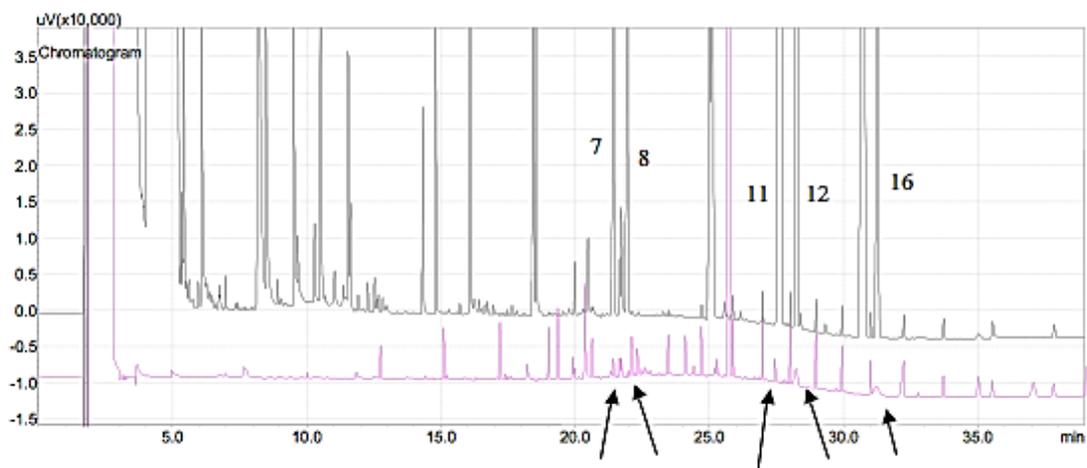
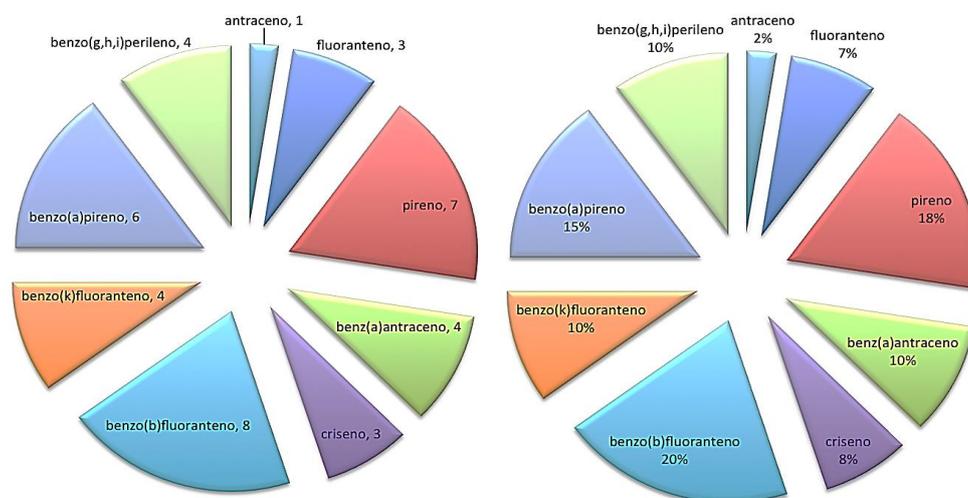


Figura 3. Índices de ocorrência relativa e percentual de PAH nos SISCO, em bairros do município de Goiânia, Goiás, Brasil.



## CONCLUSÃO

O sistema de monitoramento passivo, por intermédio de adsorção de compostos orgânicos, através da fixação de sensores contendo o papel-filtro, como elemento adsorvente, constitui um método de simples manuseio, de baixo custo, com possibilidade de fixação em ambientes rurais e urbanos, pois os SISCOs são fixados em postes destinados à iluminação pública, que estão presentes em praticamente em todos os pontos em que há civilização, tanto em ambientes urbanos, quanto rurais.

A detecção dos particulados orgânicos, mesmo em pequenas quantidades, constituindo traços de compostos orgânicos, demonstram a eficácia do método, que demonstrou ser capaz de detectar os 16 PAH mais comumente encontrados na poluição atmosférica, segundo a EPA (1999).

A poluição por PAH nos centros urbanos se faz presente de forma difusa, dada a volatilidade dos compostos orgânicos, contaminando o ambiente-ar, não somente em locais de maiores concentrações de indústrias da transformação e de veículos, mas também em zonas mais afastadas e mesmo próximas a zonas rurais e cinturões verdes das cidades.

Como os PAH constituem poluentes persistentes no meio e causadores de patologias sobre os seres vivos, é importante efetuar o seu monitoramento constante, tanto nas zonas urbanas como nas rurais, da mesma forma com que é realizado o monitoramento dos BTEX, CO e CO<sub>2</sub>, em grandes centros, haja vista que sua presença, mesmo em pequenas quantidades, é capaz de causar grandes prejuízos aos seres vivos.

## REFERÊNCIAS

- Environmental Protection Agency. Compendium Method TO-13A: Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in ambient air using gas chromatography/mass spectrometry (GCMS). 2.<sup>a</sup> Ed., Jan. 1999. 84p.
- Environmental Protection Agency. Fact Sheet final revisions to the national ambiente air quality standards for particle pollution (particulate matter). 2006. Disponível em: <[http://www.epa.gov/pm/pdfs/20060921\\_factsheet.pdf](http://www.epa.gov/pm/pdfs/20060921_factsheet.pdf)>. Acesso em: 02 de julho de 2016.
- Habermann, M.; Gouveia, N. Motor vehicle traffic and cardiovascular mortality in male adults. Revista de Saúde Pública v. 46, p.26-33, 2012.
- Jacobi, P. R. (coord.) Poluição do ar em São Paulo e resposta da ação pública. Cadernos CEDEC, v. 60, 1997. 80p.
- National Research Council. Advancing the science of climate change. The National Academies Press, Washington, EUA, 2010. 526p.
- United Nations Environmental Programme; e World Meteorological Society. Integrated assessment of black carbono and tropospheric ozone. Summary for Decision Markers. (2011). Disponível em: [http://www.unep.org/dewa/Portals/67/pdf/BlackCarbon\\_SDM.pdf](http://www.unep.org/dewa/Portals/67/pdf/BlackCarbon_SDM.pdf). Acesso em: 02 de julho de 2016.