



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Engenharia

Maycon Maia Ribeiro

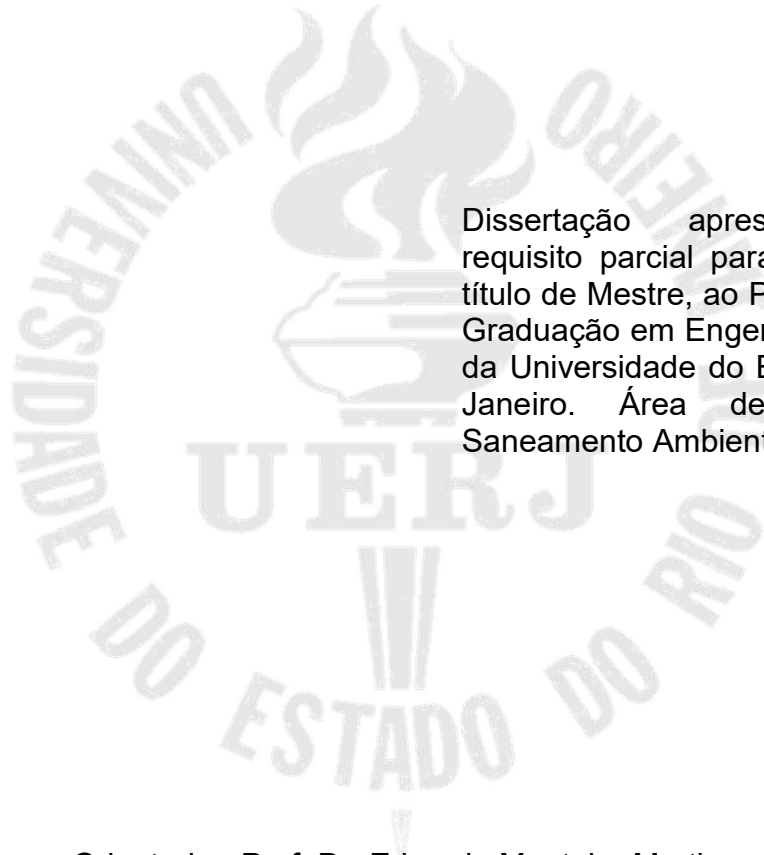
**Avaliação das concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos
aromáticos no material particulado menor que 2,5 μm e deposição
úmida do Instituto de Aplicação - UERJ**

Rio de Janeiro

2016

Maycon Maia Ribeiro

Avaliação das concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no material particulado menor que 2,5 μm e deposição úmida do Instituto de Aplicação - UERJ



Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Monteiro Martins

Coorientador: Prof. Dr. Alfredo Akira Ohnuma Júnior

Rio de Janeiro

2016

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

R484 Ribeiro, Maycon Maia.

Avaliação das concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no material particulado menor que 2,5 µm e deposição úmida do Instituto de Aplicação – UERJ / Maycon Maia Ribeiro. – 2016.

111f.

Orientador: Eduardo Monteiro Martins.

Coorientador: Alfredo Akira Ohnuma Júnior.

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia Ambiental 2. Ar - Poluição - Dissertações. 3. Águas pluviais - Dissertações. 4. Compostos aromáticos - Dissertações. 5. Hidrocarbonetos - Dissertações. I. Martins, Eduardo Monteiro. II. Ohnuma Júnior, Alfredo Akira. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. IV. Título.

CDU 504.05

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Assinatura

Data

Maycon Maia Ribeiro

Avaliação das concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no material particulado menor que 2,5 μm e deposição úmida do Instituto de Aplicação - UERJ

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental.

Aprovada em: 14 de Abril de 2016.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Monteiro Martins (Orientador)

Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof. Dr. Alfredo Akira Ohnuma Júnior (Coorientador)

Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof. Dr. Júlio Domingos Nunes Fortes

Faculdade de Engenharia - UERJ

Prof^a. Dr^a. Simone Lorena Quitério de Souza

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do RJ - IFRJ

Prof^a. Dr^a. Josiane Loyola da Silva

Secretaria Municipal de Meio Ambiente - Prefeitura da Cidade do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2016

DEDICATÓRIA

Dedicado a todos aqueles que me ajudaram.

Em especial, a minha família, amigos e a minha linda esposa.

RESUMO

RIBEIRO, M. M. *Avaliação das concentrações dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no material particulado menor que 2,5 μm e deposição úmida do Instituto de Aplicação - UERJ*. 2016. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

O material particulado menor que 2,5 micrometros ($\text{MP}_{2,5}$) tem como principal origem os processos de combustão antropogênicos e podem causar diversos problemas à saúde da população, principalmente se associados a ele estiverem presentes substâncias mais perigosas, como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Por meio da deposição úmida, os poluentes presentes no $\text{MP}_{2,5}$ são transferidos para a água da chuva. Esta pesquisa objetivou avaliar a concentração de HPA presente no $\text{MP}_{2,5}$ e na água de chuva coletados no Instituto de Aplicação da UERJ (CAp – UERJ). Para este fim, a amostragem de $\text{MP}_{2,5}$ foi realizada com um Amostrador de Grande Volume e a de água de chuva através de um sistema de captação e armazenamento e utilizou-se de técnicas de estatística descritiva e de três técnicas multivariadas: coeficiente de correlação, análise de *cluster* (agrupamento) e análise dos componentes principais (ACP). Para a formação dos agrupamentos na análise de conglomerados foi utilizado o método “Ward”. Foram analisados pelo método de Cromatografia Gasosa de alta resolução acoplada com Espectrômetro de Massas os 16 HPAs considerados prioritários pela EPA: Naftaleno (NAF), Acenaftileno (ACY), Acenafteno (ACE), Fluoreno (FLU), Fenantreno (PHE), Antraceno (ANT), Pireno (PYR), Fluoranteno (FLT), Benzo(a)antraceno (BaA), Criseno (CRY), Benzo(b)fluoranteno (BbF), Benzo(k)fluoranteno (BkF), Benzo(a)pireno (BaP), Dibenzo(a,h)antraceno (DBA), Benzo(g,h,i)pirileno (BgP) e Indeno(1,2,3-c,d)pireno (IND). A concentração de $\text{MP}_{2,5}$ por dia de coleta esteve entre os valores 6,46 e 46,16 $\mu\text{g m}^{-3}$, com uma média de 19,6 $\mu\text{g m}^{-3}$. Esta média não ultrapassa os valores permitidos por legislações internacionais, tais como a EPA e a OMS, mas consideradas separadamente, houve 11 amostras que violaram o valor limite da legislação da OMS e 4 o da EPA. No $\text{MP}_{2,5}$ os HPAs: NAF, FLU, PHE, ANT, PYR, FLT, BaA, CRY, BbF, BkF e BaP puderam ser quantificados, enquanto que na água da chuva, apenas o NAF, HPA de menor massa molecular, e, conseqüentemente, de maior solubilidade em água. Os HPAs de grande massa molecular, entre 4 e 5 anéis aromáticos (PYR, FLT, BaA, CRY e BbF) obtiveram as maiores concentrações. O resultado pode ser dividido em dois grandes grupos. O primeiro é formado por quatro HPAs: ACE, BkF, ANT e FLU. Por conter três HPA mais leves, este grupo provavelmente está vinculado às emissões originadas de veículos pesados, ou seja, movidos à diesel. O segundo grupo é formado por: NAF, BbF, BaA, PYR, FLT, PHE, CRY e BaP. Este possivelmente está relacionado às emissões de veículos leves, por conta de seus 4 e 5 anéis aromáticos. O coeficiente de correlação e a ACP apresentaram resultados similares.

Palavras-chave: Poluição Atmosférica; Material Particulado; Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos; Estatística Multivariada.

ABSTRACT

RIBEIRO, M. M. *Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons concentration in the particulate matter below 2,5 μm and wet deposition at Instituto de Aplicação – UERJ*. 2016. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

The particulate material below 2,5 micrometer ($\text{PM}_{2,5}$) has its main origin in anthropogenic combustion processes. It can cause various health problems in people, mainly if it is associated with other dangerous substances such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Through wet deposition, the pollutants that are in the $\text{PM}_{2,5}$ are transferred to the rain water. This paper intends to evaluate the concentration of PAH in $\text{PM}_{2,5}$ and in the rain water, which was collected in the Instituto de Aplicação da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (Cap-UERJ). For this the sampling of $\text{PM}_{2,5}$ was made with a high volume air sampler and the rain water sampling was made with a catchment and storage system and it used descriptive statistics techniques and three multivariate techniques: correlation coefficient, cluster analysis and principal component analysis (PCA). For the formation of groupings in the analyses of the conglomerates “Ward” method was utilized. The 16 PAH samples considered priority by EPA, such as Naphthalene (NAF), Acenaphthylene (ACY), Acenaphthene (ACE), Fluorene (FLU), Phenanthrene (PHE), Anthracene (ANT), Fluoranthene (FLT), Pyrene (PYR), Benz(a)anthracene (BaA), Chrysene (CRY), Benzo(b)fluoranthene (BbF), Benzo(k)fluoranthene (BkF), Benzo(a)pyrene (BaP), Dibenz(a,h)anthracene (DBA), Benzo(ghi)perylene (BgP), Indeno(1,2,3-cd)pyrene (IND) were analyzed by the high resolution gas chromatography coupled mass spectrometry detector. The $\text{PM}_{2,5}$ concentration per day it was collected was between 6,46 and 41,16 $\mu\text{g m}^{-3}$, with a medium rate of 19,6 $\mu\text{g m}^{-3}$. This rate does not overtake the numbers allowed by the international legislations, such as EPA and WHO, but if the samples are individually analyzed it is observed 11 violations to the numbers specified by WHO and 4 by EPA. However, $\text{PM}_{2,5}$ only PAH NAF, FLU, PHE, ANT, PYR, FLT, BaA, CRY, BbF, BkF e BaP could be quantified, while in rain water only NAF, PAH with lower molecular mass, and, consequently, of higher solubility in water, could be quantified. The PAH of big molecular mass, between 4 and 5 aromatic rings (PYR, FLT, BaA, CRY and BbF), obtained higher concentrations. The result can be divided into two big groups. The first one is formed by four PAH: ACE, BkF, ANT and FLU. Because it contains lighter PAH, this group is probably linked to emissions originated from heavy vehicles, that is, powered by diesel. The second group is formed by: NAF, BbF, BaA, PYR, FLT, PHE, CRY e BaP. This is possibly related to emissions of light weighted vehicles, due to the 4 or 5 aromatic rings. The correlation coefficient and the PCA obtained present similar results.

Keywords: Atmospheric Pollution; Particulate Matter; Polycyclic Aromatic Hydrocarbons; Multivariate Statistical Analysis.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Classificação da atmosfera conforme a variação da temperatura por altitude.
- Figura 2 - Coluna de Nelson (Trafalgar Square) comparação entre a baixa visibilidade no evento de poluição atmosférica em Londres em 1952 e em um dia comum no ano de 2012.
- Figura 3 - Sub-regiões da Região Metropolitana do Rio de Janeiro.
- Figura 4 - Comparação entre as sub-regiões novas geradas a partir das curvas de nível de 100 metros com dados digitais e sub-regiões antigas geradas a partir de cartas topográficas.
- Figura 5 - Classificações dos poluentes ambientais.
- Figura 6 - Distribuição do material particulado por tamanho e seus respectivos depósitos no sistema respiratório humano.
- Figura 7 - Conjunto de HPA prioritários pela EPA.
- Figura 8 - Valores presentes no gráfico *Box Plot*.
- Figura 9 - Amostrador de Grande Volume MP_{2,5} posicionado no CAp – UERJ.
- Figura 10 - Mapa com o local de da amostragem e seus arredores.
- Figura 11 - Dessecador da marca Energética utilizado para equilíbrio dos filtros.
- Figura 12 - Balança analítica utilizada na pesagem dos filtros de MP 2,5.
- Figura 13 - Sistema de captação e armazenamento da água de chuva
- Figura 14 - Pontos de coleta disponíveis para amostragem de água de chuva.
- Figura 15 - Pontos de coleta na cidade do Rio de Janeiro de GODOY, 2009.

LISTA DE GRÁFICOS

- Gráfico 1 - Evolução da frota estimada de veículos por categoria.
- Gráfico 2 - Média da precipitação da cidade do Rio de Janeiro nos anos de 1961 a 1993 e 2003 a 2012.
- Gráfico 3 - Concentração em porcentagem de massa distribuídos por origem de $MP_{2,5}$ (a) e MP_{10} de acordo com análise de componente principal.
- Gráfico 4 - Índices de precipitação de cada mês amostrado.
- Gráfico 5 - Amostragens de $MP_{2,5}$, suas respectivas concentrações e comparações com padrões internacionais.
- Gráfico 6 - Relação entre a concentração de $MP_{2,5}$ e a precipitação nos dias amostrados
- Gráfico 7 - *Box plot* das amostras de NAF, ACE, FLU e BkF no $MP_{2,5}$.
- Gráfico 8 - *Box plot* das amostras de PHE, PYR, FLT, BaA, CRY, BbF e BaP no $MP_{2,5}$.
- Gráfico 9 - Análise de cluster das amostras de HPA no $MP_{2,5}$.
- Gráfico 10 - Análise de cluster das amostras de HPA no $MP_{2,5}$ e sua relação com a temperatura.
- Gráfico 11 - Análise de componente principal das amostras de HPA no $MP_{2,5}$.

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Parâmetros operacionais usados para a determinação de HPA.

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Composição gasosa da Troposfera não poluída.
- Tabela 2 - Poluentes regulados pela Resolução CONAMA nº 3 (1990) e seus padrões primários e secundários.
- Tabela 3 - Propriedades físico-químicas dos HPAs selecionados.
- Tabela 4 - Razões diagnósticas encontradas na literatura.
- Tabela 5 - Íons utilizados para identificar e quantificar os HPAs.
- Tabela 6 - Amostragens de MP_{2,5} e água de chuva com suas respectivas concentrações de HPA.
- Tabela 7 - Coeficiente de correlação das amostras de HPA no MP_{2,5}.
- Tabela 8 - Análise de componente principal das amostras de HPA no MP_{2,5}.
- Tabela 9 - Razões diagnósticas dos HPAs encontrados no MP_{2,5}.
- Tabela 10 - Coeficiente de correlação das amostras de HPA no MP_{2,5}.
- Tabela 11 - Análise de componente principal das amostras de HPA no MP_{2,5}.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC - Análise de “*cluster*” ou Análise de Agrupamento
ACE - Acenafteno
ACP - Análise de Componentes Principais
ACY - Acenaftileno
AGV - Amostrador de Grande Volume
ANA - Agência Nacional de Águas
ANT - Antraceno
ANTT - Agência Nacional de Transportes Terrestres
BaA - Benzo(a)antraceno
BaP - Benzo(a)pireno
BbF - Benzo(b)fluoranteno
BgP - Benzo(g,h,i)pirileno
BkF - Benzo(k)fluoranteno
CAp – UERJ - Instituto de Aplicação da UERJ
CARB - California environmental protection agency - Air Resources Board
CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CF - Constituição Federal do Brasil
CG - Cromatografia à Gás
CG/EM - Cromatografia Gasosa acoplada com Espectrômetro de Massas
CI - Cromatografia Iônica
CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente
COV - Composto Orgânico Volátil
CP - Componentes Principais
CPV - Calibrador Padrão de Vazão
CRY - Criseno
CVV - Controlador Volumétrico de Vazão
DBA - Dibenzo(a,h)antraceno
DETRAN - Departamento Estadual de Trânsito
DP - Desvio Padrão
Dp - Diâmetro médio
EAA-Chama - Espectrometria de Absorção Atômica – Chama

EC - Comunidade Europeia
EM - Espectrometria de Massas
EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA - Environmental Protection Agency
FF - *First Flush*
FG - Fase Gasosa
FLT - Fluoranteno
FLU - Fluoreno
GNV - Gás Natural Veicular
 $h\nu$ - Ultravioleta
HPA - Hidrocarboneto Policíclico Aromático
ICP/MS - Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado
ICP/OES - Espectrometria de Emissão por Plasma Indutivamente Acoplado
IND - Indeno(1,2,3-c,d)pireno
INEA - Instituto Estadual do Ambiente
INMET - Instituto Nacional de Meteorologia
INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia
IQ - Instituto de Química
LD - Limite de Detecção
LQ - Limite de Quantificação
Md - Mediana
MP - Material Particulado
MP₁ - Material Particulado menor que 1 μ m
MP₁₀ - Material Particulado menor que 10 μ m
MP_{2,5} - Material Particulado menor que 2,5 μ m
N - Número de amostras
NAF - Naftaleno
ND - não detectado
NE - Não excedeu o valor padrão
OCDE - The Organisation for Economic Co-operation and Development
OMS - Organização Mundial de Saúde
PA - Grau Analítico
PD - Precipitação direta

PHE - Fenantreno

PNMA - Política Nacional de Meio Ambiente

PROCONVE - Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos

Automotores

PYR - Pireno

Q1 - Primeiro Quartil

Q3 - Terceiro Quartil

RAMqar - Rede Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar

RJ - Rio de Janeiro

RMRJ - Região Metropolitana do Rio de Janeiro

SP - São Paulo

SPSS - *Statistical Package for the Social Sciences*

UE - União Europeia

UERJ - Universidade do Estado do Rio de Janeiro

UV-Vis - Ultravioleta - Visível

WHO - World Health Organization

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
1 REFERENCIAL TEÓRICO.....	18
1.1 Atmosfera	18
1.2 Precipitação	22
1.3 Poluição	29
1.4 Principais poluentes urbanos.....	37
1.5 Material Particulado	40
1.6 HPA	44
1.7 Estatística Multivariada.....	49
1.7.1 Estatística Descritiva.....	49
1.7.2 Coeficiente de Correlação.....	50
1.7.3 Análise de Componente Principal.....	51
1.7.4 Análise de <i>Cluster</i>	51
2 METODOLOGIA	52
2.1 Escolha e caracterização do local de monitoramento.....	52
2.2 Metodologia de Amostragem de MP _{2,5}	54
2.3 Metodologia de Amostragem de água de chuva.....	58
2.4 Extração de HPA no MP _{2,5}	61
2.5 Extração de HPA na água de Chuva	61
2.6 Análise cromatográfica de HPA	62
2.7 Estatística Multivariada.....	64
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
3.1 Material particulado.....	65
3.2 HPA no material particulado e água de chuva	69
3.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no MP _{2,5}	70
CONCLUSÃO.....	81
RERERÊNCIAS.....	83
ANEXO 1 - Amostragens de MP _{2,5} com suas respectivas concentrações.	96
ANEXO 2 - Cromatogramas.....	97

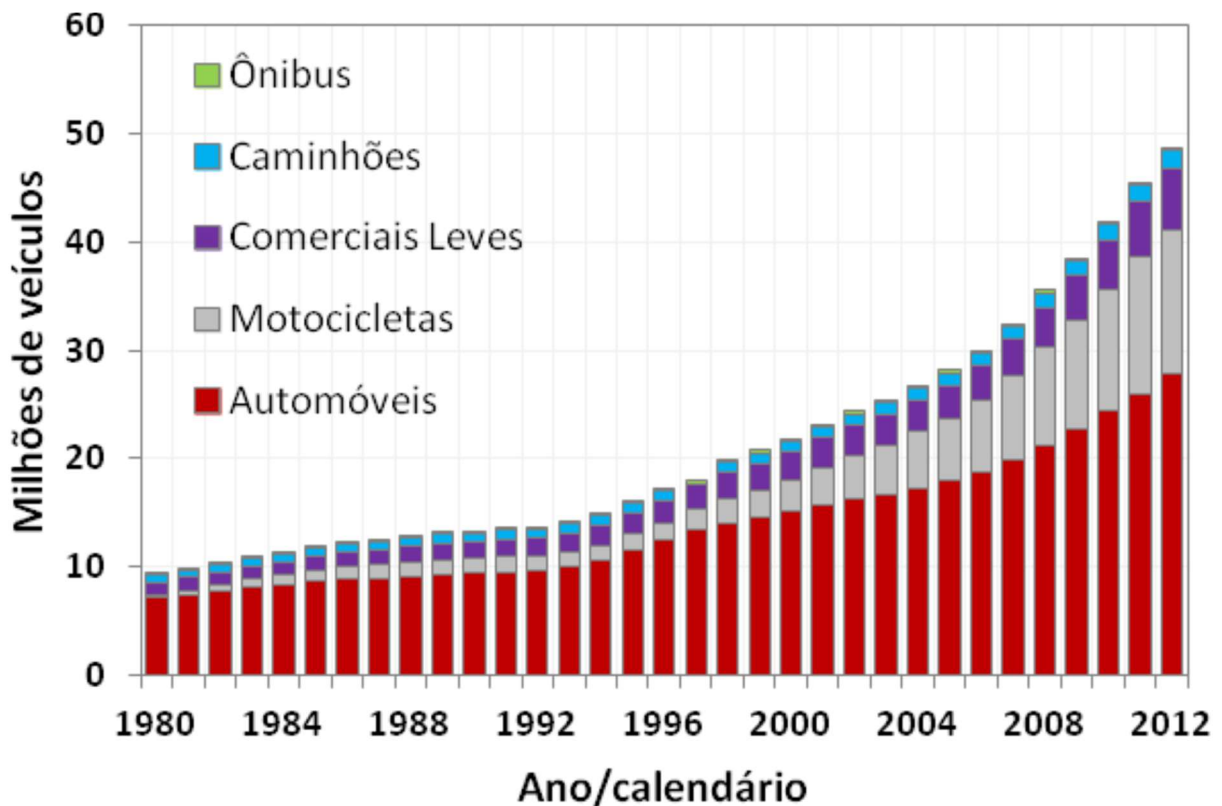
INTRODUÇÃO

Desde o início da humanidade, a utilização dos recursos naturais associada a impactos ambientais negativos está presente. Muitas civilizações foram extintas em decorrência das consequências provenientes destes impactos, tais como a erosão do solo e o desmatamento provocado pelos Nórdicos na Groelândia (ALMEIDA, 2004; DIAMOND, 2011).

Houve, porém, uma grande mudança na escala do impacto com o advento da revolução industrial. O desenvolvimento das máquinas à vapor e, posteriormente, à combustão, trouxe um aumento significativo na produção. Consequentemente, o consumo foi estimulado. O que, atrelado a uma concentração demográfica crescente, levou ao acréscimo na concentração de resíduos e poluentes no meio ambiente, tanto com relação a resíduos sólidos como de efluentes líquidos e atmosféricos. Esse processo provoca graves problemas ambientais, em especial no meio atmosférico, tais como o aquecimento global e o *smog* fotoquímico (SANTOS, 2013; BOUROTTE *et al.*, 2007).

Neste mesmo cenário, encontram-se os veículos como principal fonte de emissão de poluentes nas grandes cidades. Se, por um lado, as taxas de emissões têm diminuído devido às melhorias tecnológicas dos motores e combustíveis promovidas pelas fases do Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), por outro, existe um grande crescimento da frota nos últimos anos (Gráfico 1). Este aumento numérico da frota intensifica os congestionamentos e diminui a velocidade média dos veículos nas ruas e estradas (MKOMA *et al.*, 2014; CETESB, 2013; INEA, 2013; CONAMA, 1986).

Gráfico 1 - Evolução da frota estimada de veículos por categoria.



Fonte: INEA, 2013.

Este crescimento acelerado e a falta de opções de transporte público nas grandes cidades do Brasil são as principais causas dos problemas de trânsito. A grande concentração de veículos nas ruas causa um aumento nos engarrafamentos, o que eleva as emissões de poluentes por veículo.

Na literatura existe uma série de trabalhos que associa em diversas partes do mundo a poluição atmosférica de origem veicular a um determinado número de doenças e mortes (RICHARDSON *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2013; SOUSA *et al.*, 2012; MABAHWI *et al.*, 2014; SAVA; CARLSTEN, 2012). Segundo a *The Organisation for Economic Co-operation and Development* (OECD), mais de 3,5 milhões de pessoas falecem prematuramente devido à concentração de material particulado (MP) na atmosfera (OECD, 2012).

É necessário, portanto, se obter informações quanto à qualidade do ar, em especial, o monitoramento dos poluentes que mais afetam a saúde da população. Dentre estes poluentes, está o material particulado e os poluentes a ele associados.

O material particulado (MP) é constituído por uma mistura de sólidos e líquidos em tamanhos e composições variados. Este material, quando em frações reduzidas – menor que $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{MP}_{2,5}$) – penetra nas regiões mais profundas do sistema respiratório. Com isto, além dos danos à saúde causados pelo próprio MP, há também os poluentes associados a ele, tais como os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA), metais, cátions e ânions, muitos destes, carcinogênicos (OLIVEIRA, 2011; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

Estes poluentes também podem estar associados à deposição úmida (no caso, água da chuva). O que, naturalmente, diminuiria a concentração deles na deposição seca (neste trabalho, material particulado).

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a concentração de HPA presente no $\text{MP}_{2,5}$ e na água de chuva coletados no Instituto de Aplicação da UERJ (CAp – UERJ).

Os objetivos específicos são:

- Caracterização do local de amostragem;
- Coletar e analisar amostras de material particulado fino e água de chuva do local selecionado;
- Avaliar as concentrações de HPA no $\text{MP}_{2,5}$ e na água de chuva;
- Determinar razões características de emissões.

A perceptível necessidade de melhoria da condição de vida da população exposta, e a expectativa de que este esforço incentive outros estudos a fim de que sejam desenvolvidas estratégias que permitam o controle e a diminuição da poluição e seus efeitos levaram à realização deste trabalho.

1 REFERENCIAL TEÓRICO

1.1 Atmosfera

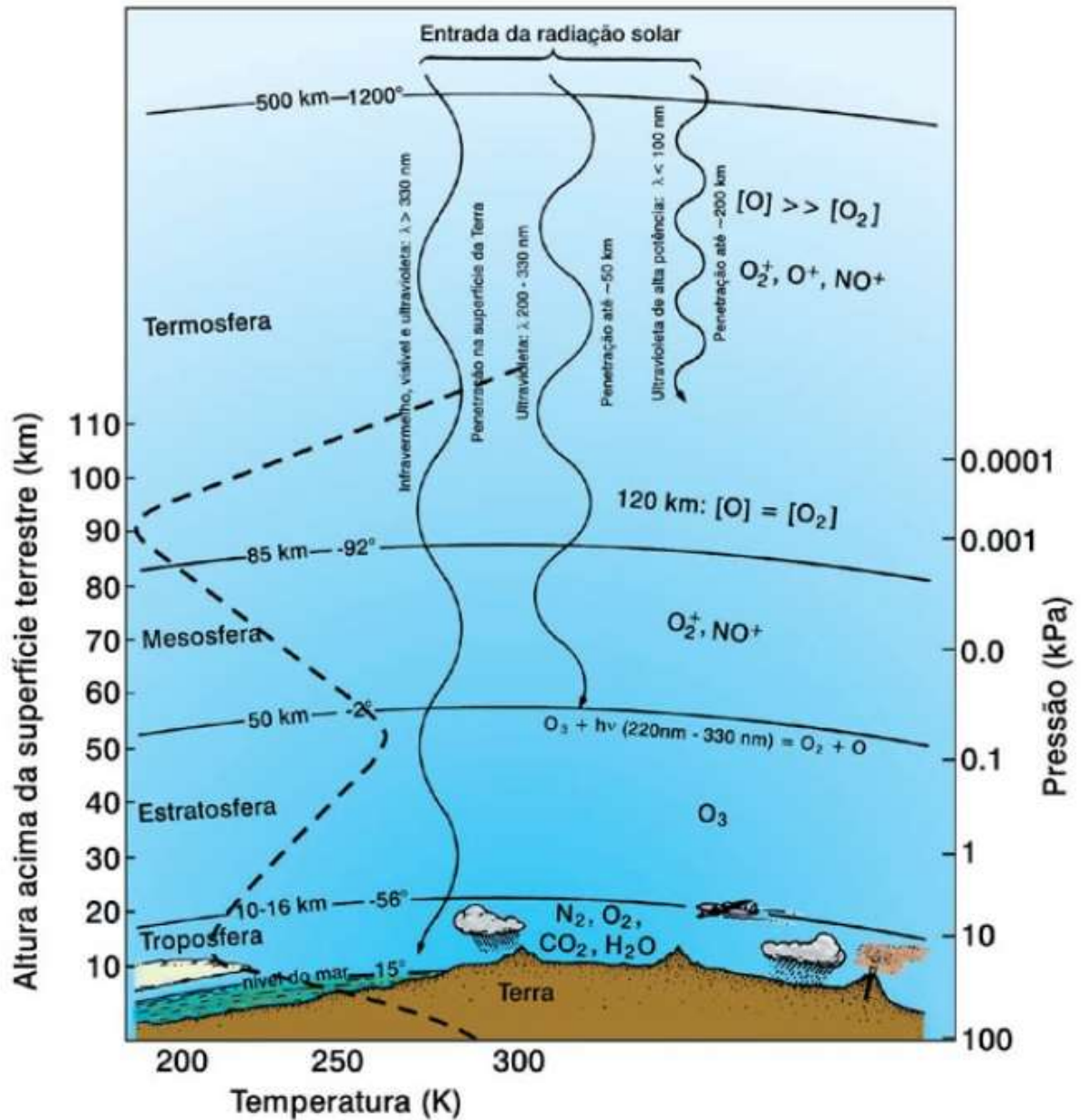
A atmosfera faz parte de um sistema de grande complexidade chamado biosfera, que compreende todos os organismos vivos da terra e o ambiente físico com o qual eles interagem (ODUM; 2012). Sem a atmosfera não há vida humana, e, portanto, é indispensável mantê-la equilibrada. Segundo o artigo 225 da Constituição Federal (CF/88), isto é dever da União e da coletividade.

Define-se a atmosfera como uma camada espessa de gases ao redor da terra, que contém partículas sólidas e líquidas. Essa camada desempenha importantes serviços ambientais, tais como o fornecimento de oxigênio (O₂), a formação da camada de ozônio e a diluição/dispersão de poluentes (MANAHAN, 2009; OLIVEIRA, 2011).

Grande parte da massa gasosa atmosférica, por volta de 90%, pode ser encontrada em seus 30 km iniciais de altitude, sendo 50% de concentração em até 5 km de altura (RIBEIRO *et al.*, 2000; PIRES, 2005).

Para se entender a dinâmica da atmosfera e as características das suas camadas, há uma divisão de acordo com a variação de sua temperatura ou pressão em função da altitude. A atmosfera é dividida em camadas chamadas: troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera (Figura 1). As duas primeiras, por sua proximidade e composição, estão mais relacionadas à saúde humana e são conhecidas como baixa atmosfera.

Figura 1 - Classificação da atmosfera conforme a variação da temperatura por altitude.



Fonte: MONTEIRO, 2011; PEREIRA, 2009.

A troposfera é a camada inferior, localizada até uma altura de 15 km, o que depende do local e do período do ano. É na troposfera onde a maioria das reações químicas e dos fenômenos climáticos está presente, como também boa parte dos poluentes atmosféricos (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

Nesta região, a temperatura diminui a uma taxa entre 5° e 10°C a cada 1 km de altitude. O valor exato da diminuição depende, de maneira diretamente proporcional, da pressão e, inversamente proporcional, da quantidade de água presente no local. A diminuição na temperatura deve, principalmente, a forte absorção de radiação solar da superfície terrestre (SEINFELD; PANDIS, 2006; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

Além disso, devido à diferença de densidade, naturalmente o ar frio desce enquanto o ar quente sobe. Conseqüentemente, a troposfera se caracteriza por uma rápida mistura vertical. Isto favorece a dispersão de poluentes, pois estes, em sua maioria, são emitidos em baixas altitudes e com altas temperaturas. Um poluente emitido próximo à superfície pode chegar a tropopausa, região que separa a troposfera da estratosfera, em poucos dias (SEINFELD; PANDIS, 2006; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000). Porém, esse processo pode ser dificultado em casos de inversão térmica.

A inversão térmica é um fenômeno meteorológico natural que acontece quando uma camada de ar quente se encontra entre duas camadas de ar frio, o que impede que os poluentes presentes na camada mais baixa se dispersem. Isso ocorre principalmente devido a rápida diminuição da temperatura da superfície nas noites de inverno. Por conta disso, as inversões são mais intensas em locais mais frios (SEINFELD; PANDIS, 2006; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

Apesar de este fenômeno ocorrer naturalmente, independente da poluição local, em lugares onde há uma grande quantidade de emissão de poluentes, as conseqüências podem ser percebidas no grande aumento na concentração destas substâncias emitidas.

A estratosfera é onde a temperatura e a altitude aumentam simultaneamente, devido às reações que ocorrem entre o ozônio (O₃) e a radiação ultravioleta ($h\nu$) com comprimento de onda (λ) menor que 290 nm (reações 1 a 4). Esta camada se encontra em uma altura de 15 a 50 km (VALLERO, 2008; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).





Como pode ser observado nas reações, o oxigênio diatômico (O_2) é fundamental para a formação do ozônio na estratosfera, além de ser um produto de sua quebra (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

Grande parte do ozônio presente na atmosfera, 90%, se encontra nesta camada. E dentro da estratosfera sua concentração aumenta em alturas mais elevadas, devido à maior proximidade dos raios solares. Este fenômeno explica porque as temperaturas são cada vez mais elevadas conforme a altitude aumenta.

Esta absorção de radiação ultravioleta realizada pelo ozônio, além de aumentar a temperatura da estratosfera, é fundamental para a vida na terra. Pois impede que curtos comprimentos de onda, nocivos a saúde na faixa de 200-310 nm atinjam a troposfera (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

Pouca mistura vertical de ar ocorre na estratosfera, o que faz com que os poluentes que eventualmente cheguem esta camada permaneçam por um longo período (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

Localizada aproximadamente entre uma altura de 50 km e 85 km, a mesosfera é a camada seguinte. Em seus limites que se encontra o ponto mais frio da atmosfera, e é onde a temperatura diminui conforme a altitude aumenta. Isto devido à diminuição da concentração de O_3 em suas regiões mais elevadas, em decorrência da grande incidência de radiações solares, o que transforma rapidamente o O_3 em O_2 . Como consequência deste fenômeno, esta camada, assim como a troposfera, é caracterizada por uma rápida mistura vertical dos seus gases (SEINFELD; PANDIS, 2006; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

A partir dos 85 km e até uma altura média de 500 km se encontra a termosfera. Esta é uma região caracterizada por altas temperaturas, devido à absorção da radiação solar menor que 200 nm pelo N_2 e O_2 . Na termosfera, a temperatura e a altitude aumentam simultaneamente, por conta da proximidade cada vez maior com os raios solares (SEINFELD; PANDIS, 2006; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

A região mais externa que constitui a atmosfera é a exosfera, local que faz fronteira com o espaço sideral. As moléculas presentes nesta camada podem escapar da atmosfera, se atraídas por uma força maior que a gravidade terrestre

presente naquela região (SEINFELD; PANDIS, 2006; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000; OLIVEIRA, 2011).

A troposfera, região de interesse deste trabalho, é composta, principalmente, por vapor d'água, nitrogênio e oxigênio, além do material particulado sólido e líquido. Se apenas os gases forem considerados, esta é formada em sua grande maioria por N₂ (78%) e de O₂ (21%). A composição típica da troposfera não poluída é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição gasosa da Troposfera não poluída.

Componentes	ppm (vol.)	mg m⁻³
Nitrogênio	780000	8,95x10 ⁸
Oxigênio	209400	2,74x10 ⁸
Argônio	9300	1,52x10 ⁷
Dióxido de Carbono	315	5,67x10 ⁵
Neônio	18	1,49x10 ⁴
Hélio	5,2	8,50x10 ²
Metano	1,0 - 1,2	6,56 - 7,87x10 ²
Criptônio	1,0	3,43x10 ³
Óxidos de Nitrogênio	0,5	9,00x10 ²
Hidrogênio	0,5	4,13x10 ¹
Xenônio	0,08	4,29x10 ²
Vapor Orgânico	0,02	-

Fonte: VALLERO, 2008.

1.2 Precipitação

A atmosfera tem como um de seus principais constituintes a água. A quantidade de água presente e seu estado físico líquido, sólido ou gasoso dependem diretamente do clima da região, e também o influenciam (BOTKIN; KELLER, 2014).

Existem duas formas de remoção física dos compostos na atmosfera. A deposição seca, relacionada à ação da gravidade, que transporta partículas diretamente para a superfície terrestre; e a deposição úmida, que se refere a todo processo de deposição de substâncias, gases ou partículas, associadas à água em todas as suas formas, chuva, neve ou neblina (SEINFELD; PANDIS, 2006). A precipitação realiza uma “lavagem” na atmosfera e contribui para a diminuição da concentração de seus poluentes (OHNUMA JR., 2014).

Em análises de poluentes atmosféricos presentes na água de chuva é importante que se utilize os primeiros minutos de precipitação, tendo em vista que a concentração de poluentes diminui à medida que a chuva ocorre. Isso acontece, pois os poluentes presentes na atmosfera são carregados pela água de chuva até a superfície, fenômeno este que pode levar a poluição de rios e solos. A água coletada nestes primeiros minutos é conhecida normalmente como *first-flush* (PICCOLI, 2014; OHNUMA JR., 2014).

Existem três tipos principais de precipitação: Convectivas, ciclônicas e orográficas. As precipitações convectivas são intensas e de pouca duração, concentradas em áreas pequenas. Ocorrem normalmente em áreas tropicais devido ao aquecimento desigual em sua superfície terrestre. Este aquecimento gera uma instabilidade no ar que pode levar às precipitações. São importantes para a manutenção das bacias hidrográficas menores (da SILVA, 2015).

As precipitações ciclônicas são geralmente de intensidade baixa a moderada e longa duração. Estas precipitações resultam de movimentos de massa de ar de locais de maior pressão para locais de menor pressão, pressões estas associadas à diferença de temperatura. Por serem de longa duração, estas precipitações são importantes na manutenção de grandes bacias hidrográficas (da SILVA, 2015).

As precipitações orográficas são causadas quando uma massa de ar é forçada a deslocar-se para cima devido ao relevo do terreno (barreiras naturais), tais como montanhas. As precipitações da Serra do Mar, no Brasil, são exemplos típicos (da SILVA, 2015; INMET, 2016). Devido ao relevo com alto número de montanhas, este tipo de precipitação é o mais comum na cidade do Rio de Janeiro.

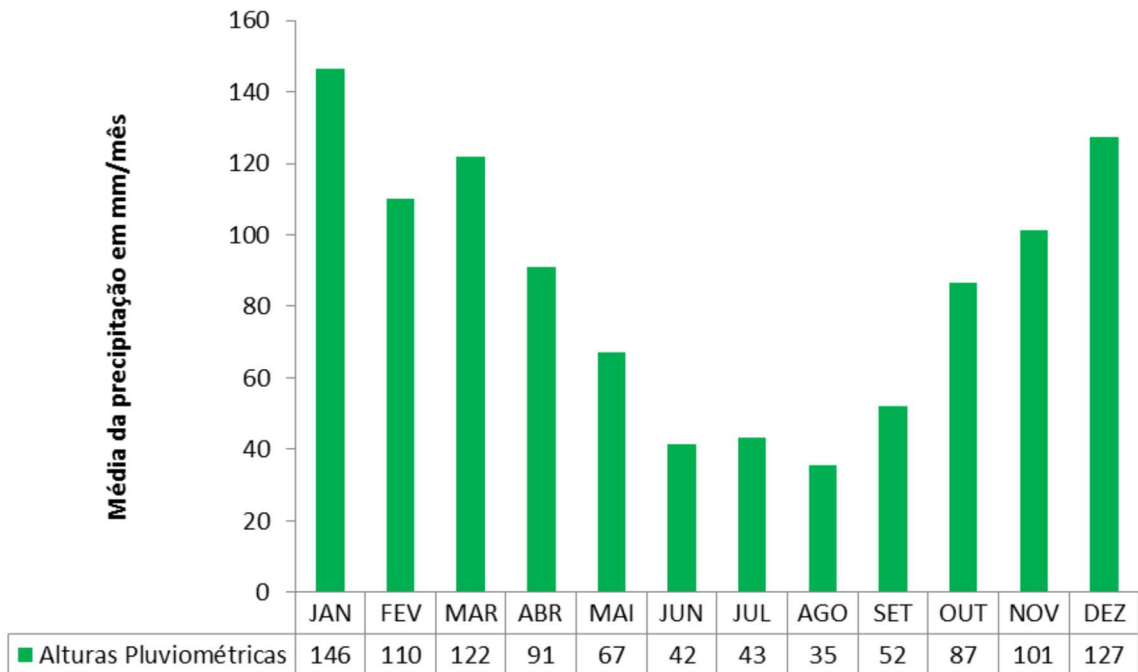
Há a necessidade de se manejar adequadamente a água no território nacional. Uma série de impactos antropogênicos é causada aos corpos hídricos, os quais ganham maiores proporções ao se considerar à disponibilidade de água no planeta e, mais especificamente, no Brasil. Em termos gerais, 73% da superfície

terrestre é composta por água (hidrosfera). Porém, 97% da massa total dessa água se encontram nos oceanos, com altas concentrações de sais. Portanto, apenas 3% é formado por água doce. Três quartos dessa água doce estão localizados em camadas de gelo polar ou sobre montanhas. A água subterrânea representa apenas 20% da água doce e é esta água, 0,03% do total presente no globo terrestre, que é distribuída para a utilização na indústria, irrigação e para o uso doméstico (VANLOON; DUFFY, 2011; EMBRAPA, 2011; PICCOLI, 2014).

Além disso, a distribuição geográfica dos recursos hídricos no país não é homogênea. Nas regiões próximas do Oceano Atlântico, que apresentam 45,5% da população total brasileira, há apenas 2,7% dos recursos hídricos do país. Já na região Norte, onde vivem cerca de 5% da população do Brasil, se encontra aproximadamente 81% dos recursos hídricos nacionais. Com base nestes dados, observa-se que em determinadas regiões há grande necessidade e pouca disponibilidade de água, o que ocasiona graves problemas de escassez deste recurso (ANA, 2015; PICCOLI, 2014). O que torna a possibilidade de se armazenar e reutilizar a água da chuva alternativa a se considerar.

O Gráfico 2 mostra a média histórica de precipitação na cidade do Rio de Janeiro nos anos de 1961 a 1993 e 2003 a 2012. (INMET; PICCOLI, 2014).

Gráfico 2 - Média da precipitação da cidade do Rio de Janeiro nos anos de 1961 a 1993 e 2003 a 2012.



Fonte: Dados da Rede do INMET.

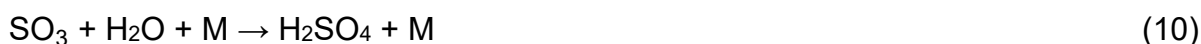
O pH da precipitação não-poluída pode ser determinado ao considerar apenas H_2O , CO_2 e derivados como seus componentes. A reação que ocorre entre ambos (reação 5) dá origem ao ácido carbônico. Por ser um ácido fraco, ele se ioniza parcialmente e libera íons hidrogênio, o que reduz o pH do sistema (reações 6 e 7). Neste caso, para uma temperatura de $25^\circ C$, encontra-se o pH de 5,6. Este é o pH teórico de uma precipitação em condições normais (SEINFELD; PANDIS, 2006; BAIRD; CANN, 2011).



Porém, devido à emissão de poluentes para atmosfera, principalmente SO_2 e NO_x , há a formação dos ácidos fortes, nítrico (HNO_3) e sulfúrico (H_2SO_4), que ocasionam a deposição ácida. Esta formação de ácidos ocorre de maneira seca a

partir do material particulado ou úmida com a precipitação atmosférica pelas chuvas (SEINFELD; PANDIS, 2006).

A formação do H_2SO_4 ocorre de duas formas principais descritas nas reações 8, 9 e 10 que apresentam à formação em fase gasosa e as reações 12 e 13 em fase líquida (SEINFELD; PANDIS, 2006).



A oxidação mais significativa do SO_2 em fase gasosa é a oxidação por radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$). Com a primeira reação (reação 8), um novo radical é formado ($\text{HOSO}_2\cdot$). O $\text{HOSO}_2\cdot$, como todo radical, é instável e reage rapidamente com O_2 (reação 9). Dessa forma o SO_3 é formado e, em contato com vapor d'água, dá origem ao ácido sulfúrico (reação 10) (SEINFELD; PANDIS, 2006; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

A formação do radical $\text{HO}_2\cdot$ é fundamental para que a presença de $\text{OH}\cdot$ no meio seja constante. Pois o $\text{HO}_2\cdot$ reage com NO , conforme a reação 11, e restaura o radical hidroxila para a atmosfera (SEINFELD; PANDIS, 2006; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).



Uma série de reações ocorre em meio aquoso que transformam SO_2 em ácido sulfúrico, tais como as reações com O_3 , H_2O_2 , O_2 com catalisador (Mn(II) ou Fe(III)), OH , SO_5^- , HSO_5^- , SO_4 , PAN, CH_3OOH , $\text{CH}_3\text{C(O)OOH}$, HO_2 , NO_3 , NO_2 , N(III) , HCHO e Cl_2^- (SEINFELD; PANDIS, 2006).

Na fase líquida, a oxidação por peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é uma das mais efetivas. O H_2O_2 é muito solúvel em água, o que facilita que as reações 12 e 13 ocorram em nuvens ou neblinas (SEINFELD; PANDIS, 2006; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).



A reação (12) começa com uma substituição nucleofílica do H₂O₂ no bisulfito (HSO₃⁻), que gera o ácido peroximonossulfúrico. Este ácido, ao reagir com um o hidrogênio (reação 13), produz o ácido sulfúrico (SEINFELD; PANDIS, 2006).

Quanto à formação HNO₃, também existem duas reações principais. A primeira (reação 14) sem e a segunda (reação 15) com a presença de H₂O. A reação sem a presença de radicais é tão lenta que não produz quantidades significativas do ácido (SEINFELD; PANDIS, 2006).



A reação 14 remove ambos os compostos OH e NO₂ do sistema. Por isso é uma reação fundamental na atmosfera (SEINFELD; PANDIS, 2006).



A reação 15 é uma reação frequente, pois o N₂O₅ é solúvel em água e pode ser facilmente encontrado em nuvens e neblina (SEINFELD; PANDIS, 2006).

Além destes, ácidos orgânicos e o ácido clorídrico têm importantes contribuições para a formação de chuvas ácidas. Inclusive no que diz respeito à parcela destes compostos que são emitidos naturalmente, por meio de erupção vulcânica (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

Como resultado das reações 5 a 15, o pH da água de chuva atinge valores menores que 5,6. É comum, por exemplo, um pH de 4,5 em locais com grande concentração de poluentes. Mas é possível se chegar a um pH mais baixo, como nos casos das montanhas Tanzawa, Japão, com pH 3,3 em 1995 (IGAWA *et al.*, 2015) e Ilha Grande, Brasil, com pH 4,34 em 2002 (SOUZA *et al.*, 2006). O que, de acordo com o clima de cada local, pode acarretar em chuvas, neves ou neblinas ácidas (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

A chuva ácida e as reações que a originam (reações 5 a 15) ocorrem frequentemente na Terra há, pelo menos, trezentos anos, quando o dióxido de enxofre produzido por indústrias inglesas formavam nuvens ácidas e mortíferas na França, conforme descrito por BOYLE (1692) em seu livro *General History of the Air*.

Robert Angus Smith, em 1872, denominou este fenômeno como chuva ácida, além de descrever seus efeitos danosos em plantas e materiais (SMITH, 1872; SEINFELD; PANDIS, 2006; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

Eville Gorham, pesquisador na Inglaterra e no Canadá em 1955, mostrou que a grande causa de chuvas ácidas em ambientes indústrias é a emissão proveniente da queima de combustíveis, que provoca consequências diretas na acidificação de corpos hídricos e do solo (GORHAN, 1958; SEINFELD; PANDIS, 2006;).

Em 1961, pesquisas do sueco Svante Odín mostraram que a chuva ácida é um fenômeno de larga escala que acidifica os rios e lagos e, dentre outras consequências descritas pelo autor, causa a queda da população de peixes, a diminuição do crescimento florestal e o acúmulo de metais no solo (SEINFELD; PANDIS, 2006).

A composição química da água de chuva varia de acordo com as estações do ano, pois influenciam diretamente nas características climáticas de uma dada região, e as condições meteorológicas, tais como regime dos ventos, intensidade, frequência, duração e tipo de chuva. Isso ocorre, pois os ventos carregam determinados poluentes de uma região para a outra e quanto mais precipitação em determinado local, mais os poluentes são retirados da atmosfera (PICCOLI, 2014; CONCEIÇÃO, 2011).

Outros fatores que influenciam a composição da água da chuva são aqueles relacionados à ocupação do solo de um determinado local, principalmente com relação ao nível de urbanização. Em linhas gerais, quanto mais urbanização um local apresenta, mais poluentes antropogênicos são gerados, pois o número de veículos e indústrias são maiores (PICCOLI, 2014; CONCEIÇÃO, 2011).

Porém, em âmbito geral, os principais componentes da água da chuva são cátions, ânions e aqueles presentes no material particulado carregado pela precipitação (PICCOLI, 2014; CONCEIÇÃO, 2011).

A fim de se possibilitar a análise dos componentes da água de chuva, a realização de amostragens dessa água é necessária. Para isso, existem diversas técnicas de amostragem. A quantidade de precipitação coletada e o período de coleta dependem do objetivo da análise a ser realizada.

BIRGÜL *et al.* (2011) e SOUZA *et al.* (2006) efetuaram coletas na Turquia e em Ilha Grande, respectivamente, por meio de um amostrador de deposição seca e úmida. Este é um coletor automático que contém dois compartimentos, um para

água de chuva e outro para deposição seca. Ambos vinculados a um sensor que controla a abertura e o fechamento desses compartimentos. Uma desvantagem deste método se comparado com amostragens com equipamentos distintos para a coleta de ar e água de chuva, é que desta forma não se torna possível analisar um tamanho específico do material particulado atmosférico, apenas toda a massa seca em conjunto.

Outra forma de se coletar água de chuva é a utilização de pluviômetros. Esta é mais frequente em trabalhos científicos devido à sua eficiência, simplicidade e baixo custo de coleta. Este equipamento consiste em um funil acoplado a uma ou mais garrafas de polipropileno em sequência. Quando necessário, é colocado um filtro de celulose para a retenção de sólidos. Alguns coletores se mantêm fechados e abrem tão logo se inicia a chuva (EMBRAPA, 2011). Exemplos de utilização deste método são encontrados nos trabalhos de BALESTRINI *et al.* (2007), realizado na Itália, e de SKRDÍKOVÁ *et al.* 2011, na República Checa.

Quando há o objetivo de aproveitamento da água da chuva coletada, a coleta geralmente ocorre por meio de superfícies impermeáveis presentes em telhados, pátios ou áreas de estacionamento que seguem diretamente para os reservatórios de acumulação (PICCOLI, 2014). Este trabalho, portanto, utilizou este sistema.

O sistema de aproveitamento de água da chuva deve consistir além do sistema de captação, de um local para descarte das chuvas iniciais (*first flush*). Este descarte geralmente é feito de forma automática. Ao chegar em um volume pré-projetado, uma boia fecha o reservatório do primeiro descarte, retendo assim o volume inicial. O restante da água é destinado ao reservatório de armazenamento. Após cada evento chuvoso este reservatório de descarte deve ser esvaziado (PICCOLI, 2014).

1.3 Poluição

Conforme a Política Nacional de Meio Ambiente (PNMA, 1981), Art. 2º inciso III, poluição é:

A degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente: a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população; b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; c) afetem

desfavoravelmente a biota; d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

Dessa forma, o aumento na geração de poluentes atmosféricos após a revolução industrial ocasionou uma degradação da qualidade do ar das cidades industriais. Alguns episódios de poluição atmosférica ocorreram no início do século XX e o assunto obteve importância, principalmente devidos aos danos à saúde e ao número de mortes relacionado aos episódios de altas concentrações (SODRÉ, 2006; HOLGATE *et al.*, 1999).

Um dos primeiros eventos registrados de poluição atmosférica aconteceu em 1930, no vale de Meuse, Bélgica. Apesar da não ocorrência de amostragem no momento do acidente, é possível que houvesse grandes concentrações dos poluentes dióxido de enxofre (SO₂), ácido sulfúrico, MP, metais e outros, emitidos pela grande concentração de indústrias no local. A associação da grande quantidade de poluentes emitidos com condições meteorológicas desfavoráveis, como inversões térmicas e a ausência de ventos, dificultou a dispersão dos poluentes no ar, ocasionando elevadas concentrações. Foram registradas dez vezes mais mortes derivadas de problemas cardiorrespiratórios que o ocorrido normalmente. Chegou-se a um número de 60 mortes ao longo dos dois dias (HOLGATE *et al.*, 1999; NEMERY *et al.*, 2001; ANDERSON, 2009).

Em 1948, na cidade de Donora, Pensilvânia, ocorreu outro evento de poluição atmosférica por fontes industriais. Como no caso de Meuse, o evento foi localizado em uma área industrial, durante o inverno e com fortes inversões térmicas, foi registrado um número de mortes 6 vezes maior que o normal neste período, 20 mortes em 4 dias, e mais de 40% da população (de 13000 habitantes) teve sua saúde afetada (HOLGATE *et al.*, 1999; ANDERSON, 2009).

O inverno de 1952, em Londres, na Inglaterra, registou temperaturas muito baixas. Por conta disso, em todas as casas da região uma grande quantidade de carvão era queimada para possibilitar o aquecimento das residências. Por conta de problemas econômicos devido à segunda guerra mundial, o carvão utilizado pelos moradores da cidade para o aquecimento era rico em enxofre, pois o de melhor qualidade era importado (HOLGATE *et al.*, 1999; ANDERSON, 2009; LOGAN, 1953; PARLIAMENT, 1952; 1954; GREATER LONDON AUTHORITY, 2002).

Alguns dias com fortes inversões térmicas e ausência de ventos impediram a dispersão de poluentes gerados pelas indústrias e pelos aquecedores domiciliares movidos a carvão. Conseqüentemente, formou-se um aglomerado de fumaça preta composta, principalmente, por material particulado e dióxido de enxofre, em média 5 vezes mais concentrado que o normal. Diversos eventos que ocorreriam na cidade, como concertos, foram cancelados por conta da poluição e da falta de visibilidade decorrente dela (Figura 2) (HOLGATE *et al.*, 1999; ANDERSON, 2009; LOGAN, 1953; PARLIAMENT, 1952; 1954; GREATER LONDON AUTHORITY, 2002).

Figura 2 - Coluna de Nelson (Trafalgar Square) comparação entre a baixa visibilidade no evento de poluição atmosférica em Londres em 1952 e em um dia comum no ano de 2012.



Como resultado, nos dias que se seguiram houveram ao menos 4000 mortes relacionadas à poluição atmosférica a mais que o registrado normalmente. O grande número de mortes impulsionou a discussão a respeito da poluição atmosférica, o que culminou na criação de normas que regulamentaram a emissão de poluentes no Reino Unido, como o *Clean Air Act 1956* (HOLGATE *et al.*, 1999; ANDERSON, 2009; LOGAN, 1953; PARLIAMENT, 1952; 1954; UK GOVERNMENT, 1956; GREATER LONDON AUTHORITY, 2002).

Catástrofes relacionadas à poluição atmosférica não se restringem à eventos anteriores a década de 60. Apesar da crescente preocupação com as questões ambientais desde então, problemas de saúde ocasionados devido à poluição ainda ocorrem no século XXI, como o evento que ocorreu na China nos jogos olímpicos de 2008, ou problemas menores que ocorrem diariamente nas grandes metrópoles.

O nível atual de poluição atmosférica encontrado nas principais cidades do mundo pode ser associado à mortalidade devido às doenças cardiorrespiratórias e ao nascimento de crianças com peso abaixo do normal, principalmente devido a MP e ozônio. Em geral, a parcela da população mais sensível a este tipo de problema são crianças e idosos (BELL *et al.*, 2006; GOUVEIA, 2004; GHOSH *et al.*, 2007; CHIARELLI, 2011; SHADDICK *et al.*, 2013; RIBEIRO; CARDOSO, 2003; PEDERSEN *et al.*, 2013; BEATTY; SHIMSHACK, 2014).

Segundo pesquisa de BELL *et al.* (2006), estima-se que entre 2000 e 2020 cerca de 4 milhões de ataques de asma e cerca de 8 milhões de dias de trabalho perdidos estejam relacionados às emissões de material particulado e à presença de ozônio na atmosfera em três cidades da América Latina: Santiago, São Paulo e Cidade do México. Isso causa prejuízo econômico às indústrias, ao governo e a população local.

Estudos realizados no Brasil por GOUVEIA (2004) demonstraram que um acréscimo na exposição de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ de material particulado menor que 10 micrometros (MP₁₀) e 1 ppm de CO no primeiro trimestre de gravidez reduz o peso do bebê ao nascer em 14 e 23 gramas respectivamente (GHOSH *et al.*, 2007).

RIBEIRO e CARDOSO (2003) em pesquisa realizada com dados de material particulado e dióxido de enxofre entre 1986 e 1998 na cidade de São Paulo demonstraram que quanto mais concentrados estavam estes poluentes nestas cidades, mais doenças respiratórias eram encontradas. Taubaté, a cidade mais poluída das estudadas, teve um maior número de ocorrência em 18 dos 27 problemas respiratórios estudados.

Além disso, a associação entre a respiração de altas concentrações de poluentes atmosféricos e o efeito a longo prazo nas funções neurocognitivas, reprodutivas e o aparecimento de câncer são alvo de estudos e comprovações científicas recentes (TZIVIAN, 2015; LEWTAS, 2007; BEATTY; SHIMSHACK, 2014).

TZIVIAN (2015) apresenta vinte e dois artigos que buscam relacionar a poluição atmosférica à degeneração em longo prazo de funções neurocognitivas.

Apesar de enfatizarem que são necessários mais estudos sobre o tema, os autores afirmam que a poluição do ar pode surtir este efeito. Alguns dos artigos apresentados foram CALDERÓN-GARCIDUEÑAS *et al.* (2009), que relacionou a presença de MP₁₀ e MP_{2,5} com efeitos adversos na função olfativa de pacientes menores de 21 anos de idade e GATTO *et al.* (2013) que apresenta uma correlação entre exposição à O₃, NO₂, MP_{2,5} e degeneração das funções cognitivas da atenção, velocidade do processamento de informação, nomeação por confrontação, função executiva, memória verbal e não verbal, e construção visual.

BEATTY e SHIMSHACK (2014) afirmam que uma saúde ruim na infância, que pode ser provocada por contato em excesso com poluentes atmosféricos, pode ser relacionada à três consequências: uma saúde fraca na fase adulta, inibição do desenvolvimento da habilidade neurocognitiva e, como resultado, dificuldade de aprendizagem e aquisição de conhecimento na escola.

Nas principais cidades latino-americanas, a rápida urbanização, o grande incremento da frota veicular e o desenvolvimento industrial das últimas décadas ocasionaram cenários piores que os de regiões com tradicionais problemas de poluição atmosférica, como Londres e Nova Iorque (BELL *et al.*, 2006; 2011).

A poluição não afeta apenas a saúde humana, mas também ocasiona problemas na flora, fauna e prejuízos aos materiais. A destruição dos cloroplastos das folhas pelos poluentes, em especial o ozônio em concentrações maiores que 1 ppm, gera uma diminuição na taxa de fotossíntese, respiração e transpiração das plantas. Em consequência disso, prejudica-se o crescimento e a resistência contra doenças, pragas e mudanças no habitat. Igualmente afetados, os animais estão em contatos com poluentes por meio da respiração e do consumo de plantas contaminadas (ROSHCHINA; ROSCHINA, 2003; LEFOHN, 1992; SANDERMANN *et al.*, 1997).

Os problemas ocasionados à flora, fauna e prejuízos aos materiais devido à poluição atmosférica geram prejuízos econômicos, principalmente em países cuja matriz econômica está voltada para produtos de origem primária, como o Brasil (ROSHCHINA; ROSCHINA, 2003; LEFOHN, 1992; SANDERMANN *et al.*, 1997).

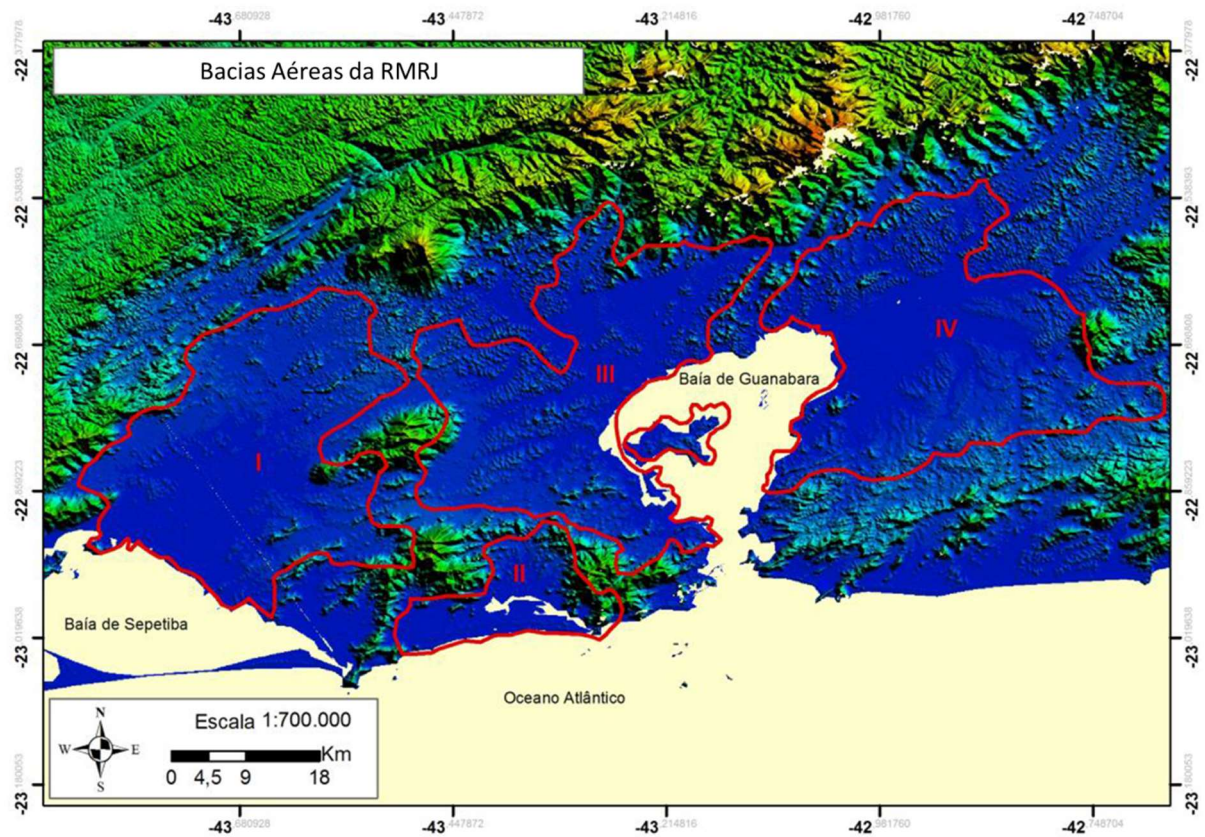
A poluição atmosférica, além de afetar a saúde da população, depende diretamente do clima na qual está inserida e na topografia local (HOLGATE *et al.*, 1999). Climas mais frios favorecem a formação de inversões térmicas, enquanto climas mais quentes a volatilização de poluentes e as reações fotoquímicas. A

topografia modifica a dispersão dos poluentes no meio atmosférico. Montanhas, por exemplo, servem como barreiras naturais para a passagem de ventos que carregariam os poluentes para locais mais distantes. Vales também são locais naturalmente propícios à retenção de poluentes, principalmente no caso de uma inversão térmica acentuada (VALLERO, 2008; OLIVEIRA, 2004).

Devido à influência das características climáticas, o relevo e o uso do solo na concentração de poluentes na atmosfera, criou-se o conceito de sub-regiões, anteriormente conhecidas como bacias aéreas. Segundo o Glossário de termos da poluição do ar da Agência de Proteção Ambiental da Califórnia (CARB, 2016), bacias aéreas podem ser definidas como áreas com condições meteorológicas, geográficas e, na medida do possível, políticas semelhantes, no que diz respeito à composição do ar. As massas de ar podem se mover livremente dentro de uma sub-região, apesar de, em alguns casos, ser possível a passagens de poluentes de uma sub-região para a outra.

A Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) é normalmente dividida em quatro sub-regiões (Figura 3).

Figura 3 – Sub-regiões da Região Metropolitana do Rio de Janeiro.



Fonte: FARIAS, 2013.

O município de Rio de Janeiro abrange as sub-regiões I, II e III. A área de interesse do trabalho está localizada na sub-região III.

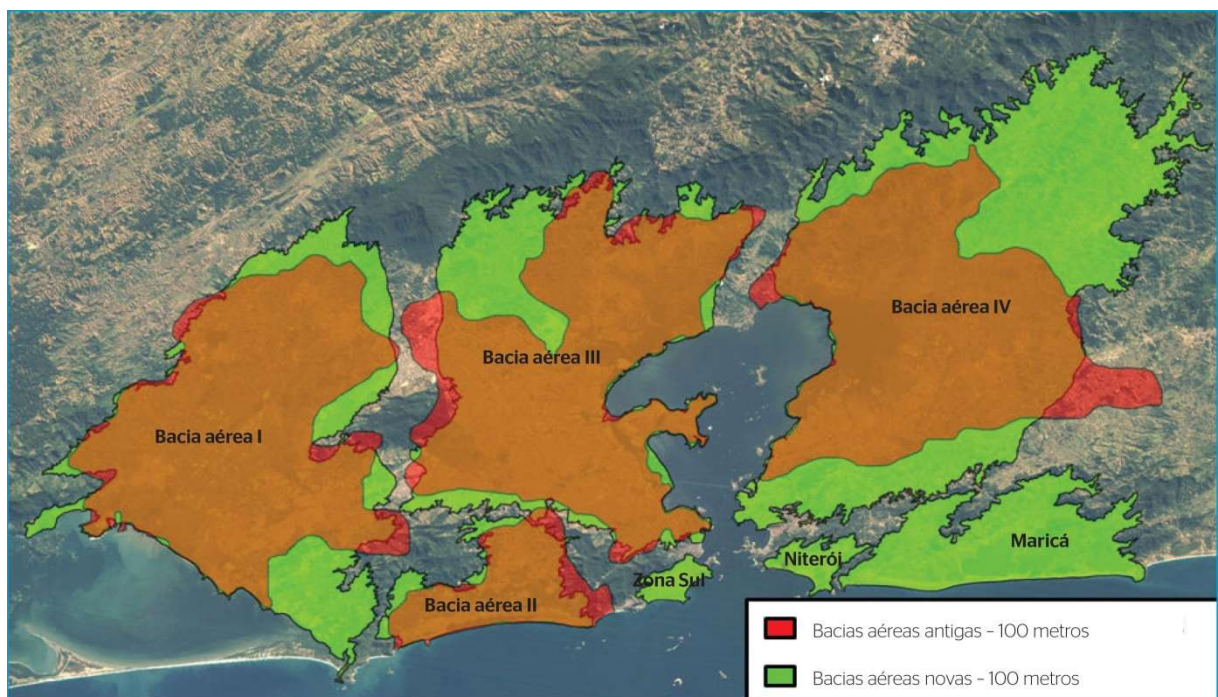
A sub-região III é uma área composta pelos municípios de Nova Iguaçu, Belford Roxo, Mesquita, Nilópolis, São João de Meriti, Duque de Caxias e parte dos municípios de Magé e do Rio de Janeiro. No município do Rio, esta sub-região compreende as regiões administrativas de Portuária, Centro, Rio Comprido, Botafogo, São Cristóvão, Tijuca, Vila Isabel, Ramos, Penha, Méier, Engenho Novo, Irajá, Madureira, Bangu, Ilha do Governador, Anchieta e Santa Tereza.

Porém, segundo PEREIRA (2012) e MARTINS *et al.* (2014), uma maneira mais adequada de se estabelecer limites para as sub-regiões é a utilização de dados digitais e sistemas computacionais.

PEREIRA (2012) ao monitorar a altitude da camada de mistura no Aeroporto do Galeão, localizado na sub-região III, entre junho de 2010 e maio de 2011, observou 148 inversões térmicas abaixo dos 300 metros de altitude. Desse número

43,92% ocorreu abaixo dos 100 metros de altitude e 50,68% no inverno. Por isso a proposta de atualização da divisão em sub-regiões utiliza 100 m de altitude como referência. Dessa forma, o autor obteve uma nova divisão, que inclui três novas sub-regiões e diferenças significativas nas sub-regiões anteriores (Figura 4).

Figura 4 - Comparação entre as sub-regiões novas geradas a partir das curvas de nível de 100 metros com dados digitais e sub-regiões antigas geradas a partir de cartas topográficas.



Fonte: MARTINS *et al.*, 2014.

A RMRJ é o local com densidade demográfica do país e apresenta um taxa de urbanização de aproximadamente 99%. Devido a sua vasta população, a quantidade de veículos e indústrias causam graves problemas de poluição (MARTINS *et al.*, 2014).

A RMRJ é uma região montanhosa, com elevações de altitudes que variam de 30 a 100 metros, além dos maciços da Tijuca, Pedra Branca e parte da Serra do Mar, o que dificulta o controle da qualidade do ar, pois torna a dispersão de poluentes uma tarefa mais complexa. O clima, em condições normais, apresenta-se

como verão chuvoso e úmido e inverno seco e frio (MARTINS *et al.*, 2014; INEA, 2013).

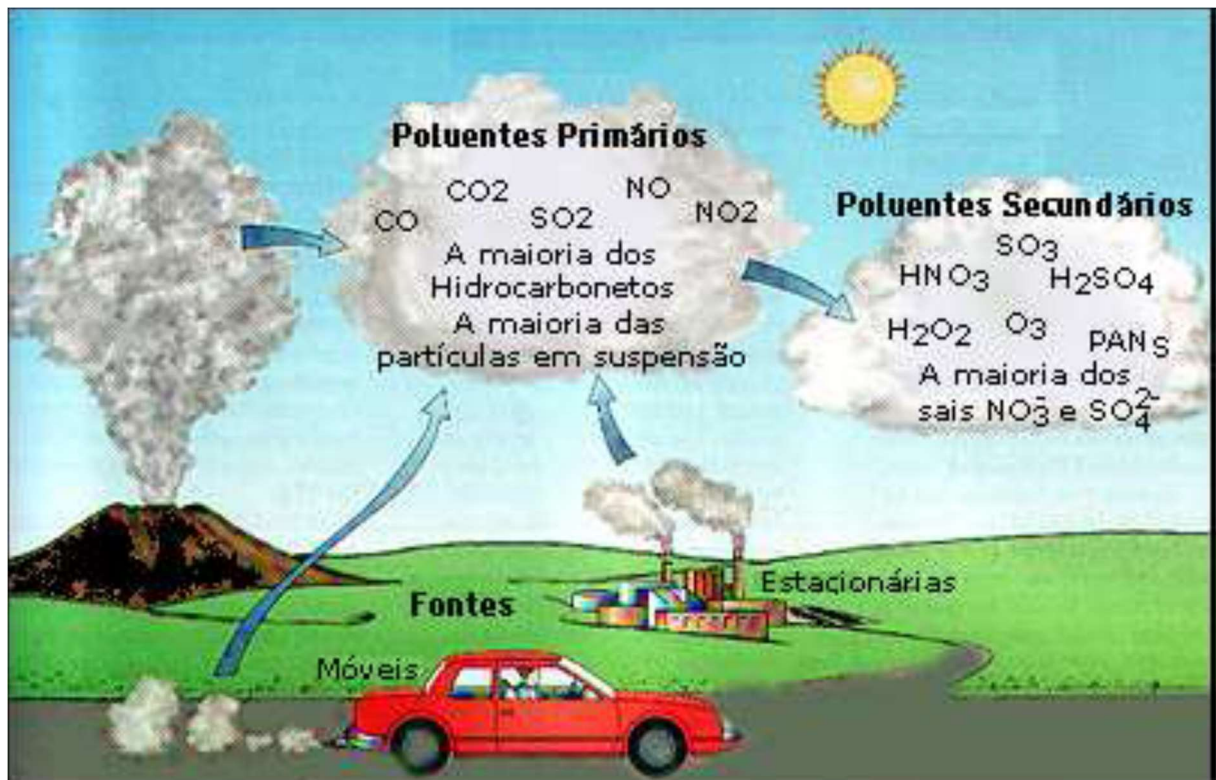
1.4 Principais poluentes urbanos

Segundo a Resolução CONAMA nº 3 (1990):

Considera-se poluente qualquer substância presente no ar e que, pela sua concentração, possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso da propriedade e às atividades normais da coletividade.

A Figura 5 é a representação dos processos que ocorrem na atmosfera, mostrando os principais poluentes primários e os secundários, e que podem ser emitidos por fontes naturais e antropogênicas.

Figura 5 - Classificações dos poluentes ambientais.



Fonte: MILLER; BREWER, 2008.

Quanto à origem da poluição, os poluentes primários são aqueles emitidos diretamente pelas fontes sejam elas naturais ou antropogênicas, móveis ou estacionárias. Os poluentes secundários são formados na atmosfera através de reações químicas e fotoquímicas entre os poluentes primários (SMAC, 2013).

Alguns compostos são encontrados em diversas cidades do mundo em concentrações consideráveis e os seus efeitos adversos à saúde são conhecidos. Dessa forma, existe um conjunto de poluentes regulamentados nas principais legislações do mundo para a qualidade do ar. No Brasil, a legislação que regulamenta os poluentes presentes na atmosfera é a Resolução CONAMA nº 3 (1990).

A Resolução CONAMA nº 3 (1990) estabelece padrões primários e secundários como limites seguros para a população e o meio ambiente. Os poluentes contemplados por essa legislação são: as Partículas Totais em Suspensão (PTS), Fumaça, Partículas Inaláveis (PI), Dióxido de Enxofre (SO₂), Monóxido de Carbono (CO), Ozônio (O₃), e Dióxido de Nitrogênio (NO₂) (Tabela 2).

Para esta resolução, os padrões primários são aquelas concentrações dos poluentes que, se forem ultrapassadas, trazem riscos à saúde humana. Já os padrões secundários são as concentrações de poluentes que, se não ultrapassadas, mantêm o mínimo efeito adverso para o bem-estar das pessoas e para a fauna, flora, materiais e meio ambiente (CONAMA, 1990).

Tabela 2 - Poluentes regulados pela Resolução CONAMA nº 3 (1990) e seus padrões primários e secundários.

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão primário (µg.m³)	Padrão secundário (µg.m³)
Partículas totais em suspensão	24 horas MGA ¹	240 80	150 60
Dióxido de enxofre	24 horas	365	100
	MAA ²	80	40
Monóxido de carbono	1 hora	40000	40000
	8 horas	10000	10000
Ozônio	1 horas	160	160
Fumaça	MAA ²	60	40
Partículas inaláveis	24 horas	150	150
	MAA ²	50	50
Dióxido de nitrogênio	1 hora	320	190
	MAA ²	100	100

Fonte: CONAMA nº 3 (1990).

1 - Média Geométrica Anual

2 - Média Aritmética Anual

É possível observar na Tabela 2 que a legislação nacional de qualidade do ar, a Resolução CONAMA 03 (1990), não apresenta valores limites de material particulado e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. O que demonstra seu atraso frente à tendência das legislações mundiais.

1.5 Material Particulado

O material particulado, de maneira geral, é definido como partículas de material líquido ou sólido que ficam em suspensão no ar, na forma de poeira, neblina, fumaça, fuligem e outras, com uma faixa de tamanho menor que 100 μm (normalmente entre 0,002 μm e 100 μm). A composição e tamanho do MP variam de acordo com a fonte de emissão e influenciam diretamente o seu impacto à saúde (MATEUS *et al.*, 2013; ALVES, 2005; PITTS e PITTS, 2000; EPA, 2016).

No que tange ao tamanho, o MP pode ser classificado em grosso e fino. O particulado grosso é aquele cujo tamanho é maior que 2,5 μm e o fino, menor que 2,5 μm . O MP grosso, devido à ação da gravidade, tende a se depositar mais rapidamente, se comparado com o fino. Mas, por menor que seja o material particulado, seu tempo na atmosfera não ultrapassa algumas semanas. Logo, as partículas maiores de 10 μm causam danos menores à saúde (PITTS e PITTS, 2000; EPA, 2016; GODOY *et al.*, 2009).

Segundo a lei de Stoke, a velocidade em que uma partícula se deposita, em distância por segundo, aumenta com o quadrado do seu diâmetro. Ou seja, uma partícula com a metade do diâmetro de outra, cai quatro vezes mais lentamente (BAIRD; CANN, 2011). Portanto, uma partícula com diâmetro de 2,5 μm demoraria dezesseis vezes mais tempo para assentar que uma de 10 μm .

O MP grosso tem como origem processos mecânicos naturais ou antrópicos. Alguns exemplos dos naturais são a erupção vulcânica e a poeira trazida pelos ventos, o que inclui aerossóis marinhos e pólenes. Os antrópicos têm como exemplos o gasto de pneus e freios, a ressuspensão do solo provocada por veículos e atividades da construção civil (Figura 6) (PROSPERO *et al.*, 2004; PEREIRA *et al.*, 2015; BRAGA *et al.*, 2005).

Nas legislações, o material particulado é geralmente designado como partículas totais em suspensão (PTS), partículas inaláveis (PI ou MP₁₀) e partículas finas (MP_{2,5}).

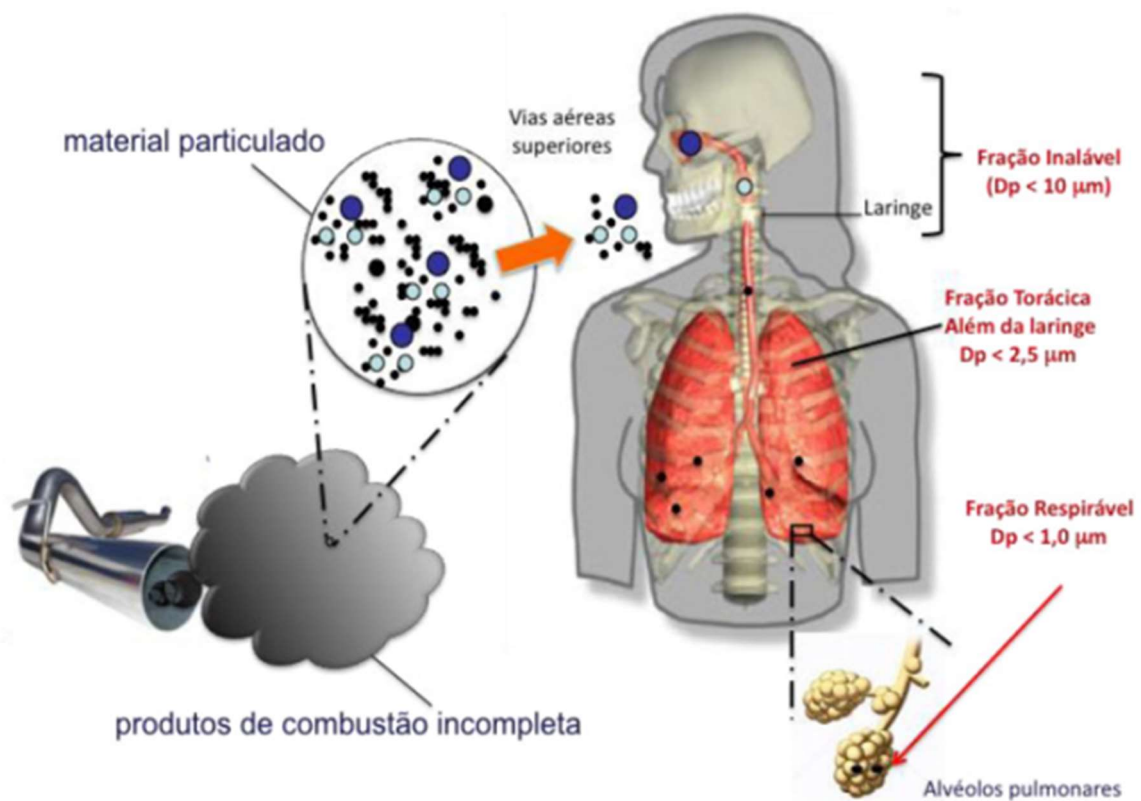
As partículas totais em suspensão (PTS) compreendem todas as partículas presentes na atmosfera, e, com raras exceções, como no caso de construção civil, não ganham tanta importância nos dias de hoje. Isto se deve ao fato de a maior parte da massa que a compõe não afetar o sistema respiratório humano. Isso

ocorre, pois, devido à diferença de tamanho, a massa do material particulado fino presente nas PTS é percentualmente próxima de zero, no entanto, afetam a visibilidade e a estética ambiental (CETESB, 2016; ALVES, 2005).

As PI, por conta de seu tamanho, chegam ao sistema respiratório superior. As maiores que $2,5\mu\text{m}$, porém, são retidas pela mucosa. Conseqüentemente, podem agravar problemas respiratórios como alergias e asma (PITTS e PITTS, 2000).

As partículas finas chegam até o pulmão e, as menores dentre elas, até os alvéolos pulmonares. Segundo a EPA, estas partículas são causadoras de mortes prematuras em pessoas com problemas respiratórios ou cardíacos; ataques cardíacos não fatais; batimentos cardíacos irregulares; agravamento de asma; deterioração das funções respiratórias; e aparição de problemas mais leves, como: irritação nasal, tosses e dificuldade de respiração (Figura 6).

Figura 6 - Distribuição do material particulado por tamanho e seus respectivos depósitos no sistema respiratório humano.

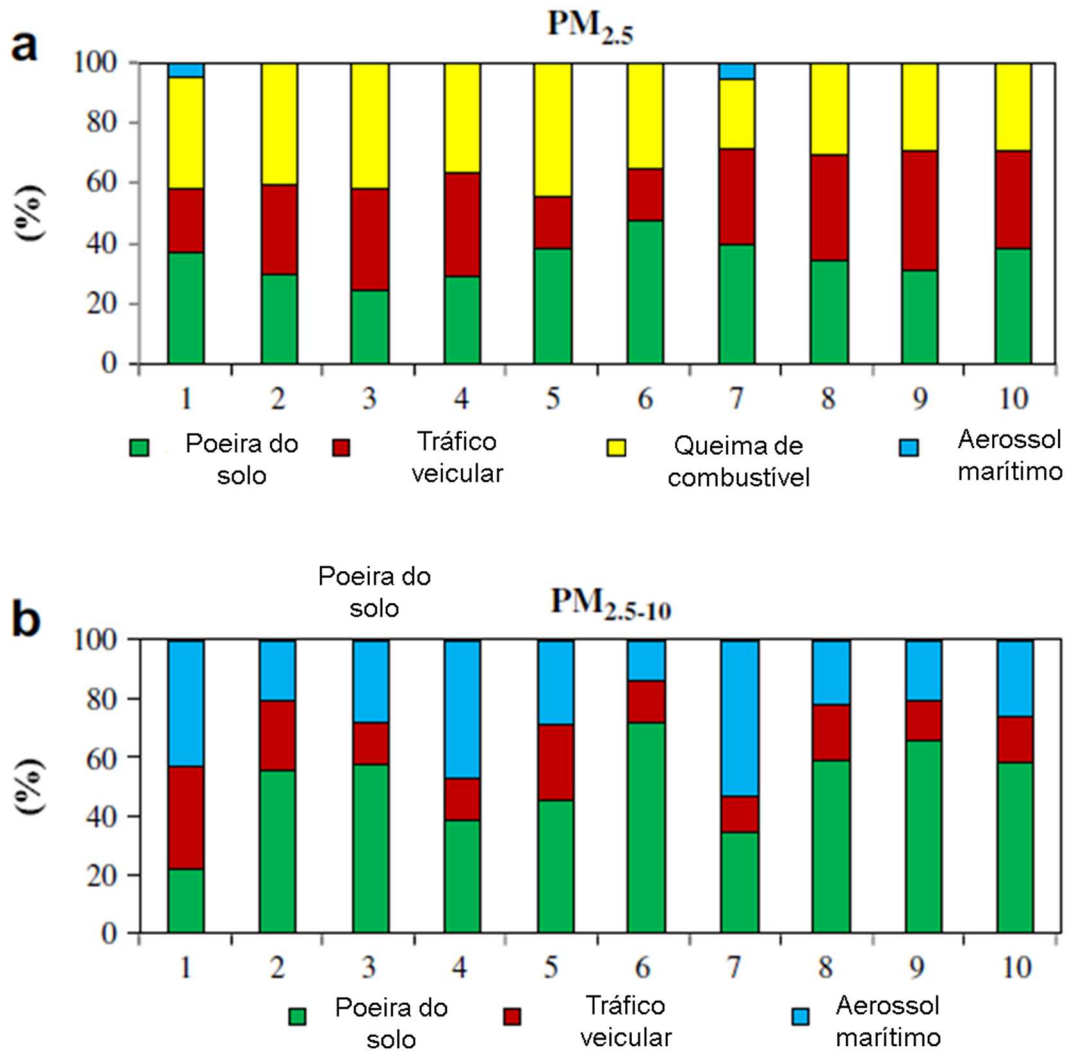


Fonte: GUARIEIRO, 2011.

Além dos problemas relacionados à saúde humana, o material particulado fino traz diversos problemas para o meio. Por se mais leve que os demais, o MP_{2,5} pode ser facilmente carregado de um local para o outro, inclusive por longas distâncias que podem chegar a milhares de quilômetros. Isto afeta o balanço nutricional do meio e a diversidade dos ecossistemas, pois podem carregar nutrientes e seres vivos de uma região para outra completamente diferente. Somado a este fator, por terem muitas vezes um caráter ácido, o MP_{2,5} também acidifica rios e lagos e deteriora construções e monumentos (EPA, 2016).

A principal fonte de emissão de partículas finas é a combustão, predominantemente antrópica, e tem como principais fontes a queima de biomassa, incineração de resíduos e emissões industriais e veiculares (QUEIROZ *et al.*, 2007; ANDRADE *et al.*, 2012; GODOY *et al.*, 2009). O Gráfico 3 apresenta uma análise de componente principal com a porcentagem de massa para cada origem de MP_{2,5} e MP₁₀ para 10 amostras coletadas no Rio de Janeiro.

Gráfico 3 - Concentração em porcentagem de massa distribuídos por origem de $MP_{2,5}$ (a) e MP_{10} de acordo com análise de componente principal.



Fonte: GODOY et al., 2009.

A principal fonte de material particulado fino nas grandes cidades são veículos movidos à diesel, cuja emissão do material é direta ou por meio de substâncias que formam partículas por nucleação e condensação na própria atmosfera (SANCHEZ-CCOYLLO *et al.*, 2008). Além disso, no Brasil, o diesel é um combustível usado em veículos pesados, cuja frota é mais antiga e, conseqüentemente, emitem mais MP. Apesar disso, emissões por veículos leves, movidos à gasolina, também são

significativas, e estes veículos estão em maior número, como pôde ser observado no gráfico 1 anteriormente (SEINFELD; PANDIS, 2006; INEA, 2013).

Dentro do material particulado menor que 2,5 μm , encontram-se aqueles denominados de aerossóis orgânicos secundários (SOA). Estes são formados por nucleação, homogênea ou heterogênea, e condensação de gases orgânicos, COV, inclusive os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Além disso, podem ser formados com a associação destes compostos orgânicos com partículas já existentes. Estes COVs são emitidos por plantas, transportes e indústrias (ALVES, 2005; SEINFELD; PANDIS, 2006).

A associação dos COVs com o material particulado pré-existente é favorecida devido à presença de um filme líquido nas partículas, o que provoca um equilíbrio de acordo com a solubilidade dos hidrocarbonetos presentes na atmosfera (ALVES, 2005).

Portanto, o principal problema do material particulado são os poluentes associados. Estes poluentes podem variar desde poluentes biológicos até os químicos, como: metais, HPA, cátions e ânions.

1.6 HPA

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) são compostos orgânicos constituídos apenas de carbono e hidrogênio com dois ou mais anéis aromáticos fundidos (CALLÉN *et al.*, 2013; VALLERO, 2008).

Os HPAs podem ter origem natural ou, como na maioria dos casos, antropogênica. Como principais fontes antropogênicas se destacam as emissões fugitivas nos tanques de combustíveis e a queima incompleta de combustíveis fósseis (SIMONEIT, 2002).

De acordo com sua estrutura molecular, e, conseqüentemente, de sua pressão de vapor, além de sua forma gasosa na atmosfera, os HPAs podem estar presentes em diversas matrizes, como: sedimentos (PENA-ABAURREA *et al.*, 2012; LUZ, 2010; BOULOUBASSI *et al.*, 2012), precipitações, solos (NGUYEN *et al.*, 2014), rios e no material particulado em suspensão (TOBISZEWSKI; SNIK, 2012; OLIVEIRA, 2011).

Os HPAs são solúveis em muitos solventes orgânicos, como o diclorometano, mas pouco solúveis em água (10^{-7} a 10^{-10} mol m⁻³). A solubilidade, assim como sua pressão de vapor, diminui mais ainda conforme sua massa molecular aumenta. Por isso, HPA com 2 ou 3 anéis aromáticos são encontrados mais frequentemente em fase gasosa e não em material particulado (SILVA, 2009; LUZ, 2010, OLIVEIRA, 2011). A solubilidade de alguns dos HPAs estudados neste trabalho pode ser observada na Tabela 3.

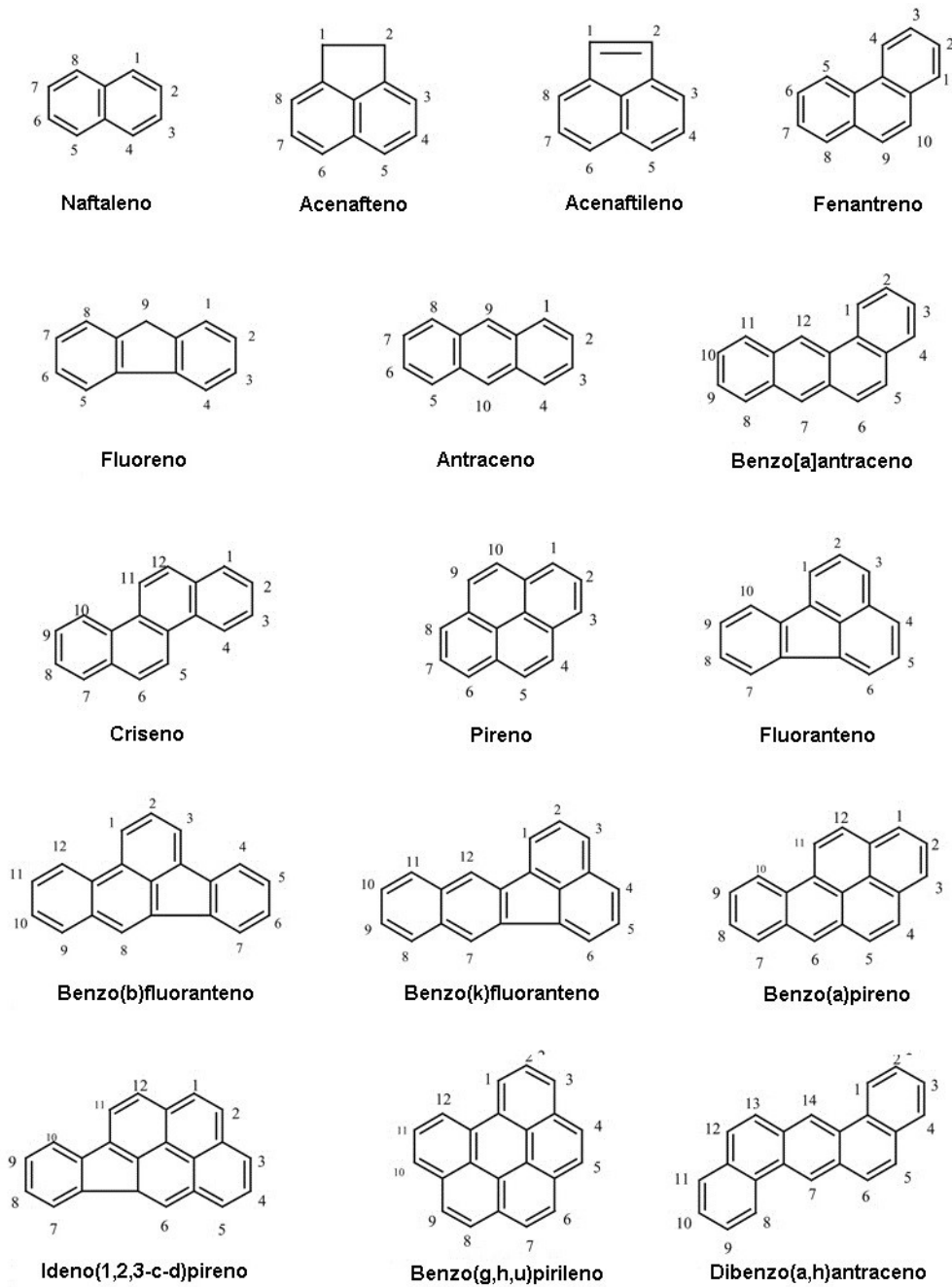
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas dos HPAs selecionados.

Substância	Massa molecular (g mol⁻¹)	Solubilidade em água (µg L⁻¹)
Naftaleno	128	31700
Acenaftileno	152	3420
Acenafteno	154	
Fluoreno	166	800
Fenantreno	178	435
Antraceno	178	73
Fluoranteno	202	260
Pireno	202	133
Benzo(a)antraceno	228	11
Criseno	228	2
Benzo(b)fluoranteno	252	2,4
Benzo(k)fluoranteno	252	
Benzo(a)pireno	252	3,8
Benzo(g,h,i)pirileno	276	0,3
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	276	
Dibenzo(a,h)antraceno	278	0,4

Fonte: BRITISH COLUMBIA, 2016; MAIOLI, 2010; OLIVEIRA, 2011.

Dentre os mais de 100 HPAs identificados em meio urbano, há dezesseis considerados prioritários pela EPA, pois se apresentam em maiores quantidades no meio e causam danos severos a saúde, como por exemplo, o câncer (Figura 7) (EPA, 2016).

Figura 7 - Conjunto de HPAs prioritários pela EPA.



Fonte: YAN *et al.*, 2004.

A concentração no meio ambiente destes compostos variam desde poucos ng m^{-3} até valores acima de 100 ng m^{-3} , próximos de grandes fontes de emissão (SEINFELD; PANDIS, 2006).

Trabalhos científicos que têm o HPA na atmosfera como tema principal são realizados no mundo todo e relacionados a diversas atividades, como: HPA em fase gasosa (SUN *et al.*, 2010; MENEZES *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2010); HPA relacionado à queima de biomassa (SIMONEIT, 2002); emissão de HPA em exaustores movidos à diesel e biodiesel (CORRÊA; ARBILLA, 2006; GUARIEIRO *et al.*, 2014) e movidos à gasolina e etanol (ABRANTES *et al.*, 2009; ELGHAWI *et al.*, 2010); e presença de HPA associado à PTS (FERNANDES *et al.*, 2002), ao MP₁₀ (CALLÉN *et al.*, 2013; CECINATO *et al.*, 2014; CALLÉN *et al.*, 2008; QUITERIO *et al.*, 2006) e ao MP_{2,5} em ambiente urbano (VILLAR-VIDAL *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2009; OLSON; NORRIS, 2008; GU *et al.*, 2010; ANASTASOPOULOS *et al.*, 2012; AKYÜZ; ABUK, 2009; LI *et al.*, 2013; BARRADO *et al.*, 2012; GAO *et al.*, 2012; LEE *et al.*, 2012; TEIXEIRA *et al.*, 2012).

Os equipamentos utilizados por estes trabalhos para amostragens de MP_{2,5} para análise de HPA foram: monitor contínuo de material particulado (LI *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2009); impactador de cascata, equipamento utilizado para amostragem de mais de um tamanho de material particulado (MP₁₀, MP_{2,5} e MP_{1,0}, por exemplo) (ANASTASOPOULOS *et al.*, 2012); amostrador de baixo volume (OLSON; NORRIS, 2008; LI *et al.*, 2013); ou, o equipamento mais utilizado para este tipo de amostragem no Brasil, o amostrador de grande volume com uma cabeça de separação que retém o particulado maior que 2,5µm (VILLAR-VIDAL *et al.*, 2014; GU *et al.*, 2010; BARRADO *et al.*, 2012; GAO *et al.*, 2012; OLIVEIRA, 2011).

VILLAR-VIDAL *et al.* (2014), em amostragens de MP_{2,5} realizadas entre os anos de 2006 e 2011 em Gipuzkoa, Espanha, e análises feitas por meio de Cromatografia líquida de alta eficiência, obtiveram concentrações médias de 0,08; 0,20; 0,14; 0,22 e 0,24 ng m⁻³ para Fluoranteno (FLU), Benzo(b)fluoranteno (BbF), Benzo(k)fluoranteno (BkF), Indeno(1,2,3-c,d)pireno (IND) e Benzo(g,h,i)pirileno (BgP), com variação na concentração média de HPA encontrada nas amostras entre 0,3 e 8,3 ng m⁻³. Estes valores foram considerados similares a outros encontrados em grandes cidades da Espanha e altos se comparados a áreas próximas e com a mesma intensidade de atividade de indústrias de aço que em Gipuzkoa.

GAO *et al.* (2012), ao analisarem os HPAs presentes no MP_{2,5} com Cromatografia Gasosa acoplada com Espectrômetro de Massas (CG/EM) em Guangzhou, sudeste da China, entre 28 de novembro e 23 de dezembro de 2009,

encontraram concentrações de HPAs entre 2,66 e 68,51 ng m⁻³, com média de 17.13 ng m⁻³.

A fim de se identificar as fontes dos HPAs analisados, além da estatística multivariada, existem outras duas formas principais: a observação dos HPAs em maior concentração e a razão diagnóstica, ou seja, razão entre as concentrações de determinados HPAs amostrados (VILLAR-VIDAL *et al.*, 2014; OLIVEIRA, 2011).

Os HPAs encontrados em maior quantidade em uma amostra se forem mais pesados, podem ser associados ao processo de combustão em altas temperaturas, conhecidos como pirogênicos. Estes processos estão relacionados à queima em alta temperatura de combustíveis fósseis, como o carvão e gasolina, por exemplo, aos particulados provenientes da emissão veicular e à queima de biomassa, como grama, madeira e arbustos (WANG *et al.*, 2009; NGUYEN *et al.*, 2014). Por outro lado, existem aqueles HPAs que indicam processos petrogênicos, ou seja, são gerados pelo óleo cru, o processo de refino e seus derivados, tais como o diesel e a deterioração de pneus e asfaltos (WANG *et al.*, 2009; NGUYEN *et al.*, 2014). Estes processos estão relacionados com a emissão de HPA mais leves.

As razões diagnósticas são utilizadas para se identificar as fontes de emissão. Isso é possível devido às diferenças na concentração de determinados HPAs emitidos por estas fontes. Na Tabela 4 são apresentadas algumas razões diagnósticas encontradas na literatura.

Tabela 4 - Razões diagnósticas encontradas na literatura.

Razões	Gasolina	Diesel	Carvão	Veículos	Refino de Petróleo
BaP/BgP	0,3-0,78	0,3-0,4	0,9-6,6	0,3-0,78	0,65-1,7
BaA/(BaA+CRY)	0,73; 0,37	0,5; 0,45		0,22-0,55	
BaP/(BaP+CRY)				0,44	
IND/(IND+BgP)	0,18	0,37; 0,46		0,62; 0,18	
FLU/(FLU+PYR)	<0,5	>0,5			

Fonte: OLIVEIRA, 2011

Devido à importância que este poluente tem em emissões de combustíveis fósseis e a toxicidade, mutagenicidade e carcinogenicidade dos compostos, é fundamental caracterizar a presença de HPA no MP_{2,5} e na precipitação (CECINATO *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2007).

1.7 Estatística Multivariada

A existência de trabalhos com um número cada vez maior de amostras e matrizes com um grande número de variáveis criou a necessidade de técnicas que pudessem correlacionar e caracterizar os dados encontrados (MAIA, 2014). Com as técnicas multivariadas tornou-se possível obter padrões e, no caso da poluição atmosférica, se chegar às possíveis fontes de emissão dos poluentes na precipitação e no material particulado (MACHADO, 2012).

Define-se como estatística multivariada um conjunto de técnicas utilizadas para analisar simultaneamente um número significativo de variáveis de um grupo de amostras que se quer estudar. As técnicas utilizadas neste trabalho são as mais comuns em análises ambientais: estudos de correlação (coeficiente de Spearman's), análise de conglomerados (agrupamento) e análise dos componentes principais (ACP) (LOYOLA, 2012; QUITERIO, 2004; MAIA, 2014; ALMEIDA, 2004; MIRANDA, 2011; MACHADO, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2014; OLIVEIRA, 2011). Para a realização destas análises estatísticas, um *Software* utilizado frequentemente é o *Statistical Package for the Social Sciences* (SPSS). *Software* empregado neste trabalho.

1.7.1 Estatística Descritiva

O *Box-Plot* é uma representação gráfica dos principais valores da estatística básica, conhecido como resumo de 5 números, sendo constituído por: mínimo (menor valor), primeiro quartil (Q1), a mediana (Md), o terceiro quartil (Q3) e o máximo (maior valor), conforme observado na Figura 8 (RIBEIRO, 2013).

1.7.3 Análise de Componente Principal

A Análise de Componente Principal (ACP) possibilita a transformação de um conjunto de variáveis intercorrelacionadas em um novo conjunto de variáveis não correlacionadas, as componentes principais. O objetivo principal é verificar a existência de um pequeno número das primeiras componentes principais que seja responsável por explicar uma grande proporção no que diz respeito à variação total associada ao conjunto original. Como consequência disso, torna-se possível a construção de gráficos bidimensionais com importantes informações estatísticas. O método mais utilizado para amostras ambientais da ACP é a rotação *varimax raw* (RIBEIRO, 2013; LOYOLA, 2012; ALMEIDA, 2004; OLIVEIRA *et al.*, 2014).

1.7.4 Análise de Cluster

A análise de cluster, também conhecida como análise de conglomerados (AC) ou de agrupamentos é eficiente para a identificação de fontes poluidoras. Na AC, formam-se grupos de acordo com a similaridade, o que torna possível a classificação dos compostos de acordo com as composições dos poluentes encontrados na literatura. A representação gráfica da análise chama-se dendograma ou fenograma. Para a construção do *cluster* utiliza-se o Método de Ward's e a distância euclidiana, pois são os mais eficientes para amostras de origem ambiental (SANDERCOCK; DU PASQUIER, 2004; CALLÉN *et al.*, 2013; NGUYEN *et al.*, 2014; BARRADO *et al.*, 2012; GAO *et al.*, 2012; OLIVEIRA, 2014).

Para padronização dos dados, em dados ambientais, utiliza-se a transformação "z-scores". Esta padronização gera variáveis novas, com média igual a zero e um de desvio padrão. Isso faz com que cada variável tenha um valor em unidades de desvio padrão. Assim torna-se possível compará-las (LOYOLA, 2012).

2 METODOLOGIA

2.1 Escolha e caracterização do local de monitoramento

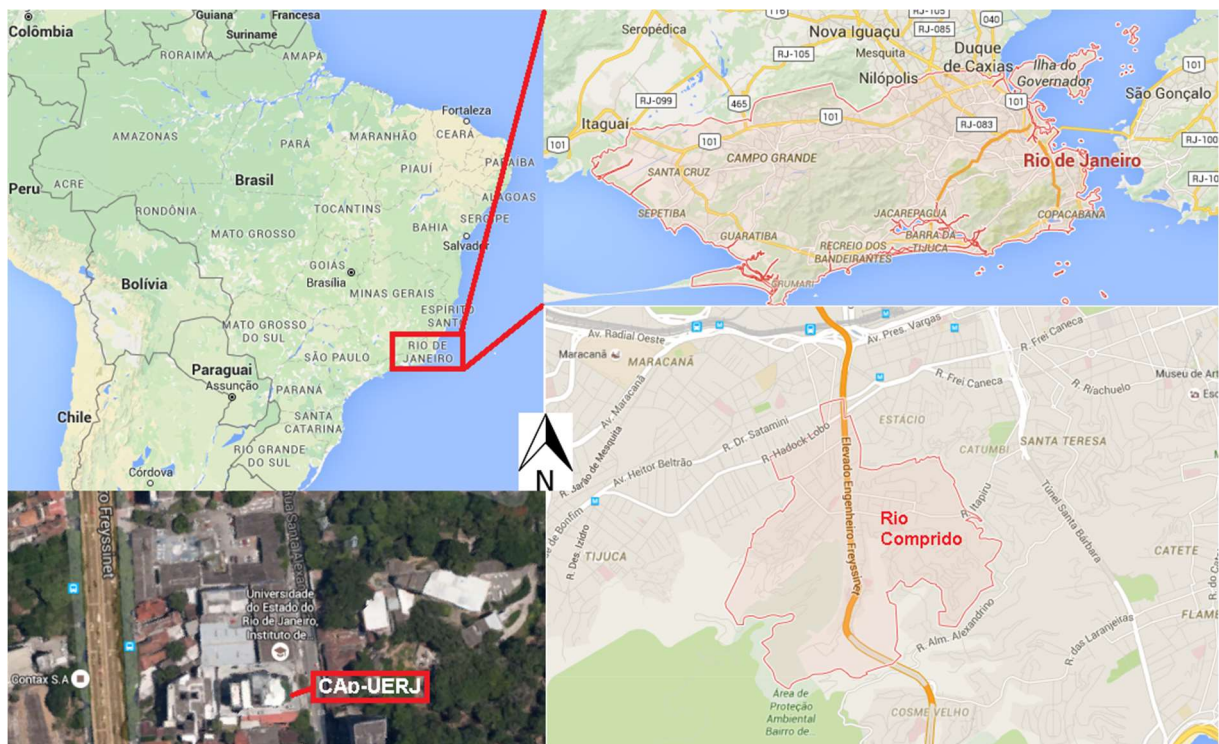
O Cap – UERJ é uma instituição pública de ensino básico, a partir do primeiro ano do fundamental que, de acordo com sua página institucional, tem como objetivos a promoção de educação de qualidade, a formação docente, em parceria com outras unidades acadêmicas da UERJ; e o incentivo à pesquisa, à extensão universitária e à cultura no estado do Rio de Janeiro (IAFRS, 2016).

Crianças e jovens fazem parte do corpo discente da instituição distribuídos na Educação Básica (Ensino Fundamental e Médio) e Superior, em Estágio Supervisionado obrigatório na formação de professores ou em disciplinas eletivas, além dos alunos dos cursos de extensão e mestrado oferecidos. Ao todo circulam pelo Instituto por volta de 1100 alunos da Educação Básica e 700 estagiários por semestre, sem contar os estudantes das disciplinas eletivas e cursos de extensão e mestrado (IAFRS, 2016).

O CAP – UERJ se localiza na zona norte da cidade do Rio de Janeiro, no bairro Rio Comprido. Este bairro pertence inteiramente a um ambiente urbano e uma área aproximada de 3,3425 km² e população de 43764 habitantes. O Rio Comprido se encontra próximo aos bairros de Santa Teresa, Tijuca, Maracanã e do centro da cidade, e também faz conexão entre a zona sul e essas regiões (PREFEITURA DO RIO DE JANEIRO, 2016; PICCOLI, 2014).

Além disso, paralelo ao CAP – UERJ está localizada a Avenida Paulo de Frontin, com grande fluxo de veículos leves e pesados, e o Viaduto Engenheiro Freyssinet, que liga o Túnel Rebouças à Linha Vermelha, a zona norte à zona sul da cidade. Na Figura 10 é apresentado o mapa da região onde a amostragem foi feita.

Figura 10 - Mapa com o local de da amostragem e seus arredores.



Fonte: Google Maps.

Para escolha do local de amostragem considerou-se a segurança e o posicionamento correto do equipamento, a viabilidade do procedimento de amostragem e o perfil de emissões da área.

O Amostrador de Grande Volume para partículas menores que 2,5 micrometros (AGV MP_{2,5}) foi posicionado de acordo com as recomendações da Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA), no documento 40 CRF 58 (EPA, 2007) no alto do edifício do bloco B no CAP – UERJ, próximo ao equipamento de coleta de água da chuva que também foi utilizado neste trabalho (Figura 9).

O documento recomenda que o amostrador seja posicionado a uma altura de 2 a 7 m do solo; afastado em, no mínimo, 20 m de qualquer obstáculo grande; e a uma distância de duas vezes o tamanho de outros obstáculos (EPA, 2007).

Para o sistema de captação e armazenamento de águas pluviais as normas vigentes são NBR 15527 (2007) que estabelece critérios a serem cumpridos para instalação do sistema; NBR 10844 (1989) para calhas e condutores horizontais e verticais; NBR 12213 (1992), para dispositivo para remoção de detritos; e NBR 12217 (1994) para os reservatórios de distribuição de água.

Figura 9 - Amostrador de Grande Volume MP_{2,5} posicionado no CAp – UERJ



O local onde os critérios descritos anteriormente foram cumpridos e já existia um sistema piloto para a captação de águas pluviais, e, portanto, foi escolhido para este trabalho, é o Instituto de Aplicação – UERJ (CAp – UERJ), também conhecido como Instituto de Aplicação Fernando Rodrigues da Silveira.

2.2 Metodologia de Amostragem de MP_{2,5}

A amostragem foi realizada entre os meses de Julho de 2015 e Fevereiro de 2016 com um total de 25 amostras coletadas, tendo como operação um período de 24 horas, conforme metodologia mais utilizada para fins de pesquisa com material particulado no Brasil (SELLA *et al.*, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2015; QUITERIO *et al.*, 2005; SOLURI *et al.*, 2007; RODRÍGUEZ-COTTO *et al.*, 2014;

MARIANI; MELLO, 2007; FRANCO *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2008; MIRANDA *et al.*, 2012).

O equipamento utilizado para a coleta das amostras foi o Amostrador de Grande Volume (AGV) da Energética, com vazão operacional de $1,13 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1} \pm 7\%$, e os filtros foram de Quartzo (Whatman QM-A), único aceito por ambas agências, EPA e Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) (EPA, 2013; ABNT, 1995; ENERGÉTICA, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2015; FRANCO *et al.*, 2015).

Todos os filtros foram inspecionados visualmente antes e após as coletas para verificação de sua integridade física (OLIVEIRA, 2011; ENERGÉTICA, 2012).

A massa de material particulado foi determinada por diferença gravimétrica, ou seja, por diferença entre a massa antes e após a amostragem, em uma balança modelo ATX224 marca Shimadzu com 0,1 mg de sensibilidade devidamente calibrada (ANDRADE *et al.*, 2012; OLIVEIRA, 2011; OLIVEIRA *et al.*, 2014; QUITERIO *et al.*, 2005; SOLURI *et al.*, 2007; RODRÍGUEZ-COTTO *et al.*, 2014; MIRANDA *et al.*, 2012).

Antes de cada pesagem inicial, os filtros foram colocados na câmara de equilíbrio por, pelo menos, 24h. A câmara consiste de um local com temperatura e umidade controladas para evitar alteração no valor da pesagem. O dessecador pode ser observado na Figura 11. A umidade permaneceu em $45 \% \pm 5\%$ e a temperatura mantida constante em um valor médio entre 23 e 27°C, com uma variação de $\pm 3^\circ\text{C}$ durante o período de equilíbrio (OLIVEIRA *et al.*, 2014; MARIANI; MELLO, 2007; ENERGÉTICA, 2012).

Figura 11 - Dessecador da marca Energética utilizado para equilibração dos filtros.



Fonte: ENERGÉTICA, 2012.

Após a amostragem, realizada em um período de 24h, os filtros foram imediatamente retirados do equipamento, dobrados ao meio e levados, sob refrigeração, para serem pesados na balança analítica, conforme a Figura 12.

Figura 12 - Balança analítica utilizada na pesagem dos filtros de MP 2,5.



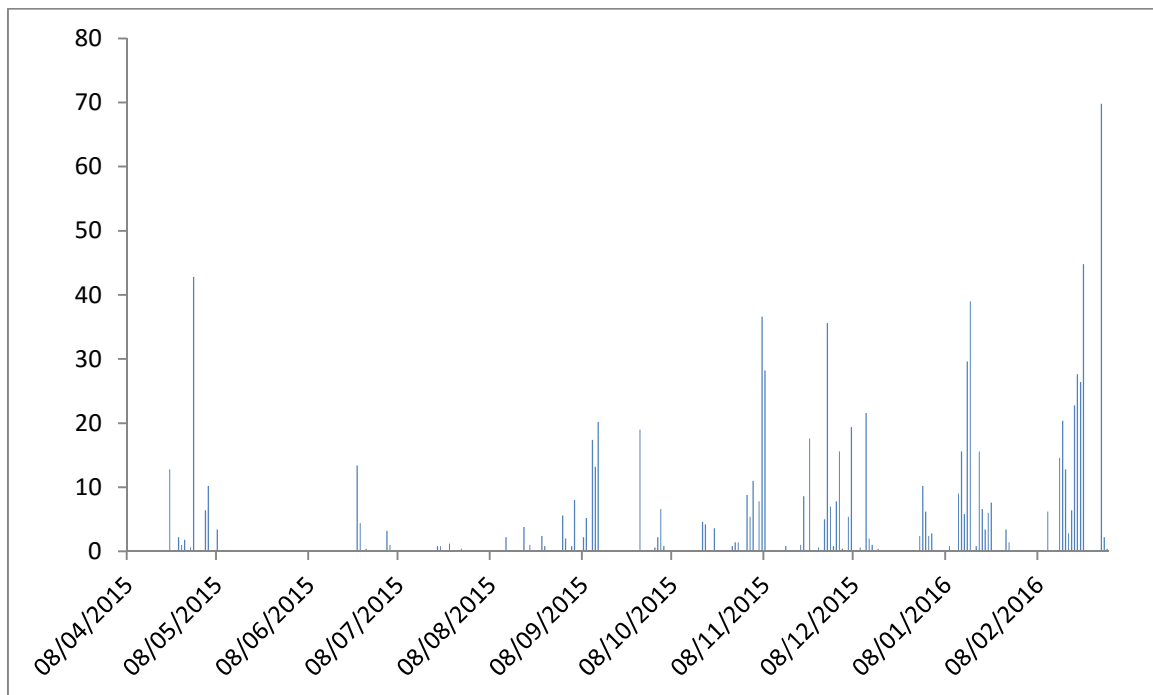
Após a pesagem, os filtros foram cortados com tesoura previamente limpa em pedaços pequenos, cerca de 2 cm², para aumentar a superfície de contato. Posteriormente, os filtros foram armazenados com 200 mL de diclorometano (Grau HPLC) em um frasco *shot* vedado e acondicionado no freezer (-4°C) até o momento de extração, para prevenir a volatilização dos HPAs.

2.3 Metodologia de Amostragem de água de chuva

Para a amostragem de água da chuva, utilizaram-se dias chuvosos com um nível suficiente de água para encher os reservatórios, pelo menos 1L de água em cada um dos dois pontos amostrados (PD e PP). Sempre que possível, foram dias similares aos de amostragem de particulado.

Como esta não é uma variável controlável, os dias de amostragens não seguem um padrão ao longo dos meses propostos. No Gráfico 4, encontram-se os índices de precipitação de cada mês amostrado segundo pluviômetro instalado no local de amostragem de MP_{2,5}.

Gráfico 4 - Índices de precipitação de cada mês amostrado.

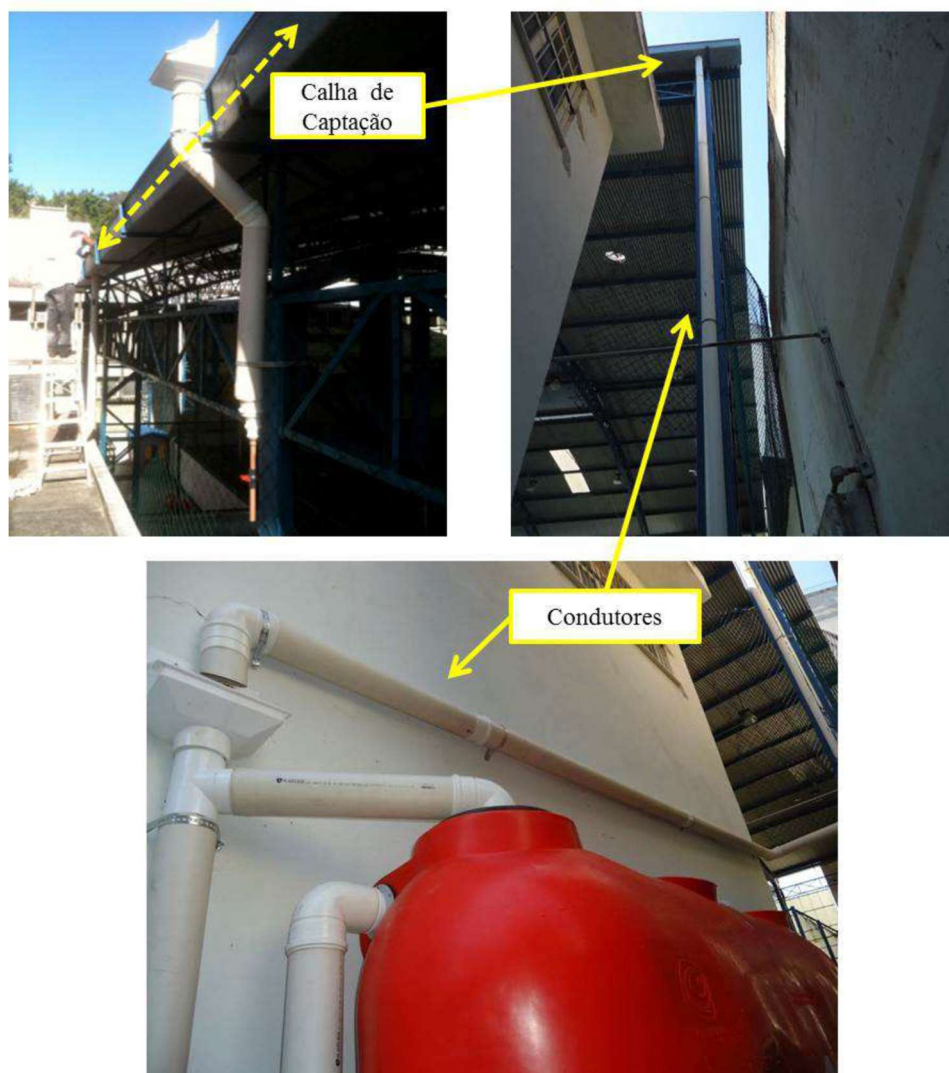


No Gráfico 4, pode-se verificar que, dos observados, os meses de maior intensidade pluviométrica foram de dezembro, janeiro e fevereiro, o que corresponde com o encontrado nos dados do INMET (Gráfico 2).

O equipamento escolhido para a amostragem de água de chuva tem como superfície de captação o telhado metálico da quadra poliesportiva do CAp – UERJ com área aproximada de 80m² e composto por calhas metálicas e condutores em

PVC. O sistema de coleta e armazenamento é composto por um separador de sólidos, um separador de fluxo (*first-flush*), um filtro de entrada, um reservatório de armazenamento para 2500 litros, um sifão extravasor, além de um medidor de nível e os pontos de coleta (Figura 13 e Figura 14) (OHNUMA JR. *et al.*, 2014; PICCOLI, 2014).

Figura 13 - Sistema de captação e armazenamento da água de chuva.



Fonte: PICCOLI, 2014.

Nele estão presentes quatro locais possíveis de se coletar amostras (Figura 14): precipitação direta (PD), *first-flush* (FF), reservatório (RR) e volume morto (MM). No primeiro ponto, precipitação direta (PD), se coleta a água de chuva sem contato

prévio com a superfície de captação. Logo esta tem apenas influência da atmosfera do local. O *first-flush* (FF) é formado pela água de chuva que passa pelo telhado, mas não chega ao reservatório. Esta fica retida, em volume pré-estabelecido, que depende da área de cobertura e o volume total disponível para a coleta. Por fim, o volume de reservação (RR) é a água que se encontra dentro do reservatório, e seu volume de aproveitamento depende diretamente do volume morto (MM) (PICCOLI, 2014).

Figura 14 - Pontos de coleta disponíveis para amostragem de água de chuva.



Fonte: PICCOLI, 2014.

Para fins deste trabalho, utilizou-se amostras apenas de precipitação direta e *first-flush*, pois contém a água dos primeiros minutos de precipitação e não entram em contato o reservatório de água, o que impede uma possível contaminação (PICCOLI, 2014).

As amostras são coletadas manualmente após os eventos de precipitação intensos o suficiente para encher os pontos de coleta, armazenadas em frascos de polipropileno esterilizados e transportadas em gelo para posterior análise em laboratório. Foram coletadas ao todo 24 amostras de água da chuva, 12 de *first flush* e 12 de precipitação direta, 1 L de cada amostra.

2.4 Extração de HPA no MP_{2,5}

A extração dos HPAs a partir dos filtros de Quartzo foi feita segundo o método 3550C, extração com ultrassom, da EPA (2007). O equipamento de ultrassom utilizado foi o modelo NI120-D, com potência de 50 W e frequência de 40 kHz.

Primeiramente, os frascos contendo os filtros de HPA foram colocados no banho de ultrassom durante 15 minutos com 50 mL de diclorometano. Este procedimento se repetiu por três vezes, seguido de mais 20 minutos de ultrassom com 100 mL do mesmo solvente. Após cada um desses procedimentos a solução foi filtrada com um cadinho filtrante em vidro tipo Gooch (OLIVEIRA *et al.*, 2014; OLIVEIRA, 2011; EPA, 2007).

Depois deste procedimento, a solução seguiu para a concentração por evaporação até ficarem quase secas e retomadas a um volume de 5 mL, dos quais 2 µL foi injetado no cromatógrafo (OLIVEIRA *et al.*, 2014; OLIVEIRA, 2011; EPA, 2007).

Toda vidraria utilizada neste trabalho foi lavada com Extran (5%), em seguida, enxaguada em água destilada. Logo após, limpas com álcool e depois com diclorometano (Grau HPLC), para se evitar a contaminação com água e Extran (OLIVEIRA *et al.*, 2014; OLIVEIRA, 2011).

2.5 Extração de HPA na água de Chuva

A extração de HPA na água da chuva foi feita com a utilização de XAD-2 como adsorvente e teve como base os métodos 8015C (2000) e 8270D (1998) da EPA com modificações.

Foram adicionados 2 g de XAD-2 ao recipiente com as amostras de *First Flush* (FF) e Precipitação direta (PD) de determinado dia de coleta. As amostras foram colocadas sob agitação em Shaker por 48 horas em velocidade de 30 rpm.

Após este procedimento, foi feita a filtração em papel filtro Whatman (modelo C41) faixa preta (velocidade de filtração rápida) e o material retido no filtro colocado em um bécher. Os HPAs presentes neste material foram retomados com 10 mL de diclorometano e extraídos durante 30 min em ultrassom, com posterior filtração de 1 mL em filtro de seringa 0,20 µm.

A análise cromatográfica dos HPAs presentes na água da chuva seguiu, então, para o mesmo método cromatográfico que foi utilizado para análise dos HPAs no material particulado.

Dois ensaios de recuperação com a adição de fenantreno deuterado a 1 ppm na água da chuva foram realizados da mesma forma que as extrações das amostras e os valores de recuperação foram de 82 e 88%.

2.6 Análise cromatográfica de HPA

Os HPAs analisados foram os 16 prioritários segundo a EPA. A análise foi realizada em cromatógrafo a gás Varian modelo 450-GC com um injetor *split/splitless* 1177S/SL acoplado a um espectrômetro de massas Varian 220-MS, e se baseia nas recomendações indicadas pela EPA, em seu método 8270D, para a análise de compostos orgânicos semivoláteis por CG/EM (1998).

O injetor esteve em uma temperatura constante 300°C por toda a análise. A identificação dos HPAs foi feita por meio da similaridade de massa e tempo de retenção dos analitos com um kit de padrão (Supelco, PAH610-S). A curva de calibração utilizada para quantificação teve cinco pontos construídos para cada padrão, um padrão por analito. Os pontos inicial e final foram, respectivamente, 50 ppb e 1250 ppb. A injeção de 2,0 µL foi feita sem divisão de fluxo depois dos primeiros 30 segundos, o gás de arraste utilizado foi hélio 5.0 e a coluna foi a VF-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm). A temperatura em que a análise foi realizada fora programada como: 70°C por 4 min seguido de aquecimento até 300°C, 10°C min⁻¹, com posterior isoterma por 4 min. A análise contemplou os 16 HPAs indicados pela EPA. Destes apenas quatro não foram detectados: Acenaftileno, Dibenzo(a,h)antraceno, Benzo(g,h,i)pirileno e Indeno(1,2,3-c,d)pireno. O limite de quantificação foi determinado pelo ponto mínimo da curva de calibração (50 ppb) e o limite de detecção foi determinado pela concentração de HPA que resultou em um sinal de 3:1, ou seja, um terço do limite de quantificação. Os parâmetros operacionais estão descritos no Quadro 1 (RAINHO *et al.*, 2013; CORRÊA; ARBILLA, 2007).

Quadro 1 - Parâmetros operacionais usados para a determinação de HPA.

Coluna Capilar	VF-5MS de 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Modo de injeção	<i>Splitless</i> (sem divisão de fluxo)
Fase móvel	He 1,2µL.min ⁻¹ (Fluxo constante).
Temperaturas	70°C por 4 minutos, seguido de 10°C.min ⁻¹ até 300°C, mantendo isoterma à 300°C por 4 minutos. Injetor: 300°C.

A determinação dos Íons diagnósticos de cada analíto, utilizados para identificar e quantificar os HPAs, pode ser observada na Tabela 5.

Tabela 5 - Íons utilizados para identificar e quantificar os HPAs.

Íons	Íon diagnóstico (m/Z)
Naftaleno (NAF)	128
Acenaftileno (ACY)	152-154
Acenafteno (ACE)	
Fluoreno (FLU)	165, 166
Fenantreno (PHE)	178
Antraceno (ANT)	
Pireno (PYR)	202
Fluoranteno (FLT)	
Benzo(a)antraceno (BaA)	226-229
Criseno (CRY)	
Benzo(b)fluoranteno (BbF)	
Benzo(k)fluoranteno (BkF)	124-126, 248-254
Benzo(a)pireno (BaP)	
Dibenzo(a,h)antraceno (DBA)	
Benzo(g,h,i)pirileno (BgP)	136-139, 272-280
Indeno(1,2,3-c,d)pireno (IND)	

2.7 Estatística Multivariada

Para a utilização das técnicas de estatística o *Software* escolhido foi o *Statistical Package for the Social Sciences* (SPSS).

Com o objetivo de preparar os dados para a análise multivariada, aplicou-se a estatística descritiva, por meio de gráficos *box plot*.

As técnicas multivariadas utilizadas neste trabalho foram: Coeficiente de Correlação, Análise de Componente Principal com rotação *varimax raw* e Análise de *Cluster* (LOYOLA, 2012; ALMEIDA, 2004; OLIVEIRA *et al.*, 2014).

Para padronização dos dados do *cluster*, utilizou-se a transformação “z-scores e para a construção do *cluster* o Método de Ward’s e a distância euclidiana (SANDERCOCK; DU PASQUIER, 2003; CALLÉN *et al.*, 2013; NGUYEN *et al.*, 2014; BARRADO *et al.*, 2012; GAO *et al.*, 2012; OLIVEIRA, 2014).

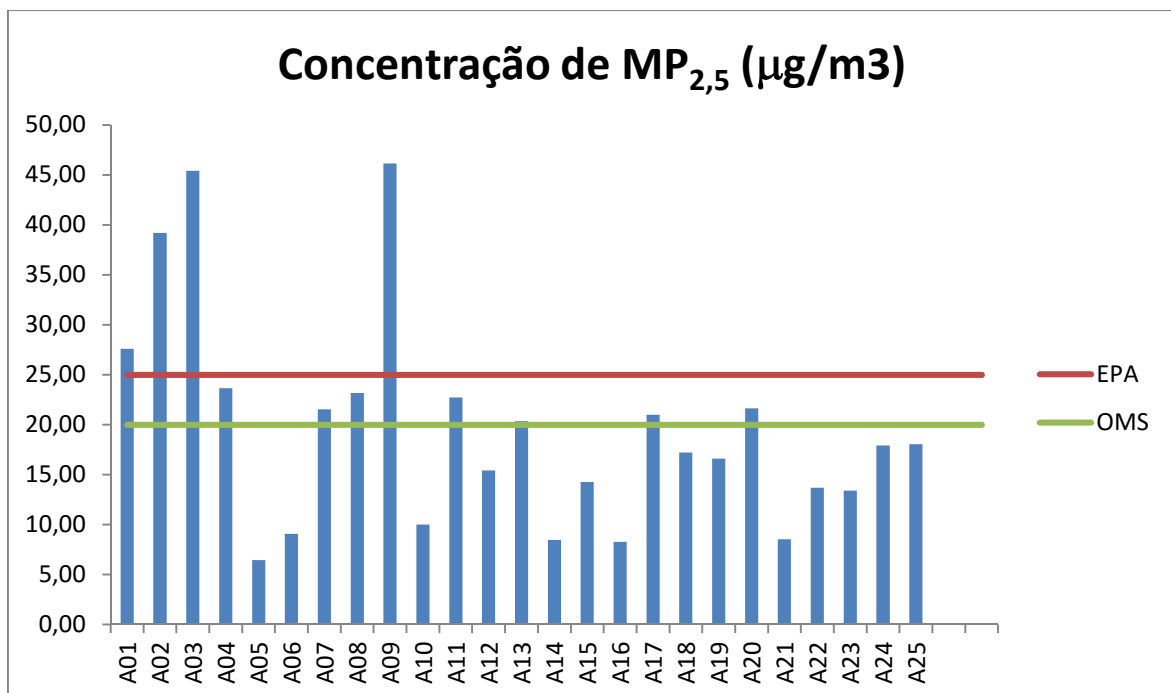
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Material particulado

A amostragem do material particulado foi realizada entre os dias 16 de julho de 2015 e 25 de fevereiro de 2016. No mês de dezembro não houve coleta de amostras devido às férias escolares. Um total de 25 amostras foram coletadas para o desenvolvimento deste trabalho.

Os resultados da análise gravimétrica do material particulado de tamanho aerodinâmico de 2,5 μm estão apresentados no Gráfico 5 e no Anexo 1.

Gráfico 5 - Amostragens de $\text{MP}_{2,5}$, suas respectivas concentrações e comparações com padrões internacionais.

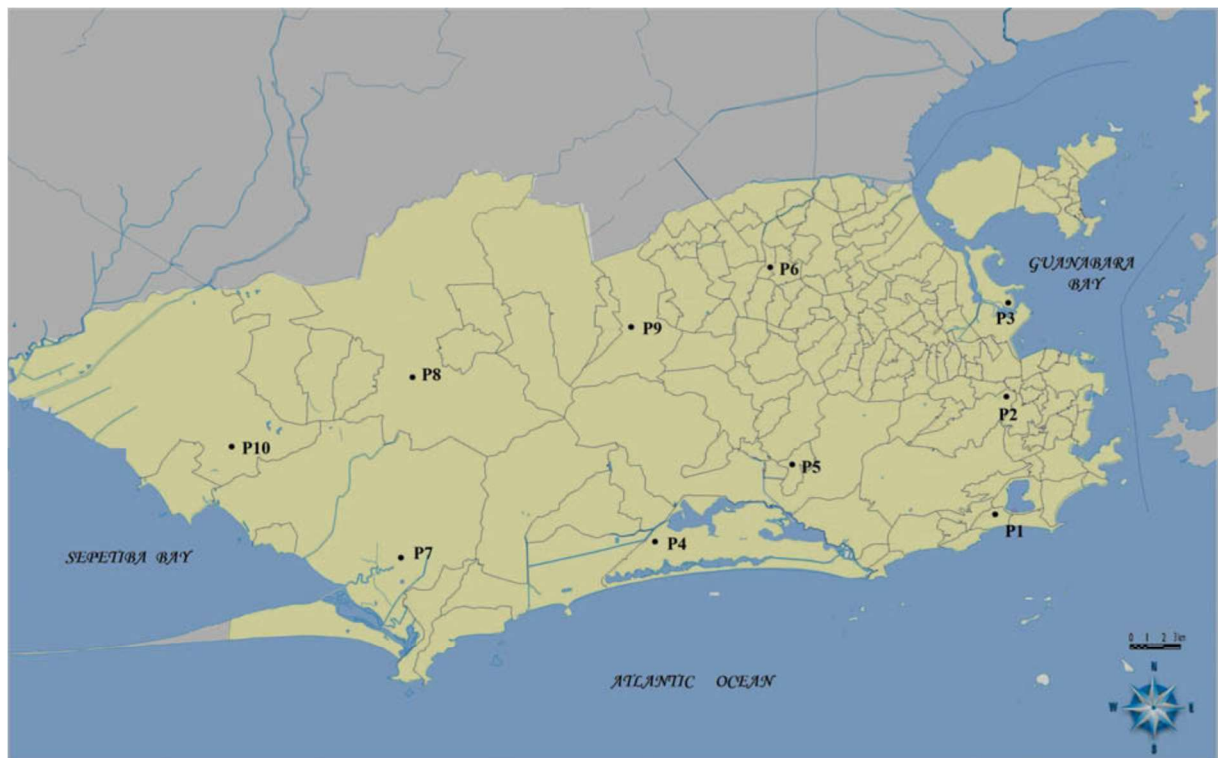


A concentração de $\text{MP}_{2,5}$ por dia de coleta variou entre os valores 6,46 e 46,16 $\mu\text{g m}^{-3}$, com valor médio das 25 amostras de 19,6 $\mu\text{g m}^{-3}$. O $\text{MP}_{2,5}$ não é um poluente regulamentado pela resolução CONAMA 03/90, desta forma não existe um limite máximo que não deva ser ultrapassado. Para fins de comparação, foram

utilizados como referências neste trabalho os valores limite determinados pela CETESB, OMS e EPA, que são de 60, 20 e 25 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. Foram observadas 11 violações ao valor limite da legislação da OMS, quatro ao da EPA e não foram observadas violações ao padrão da CETESB. O maior número de violações nas amostras ocorreu durante os meses de inverno e primavera justamente os meses mais secos do ano de 2016, conforme observado no Gráfico 4. Apesar de normalmente o inverno ser o período mais seco, com maiores inversões térmicas, o que favorece as altas concentrações de material particulado, 2016 foi um ano onde a primavera obteve níveis igualmente baixos de precipitação (OMS, 2005; EPA, 2012, CETESB,2013).

Os resultados obtidos foram comparados com alguns outros trabalhos realizados para as cidades brasileiras e a cidade do Rio de Janeiro, sendo os valores obtidos nesse trabalho superiores aos encontrados na literatura. GODOY *et al.* (2009), em amostragens de material particulado 2,5 μm no período entre 2003 e 2005, coletou em 10 pontos diferentes (Figura 15) no município do Rio de Janeiro e encontrou valores médios entre 7,3 e 11,4 $\mu\text{g m}^{-3}$. A estação localizada no bairro do Maracanã apresentou uma concentração média de 9,8 $\mu\text{g m}^{-3}$, sendo proporcionalmente menor do que a média obtida neste trabalho.

Figura 15 - Pontos de coleta na cidade do Rio de Janeiro de GODOY, 2009.



- | | |
|-------------------------------|---------------------|
| P1 – Gávea | P6 – Honório Gurgel |
| P2—Maracanã | P7 - Guaratiba |
| P3 – Ilha do Fundão | P8 – Campo Grande |
| P4 – Recreio dos Bandeirantes | P9 - Realengo |
| P5 – Jacarepaguá | P10-Santa Cruz |

Fonte: GODOY et al., 2009.

Coletas realizadas nos anos de 2007 e 2008 por ANDRADE *et al.* (2012) nas cidades de São Paulo, Rio de Janeiro, Belo Horizonte, Curitiba, Porto Alegre e Recife, encontraram os valores $28 \mu\text{g m}^{-3}$; $17,2 \mu\text{g m}^{-3}$; $14,7 \mu\text{g m}^{-3}$; $14,4 \mu\text{g m}^{-3}$; $13,4 \mu\text{g m}^{-3}$; $7,3 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente (Tabela 6). Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com os obtidos com ANDRADE *et al.* (2012) apontando a cidade do Rio de Janeiro como a segunda capital, entre as estudadas, com maiores concentrações de por $\text{MP}_{2,5}$.

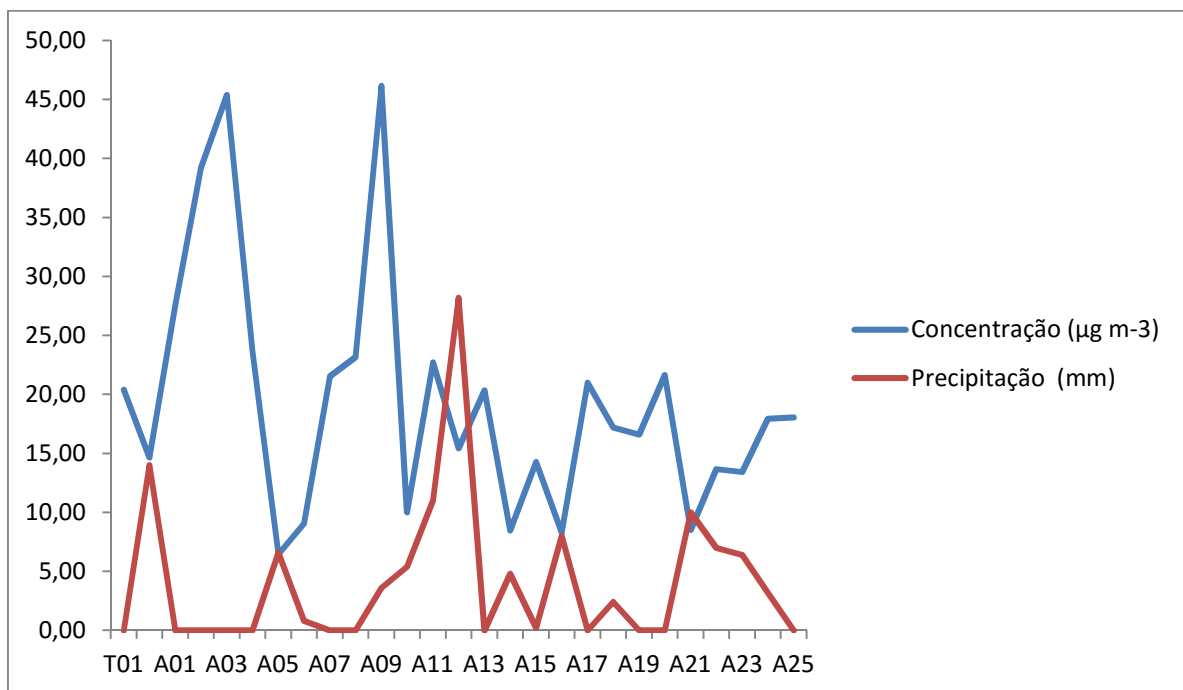
Tabela 6 - Concentrações médias de MP_{2,5} encontradas na literatura.

São Paulo	Rio de Janeiro	Belo Horizonte	Curitiba	Porto Alegre	Recife	Referência
28 µg m ⁻³	17,2 µg m ⁻³	14,7 µg m ⁻³	14,4 µg m ⁻³	13,4 µg m ⁻³	7,3 µg m ⁻³	ANDRADE <i>et al.</i> (2012)
	9,8 µg m ⁻³					GODOY (2009)
	19,6 µg m ⁻³					Presente trabalho

Fonte: OLIVEIRA, 2011 modificado.

A concentração de MP_{2,5} está relacionada com os eventos de chuva, como afirmam OHNUMA JR. (2014) e PICCOLI (2014). O Gráfico 6 apresenta a relação entre os eventos de chuva registrados pelo pluviômetro instalado no CAp – UERJ e a concentração de material particulado para cada dia amostrado.

Gráfico 6 - Relação entre a concentração de MP_{2,5} e a precipitação nos dias amostrados.



Neste gráfico, pode-se observar que todo pico de chuva está relacionado com um momento de baixa na concentração de material particulado. E que os picos de MP_{2,5} se encontram nos momentos de ausência de precipitação. Ou seja, a concentração de MP e a água de chuva coletada no local se comportaram de maneira inversamente proporcional, à medida que evento de chuva mais intensos ocorram, a concentração de material particulado diminuiu.

3.2 HPA no material particulado e água de chuva

Nas análises realizadas dos Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos nas amostras de água de chuva e do material particulado foram identificados os seguintes HPAs, no material particulado: Naftaleno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Pireno, Fluoranteno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno e Benzo(a)pireno; nas amostras da água de chuva: Naftaleno, Fenantreno, Pireno, Fluoranteno, Benzo(a)antraceno e Criseno.

Todos os HPAs encontrados na água de chuva também foram no MP_{2,5}. Isto já era esperado, pois ambos possuem as mesmas fontes de emissão, sendo a deposição úmida a fonte de remoção do no MP_{2,5} da atmosfera. Dentre os HPAs encontrados no MP_{2,5} apenas os mais concentrados foram encontrados na água de chuva, o que é explicado devido a baixa solubilidade destes compostos em meio aquoso.

Não foi possível quantificar todos os HPAs que foram identificados, pois, alguns deles, principalmente nas amostras da água de chuva, foram encontrados em concentrações menores do que o limite de quantificação do método. O que, possivelmente, pode ser solucionado com a utilização de um sistema que permita a amostragem de uma maior quantidade de água de chuva.

No material particulado, os HPAs que foram quantificados foram: Naftaleno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Pireno, Fluoranteno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(b)fluoranteno, Benzo(k)fluoranteno e Benzo(a)pireno; na água da chuva, apenas o Naftaleno foi quantificado. Isto se deve possivelmente a maior solubilidade do Naftaleno, se comparado aos outros HPAs. A solubilidade dos HPAs presentes

neste trabalho pode ser vista na Tabela 3. Na Tabela 7 podem ser observados os dados e resultados das amostras de água da chuva coletadas neste trabalho.

Tabela 7 - Amostras de água de chuva com suas respectivas concentrações de HPA.

Data	Amostra	HPA (ng m ⁻³)											
		NAF	ACE	FLU	PHE	ANT	PYR	FLT	BaA	CRY	BbF	BkF	BaP
30/07/2015	C01	9078,065	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
23/10/2015	C02	1825,55	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
25/10/2015	C03	9510,76	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
18/11/2015	C04	10396,76	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
18/01/2016	C05	4323,37	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
22/01/2016	C06	7382,015	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
29/01/2016	C07	8793,365	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
15/02/2016	C08	5098,86	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
17/02/2016	C09	10829,71	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
19/02/2016	C10	8220,84	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
22/02/2016	C11	6797,48	<LD	<LD	126,040	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
24/02/2016	C12	9009,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Estes resultados foram encontrados ao se misturar as amostras de PD e FF de cada dia amostrado. Em análises feitas em amostras de PD e FF separadamente não houve detecção de qualquer HPA.

3.3 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos no MP_{2,5}

Os HPAs encontrados em maior abundância foram os de grande massa molecular, entre 4 e 5 anéis aromáticos (PYR, FLT, BaA, CRY e BbF), similar aos resultados de WANG *et al.* (2009) na China e de NGUYEN *et al.* (2014) em Sydney, Austrália, o que era esperado, pois os HPAs menores são encontrados em maior quantidade em fase gasosa e não particulada (PITTS e PITTS, 2000). Estes resultados podem ser observados na Tabela 8, com as amostras sem HPAs quantificáveis retiradas. A grande quantidade de HPAs abaixo do limite de detecção

se deve principalmente a grande quantidade de chuvas em determinados períodos de amostragem, principalmente nos meses de janeiro e fevereiro.

Tabela 8 - Amostras de MP_{2,5} com suas respectivas concentrações de HPA.

Data	Amostra	HPA (ng m ⁻³)											
		NAF	ACE	FLU	PHE	ANT	PYR	FLT	BaA	CRY	BbF	BkF	BaP
16/07/2015	A01	<LD	<LD	0,307	1,233	<LD	0,987	1,088	2,550	1,366	<LD	<LD	<LD
20/09/2015	A02	0,759	<LD	<LD	3,020	<LD	3,806	3,170	4,533	6,564	6,207	<LD	<LD
22/09/2015	A03	0,648	<LD	<LD	6,226	<LD	8,694	7,337	4,440	11,580	7,546	<LD	6,048
01/10/2015	A04	<LD	0,107	0,221	0,228	0,406	0,306	0,556	0,068	0,102	0,394	0,395	0,392
04/10/2015	A05	<LD	<LD	<LD	<LD	0,148	0,078	0,138	0,022	0,057	0,142	0,149	0,019
05/10/2015	A06	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,009	0,124	0,131	<LD
07/10/2015	A07	<LD	<LD	0,128	0,087	<LD	<LD	<LD	0,225	0,257	0,220	<LD	0,209
08/10/2015	A08	<LD	<LD	0,110	<LD	0,136	<LD	<LD	0,001	0,036	<LD	<LD	<LD
25/10/2015	A10	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,035	0,069	<LD	<LD	<LD
03/11/2015	A11	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,095	0,128	0,040	0,049	<LD
05/11/2015	A12	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,044	0,079	<LD	<LD	<LD
08/11/2015	A13	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,008	0,043	0,041	0,049	<LD
15/11/2015	A14	<LD	<LD	0,117	<LD	0,117	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
26/01/2016	A17	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,006	0,041	0,055	0,064	<LD
28/01/2016	A18	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,014	0,049	0,051	0,060	<LD
04/02/2016	A20	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,012	0,047	<LD	<LD	<LD

Além disso, os HPAs encontrados em maior quantidade no MP_{2,5} por serem mais pesados, podem ser associados à processos pirogênicos, ou de combustão em altas temperaturas. Isso indica que suas fontes de emissão estão possivelmente relacionadas à queima em alta temperatura de combustíveis fósseis, como a gasolina, aos particulados provenientes da emissão veicular ou à queima de biomassa, como grama, madeira e arbustos (WANG *et al.*, 2009; NGUYEN *et al.*, 2014).

As razões diagnósticas foram utilizadas para se identificar as fontes de emissão. Dentre as razões encontradas na literatura, apenas duas puderam ser utilizadas, devido aos HPA quantificados nas amostras de MP_{2,5}. Na Tabela 9 são apresentadas as razões diagnósticas dos HPAs presentes no MP_{2,5}.

Tabela 9 - Razões diagnósticas dos HPAs encontrados no MP_{2,5}.

Razões	Resultados	Valores de referencia		
		Gasolina	Diesel	Veículos
FLU/(FLY+PYR)	0,031959183	<0,5	>0,5	
BaA/(BaA+CRY)	0,384525981			0,22 - 0,55

A razão entre Fluoreno e Pireno quando menor que 0,5 indica predominância de emissão por gasolina. Se esta razão for maior que 0,5, a emissão a diesel é a predominante. Em contrapartida, a razão entre Benzo(a)antraceno e Criseno indica emissão veicular quando entre 0,22 e 0,55.

Como é possível observar na Tabela 9, as duas razões diagnósticas utilizadas indicam que os HPAs presentes no material particulado menor que 2,5 micrometros têm como fonte predominante emissões de veículos movidos à gasolina, ou seja, veículos leves.

A União Europeia (UE) (2015) utiliza o BaP como indicativo de risco carcinogênico do ar ambiente, sendo um dos HPAs mais danosos com relação ao câncer em seres humanos (CALLÉN *et al.*, 2013). O limite estabelecido é de 1 ng m⁻³. Este limite foi ultrapassado uma vez, na amostra A3, onde a concentração de BaP passou de seis vezes o valor estipulado pela UE. Esta foi a segunda amostra com maior concentração de MP_{2,5} e foi coletada após oito dias seguidos sem precipitação.

Antes da estatística multivariada, foi realizada a análise estatística descritiva dos dados para a determinação de características básicas das concentrações de HPAs no MP_{2,5}. Características como medianas, extremos e outliers podem ser observadas nos *box plots* encontrados nos Gráficos 7 e 8.

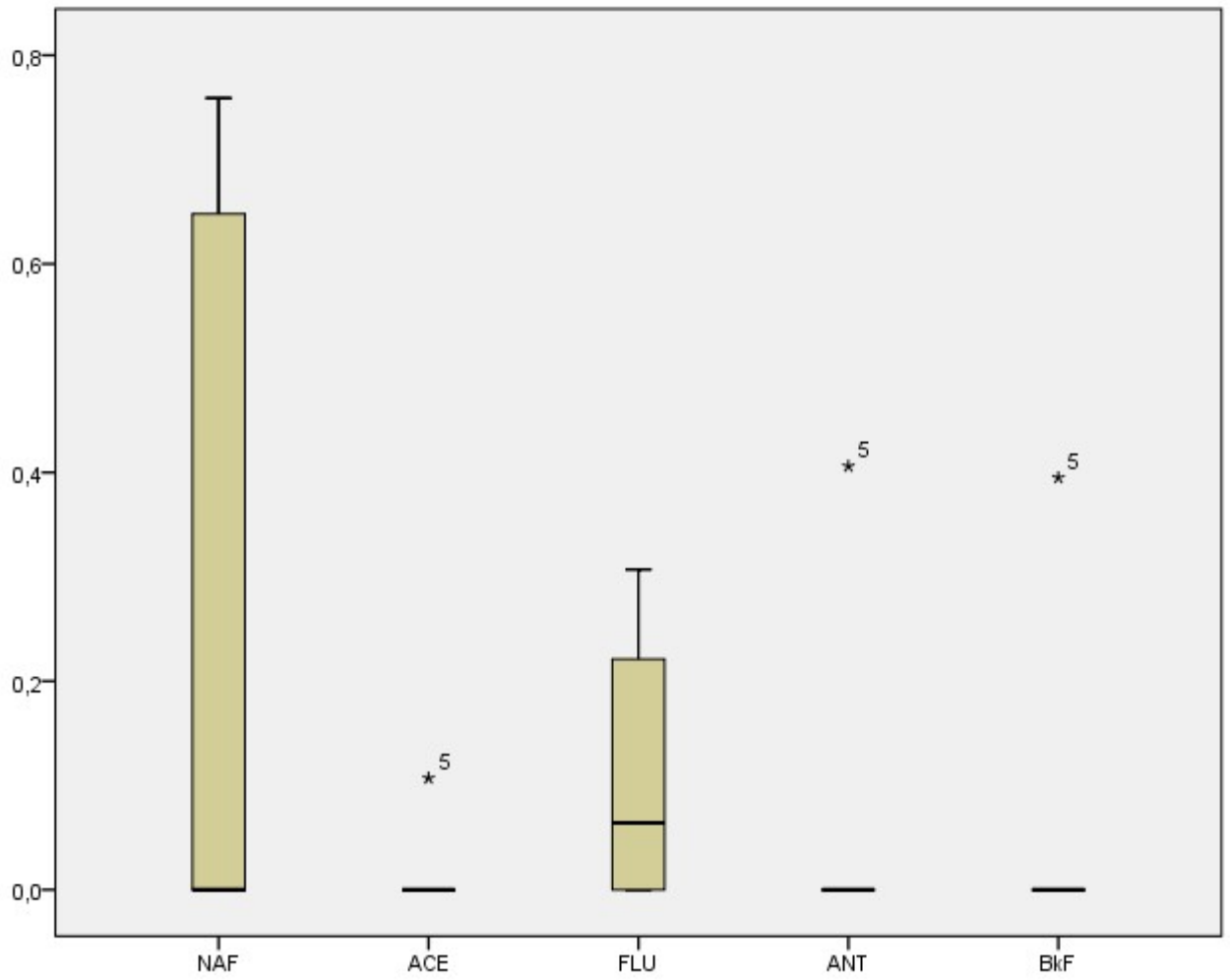
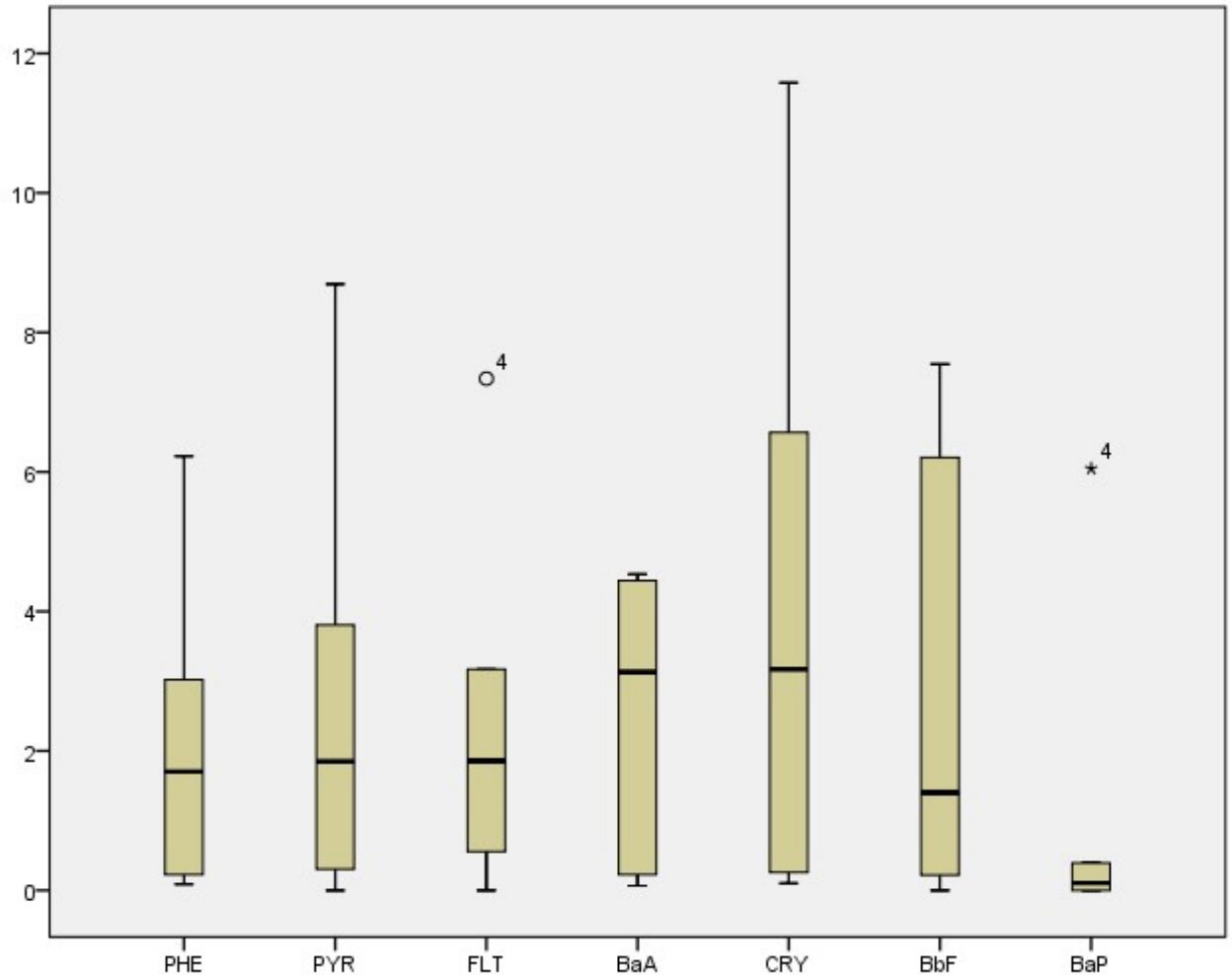
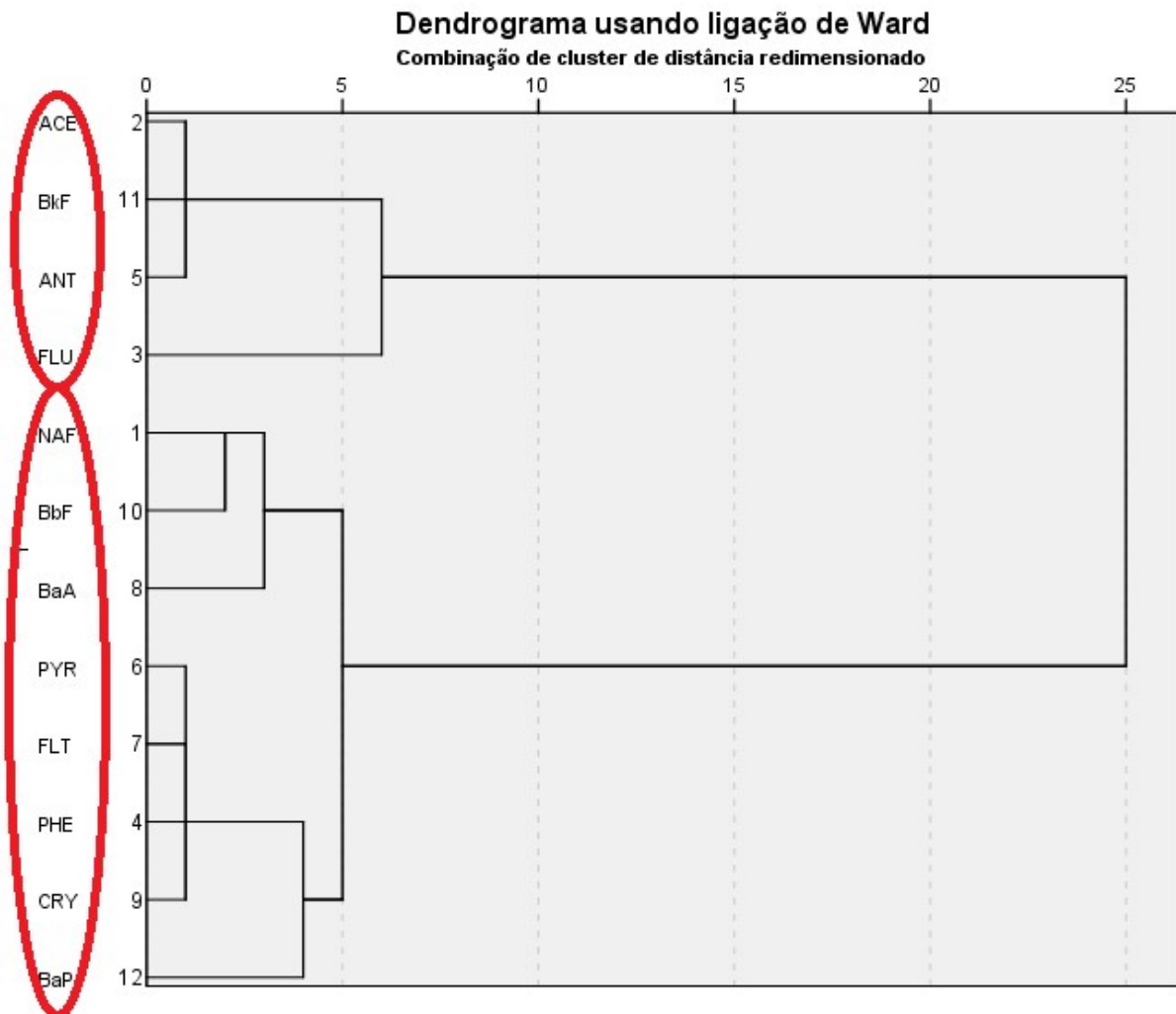
Gráfico 7 - *Box plot* das amostras de NAF, ACE, FLU e BkF no MP_{2,5}.

Gráfico 8 - *Box plot* das amostras de PHE, PYR, FLT, BaA, CRY, BbF e BaP no MP_{2,5}.



Para análises estatísticas com um grande número de amostras um tratamento prévio dos dados é necessário. Este tratamento inclui a retirada de 5% dos outliers e extremos. Porém, devido ao número de amostras, nenhum dado foi retirado da análise.

Com os valores de HPA presentes no MP_{2,5} que foi feita a análise de cluster para a separação dos HPAs por grupos similares como apresentado no Gráfico 9. Através desta análise é possível se chegar às fontes de emissão dos hidrocarbonetos por meio dos grupos formados, pois a distância de ligação entre cada HPA indica a similaridade entre suas fontes.

Gráfico 9 - Análise de cluster das amostras de HPA no MP_{2,5}.

É possível observar no Gráfico 9 a existência de dois grupos principais. O primeiro é formado por ACE, BkF, ANT e FLU. Dentre os quais, há uma maior similaridade entre ACE, BkF e ANT. Por conter HPA leves, este grupo provavelmente está vinculado às emissões originadas de veículos pesados, ou seja, movidos à diesel. CORRÊA e ARBILLA (2006) observaram que HPA de 2 e 3 anéis aromáticos são responsáveis por cerca de 95,7% das emissões no exaustor de um veículo movido à diesel.

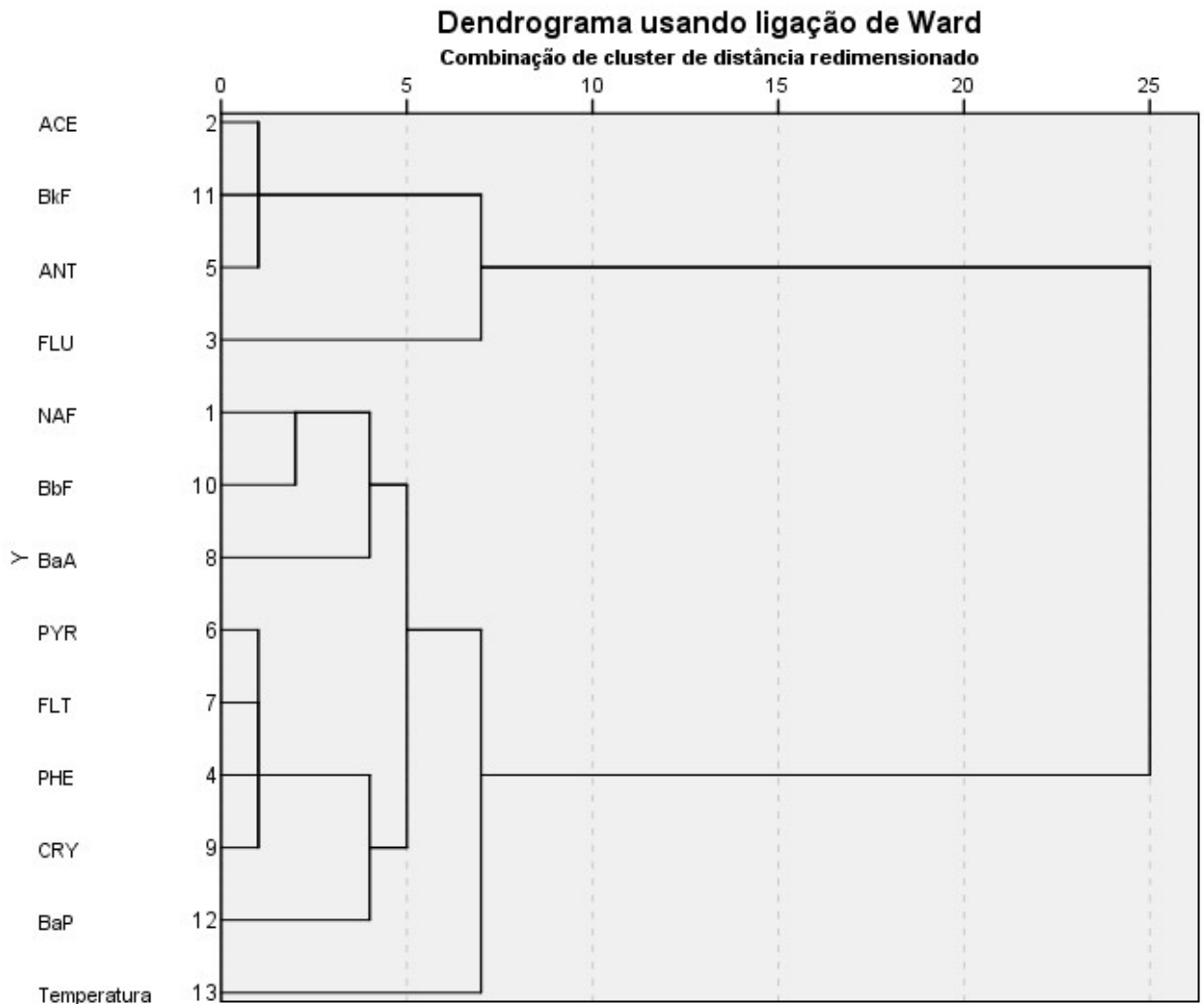
MIGUEL e PEREIRA (1989), em estudos realizados no bairro de Vila Isabel, Rio de Janeiro, associaram a presença de BkF em ambientes predominante urbanos à emissão veicular, o que justifica sua presença no primeiro grupo.

O segundo grupo é formado pelos demais HPAs: NAF, BbF, BaA, PYR, FLT, PHE, CRY, BaP. Este possivelmente está relacionado a emissões de veículos leves, por conta da predominância de compostos de 4 e 5 anéis aromáticos. Dentro deste grupo, há uma grande similaridade entre PYR, FLT, PHE e CRY.

Segundo OLIVEIRA (2011) e KHALILI *et al.* (1995) emissões veiculares dentro de túneis emitem NAF em grande quantidade. A presença de NAF no grupo dos HPAs mais pesados sugere uma contribuição de emissões de veículos leves de dentro do túnel Rebouças, distante cerca de 1 km do Instituto de Aplicação. KHALILI *et al.* (1995) determinou que o naftaleno representa entre 55,6% e 76,2% da massa total das emissões de HPAs dentro de túneis, principalmente por veículos leves. Cerca de 95% dos veículos que trafegam o túnel são leves (LOYOLA, 2012), o que corrobora com esta conclusão.

A análise de *cluster* foi mais uma vez utilizada para verificar a influência da temperatura na emissão dos HPAs amostrados, como pode ser verificado no Gráfico 10.

Gráfico 10 - Análise de cluster das amostras de HPA no MP_{2,5} e sua relação com a temperatura.



Como pode ser observado no Gráfico 10, devido a pouca similaridade com os HPAs amostrados, conclui-se que a temperatura pouco influenciou a concentração dos HPAs encontrados. Apesar disso, houve uma pequena influencia no caso dos HPAs mais pesados. Este resultado indica que apesar da alta volatilidade dos HPAs, medidas de prevenção, como a refrigeração em todos os momentos e a utilização de frascos vedados para o armazenamento, puderam conter a perda de amostra.

A Tabela 10 apresenta o coeficiente de correlação obtido com as concentrações dos HPAs que foram quantificados. Os valores em vermelho são aqueles que indicam relação significativa entre as duas variáveis. Os valores mais

próximos de zero indicam correlação quase nula. Valores negativos apresentam uma correlação negativa, ou seja, quando a concentração de um elemento aumenta, a do outro diminui e valores positivos indicam correlação direta entre as variáveis (HAIR et al., 2005).

Tabela 10 - Coeficiente de correlação das amostras de HPA no MP_{2,5}.

Coeficiente de correlação												
	NAF	ACE	FLU	PHE	ANT	PYR	FLT	BaA	CRY	BbF	BkF	BaP
NAF	1,00											
ACE	-0,31	1,00										
FLU	-0,65	0,42	1,00									
PHE	0,78	-0,39	-0,70	1,00								
ANT	-0,31	1,00	0,42	-0,39	1,00							
PYR	0,78	-0,39	-0,70	1,00	-0,39	1,00						
FLT	0,78	-0,39	-0,70	1,00	-0,39	1,00	1,00					
BaA	0,85	-0,65	-0,76	0,89	-0,65	0,89	0,89	1,00				
CRY	0,78	-0,65	-0,76	0,94	-0,65	0,94	0,94	0,94	1,00			
BbF	0,78	-0,13	-0,88	0,83	-0,13	0,83	0,83	0,71	0,77	1,00		
BkF	-0,31	1,00	0,42	-0,39	1,00	-0,39	-0,39	-0,65	-0,65	-0,13	1,00	
BaP	0,07	0,42	-0,03	0,03	0,42	0,03	0,03	-0,27	-0,03	0,33	0,42	1,00

Através da Tabela 10 pode ser observado que houve uma maior correlação positiva entre: NAF-PHE=0,78; NAF-PYR=0,78; NAF-FLT=0,78; NAF-BaA=0,85; NAF-CRY=0,78; NAF-BbF=0,78; ACE-ANT=1,00; ACE-BkF=1,00; PHE-PYR=1,00; PHE-FLT=1,00; PHE-BaA=0,89; PHE-CRY=0,94; PHE-BbF=0,83; ANT-BkF=1,00; PYR-FLT=1,00; PYR-BaA=0,89; PYR-CRY=0,94; PYR-BbF=0,83; FLT-BaA=0,89; FLT-CRY=0,94; FLT-BbF=0,83; BaA-CRY=0,94; BaA-BbF=0,71 e CRY-BbF=0,77.

O único HPA que apresentou correlações negativas significativas foi o Fluoreno, quais sejam: FLU-PHE=-0,70; FLU-PYR=-0,70; FLU-FLT=-0,70; FLU-BaA=-0,76; FLU-CRY=-0,76; FLU-BbF=-0,88.

Conforme observado no *cluster*, devido à sua ligação com a emissão de veículos leves nos túneis, o NAF apresenta correlação com os compostos que podem estar associados à emissão veicular leve. Os composto ACE, ANT e BkF

apresentaram forte correlação, e indicam emissão de veículos pesados. Os compostos PHE, PYR, FLT, BaA, CRY e BbF apresentam correlações entre si, com destaque as correlações mais fortes (1,00) entre PHE, PYR e FLT. Estes estão relacionados à poluição por veículos leves.

Apenas o FLU apresentou correlação negativa, o que demonstra que sua concentração se apresenta inversamente proporcional se comparada com os outros HPAs, exceto os ANT, BkF e BaP. Este resultado pôde ser observado anteriormente no dendograma, onde o FLU foi o HPA com menor similaridade com todos os outros. O mesmo ocorreu com o BaP, segundo HPA com menos similaridade com os outros (Gráfico 9), que teve este resultado confirmado por sua baixa correlação com todos os demais HPAs de acordo com o coeficiente de correlação (Tabela 10).

A seguir foi realizada uma análise de componente principal (ACP), que está apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 - Análise de componente principal das amostras de HPA no MP_{2,5}.

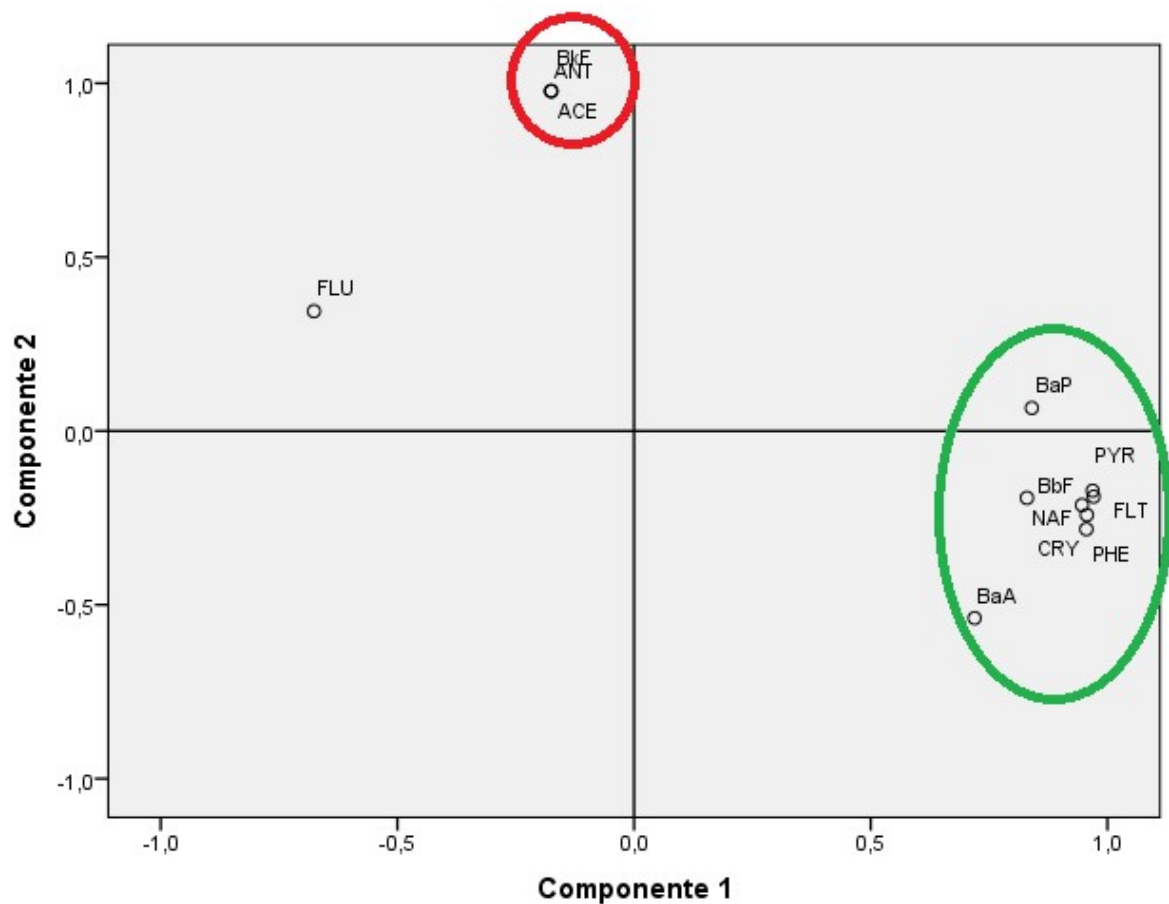
	Componente	
	1	2
NAF	0,829	0,195
ACE	-0,590	0,799
FLU	-0,759	0,009
PHE	0,964	0,207
ANT	-0,590	0,799
PYR	0,954	0,261
FLT	0,945	0,275
BaA	0,883	-0,164
CRY	0,982	0,170
BbF	0,943	0,228
BkF	-0,590	0,799
BaP	0,724	0,432

Na ACP dois grupos foram gerados, que explicam 88% da variância encontrada e, portanto, são suficientes para a análise dos dados. Esta análise indica que existem dois grupos que explicam as emissões. O segundo grupo de HPA foi o mesmo encontrado nas demais análises: ACE, ANT e BkF. Este é o grupo que

contem dois HPA mais leves (ACE e ANT) e um mais pesado (BkF) e, conforme visto nas outras análises, está associado a emissão de veículos pesados, movidos à diesel. O primeiro grupo é formado pelos demais HPAs (NAF, PHE, PYR, FLT, BaA, CRY, BbF e BaP) predominantemente mais pesados, associados a emissão por veículos leves.

O FLU tem relação negativa com o primeiro componente e pouca relação com o segundo, o que complementa a informação do *cluster* e corrobora com o coeficiente de correlação, ao indicar que este é um HPA pouco relacionado com os outros, conforme indicado no Gráfico 11.

Gráfico 11 - Análise de componente principal das amostras de HPA no MP2,5.



CONCLUSÃO

Neste trabalho foram avaliadas as concentrações de material particulado menor que 2,5 micrometros e dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes nele e na água de chuva no Instituto de Aplicação da UERJ. Além disso, o local foi devidamente caracterizado para que a avaliação se tornasse possível.

A proximidade de rodovias com circulação de grande quantidade de veículos e do túnel Rebouças fez com que os valores obtidos na concentração de material particulado fossem maiores do que os encontrados na literatura, ao ponto de, dentre 25 amostras, quase a metade (11) violarem o valor limite determinado pela OMS e 4 o valor limite da EPA.

Foi observado, também, que a concentração de material particulado e a quantidade de água de chuva coletada em pluviômetro local se comportaram de maneira inversamente correlacionada. Isso porque à medida que o evento de chuva foi mais intenso, a concentração de material particulado diminuiu.

Os mesmos HPAs encontrados na água de chuva estavam presentes nas análises de material particulado, o que é explicado pelo fato de a precipitação levar consigo o material particulado atmosférico.

Porém, como os HPAs não são muito solúveis em água, o NAF foi o único quantificado na água da chuva, pois é o que apresenta a maior solubilidade no meio. Já no MP_{2,5} apenas os NAF, FLU, PHE, ANT, PYR, FLT, BaA, CRY, BbF, BkF e BaP puderam ser quantificados. Os compostos PYR, FLT, BaA, CRY e BbF, de grande massa molecular, com 4 ou 5 anéis aromáticos cada um, obtiveram as maiores concentrações.

Na análise de conglomerados o resultado pode ser dividido em dois grandes grupos. O primeiro é formado por ACE, BkF, ANT e FLU e está provavelmente vinculado às emissões originadas de veículos pesados, ou seja, movidos à diesel. O segundo grupo, formado por NAF, BbF, BaA e PYR, FLT, PHE, CRY, BaP está relacionado às emissões de veículos leves, por conta de seus 4 e 5 anéis aromáticos. O coeficiente de correlação e a análise de componentes principais corroboraram com os resultados do *cluster*.

Trabalhos que relacionam a água da chuva com o material particulado ainda são escassos. E dois temas a serem explorados em futuras pesquisas são a

comparação entre os HPAs presentes em maiores volumes de água de chuva com o MP_{2,5} e a comparação entre outros compostos de interesse, tais como cátion e ânions, nestes dois meios.

RERERÊNCIAS

ABRANTES, R. *et al.* Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from gasohol and ethanol vehicles. *Atmospheric Environment*, v. 43, p. 648-654, 2009.

ADISSI, P. J. (Ed.); PINHEIRO, F. A. (Ed.); CARDOSO, R. da S. *Gestão Ambiental de Unidades Produtivas*. 1. ed. São Paulo: Campus, 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). *Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil*: Informe 2014. Brasília: ANA, 2015

AKYÜZ, M.; ÇABUK, H. Meteorological variations of PM_{2.5}/PM₁₀ concentrations and particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Zonguldak, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 13-21, 2009.

ALMEIDA, J. C. S. *Estudo do Comportamento de poluentes em ambientes confinados: o caso do Túnel Rebouças*. 2004. 105 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: Perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Química Nova*, v. 28, n. 5, p. 859-870, 2005.

ANASTASOPOULOS, A. T. *et al.* Intraurban concentrations, spatial variability and correlation of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and PM_{2.5}. *Atmospheric Environment*, v. 59, p. 272-283, 2012.

ANDERSON, H. R. Air pollution and mortality: A history. *Atmospheric Environment*, v. 43, p. 142-152, 2009.

ANDRADE, M. F. *et al.* Vehicle emissions and PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities. *Air Qual Atmos Health*, v. 5, p. 79-88, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 10844*: Instalações prediais de águas pluviais - Procedimento. São Paulo, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 12213*: Projeto de captação de água de superfície para abastecimento público - Procedimento. São Paulo, 1992.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 12217*: Projeto de reservatório de distribuição de água para abastecimento público - Procedimento. São Paulo, 1994.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 13412*: Material Particulado em Suspensão na Atmosfera - Determinação da Concentração de Partículas Inaláveis pelo Método do Amostrador de Grande Volume Acoplado a um Separador Inercial de Partículas. São Paulo, 1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). *NBR 15527: Água de chuva - Aproveitamento de coberturas em áreas urbanas para fins não potáveis - Requisitos*. São Paulo, 2007.

BAIRD, C.; CANN, M. *Química Ambiental*. 4ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BALESTRINI, R. *et al.* Dry deposition of particles and canopy exchange: Comparison of wet, bulk and throughfall deposition at five forest sites in Italy. *Atmospheric Environment*, v. 41, p. 745-756, 2007.

BARRADO, A. I. *et al.* PM_{2.5}-bound PAHs and hydroxy-PAHs in atmospheric aerosol samples: Correlations with season and with physical and chemical factors. *Atmospheric Environment*, v. 49, p. 224-232, 2012.

BEATTY, T. K. M.; SHIMSHACK, J. P.; Air pollution and children's respiratory health: A cohort analysis. *Journal of Environmental Economics and Management*, v. 67, p. 39-57, 2014.

BELL, M. L. *et al.* Environmental health indicators and a case study of air pollution in Latin American cities. *Environmental Research*, v. 111, p. 57-66, 2011.

BELL, M. L. *et al.* The avoidable health effects of air pollution in three Latin American cities: Santiago, São Paulo, and Mexico City. *Environmental Research*, v. 100, p. 431-440, 2006.

BIRGÜL, A. *et al.* Atmospheric wet and dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined using a modified sampler. *Atmospheric Research*, v. 101, p. 341-353, 2011.

BOTKIN, D. B.; KELLER, E. A. *Environmental Science: Earth as a Living Planet*. 9th ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2014.

BOULOUBASSI, L. *et al.* Sources, dispersal pathways and mass budget of sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the NW Mediterranean margin, Gulf of Lions. *Marine Chemistry*, v. 142-144, p. 18-28, 2012.

BOUROTTE, C. *et al.* Association between ionic composition of fine and coarse aerosol soluble fraction and peak expiratory flow of asthmatic patients in São Paulo city (Brazil). *Atmospheric Environment*, v. 41, p. 2036-2048, 2007.

BOYLE, R. *The general history of the air*. London: Printed for Awnsham and John Churchill, 1692.

BRAGA, B. *et al.* *Introdução à engenharia ambiental: o desafio do desenvolvimento sustentável*. 2ª ed. São Paulo: Pearson Prencite Hall, 2005.

BRASIL. Constituição (1988). *Constituição da República Federativa do Brasil*. Brasília, DF: Senado, 1988. 140 p.

BRASIL. Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras

providências. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 31 ago. 1981.

BRITISH COLUMBIA GOVERNMENT. Apresenta informações gerais sobre o meio ambiente e o governo canadense. Disponível em: <<http://www.gov.bc.ca/>>. Acesso em: 13 mai. 2016.

CALDERÓN-GARCIDUEÑAS *et al.* Urban air pollution: Influences on olfactory function and pathology in exposed children and young adults. *Experimental and Toxicologic Pathology*, v. 62, n. 1, p. 91-102, 2010.

CALIFORNIA ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - AIR RESOURCES BOARD (CARB). *Glossary of Air Pollution Terms*. Disponível em: <<http://www.arb.ca.gov/html/gloss.htm/>>. Acesso em: 17 jan. 2016.

CALLÉN, M. S. *et al.* Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the atmospheric environment of an urban area. *Environmental Pollution*, v. 183, p. 166-174, 2013.

CALLÉN, M. S. Some inferences on the mechanism of atmospheric gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) at Zaragoza (Spain). *Chemosphere*, v. 73, p. 1357-1365, 2008.

CASTRO, B. P. *Determinação de compostos monoaromáticos voláteis provenientes de emissões de veículos leves, em estacionamentos subterrâneos*. 2011. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

CECINATO, A. *et al.* Use of the PAH fingerprints for identifying pollution sources. *Urban climate*, 2014.

CHEN, R. *et al.* Seasonal variation in the acute effect of particulate air pollution on mortality in the China Air Pollution and Health Effects Study (CAPES). *Science of The Total Environment*, v. 450-451, p. 259-265, 2013.

CHIARELLI, P. S. *et al.* The association between air pollution and blood pressure in traffic controllers in Santo André, São Paulo, Brazil. *Environmental Research*, v. 111, p. 650-655, 2011.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Apresenta informações gerais sobre o meio ambiente e a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em: 08 Jan. 2016.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Decreto nº 59.113, de 23 de abril de 2013. Estabelece novos padrões de qualidade do ar e dá providências correlatas. São Paulo - SP, 2013.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). *Emissões Veiculares no Estado de São Paulo 2012*. São Paulo: 2013.

CONCEIÇÃO, F. T. *et al.* Composição química das águas pluviais e deposição atmosférica anual na bacia Alto Sorocaba (SP). *Química Nova*, v. 34, n. 4, p. 610-616, 2011.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). Resolução CONAMA nº 3, de 28 de junho de 1990. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 22 ago. 1990.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). Resolução CONAMA nº 18, de 6 de maio de 1986. *Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 17 jun. 1986.

CORRÊA, S. M.; ARBILLA, G. Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. *Atmospheric Environment*, v. 40, p. 6821-6826, 2006.

Da SILVA, L. P. *Hidrologia: Engenharia e Meio Ambiente*. Rio de Janeiro: Elsevier, 2015.

DIAMOND, J. *Collapse: How Societies Choose to Fail or Succeed*. Revised ed. Nova Iorque: Penguin Books, 2011.

ELGHAWI, U. M. *et al.* Vapour-phase and particulate-bound PAHs profile generated by a (SI/HCCI) engine from a winter grade commercial gasoline fuel. *Fuel*, v. 89, p. 2019-2025, 2010.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). *Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água*. Paraná: Colombo, 2011.

ENERGÉTICA. *AVG MP_{2,5} - Manual de operação*. 4ª ed. Rio de Janeiro: Energética, 2012.

FARIAS, H. S. Bacias Aéreas: Uma proposta metodológica para o estudo da qualidade do ar em áreas influenciadas pelo relevo. *Revista Brasileira de Climatologia*, v. 12, p. 48-60, 2013.

FEEMA. *Inventário de Fontes Emissoras de Poluentes Atmosféricos da Região Metropolitana do Rio de Janeiro*. Rio de Janeiro: 2004.

INSTITUTO DE APLICAÇÃO FERNANDO RODRIGUES DA SILVEIRA (IAFRS) - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO. Web Site do CAP - UERJ. Disponível em: <[HTTP://www.cap.uerj.br/](http://www.cap.uerj.br/)>. Acesso em: 5 de Jan. de 2016.

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

FERNANDES, M. B. Atmospheric BTX and polyaromatic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil. *Chemosphere*, v. 47, p. 417-425, 2002.

- FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS Jr., J. N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. 1st. ed. Amsterdam: Academic Press, 2000.
- FRANCO, C. F. J. *et al.* Simultaneous evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds in the atmosphere of Niterói City, RJ, Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 106, p. 24-33, 2015.
- GAO, B. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} in Guangzhou, southern China: Spatiotemporal patterns and emission sources. *Journal of Hazardous Materials*, v. 239– 240, p. 78– 87, 2012.
- GATTO *et al.* Components of air pollution and cognitive function in middle-aged and older adults in Los Angeles. *NeuroToxicology*, v. 40, p. 1-7, 2014.
- GHOSH, R. *et al.* Does the effect of air pollution on pregnancy outcomes differ by gender? A systematic review. *Environmental Research*, v. 105 p. 400-408, 2007.
- GODOY, M. L. D. P. *et al.* Coarse and fine aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 43, p. 2366-2374, 2009.
- GOOGLE MAPS. Disponível em: <<https://maps.google.com.br/>> Acesso em: 10 de fev. 2016.
- GORHAN, E. Bronchitis and the acidity of urban precipitation. *The Lancet*, p. 355-360, 16 ago. 1958.
- GOUVEIA, N. *et al.*, Association between ambient air pollution and birth weight in São Paulo, Brazil. *Journal of Epidemiology & Community Health*, v. 58, p. 11-17, 2004.
- GREATER LONDON AUTHORITY. *50 years on: The struggle for air quality in London since the great smog of December 1952*. Londres: 2002.
- GU, Z. *et al.* Diurnal variations of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with PM_{2.5} in Shanghai, China. *Journal of Environmental Sciences*, v. 22, n. 3, p. 389-396, 2010.
- GUARIEIRO, A. L. N. *et al.* Redox activity and PAH content in size-classified nanoparticles emitted by a diesel engine fuelled with biodiesel and diesel blends. *Fuel*, v. 1, n. 16, p. 490-497, 2014.
- GUARIEIRO, L.L.N. *et al.* Poluentes Atmosféricos Provenientes da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão. *Revista Virtual de Química*, v. 3, n. 5, p. 434-445, 2011.
- HAIR, J. F. *et al.* *Análise multivariada de dados*. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman.
- HOLGATE, S. (Ed.) *et al.* *Air Pollution and Health*. 1st. ed. Amsterdam: Academic Press, 1999.

IGAWA, M. *et al.* Air pollutant deposition at declining forest sites of the Tanzawa Mountains, Japan. *Atmospheric Research*, v. 151, p. 93-100, 2015.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE (INEA). *Inventário nacional de emissões atmosféricas por veículos automotores rodoviários*. Rio de Janeiro: 2013.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE (INEA). *Relatório da qualidade do ar do estado do Rio de Janeiro – Ano base 2010 e 2011*. Rio de Janeiro: 2013.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). Apresenta informações sobre meteorologia e dados meteorológicos atuais e históricos de todo o território nacional. Disponível em: < <http://www.inmet.gov.br/portal/>>. Acesso em: 28 mar. 2016.

JACOB, D. J. *Introduction to Atmospheric Chemistry*. 1st. ed. Princeton: Princeton University Press, 1999.

LEE, J. Y. *et al.* Quantification and seasonal pattern of atmospheric reaction products of gas phase PAHs in PM_{2.5}. *Atmospheric Environment*, v. 55, p. 17-25, 2012.

LEFOHN, A. S. *Surface level ozone exposures and their effects on vegetation*. Chelsea: Lewis Publishers, 1992.

LEWTAS, J. Air pollution combustion emissions: Characterization of causative agents and mechanisms associated with cancer, reproductive, and cardiovascular effects. *Mutation Research*, v. 636, p. 95-133, 2007.

LI, Y. *et al.* Molecular distribution and seasonal variation of hydrocarbons in PM_{2.5} from Beijing during 2006. *Particuology*, v.11, p. 78-85, 2013.

LI, Z. *et al.* Characterization of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Atlantad-Seasonal variations at urban, suburban, and rural ambient air monitoring sites. *Atmospheric Environment*, v. 43, p. 4187-4193, 2009.

LI, Z. *et al.* Characterization of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Atlanta. *Atmospheric Environment*, v. 43, p. 1043-1050, 2009.

LIU, H. *et al.* Risk assessment of gaseous/particulate phase PAH exposure in foundry industry. *Journal of Hazardous Materials*, v. 181, p. 105-111, 2010.

LOGAN, W. P. D. Mortality in the London fog incident, 1952. *The Lancet*, p. 336-338, 14 feb. 1953.

LOYOLA, J. *Caracterização de metais traço presentes no material particulado atmosférico urbano da cidade do Rio de Janeiro*. 2012. Dissertação (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

LUZ, L. P. *Estudo da viabilidade de uso da técnica de cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GCxGC) no estudo de hidrocarbonetos poliaromáticos*

(HPA) em sedimentos. 2010. 128 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2010.

MABAHWI, N. A. B. et al. Human Health and Wellbeing: Human Health Effect of Air Pollution. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, v. 153, p. 221-229, 2014.

MACHADO, V. B. *Identificação das fontes de material particulado fino (MP_{2,5}) de Porto Alegre*. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

MAIA, M. et al. Caracterização dos metais traço presentes no material particulado atmosférico inferior a 2,5µm (MP_{2,5}) no entorno de uma área industrial. *Perspectivas da Ciência e Tecnologia*, v. 6, n. 1/2, 2014.

MAIOLI, O. L. G. *Distribuição e fontes de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos analisados em quatro matrizes de dois sistemas estuarinos brasileiros influenciados por plantações de cana-de-açúcar*. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MANAHAN, S. E. *Environmental Chemistry*. 9th ed. Boca Raton: CRC Press, 2009.

MARIANI, R. L.; MELLO, W. Z. PM_{2.5-10}, PM_{2.5} and associated water-soluble inorganic species at a coastal urban site in the metropolitan region of Rio de Janeiro. *Atmospheric Environment*, v. 41, p. 2887-2892, 2007.

MARTINS, E. M. et al. Utilização de Sistema de Informação Geográfica como ferramenta para gestão do monitoramento da qualidade do ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. *Engenharia sanitária e ambiental*, v. 19, 2014.

MATEUS, V. L. et al. Study of the chemical composition of particulate matter from the Rio de Janeiro metropolitan region, Brazil, by inductively coupled plasma-mass spectrometry and optical emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 86, p. 131–136.

MENEZES, H. C. et al. New method to determination of naphthalene in ambient air using cold fiber-solid phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Microchemical Journal*, v. 109, p. 93-97, 2013.

MIGUEL, A. H.; PEREIRA, P. A. P. Benzo(k)fluoranthene, benzo(ghi)perylene, and indeno(1,2,3-cd)pyrene: new tracers of automotive emissions in receptor modeling. *Aerosol Science and Technology*, v. 10, 292-295. 1989.

MILLER, G. T.; BREWER, R. *Living in the Environment*. 15th ed. Michigan: Cengage Learning, 2008.

MIRANDA, J. P. *Material particulado inorgânico atmosférico total e fracionado por tamanho em áreas de influência industrial no Recôncavo Baiano*. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Bahia, 2004.

MIRANDA, R. M. *et al.* Urban air pollution: a representative survey of PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities. *Air Qual Atmos Health*, v. 5, p. 63-77, 2012.

MKOMA, S. L. *et al.* Major ions in PM_{2.5} and PM₁₀ released from buses: The use of diesel/biodiesel fuels under real conditions. *Fuel*, v. 115, p. 109-117, 2014.

MONTEIRO, M. D. *Avaliação das concentrações de BTEX em ambiente indoor: estudo de caso da sala de spinning de uma academia de ginástica*. 2011. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

NEMERY, B. *et al.*; The Meuse Valley fog of 1930: an air pollution disaster. *The Lancet*, v. 357, p. 704-708, mar. 2001.

NGUYEN, T. C. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in road-deposited sediments, water sediments, and soils in Sydney, Australia: Comparisons of concentration distribution, sources and potential toxicity. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 104, p. 339-348, 2014.

ODUM, E. P. *Ecologia*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2012.

OECD. *OECD Environmental Outlook to 2050*. [S.l.]: OECD Publishing, 2012.

OHNUMA JR., A. A. *et al.* A influência da poluição atmosférica na qualidade das águas pluviais. *Hydro*, v. IX, p. 60-65, 2014.

OLIVEIRA, J. L. F. *Análise Espacial e Modelagem Atmosférica: Contribuições ao Gerenciamento da Qualidade do Ar da Bacia Aérea III da Região Metropolitana do Rio de Janeiro*. 2004. 144 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

OLIVEIRA, R. L. *Distribuição e fontes de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em fase gasosa e material particulado na região do pólo petroquímico de Duque de Caxias - RJ*. 2011. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

OLIVEIRA, R. L. *et al.* Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon levels in the vicinity of a petrochemical complex located in a densely populated area of the Rio de Janeiro, Brazil. *Atmospheric Pollution Research*, v. 5, p. 87-95, 2014.

OLSON, D. A.; NORRIS, G. A. Chemical characterization of ambient particulate matter near the World Trade Center: Source apportionment using organic and inorganic source markers. *Atmospheric Environment*, v. 42, p. 7310-7315, 2008.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE (OMS). *Guias de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrogênio, y el dióxido de azufre*. Actualización mundial 2005. 2005.

PARLIAMENT. Annotations: The 1952 fog. *The Lancet*, p. 373, 21 ago. 1954.

PARLIAMENT. Effects of Fog on Death-rate. *The Lancet*, p. 1275, 27 dec. 1952.

PEDERSEN, M. *et al.* Does consideration of larger study areas yield more accurate estimates of air pollution health effects? An illustration of the bias-variance trade-off in air pollution epidemiology. *Environment International*, v. 60, p. 23-30, 2013.

PENA-ABAURREA, M. *et al.* Evaluation of comprehensive two-dimensional gas chromatography–time-of-flight-mass spectrometry for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments. *Journal of Chromatography A*, v. 1256, p. 222-231, 2012.

PEREIRA, J. L. G. *et al.* Poluição do ar por material particulado em área intraurbana no Rio de Janeiro: Aspectos metodológicos. *Revista eletrônica de engenharia civil*, v. 10, n. 3, 53-67, 2015.

PEREIRA, J. L. G. *Qualidade do ar em ambiente intraurbano. Estudo de caso: IPEC/FIOCRUZ – Rio de Janeiro/RJ.* 2009. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

PEREIRA, M. F. M. Avaliação da configuração espacial das bacias aéreas da região metropolitana do Rio de Janeiro. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

PICCOLI, R. A. *Análise físico-química da qualidade das águas pluviais: estudo de caso* - Instituto de Aplicação Fernando Rodrigues da Silveira, Rio Comprido – RJ. 2014. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

PIRES, D. O. *Inventário de Emissões Atmosféricas de Fontes Estacionárias e sua Contribuição para a Poluição do Ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro.* 2005. 188 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

PREFEITURA DO RIO DE JANEIRO. Bairros Cariocas. Disponível em: <http://portalgeo.rio.rj.gov.br/bairros Cariocas/index_bairro.htm>. Acesso em: 26 de Fev. de 2016.

PROSPERO, J. M. *et al.* Interhemispheric transport of viable fungi and bacteria from Africa to the Caribbean with soil dust. *Aerobiologia*, v. 21, p. 1-19, 2005.

QUEIROZ, P. G. M. *et al.* Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas, Minas Gerais. *Química Nova*, v. 30, n. 5, 1233-1239, 2007.

SANCHEZ-CCOYLLO *et al.* Vehicular particulate matter emissions in road tunnels in Sao Paulo, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 149, n. 1-4, p. 241-249, 2008.

- QUITERIO, S. L. *Avaliação das concentrações de metais associados às Partículas Totais em Suspensão na Região Metropolitana do Rio de Janeiro*. 2004. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.
- QUITERIO, S. L. *et al.* Evaluation of levels, sources and distribution of airborne trace metals in seven districts of the Baixada Fluminense, Rio de Janeiro, Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 39 p. 3503-3512, 2005.
- QUITERIO, S. L. *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in airborne particles (PM₁₀) collected at Rio de Janeiro, Brazil. *Water, Air and Soil Pollution*, v. 179, p. 79 -92, 2006.
- RAINHO, C. R. *et al.* Genotoxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitro Derived in Respirable Airborne Particulate Matter Collected from Urban Areas of Rio de Janeiro (Brazil). *BioMed Research International*, v. 2013, 2013.
- RIBEIRO, H.; CARDOSO. M. R. A. Air pollution and children's health in São Paulo (1986–1998). *Social Science & Medicine*, v. 57, p. 2013-2022, 2003.
- RIBEIRO, M. M. *Caracterização de metais traço presentes no material particulado atmosférico no entorno do Polo Petroquímico de Campos Elíseos*. 2013. 46 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnólogo em Gestão Ambiental) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- RIBEIRO, S.K. *et al.* *Transporte e Mudanças Climáticas*. 1ª ed. Rio de Janeiro: Mauad Editora, 2000.
- RICHARDSON, E. A. *et al.* Is particulate air pollution associated with health and health inequalities in New Zealand?. *Health & Place*, v. 17, p. 1137-1143, 2011.
- RODRIGUÉZ-COTTO, R. I. *et al.* Particle pollution in Rio de Janeiro, Brazil: Increase and decrease of pro-inflammatory cytokines IL-6 and IL-8 in human lung cells. *Environmental Pollution*, v. 194, p. 112-120, 2014.
- ROSHCHINA, V. V.; ROSCHINA, V. D. *Ozone and plant cell*. Dordrecht: Springer Science+Business Media B.V., 2003.
- SANDERCOCK, P. M. L.; DU PASQUIER, E. Chemical fingerprinting of gasoline 2. Comparison of unevaporated and evaporated automotive gasoline samples. *Forensic Science International*, v. 140, p. 43-59, 2004.
- SANDERMANN, H. *et al.* *Forest decline and ozone: A comparison of controlled chamber and field experiments*. 1st ed. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag GmbH, 1997.
- SANTOS, N. B. *Poluição do ar: doenças respiratórias e cardiovasculares, caso da região da Grande Tijuca - RJ*. 2013. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SAVA, F.; CARLSTEN, C. Respiratory Health Effects of Ambient Air Pollution: Clinics in Chest Medicine. *Clinics in chest medicine*, v. 33, p. 759-769, 2012.

SECRETARIA MUNICIPAL DE MEIO AMBIENTE (RJ). *Qualidade do Ar na Cidade do Rio de Janeiro: Relatório da Rede MonitorAr-Rio 2011-2012*. Rio de Janeiro: 2013.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 2nd ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2006.

SELLA, S. M. *et al.* Biogenic vanadium in total suspended particulate matter from Cabo Frio upwelling region, Southeast, Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 40, p. 6181-6191, 2006.

SHADDICK, G *et al.* Ecological bias in studies of the short-term effects of air pollution on health. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, v. 22, p. 65-74, 2013.

SILVA, L. I. D. *et al.* Evaluation of bioaccessible heavy metal fractions in PM₁₀ from the metropolitan region of Rio de Janeiro city, Brazil, using a simulated lung fluid. *Microchemical Journal*, v. 118, p. 266-271, 2015.

SILVA, R. P. *Determinação de HPA em ambiente ocupacional de Indústria de Cimento que co-processa resíduos*. 2009. 164 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

SILVA, T. F. *et al.* Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments and Waters from Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 18, n. 3, 628-637, 2007.

SILVIA, L. I. D. *et al.* Traffic and catalytic converter – Related atmospheric contamination in the metropolitan region of the city of Rio de Janeiro, Brazil. *Chemosphere*, v. 71, p. 677-684, 2008.

SIMONEIT, B. R. T. Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*, v. 17 p. 129-162, 2002.

SKRDĹÍKOVÁ, L. *et al.* Wet deposition and scavenging efficiency of gaseous and particulate phase polycyclic aromatic compounds at a central European suburban site. *Atmospheric Environment*, v. 45, p. 4305-4312, 2011.

SMITH, R. A. *Air and rain: The beginnings of a chemical climatology*. London: Longmans, Green, and co., 1872.

SODRÉ, E. D. *Avaliação da qualidade do ar do interior de locais públicos: formaldeído, acetaldeído e acetona*. 2006. 99 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SOLURI, D. S. *et al.* Multi-site PM_{2.5} and PM_{2.5-10} Aerosol Source Apportionment in Rio de Janeiro, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 18, n. 4, 838-845, 2007.

SOUZA, P. A. *et al.* Composição química da chuva e aporte atmosférico na Ilha Grande, RJ. *Química Nova*, v. 29, n. 3, p. 471-476, 2006.

SOUSA, S. I. V. *et al.* Short-term effects of air pollution on respiratory morbidity at Rio de Janeiro — Part II: Health assessment. *Environment International*, v. 43, p. 1-5, 2012.

STATE OF OREGON. *Method 3550C: Ultrasonic Extraction*. Carolina do Norte, 2007.

SUN, R. *et al.* Analysis of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures by laser-induced fluorescence. *Optics and Lasers in Engineering*, v. 48, p. 1231-1237, 2010.

TEIXEIRA, E. C. *et al.* Source identification and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with atmospheric fine and coarse particles in the Metropolitan Area of Porto Alegre, RS, Brazil. *Atmospheric Research*, v. 118, p. 390-403, 2012.

TOBISZEWSKI, M.; NAMIESNIK, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, v. 162, p. 110-129, 2012.

TZIVIAN, L. Effect of long-term outdoor air pollution and noise on cognitive and psychological functions in adults. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, v. 218, p. 1-11, 2015.

UK GOVERNMENT. Clean Air Act, de 5 de julho de 1956. Um ato para fazer provisão para diminuir a poluição do ar. *Her majesty's stationery office*, Londres, 5 jul. 1956.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Apresenta informações gerais sobre o meio ambiente e a Agência de Proteção Ambiental Norte Americana. Disponível em: <<http://www.epa.gov/>>. Acesso em: 09 jan. 2016.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). *Method 3550C: Ultrasonic Extraction*. Carolina do Norte, 2007.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). *Method 8015C (SW-846): Nonhalogenated Organics Using GC/FID*. Revision 3. Carolina do Norte, 2000.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). *Method 8270D (SW-846): Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC/MS)*. Revision 4. Carolina do Norte, 1998.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). *National*

Ambient Air Quality Standards (NAAQS). 2012.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Probe Siting Criteria for Ambient Air Quality Monitoring. *CFR 40, Chapter I, Part 58, Appendix E*. Carolina do Norte, 2007.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). *Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems: Ambient Air Quality Monitoring Program*. v. 2. Carolina do Norte: 2013.

VALLERO, D. A. *Fundamentals of Air Pollution*. 4th ed. Amsterdam: Academic Press, 2008.

VANLOON, G. W.; DUFFY, S. J. *Environmental Chemistry: A global perspective*. 3rd ed. New York: Oxford University Press, 2011.

VILLAR-VIDAL, M. *et al.* Air Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) associated with PM_{2.5} in a North Cantabric coast urban environment. *Chemosphere*, v. 99, p. 233-238, 2014.

WANG, D.G., *et al.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban street dust and surface soil: comparisons of concentration, profile, and source. *Arch. Environ. Contam. Toxicol*, v. 56, p. 173-180, 2009.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Apresenta informações sobre a saúde e a Organização Mundial de Saúde. Disponível em: <<http://www.who.int/>>. Acesso em: 09 jan. 2016.

YAN, J. *et al.* Photomutagenicity of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons from the US EPA priority pollutant list. *Mutat Res*, v. 557, n.1, 99-108, 2004.

ANEXO 1 - Amostras de MP_{2,5} com suas respectivas concentrações.

Amostra	Data	Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Teste 01	31/03/2015	20,41
Teste 02	07/04/2015	14,66
A01	16/07/2015	27,60
A02	20/09/2015	39,20
A03	22/09/2015	45,40
A04	01/10/2015	23,67
A05	04/10/2015	6,46
A06	05/10/2015	9,07
A07	07/10/2015	21,55
A08	08/10/2015	23,17
A09	22/10/2015	46,16
A10	25/10/2015	10,00
A11	03/11/2015	22,72
A12	05/11/2015	15,43
A13	08/11/2015	20,35
A14	15/11/2015	8,47
A15	17/01/2016	14,28
A16	21/01/2016	8,29
A17	26/01/2016	21,01
A18	28/01/2016	17,21
A19	02/02/2016	16,61
A20	04/02/2016	21,65
A21	16/02/2016	8,52
A22	18/02/2016	13,68
A23	21/02/2016	13,42
A24	23/02/2016	17,93
A25	25/02/2016	18,05
Máximo	46,16	
Mínimo	6,46	
Média	19,60	
Desvio padrão	10,50	

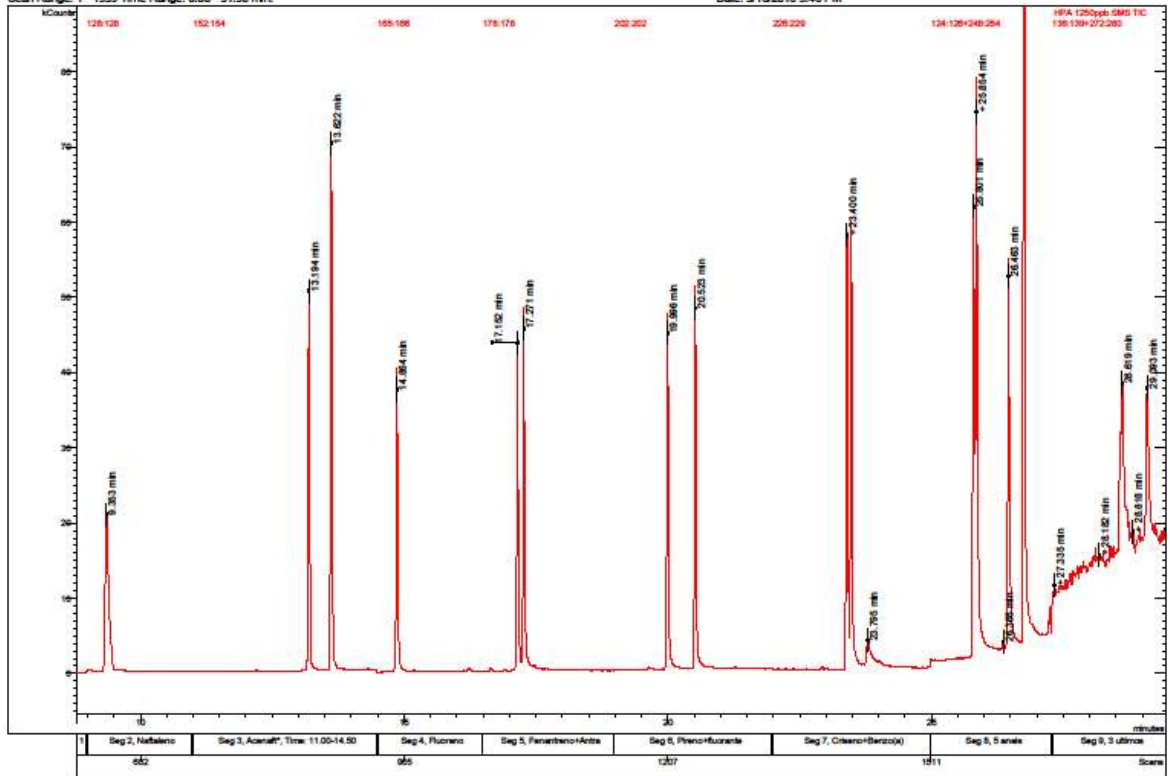
ANEXO 2 - Cromatogramas

Print Date: 18 Mar 2016 10:00:18

Chromatogram Plot

File: C:\var\anexos\datab\sergio\hpl\maycon\20160316\hpa_1250ppb.sms
 Sample: HPA_1250ppb
 Scan Range: 1 - 1939 Time Range: 0.00 - 31.96 min.

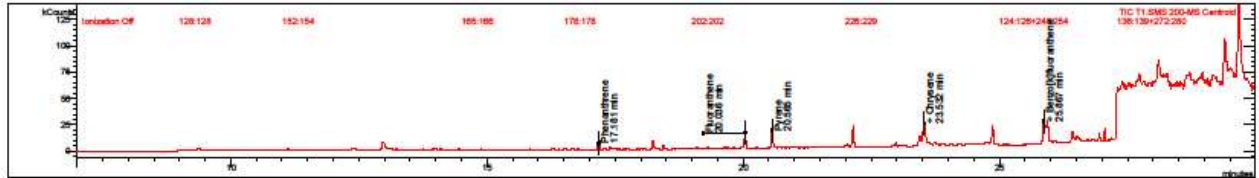
Operator: Sergio
 Date: 3/16/2016 5:46 PM



Print Date: 07 Oct 2015 13:55:13
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for t1.sms

Sample ID:	T1	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	5/5/2015 4:57 PM	Acquisition Date:	10/1/2015 2:39 PM	Data File:	...palmaycon\20151001\t1.sms
Calculation Date:	10/1/2015 3:11 PM	Method:	c:\varian\sm\metodos\hpa sis 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



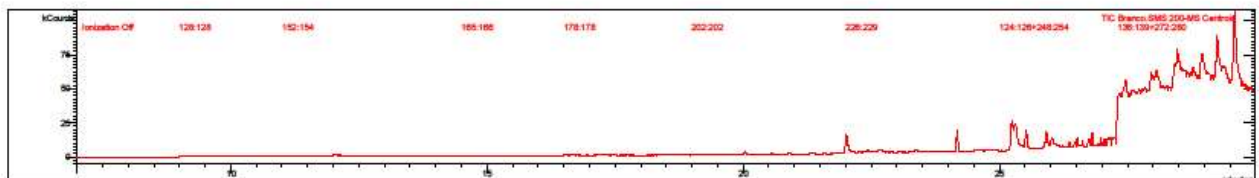
Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/BF	Units
9.395	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.226	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.654	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.898	Fluorene	165.3	0	0.000	ppb
17.181	Phenanthrene	178.1	11162	707.554	ppb
17.329	Anthracene	178.1	0	0.000	pg/uL
20.036	Fluoranthene	202.2	18871	854.382	ppb
20.565	Pyrene	202.2	18110	882.017	ppb
23.532	Benzo[a]anthracene	228.3	8590	1207.796	ppb
23.532	Chrysene	228.3	27910	1619.979	ppb
25.867	Benzo[b]fluoranthene	252.3	31598	785.304	ppb
25.867	Benzo[k]fluoranthene	252.3	31598	31598	Counts
26.544	Benzo[a]pyrene	252.3	0	0.000	ppb
29.156	Dibenz[a,h]anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo[ghi]perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 07 Oct 2015 13:55:33
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for branco.sms

Sample ID:	Branco	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	5/5/2015 4:57 PM	Acquisition Date:	10/1/2015 2:02 PM	Data File:	...zycon\20151001\branco.sms
Calculation Date:	10/1/2015 2:34 PM	Method:	c:\varian\sm\metodos\hpa sis 1177.mth	Volume:	N/A
Inj. Sample Notes:	None				



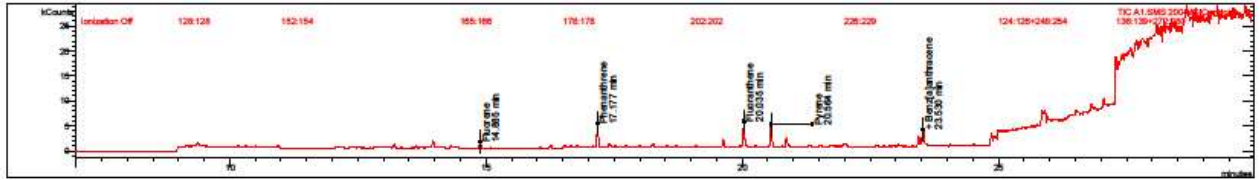
Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/BF	Units
9.395	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.226	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.654	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.898	Fluorene	165.3	0	0.000	ppb
17.184	Phenanthrene	178.1	0	0.000	ppb
17.329	Anthracene	178.1	0	0.000	pg/uL
20.039	Fluoranthene	202.2	0	0.000	ppb
20.567	Pyrene	202.2	0	0.000	ppb
23.451	Benzo[a]anthracene	228.3	0	0.000	ppb
23.534	Chrysene	228.3	0	0.000	ppb
25.861	Benzo[b]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
25.932	Benzo[k]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
26.544	Benzo[a]pyrene	252.3	0	0.000	ppb
29.156	Dibenz[a,h]anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo[ghi]perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 07 Oct 2015 13:54:11
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for a1.sms

Sample ID:	A1	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	5/5/2015 4:57 PM	Acquisition Date:	10/1/2015 3:14 PM	Data File:	...palmaycon120151001a1.sms
Calculation Date:	10/1/2015 3:46 PM	Method:	c:\varian\msl\metodos\hpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



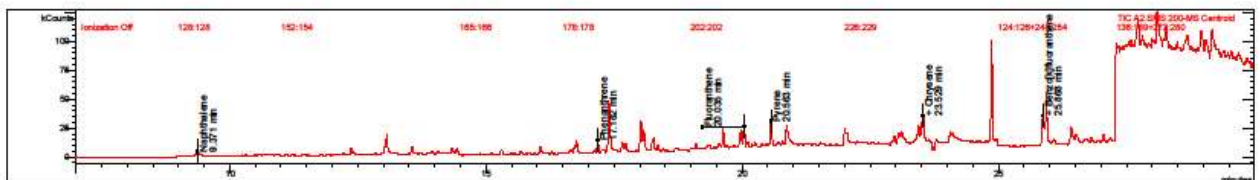
Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/BF	Units
9.395	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.226	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.654	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.885	Fluorene	165.3	1350	99.792	ppb
17.177	Phenanthrene	178.1	6578	481.229	ppb
17.329	Anthracene	178.1	0	0.000	pg/uL
20.035	Fluoranthene	202.2	6839	354.020	ppb
20.564	Pyrene	202.2	5918	321.262	ppb
23.530	Benz[a]anthracene	228.3	1570	829.989	ppb
23.530	Chrysene	228.3	4609	444.525	ppb
25.861	Benzo[b]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
25.932	Benzo[k]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
26.544	Benzo[a]pyrene	252.3	0	0.000	ppb
29.156	Dibenz[a,h]anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo[ghi]perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 07 Oct 2015 13:54:39
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for a2.sms

Sample ID:	A2	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	5/5/2015 4:57 PM	Acquisition Date:	10/1/2015 3:49 PM	Data File:	...palmaycon120151001a2.sms
Calculation Date:	10/1/2015 4:21 PM	Method:	c:\varian\msl\metodos\hpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



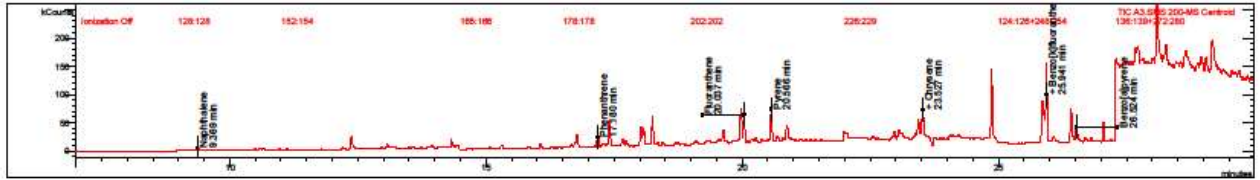
Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/BF	Units
9.371	Naphthalene	128.0	8680	247.008	ppb
13.226	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.654	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.898	Fluorene	165.3	0	0.000	ppb
17.182	Phenanthrene	178.1	15279	982.683	ppb
17.329	Anthracene	178.1	0	0.000	pg/uL
20.035	Fluoranthene	202.2	23332	1031.584	ppb
20.563	Pyrene	202.2	27499	1238.595	ppb
23.529	Benz[a]anthracene	228.3	13558	1475.216	ppb
23.529	Chrysene	228.3	38145	2136.340	ppb
25.868	Benzo[b]fluoranthene	252.3	91003	2018.885	ppb
25.868	Benzo[k]fluoranthene	252.3	91003	91003	Counts
26.544	Benzo[a]pyrene	252.3	0	0.000	ppb
29.156	Dibenz[a,h]anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo[ghi]perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 07 Oct 2015 13:54:54
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for a3.sms

Sample ID:	A3	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	5/5/2015 4:57 PM	Acquisition Date:	10/1/2015 4:25 PM	Data File:	...palmaycon\20151001\A3.sms
Calculation Date:	10/1/2015 4:57 PM	Method:	c:\varian\msl\metodos\hpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



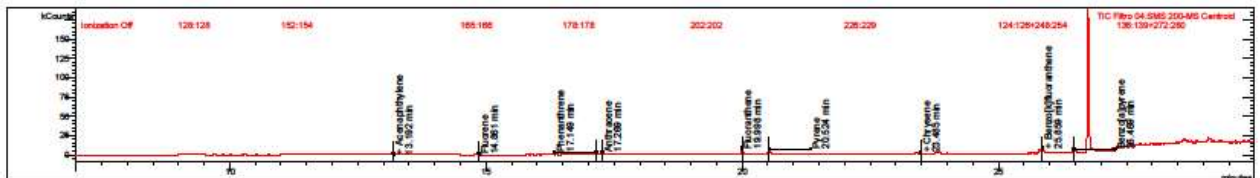
Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/BF	Units
9.369	Naphthalene	128.0	7457	210.835	ppb
13.226	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.654	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.898	Fluorene	165.3	0	0.000	ppb
17.150	Phenanthrene	178.1	30893	2026.321	ppb
17.329	Anthracene	178.1	0	0.000	ppb
20.037	Fluoranthene	202.2	55742	2387.777	ppb
20.566	Pyrene	202.2	64921	2829.275	ppb
23.527	Benz[a]anthracene	228.3	12993	1444.813	ppb
23.527	Chrysene	228.3	70500	3768.551	ppb
25.941	Benzo[b]fluoranthene	252.3	111976	2455.743	ppb
25.941	Benzo[k]fluoranthene	252.3	112551	112551	Counts
26.524	Benzo[a]pyrene	252.3	48364	1968.390	ppb
29.156	Dibenz[a,h]anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo[ghi]perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 18 Mar 2016 09:54:11
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for firo 04.sms

Sample ID:	Filtro 04	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	3/16/2016 6:18 PM	Acquisition Date:	3/16/2016 6:23 PM	Data File:	...on\20160316\Filtro 04.sms
Calculation Date:	3/16/2016 6:55 PM	Method:	c:\varian\msl\metodos\hpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



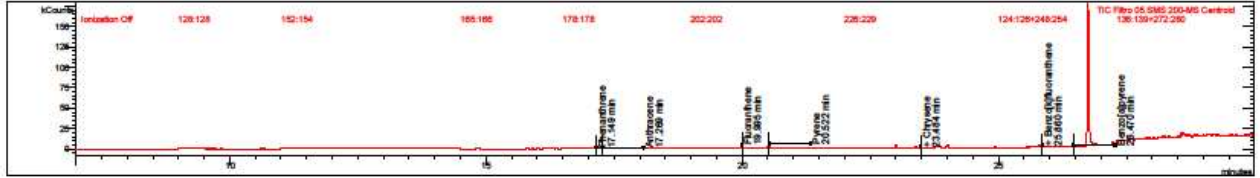
Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/BF	Units
9.353	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.192	Acenaphthylene	152.1	1353	35.834	ppb
13.620	Acenaphthene	153.2	894	34.782	ppb
14.861	Fluorene	165.3	1905	71.850	ppb
17.149	Phenanthrene	178.1	5689	74.069	ppb
17.269	Anthracene	178.1	6822	132.042	ppb
19.998	Fluoranthene	202.2	13639	181.010	ppb
20.524	Pyrene	202.2	12547	99.514	ppb
23.485	Benz[a]anthracene	228.3	3080	22.049	ppb
23.485	Chrysene	228.3	3080	33.327	ppb
25.859	Benzo[b]fluoranthene	252.3	14690	128.365	ppb
25.859	Benzo[k]fluoranthene	252.3	14690	128.570	ppb
26.469	Benzo[a]pyrene	252.3	12636	127.482	ppb
29.156	Dibenz[a,h]anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo[ghi]perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 18 Mar 2016 09:54:44
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for filtro 05.sms

Sample ID:	Filtro 05	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	3/16/2016 6:18 PM	Acquisition Date:	3/16/2016 7:00 PM	Data File:	...on120160316Filtro 05.sms
Calculation Date:	3/16/2016 7:32 PM	Method:	c:\varian\msl\metodos\hpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



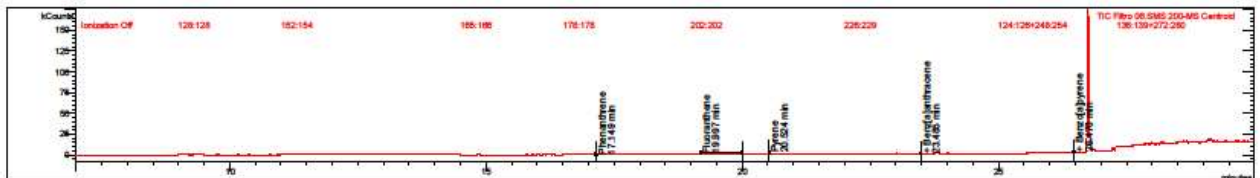
Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/RF	Units
9.353	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.194	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.622	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.863	Fluorene	165.3	0	0.000	ppb
17.149	Phenanthrene	178.1	2255	N/A	ppb
17.269	Anthracene	178.1	2108	48.035	ppb
19.995	Fluoranthene	202.2	7045	44.780	ppb
20.522	Pyrene	202.2	9271	25.504	ppb
23.484	Benz[a]anthracene	228.3	2439	7.114	ppb
23.484	Chrysene	228.3	2439	18.454	ppb
25.860	Benzo[b]fluoranthene	252.3	5392	46.301	ppb
25.860	Benzo[k]fluoranthene	252.3	5392	48.404	ppb
26.470	Benzo[a]pyrene	252.3	4892	6.145	ppb
29.156	Dibenz[a,h]anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo[ghi]perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 18 Mar 2016 09:55:24
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for filtro 06.sms

Sample ID:	Filtro 06	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	3/16/2016 6:18 PM	Acquisition Date:	3/16/2016 7:38 PM	Data File:	...on120160316Filtro 06.sms
Calculation Date:	3/16/2016 8:10 PM	Method:	c:\varian\msl\metodos\hpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



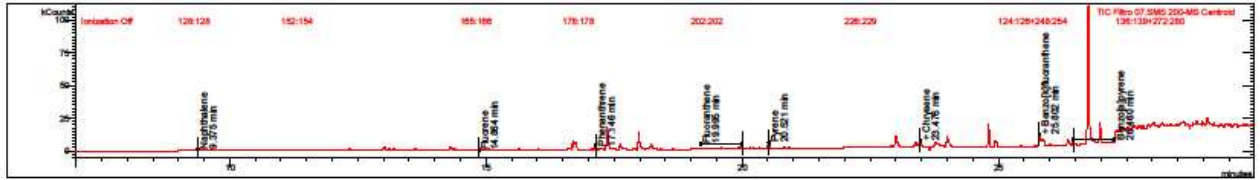
Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/RF	Units
9.353	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.194	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.622	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.863	Fluorene	165.3	0	0.000	ppb
17.149	Phenanthrene	178.1	917	N/A	ppb
17.270	Anthracene	178.1	0	0.000	ppb
19.997	Fluoranthene	202.2	2616	N/A	ppb
20.524	Pyrene	202.2	3758	N/A	ppb
23.485	Benz[a]anthracene	228.3	1754	N/A	ppb
23.485	Chrysene	228.3	1754	2.773	ppb
25.862	Benzo[b]fluoranthene	252.3	4711	40.300	ppb
25.862	Benzo[k]fluoranthene	252.3	4711	42.527	ppb
26.470	Benzo[a]pyrene	252.3	3095	N/A	ppb
29.156	Dibenz[a,h]anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo[ghi]perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 18 Mar 2016 09:55:40
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for filtro 07.sms

Sample ID:	Filtro 07	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	3/16/2016 6:18 PM	Acquisition Date:	3/16/2016 8:15 PM	Data File:	...0120160316\Filtro 07.sms
Calculation Date:	3/16/2016 8:47 PM	Method:	c:\varian\msl\metodos\hpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



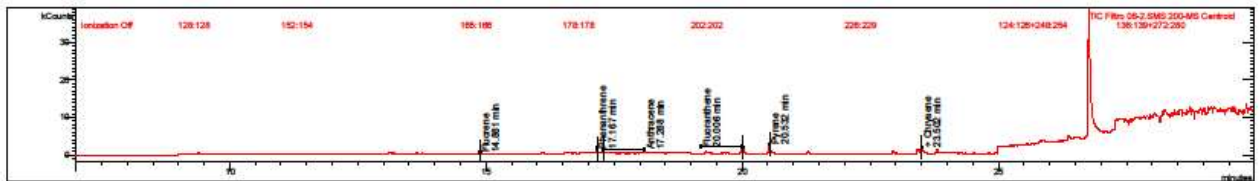
Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/BF	Units
9.375	Naphthalene	128.0	3929	N/A	ppb
13.194	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.622	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.864	Fluorene	165.3	846	41.647	ppb
17.146	Phenanthrene	178.1	3599	28.222	ppb
17.270	Anthracene	178.1	0	0.000	ppb
19.995	Fluoranthene	202.2	6860	40.956	ppb
20.521	Pyrene	202.2	7775	N/A	ppb
23.476	Benz[a]anthracene	228.3	5283	73.382	ppb
23.476	Chrysene	228.3	5283	83.560	ppb
25.802	Benzo[b]fluoranthene	252.3	8247	71.435	ppb
25.802	Benzo[k]fluoranthene	252.3	8247	71.017	ppb
26.460	Benzo[a]pyrene	252.3	8848	68.125	ppb
29.156	Dibenz[a,h]anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo[ghi]perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 22 Mar 2016 15:50:19
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for filtro 08-2.sms

Sample ID:	Filtro 08-2	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	3/16/2016 6:18 PM	Acquisition Date:	3/18/2016 2:56 PM	Data File:	...20160316\Filtro 08-2.sms
Calculation Date:	3/18/2016 3:28 PM	Method:	c:\varian\msl\metodos\hpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



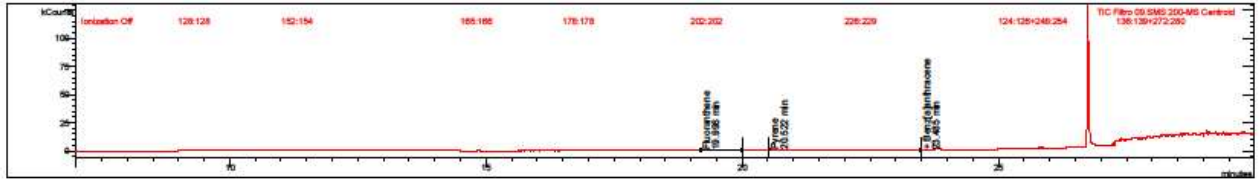
Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/BF	Units
9.353	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.194	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.622	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.881	Fluorene	165.3	641	35.823	ppb
17.167	Phenanthrene	178.1	1606	N/A	ppb
17.288	Anthracene	178.1	2002	44.284	ppb
20.006	Fluoranthene	202.2	3457	N/A	ppb
20.532	Pyrene	202.2	4407	N/A	ppb
23.502	Benz[a]anthracene	228.3	2152	0.420	ppb
23.502	Chrysene	228.3	2152	11.878	ppb
25.854	Benzo[b]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
25.854	Benzo[k]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
26.463	Benzo[a]pyrene	252.3	0	0.000	ppb
29.156	Dibenz[a,h]anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo[ghi]perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 18 Mar 2016 09:56:03
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for filtro 09.sms

Sample ID:	Filtro 09	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	3/16/2016 6:18 PM	Acquisition Date:	3/16/2016 9:30 PM	Data File:	...on\20160316\Filtro 09.sms
Calculation Date:	3/16/2016 10:02 PM	Method:	c:\varian\anal\metodos\hpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



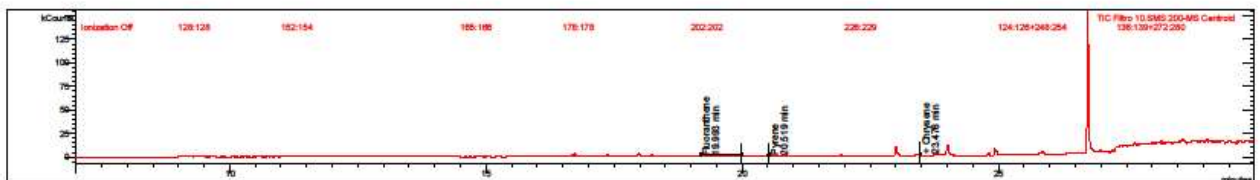
Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/BF	Amount/RT Units
9.353	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.194	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.622	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.863	Fluorene	165.3	0	0.000	ppb
17.152	Phenanthrene	178.1	0	0.000	ppb
17.270	Anthracene	178.1	0	0.000	ppb
19.996	Fluoranthene	202.2	1145	N/A	ppb
20.522	Pyrene	202.2	1659	N/A	ppb
23.485	Benzo[a]anthracene	228.3	917	N/A	ppb
23.485	Chrysene	228.3	917	N/A	ppb
25.854	Benzo[b]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
25.854	Benzo[k]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
26.463	Benzo[a]pyrene	252.3	0	0.000	ppb
29.156	Dibenz[a,h]anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo[ghi]perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 18 Mar 2016 09:56:12
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for filtro 10.sms

Sample ID:	Filtro 10	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	3/16/2016 6:18 PM	Acquisition Date:	3/16/2016 10:07 PM	Data File:	...on\20160316\Filtro 10.sms
Calculation Date:	3/16/2016 10:39 PM	Method:	c:\varian\anal\metodos\hpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



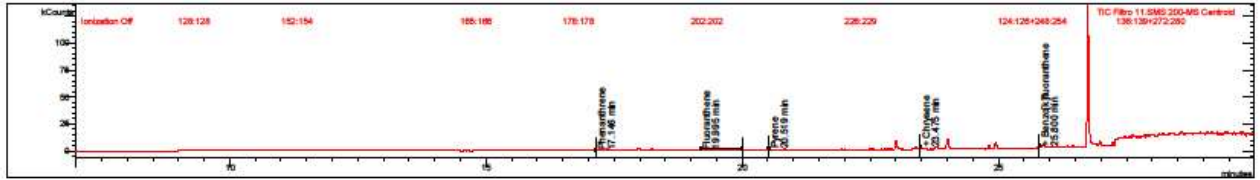
Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/BF	Amount/RT Units
9.353	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.194	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.622	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.863	Fluorene	165.3	0	0.000	ppb
17.152	Phenanthrene	178.1	0	0.000	ppb
17.270	Anthracene	178.1	0	0.000	ppb
19.993	Fluoranthene	202.2	1929	N/A	ppb
20.519	Pyrene	202.2	2285	N/A	ppb
23.476	Benzo[a]anthracene	228.3	2620	11.324	ppb
23.476	Chrysene	228.3	2620	22.590	ppb
25.854	Benzo[b]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
25.854	Benzo[k]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
26.463	Benzo[a]pyrene	252.3	0	0.000	ppb
29.156	Dibenz[a,h]anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo[ghi]perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 18 Mar 2016 09:56:21
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for filtro 11.sms

Sample ID:	Filtro 11	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	3/16/2016 6:18 PM	Acquisition Date:	3/16/2016 10:45 PM	Data File:	...on120160316\Filtro 11.sms
Calculation Date:	3/16/2016 11:17 PM	Method:	c:\varian\msl\metodos\hpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



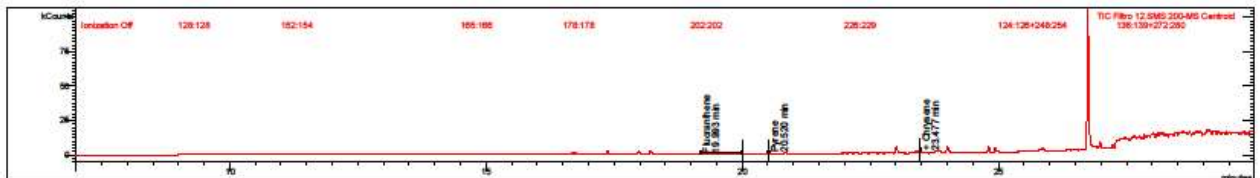
Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/BF	Units
9.353	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.194	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.622	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.863	Fluorene	165.3	0	0.000	ppb
17.146	Phenanthrene	178.1	1085	N/A	ppb
17.270	Anthracene	178.1	0	0.000	ppb
19.995	Fluoranthene	202.2	1930	N/A	ppb
20.519	Pyrene	202.2	2609	N/A	ppb
23.475	Benzo[a]anthracene	228.3	3458	30.861	ppb
23.475	Chrysene	228.3	3458	41.785	ppb
25.800	Benzo[b]fluoranthene	252.3	1614	13.029	ppb
25.800	Benzo[k]fluoranthene	252.3	1614	15.822	ppb
26.463	Benzo[a]pyrene	252.3	0	0.000	ppb
29.156	Dibenz[a,h]anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo[ghi]perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 18 Mar 2016 09:56:34
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for filtro 12.sms

Sample ID:	Filtro 12	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	3/16/2016 6:18 PM	Acquisition Date:	3/16/2016 11:22 PM	Data File:	...on120160316\Filtro 12.sms
Calculation Date:	3/16/2016 11:54 PM	Method:	c:\varian\msl\metodos\hpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



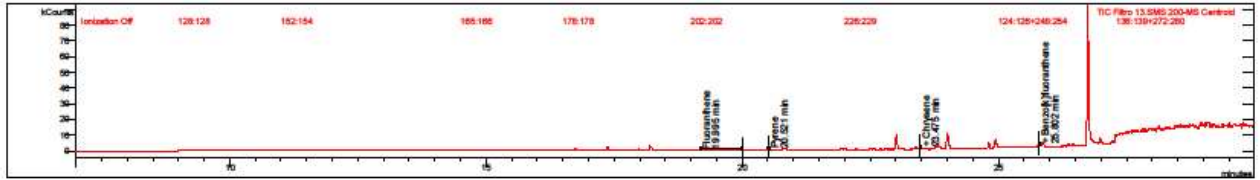
Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/BF	Units
9.353	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.194	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.622	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.863	Fluorene	165.3	0	0.000	ppb
17.152	Phenanthrene	178.1	0	0.000	ppb
17.270	Anthracene	178.1	0	0.000	ppb
19.993	Fluoranthene	202.2	1154	N/A	ppb
20.520	Pyrene	202.2	1691	N/A	ppb
23.477	Benzo[a]anthracene	228.3	2755	14.479	ppb
23.477	Chrysene	228.3	2755	25.690	ppb
25.854	Benzo[b]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
25.854	Benzo[k]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
26.463	Benzo[a]pyrene	252.3	0	0.000	ppb
29.156	Dibenz[a,h]anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo[ghi]perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 18 Mar 2016 09:56:44
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for Filtro 13.sms

Sample ID:	Filtro 13	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	3/16/2016 6:18 PM	Acquisition Date:	3/17/2016 12:00 AM	Data File:	...ml20160316\Filtro 13.sms
Calculation Date:	3/17/2016 12:32 AM	Method:	c:\varian\sw\metodos\hpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



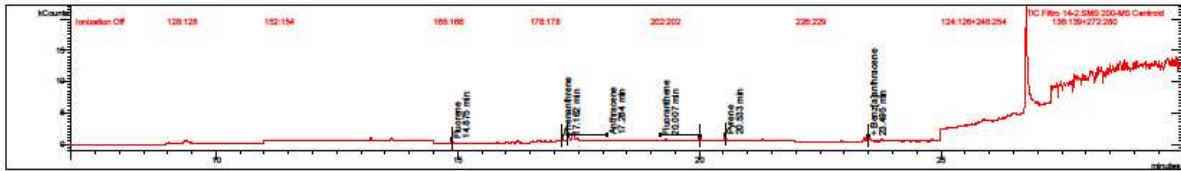
Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/RF	Units
9.353	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.194	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.622	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.863	Fluorene	165.3	0	0.000	ppb
17.152	Phenanthrene	178.1	0	0.000	ppb
17.270	Anthracene	178.1	0	0.000	ppb
19.995	Fluoranthene	202.2	731	N/A	ppb
20.521	Pyrene	202.2	1224	N/A	ppb
23.475	Benz[a]anthracene	228.3	2246	2.612	ppb
23.475	Chrysene	228.3	2246	14.031	ppb
25.802	Benzo[b]fluoranthene	252.3	1641	13.267	ppb
25.802	Benzo[k]fluoranthene	252.3	1641	16.055	ppb
26.463	Benzo[a]pyrene	252.3	0	0.000	ppb
29.156	Dibenz[a,h]anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo[ghi]perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 22 Mar 2016 15:51:41
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for Filtro 14-2.sms

Sample ID:	Filtro 14-2	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	3/16/2016 6:18 PM	Acquisition Date:	3/18/2016 3:33 PM	Data File:	...l20160316\Filtro 14-2.sms
Calculation Date:	3/18/2016 4:05 PM	Method:	c:\varian\sw\metodos\hpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



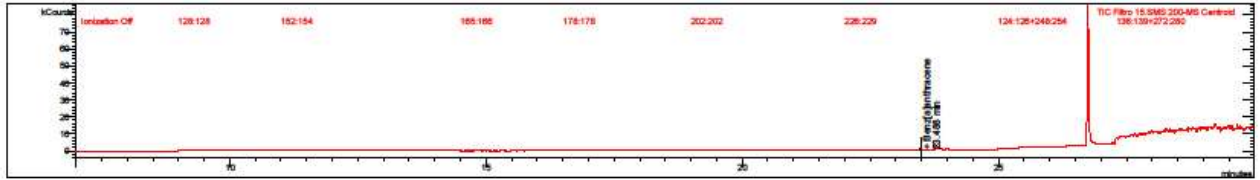
Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/RF	Units
9.353	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.194	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.622	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.875	Fluorene	165.3	718	37.994	ppb
17.162	Phenanthrene	178.1	1830	N/A	ppb
17.284	Anthracene	178.1	1656	37.985	ppb
20.007	Fluoranthene	202.2	1377	N/A	ppb
20.533	Pyrene	202.2	1428	N/A	ppb
23.495	Benz[a]anthracene	228.3	1564	N/A	ppb
23.495	Chrysene	228.3	1564	N/A	ppb
25.854	Benzo[b]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
25.854	Benzo[k]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
26.463	Benzo[a]pyrene	252.3	0	0.000	ppb
29.156	Dibenz[a,h]anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo[ghi]perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 18 Mar 2016 09:57:10
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for filtro 15.sms

Sample ID:	Filtro 15	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	3/16/2016 6:18 PM	Acquisition Date:	3/17/2016 1:14 AM	Data File:	...on20160316\Filtro 15.sms
Calculation Date:	3/17/2016 1:46 AM	Method:	c:\varian\sw\metodos\hpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



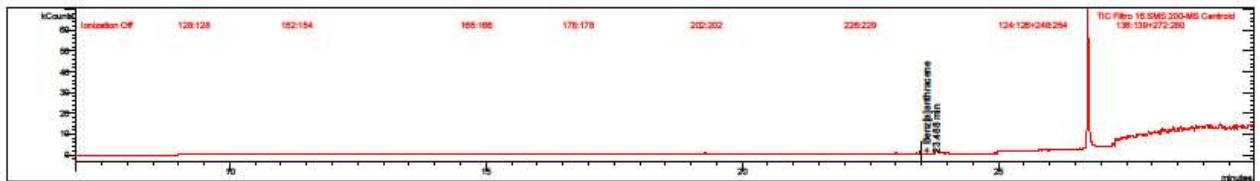
Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/BF	Amount / BF Units
9.353	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.194	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.622	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.863	Fluorene	165.3	0	0.000	ppb
17.152	Phenanthrene	178.1	0	0.000	ppb
17.270	Anthracene	178.1	0	0.000	ppb
19.995	Fluoranthene	202.2	0	0.000	ppb
20.522	Pyrene	202.2	0	0.000	ppb
23.488	Benz [a] anthracene	228.3	610	N/A	ppb
23.488	Chrysene	228.3	610	N/A	ppb
25.854	Benzo [b] fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
25.854	Benzo [k] fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
26.463	Benzo [a] pyrene	252.3	0	0.000	ppb
29.156	Dibenz [a, h] anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo [ghi] perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno [1, 2, 3-cd] pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 18 Mar 2016 09:57:24
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for filtro 16.sms

Sample ID:	Filtro 16	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	3/16/2016 6:18 PM	Acquisition Date:	3/17/2016 1:52 AM	Data File:	...on20160316\Filtro 16.sms
Calculation Date:	3/17/2016 2:24 AM	Method:	c:\varian\sw\metodos\hpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



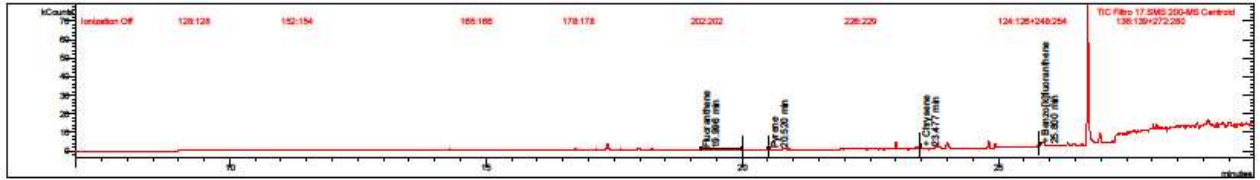
Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/BF	Amount / BF Units
9.353	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.194	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.622	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.863	Fluorene	165.3	0	0.000	ppb
17.152	Phenanthrene	178.1	0	0.000	ppb
17.270	Anthracene	178.1	0	0.000	ppb
19.995	Fluoranthene	202.2	0	0.000	ppb
20.522	Pyrene	202.2	0	0.000	ppb
23.488	Benz [a] anthracene	228.3	756	N/A	ppb
23.488	Chrysene	228.3	756	N/A	ppb
25.854	Benzo [b] fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
25.854	Benzo [k] fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
26.463	Benzo [a] pyrene	252.3	0	0.000	ppb
29.156	Dibenz [a, h] anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo [ghi] perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno [1, 2, 3-cd] pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 18 Mar 2016 09:57:36
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for filo 17.sms

Sample ID:	Filtro 17	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	3/16/2016 6:18 PM	Acquisition Date:	3/17/2016 2:29 AM	Data File:	...on\20160316\Filtro 17.sms
Calculation Date:	3/17/2016 3:01 AM	Method:	c:\varian\anal\metodos\lpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



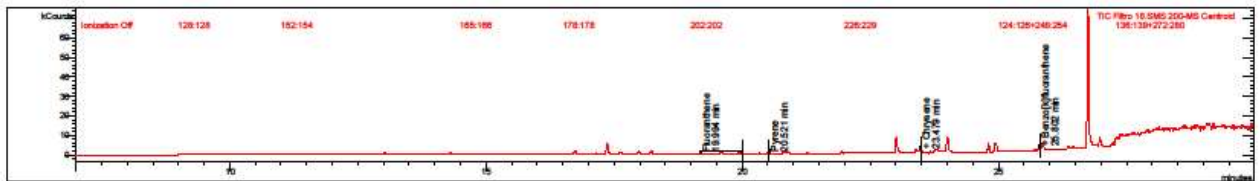
Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/BF	Units
9.353	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.194	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.622	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.863	Fluorene	165.3	0	0.000	ppb
17.152	Phenanthrene	178.1	0	0.000	ppb
17.270	Anthracene	178.1	0	0.000	ppb
19.996	Fluoranthene	202.2	1267	N/A	ppb
20.520	Pyrene	202.2	1357	N/A	ppb
23.477	Benzo[a]anthracene	228.3	2214	1.858	ppb
23.477	Chrysene	228.3	2214	13.291	ppb
25.800	Benzo[b]fluoranthene	252.3	2185	18.060	ppb
25.800	Benzo[k]fluoranthene	252.3	2185	20.749	ppb
26.463	Benzo[a]pyrene	252.3	0	0.000	ppb
29.156	Dibenz[a,h]anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo[ghi]perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 18 Mar 2016 09:57:46
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for filo 18.sms

Sample ID:	Filtro 18	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	3/16/2016 6:18 PM	Acquisition Date:	3/17/2016 3:06 AM	Data File:	...on\20160316\Filtro 18.sms
Calculation Date:	3/17/2016 3:38 AM	Method:	c:\varian\anal\metodos\lpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



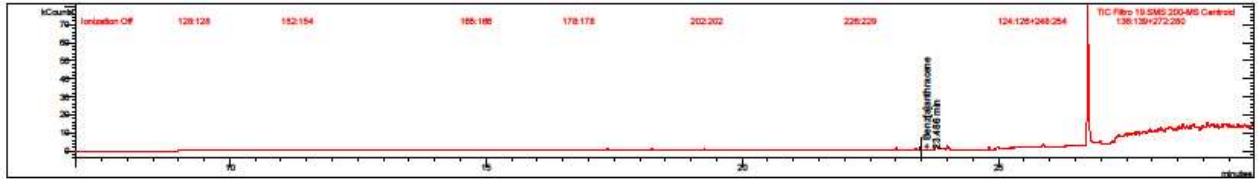
Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/BF	Units
9.353	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.194	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.622	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.863	Fluorene	165.3	0	0.000	ppb
17.152	Phenanthrene	178.1	0	0.000	ppb
17.270	Anthracene	178.1	0	0.000	ppb
19.994	Fluoranthene	202.2	871	N/A	ppb
20.521	Pyrene	202.2	1431	N/A	ppb
23.479	Benzo[a]anthracene	228.3	2323	4.408	ppb
23.479	Chrysene	228.3	2323	15.796	ppb
25.802	Benzo[b]fluoranthene	252.3	2031	16.697	ppb
25.802	Benzo[k]fluoranthene	252.3	2031	19.414	ppb
26.463	Benzo[a]pyrene	252.3	0	0.000	ppb
29.156	Dibenz[a,h]anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo[ghi]perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 18 Mar 2016 09:57:56
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for filtro 19.sms

Sample ID:	Filtro 19	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	3/16/2016 6:18 PM	Acquisition Date:	3/17/2016 3:44 AM	Data File:	...on20160316\Filtro 19.sms
Calculation Date:	3/17/2016 4:16 AM	Method:	c:\varian\anal\metodos\hpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



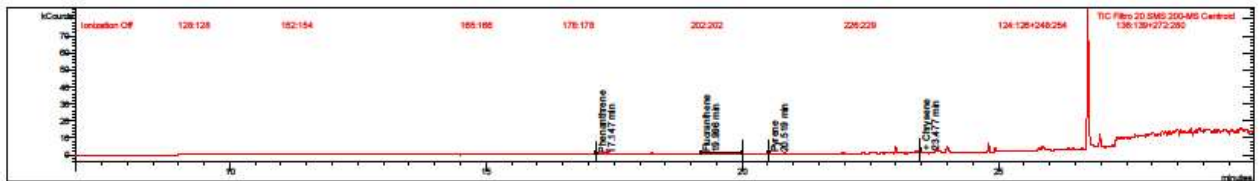
Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/RF	Units
9.353	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.194	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.622	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.863	Fluorene	165.3	0	0.000	ppb
17.152	Phenanthrene	178.1	0	0.000	ppb
17.270	Anthracene	178.1	0	0.000	ppb
19.995	Fluoranthene	202.2	0	0.000	ppb
20.522	Pyrene	202.2	0	0.000	ppb
23.486	Benz [a] anthracene	228.3	931	N/A	ppb
23.486	Chrysene	228.3	931	N/A	ppb
25.854	Benzo [b] fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
25.854	Benzo [k] fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
26.463	Benzo [a] pyrene	252.3	0	0.000	ppb
29.156	Dibenz [a, h] anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo [ghi] perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno [1, 2, 3-cd] pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 18 Mar 2016 09:58:06
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for filtro 20.sms

Sample ID:	Filtro 20	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	3/16/2016 6:18 PM	Acquisition Date:	3/17/2016 4:21 AM	Data File:	...on20160316\Filtro 20.sms
Calculation Date:	3/17/2016 4:53 AM	Method:	c:\varian\anal\metodos\hpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



Target Compounds

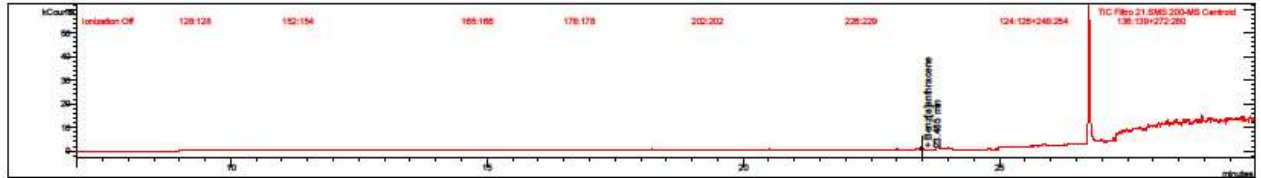
RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/RF	Units
9.353	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.194	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.622	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.863	Fluorene	165.3	0	0.000	ppb
17.147	Phenanthrene	178.1	1100	N/A	ppb
17.270	Anthracene	178.1	0	0.000	ppb
19.996	Fluoranthene	202.2	1429	N/A	ppb
20.519	Pyrene	202.2	1713	N/A	ppb
23.477	Benz [a] anthracene	228.3	2303	3.939	ppb
23.477	Chrysene	228.3	2303	15.335	ppb
25.854	Benzo [b] fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
25.854	Benzo [k] fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
26.463	Benzo [a] pyrene	252.3	0	0.000	ppb
29.156	Dibenz [a, h] anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo [ghi] perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno [1, 2, 3-cd] pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 18 Mar 2016 09:58:16

Sample Report for filtro 21.sms

UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample ID:	Filtro 21	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	3/16/2016 6:18 PM	Acquisition Date:	3/17/2016 4:59 AM	Data File:	...on\20160316\Filtro 21.sms
Calculation Date:	3/17/2016 5:31 AM	Method:	c:\varian\sw\metodos\hpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



Target Compounds

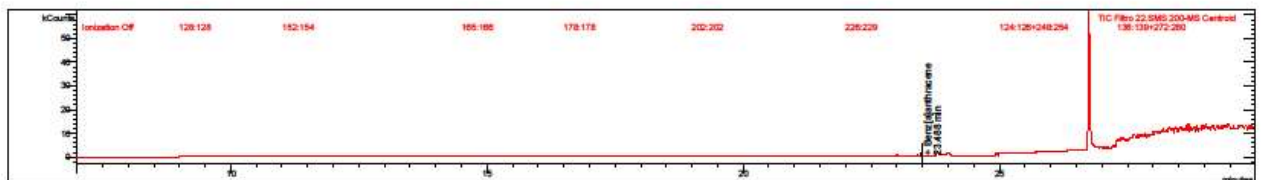
RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/BF	Amount /BF Units
9.353	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.194	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.622	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.863	Fluorene	165.3	0	0.000	ppb
17.152	Phenanthrene	178.1	0	0.000	ppb
17.270	Anthracene	178.1	0	0.000	ppb
19.995	Fluoranthene	202.2	0	0.000	ppb
20.522	Pyrene	202.2	0	0.000	ppb
23.485	Benz[a]anthracene	228.3	829	N/A	ppb
23.485	Chrysene	228.3	829	N/A	ppb
25.854	Benzo[b]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
25.854	Benzo[k]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
26.463	Benzo[a]pyrene	252.3	0	0.000	ppb
29.156	Dibenz[a,h]anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo[ghi]perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 18 Mar 2016 09:58:25

Sample Report for filtro 22.sms

UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample ID:	Filtro 22	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	3/16/2016 6:18 PM	Acquisition Date:	3/17/2016 5:36 AM	Data File:	...on\20160316\Filtro 22.sms
Calculation Date:	3/17/2016 6:08 AM	Method:	c:\varian\sw\metodos\hpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



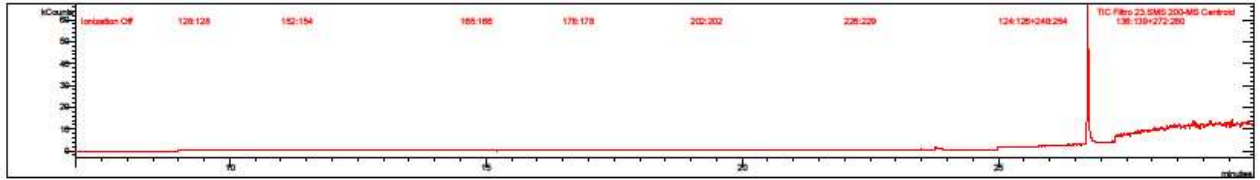
Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/BF	Amount /BF Units
9.353	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.194	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.622	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.863	Fluorene	165.3	0	0.000	ppb
17.152	Phenanthrene	178.1	0	0.000	ppb
17.270	Anthracene	178.1	0	0.000	ppb
19.995	Fluoranthene	202.2	0	0.000	ppb
20.522	Pyrene	202.2	0	0.000	ppb
23.488	Benz[a]anthracene	228.3	749	N/A	ppb
23.488	Chrysene	228.3	749	N/A	ppb
25.854	Benzo[b]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
25.854	Benzo[k]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
26.463	Benzo[a]pyrene	252.3	0	0.000	ppb
29.156	Dibenz[a,h]anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo[ghi]perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 18 Mar 2016 09:58:35
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for filtro 23.sms

Sample ID:	Filtro 23	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	3/16/2016 6:18 PM	Acquisition Date:	3/17/2016 6:13 AM	Data File:	...on\20160316\Filtro 23.sms
Calculation Date:	3/17/2016 6:45 AM	Method:	c:\varian\msd\metodos\hpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



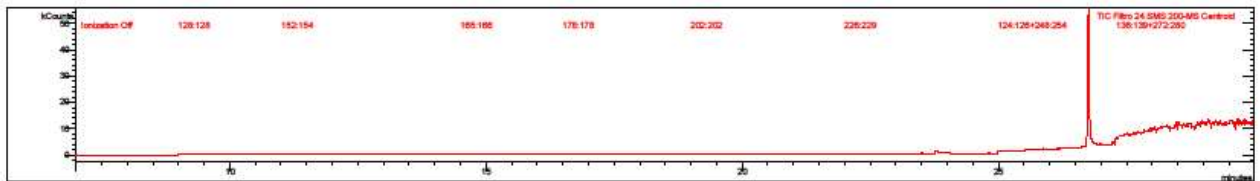
Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/BF	Units
9.353	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.194	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.622	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.863	Fluorene	165.3	0	0.000	ppb
17.152	Phenanthrene	178.1	0	0.000	ppb
17.270	Anthracene	178.1	0	0.000	ppb
19.995	Fluoranthene	202.2	0	0.000	ppb
20.522	Pyrene	202.2	0	0.000	ppb
23.482	Benzo[a]anthracene	228.3	0	0.000	ppb
23.482	Chrysene	228.3	0	0.000	ppb
25.854	Benzo[b]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
25.854	Benzo[k]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
26.463	Benzo[a]pyrene	252.3	0	0.000	ppb
29.156	Dibenz[a,h]anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo[ghi]perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 18 Mar 2016 09:58:45
 UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample Report for filtro 24.sms

Sample ID:	Filtro 24	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	3/16/2016 6:18 PM	Acquisition Date:	3/17/2016 6:51 AM	Data File:	...on\20160316\Filtro 24.sms
Calculation Date:	3/17/2016 7:23 AM	Method:	c:\varian\msd\metodos\hpa sls 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



Target Compounds

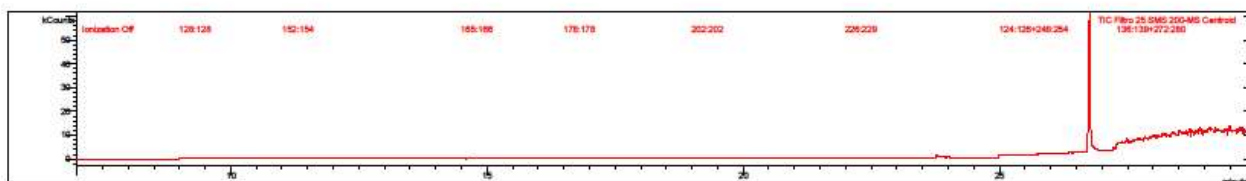
RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/BF	Units
9.353	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.194	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.622	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.863	Fluorene	165.3	0	0.000	ppb
17.152	Phenanthrene	178.1	0	0.000	ppb
17.270	Anthracene	178.1	0	0.000	ppb
19.995	Fluoranthene	202.2	0	0.000	ppb
20.522	Pyrene	202.2	0	0.000	ppb
23.482	Benzo[a]anthracene	228.3	0	0.000	ppb
23.482	Chrysene	228.3	0	0.000	ppb
25.854	Benzo[b]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
25.854	Benzo[k]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
26.463	Benzo[a]pyrene	252.3	0	0.000	ppb
29.156	Dibenz[a,h]anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo[ghi]perylene	278.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.4	0	0.000	ppb

Print Date: 18 Mar 2016 09:58:54

Sample Report for filtro 25.sms

UERJ - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

Sample ID:	Filtro 25	Operator:	Sergio	Instrument ID:	450-GC
Last Calibration:	3/16/2016 6:18 PM	Acquisition Date:	3/17/2016 7:28 AM	Data File:	...ori20160316\Filtro 25.sms
Calculation Date:	3/17/2016 8:00 AM	Method:	c:\varian\ms\metodos\hpa sis 1177.mth	Volume:	2.00 uL
Inj. Sample Notes:	None				



Target Compounds

RT (min)	Peak Name	Quan Ions	Area	Amount/RT	Units
9.353	Naphthalene	128.0	0	0.000	ppb
13.194	Acenaphthylene	152.1	0	0.000	ppb
13.622	Acenaphthene	153.2	0	0.000	ppb
14.863	Fluorene	165.3	0	0.000	ppb
17.152	Phenanthrene	178.1	0	0.000	ppb
17.270	Anthracene	178.1	0	0.000	ppb
19.995	Fluoranthene	202.2	0	0.000	ppb
20.522	Pyrene	202.2	0	0.000	ppb
23.482	Benz[a]anthracene	228.3	0	0.000	ppb
23.482	Chrysene	228.3	0	0.000	ppb
25.854	Benzo[b]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
25.854	Benzo[k]fluoranthene	252.3	0	0.000	ppb
26.463	Benzo[a]pyrene	252.3	0	0.000	ppb
29.156	Dibenz[a,h]anthracene	276.5	0	0.000	ppb
29.209	Benzo[ghi]perylene	276.3	0	0.000	ppb
29.492	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	276.4	0	0.000	ppb