

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Campus UFRJ-Macaé Professor Aloísio Teixeira
Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Conservação

**Concentração atmosférica de Hidrocarbonetos Policíclicos
Aromáticos e estimativa de Benzo[a]Pireno-equivalente em
área urbana/industrial litorânea - Estudo de caso: Macaé, RJ,
Brasil**

Camilla Szerman Euzebio

2020

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Campus UFRJ-Macaé Professor Aloísio Teixeira
Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Conservação

Concentração atmosférica de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e estimativa de Benzo[a]Pireno-equivalente em área urbana/industrial litorânea - Estudo de caso: Macaé, RJ, Brasil

Camilla Szerman Euzebio

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Conservação, Campus UFRJ-Macaé, Professor Aloísio Teixeira, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais e Conservação.

Orientadora: Dra. Rejane Corrêa Marques

Coorientador: Dr. Rodrigo Ornellas Meire

Macaé

Janeiro, 2020

Concentração atmosférica de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e
estimativa de Benzo[a]Pireno-equivalente em área urbana/industrial litorânea -
Estudo de caso: Macaé, RJ, Brasil.

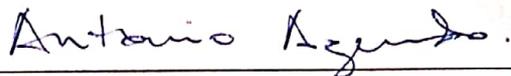
Camilla Szerman Euzebio

Orientadora: Dra. Rejane Corrêa Marques

Coorientador: Dr. Rodrigo Ornellas Meire

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Conservação, Campus UFRJ-Macaé Professor Aloísio Teixeira, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais e Conservação.

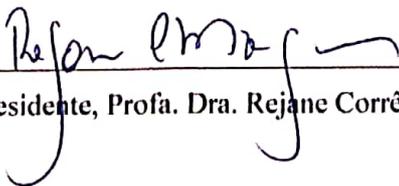
Aprovado por:



Prof. Dr. Antônio Azeredo



Prof. Dr. Maurício Mussi Molinari



Presidente, Profª. Dra. Rejane Corrêa Marques

Macaé

Janeiro, 2020

Macaé - RJ

2020

FICHA CATALOGRÁFICA

Euzebio, Camilla Szerman.

Concentração atmosférica de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e estimativa de Benzo[a]Pireno-equivalente em área industrial/urbana litorânea - Estudo de caso: Macaé, RJ, Brasil/ Camilla Szerman Euzebio - Macaé: UFRJ/Macaé Prof. Aloísio Teixeira, 2020.

xv, 78f.: il.

Orientadores: Rejane Corrêa Marques e Rodrigo Ornellas Meire

Dissertação - UFRJ/Macaé/Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Conservação, 2020.

Referências Bibliográficas: f. 52 - 69

1. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. 2. Poluição atmosférica. 3. Amostradores passivos atmosféricos. I. Marques, Rejane Corrêa; Meire, Rodrigo Ornellas. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Campus - Macaé Prof. Aloísio Teixeira, Macaé, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Conservação. III. Concentração atmosférica de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e estimativa de Benzo[a]Pireno-equivalente em área industrial/urbana litorânea - Estudo de caso: Macaé, RJ, Brasil

"Eu não sou livre enquanto alguma mulher não
o for, mesmo quando as correntes dela forem
muito diferentes das minhas."

Audre Lorde

"À memória das mulheres para quem o medo
foi mais forte que a própria vida
Às que não gritam
e se tornam loucas
Às mulheres que estão na luta,
porque venceram o medo
Todo medo do mundo
é infinitamente menor que a nossa força."

Autor desconhecido

Agradecimentos

À Universidade Federal do Rio de Janeiro, campus Macaé, ao Instituto de Biodiversidade e Sustentabilidade (NUPEM) e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Conservação (PPGCiAC) pela oportunidade de estudar em uma instituição referência ao longo desses dois anos. Aos docentes, técnico-administrativos e funcionários que estiveram sempre prontos a ajudar sempre que foi preciso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela Bolsa de Mestrado, suporte financeiro sem o qual não seria possível a elaboração dessa pesquisa.

Aos meus orientadores, Rejane Corrêa Marques e Rodrigo Ornellas Meire, por todo o suporte, não só científico, mas também emocional, durante todo esse projeto. Vocês não mediram esforços para me orientar e me guiar pelo mestrado e, sem esse direcionamento, tenho certeza que essa dissertação não seria produzida. À Rejane que, além de orientadora, fez parte de toda a minha caminhada ao longo da pesquisa, desde meus primeiros contatos com a ciência, passando pela escolha da minha graduação, até a conclusão do meu mestrado. Não tenho palavras para agradecer todo o seu carinho, amizade, paciência, apoio e incentivo ao longo desses quase 14 anos de convívio. Ao Rodrigo que aceitou encarar comigo uma mudança de projeto, o desenvolvimento do mesmo sempre correndo contra o tempo e compartilhou comigo todo o seu conhecimento. Agradeço muito por ter me recebido tão bem, por todas as vezes que me mandou respirar e por acreditar desde o início que faríamos dar certo.

Ao Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca (nosso amado "Radioshow") e todos os seus integrantes por ter me acolhido de braços abertos, por me proporcionar a melhor experiência de laboratório possível e por toda a estrutura física de ponta que me foi fornecida. Agradecimento especial ao Yago de Souza Guida que me orientou, foi para a bancada comigo, reorganizou toda a sua agenda para me acompanhar e virou, além de um orientador extra, um amigo muito querido.

À minha família, especialmente meus pais Murillo Joaquim Euzebio Filho e Raquel Szerman Euzebio, que nunca deixaram de apoiar minhas decisões e sonhos, mesmo em todas as vezes em que resolvi voar pra longe do ninho. Sem o amor, a compreensão e a torcida de vocês, nenhuma vitória minha faria sentido. Eu amo vocês. Ao meu afilhado Niltinho e aos meus sobrinhos Enzo e Bento que foram minha dose de amor e minha calma em meio ao caos. Vocês são meus maiores presentes e minha força para ser uma pessoa cada vez melhor.

Aos amigos de longa data Thais, Livia, Isabela, Jaqueline e Elisa, que compreenderam minha ausência constante ao longo desses dois anos e nunca deixaram de acreditar em mim. Agradecimento especial à Livia que, além de amiga, é um dos meus exemplos acadêmicos de competência e perseverança, me fazendo acreditar na ciência e me incentivando a buscar minhas respostas por meio dela. Obrigada por ser meu apoio emocional todas as vezes que

achei que iria surtar, por todas as ajudas técnicas na elaboração dos artigos e dessa dissertação, e por nunca me deixar desistir no meio das minhas crises de choro/ansiedade.

Aos presentes que Macaé e a Minerva me deram: Tamara, Luma, Taiane, Victor, Pato, Waguinho, Stella, Lorena, Lorene e Gabriel. Vocês foram minha família, minhas melhores lembranças, o colo que eu precisava quando tudo estava dando errado e os braços com quem eu dividi todo o peso do dia a dia. Eu amo cada um de vocês e vou levar todos comigo, por onde eu for. Aos outros amigos de Macaé que também foram muito importantes e marcaram esses dois anos de diferentes formas, cada um com seu jeitinho: muito obrigada!

A todos os meus professores, do ensino fundamental ao mestrado, desejo demonstrar toda a minha gratidão e reconhecimento. Vocês foram os responsáveis por quem sou hoje e foram capazes de transformar meus sonhos em metas. Agradecimento especial à Adriana da Cunha de Carvalho, minha professora entre a quarta e a oitava série do ensino fundamental, que desenvolveu meu raciocínio crítico, incentivou minha natureza questionadora e continua acompanhando minha caminhada até hoje. Sem você, eu não estaria aqui. Outro agradecimento especial ao Alan Wanderley Albuquerque Miranda, ou carinhosamente Tio Alan. Você fez eu ter certeza de que tinha escolhido o curso certo, incendiou meu amor pela Geologia e me introduziu no mundo da pesquisa. Obrigada por continuar sendo um orientador e por nunca ter medido esforços pra me acalmar nas incontáveis vezes que fui correndo buscar sua ajuda. A educação é transformadora, é a base de tudo. "Se a educação sozinha não transforma a sociedade, sem ela, tampouco, a sociedade muda" - Paulo Freire.

RESUMO

Concentração atmosférica de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e estimativa de Benzo[a]Pireno-equivalente em área urbana/industrial litorânea - Estudo de caso: Macaé, RJ, Brasil

Camilla Szerman Euzebio

Orientadora: Profa. Dra. Rejane Corrêa Marques

Coorientador: Prof. Dr. Rodrigo Ornellas Meire

Resumo da Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Conservação, *Campus* UFRJ-Macaé Professor Aloísio Teixeira, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais e Conservação.

Os centros urbanos são responsáveis por grande parte das emissões e quem mais sofre com as consequências da poluição atmosférica. Os HPAs (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos) são substâncias tóxicas persistentes que podem ser transportados por longas distâncias e, mesmo em pequenas concentrações no ambiente, podem causar danos a saúde humana, como doenças respiratórias, alergias de pele e câncer. Macaé é uma cidade costeira brasileira, localizada no estado do Rio de Janeiro, que possui um intenso processo de urbanização e crescimento populacional associado a instalação de empresas do setor de petróleo iniciada na década de 1970. O presente estudo tem por objetivo identificar a ocorrência de HPAs atmosféricos em áreas costeiras brasileiras utilizando amostradores passivos (espumas de poliuretano - EPU) para avaliar a qualidade do ar em Macaé e estimar o potencial carcinogênico da cidade. As EPU foram expostas a condições atmosféricas ao longo de um transecto espacial abrangendo a cidade e seus entornos durante o período primavera/verão (2018-2019). Vinte e dois HPAs individuais foram analisados por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas. A concentração total de HPAs atmosféricos variou de 0,3 ng/m³ a 3,3 ng/m³, sendo os compostos de 3 e 4 anéis aromáticos os mais abundantes (76%). Fenantreno, antraceno e fluoranteno apresentaram as maiores concentrações, especialmente em amostras onde a queima de combustível fóssil parece ser mais proeminente. Comparando com outros centros urbanos, esse estudo reportou baixos níveis de HPAs atmosféricos que pode ser explicado parcialmente pela influência marinha de massas de ar. Os resultados também foram expressos em benzo[a]pireno-equivalente (B[a]P_{eq}), HPA altamente carcinogênico. O B[a]P_{eq} variou de 0,02 ng/m³ a 0,10 ng/m³ e, apesar de estar abaixo dos limites estabelecidos por órgãos internacionais, estudos apontam que não há níveis seguros para a exposição humana. Em conclusão, o estudo indica um *trend* ambiental ao longo do transecto espacial urbano-industrial-*background*. Apesar de uma massa de ar marinha possivelmente contribuir para uma eficiente dispersão de poluentes atmosféricos, áreas urbanas/industriais aumentam a exposição humana a compostos carcinogênicos provavelmente por fontes de HPAs dentro dos perímetros urbanos da cidade de Macaé.

Palavras-chave: HPAs, poluição atmosférica, amostradores passivos atmosféricos

ABSTRACT

Polycyclic Aromatic Hydrocarbon atmospheric concentration and Benzo[a]Pyrene-equivalent estimation in urban/industrial coastal regions - Case study: Macaé, RJ, Brazil

Camilla Szerman Euzebio

Main advisor: Profa. Dra. Rejane Corrêa Marques

Co-advisor: Prof. Dr. Rodrigo Ornellas Meire

Abstract of the Master Dissertation submitted to the Graduate Program in Environmental Sciences and Conservation (PPG-CiAC), campus Macaé of the Federal University of Rio de Janeiro (UFRJ), as a requisite to obtaining the Master's degree in Environmental Sciences and Conservation.

Urban centers are globally responsible for most part of the emissions and who suffer the most with the consequences of atmospheric pollution. PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) are Persistent Toxic Substances (PTS) that may be transported by long distances and, even when at low levels, may be able to cause damages on human health, such as respiratory diseases, skin allergies and even cancer. Macaé is a Brazilian coastal city, located in Rio de Janeiro State, which had an intense process of urbanization and population growth associated with the installation of several oil companies initiated during the 70's. The present study aims to assess the occurrence of atmospheric PAHs in Brazilian coastal regions using polyurethane foam disks passive air samplers (PUF-PAS) to evaluate air quality in Macaé and to estimate the carcinogenic potential of the city. PUF disks were deployed along environmental gradients during spring/summer period (2018-2019) in Macaé city and surroundings. Twenty-two individual PAHs were analyzed by gas chromatography coupled mass spectrometer. The total PAH air concentrations ranged from 0.3 ng/m³ to 3.3 ng/m³, pointing out 3-4 rings as the most abundant chemicals (76%). Among them, phenanthrene, anthracene and fluoranthene have the highest air concentrations, especially at sampling sites where fossil fuel combustion seemed to be more prominent. Comparing to other urban cities worldwide, this study reported basically lower PAH air levels which may be linked with marine back air mass trajectory origins. As the most carcinogenic PAH compound is benzo[a]pyrene, the results are also given in benzo[a]pyrene-equivalent (B[a]P_{eq}). BaP_{eq} ranged from 0.02-0.10 ng/m³ and, besides it is below international limits, studies shows that there are no safe levels for human exposure. In conclusion, this study indicates an environmental trend along urban-industry-background spatial transect. Even though a prominent marine air mass might contribute with efficient air pollution dispersion, urban/industrial areas raised human exposure to carcinogenic chemicals probably by locally PAH sources inside urban Macaé's perimeters.

Keywords: PAH, air pollution, passive air samplers

SUMÁRIO

Capítulo 1. Introdução	1
1.1. A cidade de Macaé	5
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica	8
2.1. Aspectos gerais dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	8
2.2. Estrutura e propriedades físico-químicas	9
2.3. Fontes de emissão	12
2.4. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no meio ambiente	13
2.5. Exposição humana aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	15
2.6. Limites para exposição humana	16
2.6.1. Efeitos agudos ou a curto prazo	18
2.6.2. Efeitos crônicos ou a longo prazo	19
2.7. Toxicidade	20
2.7.1. Genotoxicidade e mutagenicidade	20
2.7.2. Carcinogenicidade	21
2.7.3. Outros efeitos tóxicos	22
2.8. Principais técnicas de monitoramento da poluição atmosférica	23
2.9. Benzo[a]Pireno	25
Capítulo 3. Objetivos	26
3.1. Objetivo geral	26
3.2. Objetivos específicos	26
Capítulo 4. Materiais e métodos	27
4.1. Área de estudo	27
4.1.1. Pontos de amostragem	28
4.2. Procedimentos de amostragem	31
4.2.1. Técnicas de coleta - EPU	31
4.2.2. Controle de qualidade analítica	34
4.2.3. Experimental	34
4.3. Identificação e quantificação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	35
4.4. Cálculo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos atmosféricos	37
4.5. Dados meteorológicos e análise de retrotrajetórias de massas de ar	37

4.6. Tratamento dos dados	38
4.7. Avaliação da toxicidade pela estimativa do Benzo[a]Pireno-equivalente	39
Capítulo 5. Resultados e discussão	41
5.1. Controle de qualidade analítica	41
5.2. Concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos atmosféricos	41
5.3. Perfil de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos por razão molecular diagnóstica	46
5.4. Retrotrajetórias de massas de ar	47
5.5. Benzo[a]Pireno-equivalente	48
Capítulo 6. Conclusões	50
Referências bibliográficas	52
Anexos	70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Imagem modificada do <i>Google Earth</i> mostrando os três eixos de urbanização - Rodovia RJ- 168, Rodovia Amaral Peixoto em direção a Cabiúnas e Rodovia Amaral Peixoto em direção a Imboassica - propostos por Ramires (1991).	7
Figura 2: Fórmula estrutural dos 16 HPA considerados prioritários para estudos ambientais segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA). Fonte: Imagem elaborada pela autora a partir do site Manual da Química.	10
Figura 3: Localização da área de estudo. Município de Macaé, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. Fonte: Adaptado de IBGE, 2010.	27
Figura 4: Pontos escolhidos para amostragem marcados em amarelo Fonte: <i>Google Earth</i> , 15 de julho de 2018, 14h.	29
Figura 5: a) Instalação do amostrador em um dos pontos de amostragem (Ilha de Santana); b) Amostrador atmosférico passivo instalado na Ilha de Santana; c) Interior do amostrador, mostrando o suporte da espuma (Fotos: Rejane C. Marques, Camilla Szerman e Giovanna Rangel, respectivamente); d) Desenho esquemático do amostrador (adaptado de Guida, 2016).	32
Figura 6: Discos de espuma de poliuretano após serem lavados em água corrente no processo de preparação das amostras (Foto: Camilla Szerman).	33
Figura 7: a) Espumas em recipientes de vidro, devidamente lacrados, após período de exposição; b) Brancos de campo, também devidamente lacrados (Fotos: Camilla Szerman).	33
Figura 8: Gráfico de rampa de temperatura durante a corrida cromatográfica.	36
Figura 9: Perfil de HPA atmosférico ao longo de transectos espaciais na cidade de Macaé apontando 3 e 4 anéis aromáticos como os grupos mais abundantes nos pontos amostrados. Pontos de amostragem: P01 - Centro da cidade; P02 - UFRJ/NUPEM; P03 - IFF; P04 - Alto da Glória; P05 - Parque Natural Municipal Atalaia; P06 - Ilha de Santana.	44
Figura 10: Concentração individual de HPA atmosférico em cada ponto	45

de amostragem. Pontos de amostragem: P01 - Centro da cidade; P02 - UFRJ/NUPEM; P03 - IFF; P04 - Alto da Glória; P05 - Parque Natural Municipal Atalaia; P06 - Ilha de Santana. Compostos: 1-MN - 1-metilnaftaleno; 2-MN - 2-metilnaftaleno; Fluo - fluoreno; DBT - dibenzotiofeno; Fen - fenantreno; Ant - antraceno; Fl - fluoranteno; Pir - pireno; B[a]Ant - benzo[a]antraceno; Cri - criseno; B[b]Fl - benzo[b]fluoranteno; B[k]Fl - benzo[k]fluoranteno; B[e]P - benzo[e]pireno; Per - perileno; I[123cd]P - Indeno[123cd]Pireno; Db[ah]Ant - dibenzo[ah]antraceno; B[ghi]Per - benzo[ghi]Perileno.

Figura 11: Potencial carcinogênico de cada ponto de amostragem no município de Macaé - RJ, considerando o índice benzo[a]pireno-equivalente como parâmetro. Pontos de amostragem: P01 - Centro da cidade; P02 - UFRJ/NUPEM; P03 - IFF; P04 - Alto da Glória; P05 - Parque Natural Municipal Atalaia; P06 - Ilha de Santana. Fonte: ArcGis.

48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs estabelecidos como prioridade nos estudos ambientais pela US-EPA, sendo $\log K_{ow}$ o coeficiente de partição octanol-água (adaptada de WHO, 1998).	11
Tabela 2: Fórmula química e carcinogenicidade em seres humanos dos 16 compostos considerados prioridades pela US-EPA (adaptado de EPA, 1993; WHO, 1998; EPA, 2005; IARC, 2005; Liao & Chiang, 2006).	22
Tabela 3: Descrição de informações referentes a cada amostra no período de amostragem.	29
Tabela 4: Compostos alvos do estudo, número de anéis aromáticos e os padrões marcados utilizados em suas respectivas correções.	39
Tabela 5: Fator de equivalência de cada composto cancerígeno com relação ao benzo[a]pireno.	40
Tabela 6: Concentração atmosférica (ng.m^{-3}) de HPA em diferentes cidades do mundo, incluindo Macaé.	42
Tabela 7: Concentração de Benzo[a]Pireno-equivalente (B[a]P _{eq}) encontrada em cada local de amostragem.	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ANP - Agência Nacional do Petróleo
- APA - Área de Proteção Ambiental
- B[a]P - Benzo[a]Pireno
- CAI-Asia - *Clean Air Initiative for Asian Cities*
- CAMR - Centro de Auxílios à Navegação Almirante Moraes Rego
- CGs - Contaminantes Geogênicos
- CNPE - Conselho Nacional de Política Energética
- CTM - Coeficiente de Transferência de Massa de ar
- EPU - Espuma de Poliuretano
- GAPS - *Global Atmospheric Passive Sampling Network*
- HPA - Hidrocarboneto Policíclico Aromático
- IARC - *International Agency for Research on Cancer*
- IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
- IBCCF - Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
- IFF - Instituto Federal Fluminense
- INCA - Instituto Nacional do Câncer
- LOQ - *Limits of Quantification*
- LREPF - Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca
- MDR - *Molecular Diagnostic Ratio*
- NUPEM - Instituto de Biodiversidade e Sustentabilidade
- OCPs - *Organochlorine Pesticides*
- OMS - Organização Mundial da Saúde
- OSHA - *Occupational Safety and Health Administration*
- PCB - *Polychlorinated Biphenyls*
- POPs - Poluentes Orgânicos Persistentes
- TEF - *Toxic Equivalent Factor*
- UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro
- UNEP - *United Nations Environment Programme*
- US-EPA - *United States Environmental Protection Agency*

Capítulo 1. Introdução

O termo poluição tem sua definição estabelecida pela resolução nº 03/90 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) como:

“Toda e qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos em legislação e que tornem ou possam tornar o ar 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 e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.”

A partir dessa definição, entende-se que a poluição atmosférica é aquela que torna o ar impróprio para a saúde de todos os seres vivos. Ela pode ter origem natural, como incêndios naturais e emissões vulcânicas, ou antrópica, como atividades industriais, emissões veiculares e queima de biomassa (WHO, 2015). Este tipo de poluição é gerada pelos chamados poluentes atmosféricos, ou seja, agentes que em determinadas quantidades possam gerar danos à fauna, à flora e aos seres humanos (WHO, 2014; WHO, 2015; Álvarez *et al.*, 2016; Li *et al.*, 2018). A maior parte dos poluentes atmosféricos é emitida como consequência de atividades humanas, principalmente por produção de eletricidade e técnicas de aquecimento de ambientes, sistemas de transporte pouco eficientes do ponto de vista da utilização de combustíveis, desenvolvimento urbano e industrial pobremente planejado, além da queima de lixo e florestas (WHO, 2015).

A poluição atmosférica é um grave problema de saúde pública e os centros urbanos, desde o início do século XX, são os maiores emissores e também quem sofrem as maiores consequências dessas emissões (Braga *et al.*, 2007; WHO, 2016). As indústrias, a partir da Revolução Industrial, mudaram drasticamente o panorama de emissões atmosféricas poluidoras (Braga *et al.*, 2007).

O grau de contaminação atmosférica define a quantidade de compostos tóxicos potencialmente absorvidos em humanos via inalação, e está relacionado ao nível de urbanização, ao tráfego veicular, ao tipo de atividade industrial da área e da quantidade de queima de biomassa (Arbex *et al.*, 2004).

Dentre esses compostos, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) possuem papel de destaque nos estudos de contaminação ambiental. Oriundos da combustão incompleta de matéria orgânica (queima de biomassa e de combustíveis fósseis), os HPAs são compostos considerados altamente poluentes e estão relacionados ao aumento da incidência de diversos tipos de câncer nos seres humanos por seu caráter carcinogênico e mutagênico, além de alergias respiratórias, asma, irritação nas mucosas e redução das funções pulmonares (Janjua *et al.*, 2006; Arif & Shah, 2007; Meo *et al.*, 2008; Miller *et al.*, 2010; Ribeiro, 2012; Jung *et al.*, 2013; Tang *et al.*, 2013; Talaska *et al.*, 2014). Nesse contexto, os HPAs são considerados compostos de elevada prioridade em programas de monitoramento ambiental mundo afora (Barra *et al.*, 2007).

O petróleo, além de dar origem a diversos compostos poluentes (principalmente os HPAs), constitui a principal fonte de energia do mundo. A origem do petróleo se dá pela deposição e soterramento da matéria orgânica sob condições de temperatura e pressão ideais e, por essa razão, sua composição química pode gerar contaminantes geogênicos (CGs) prejudiciais ao meio ambiente. Para que haja um desenvolvimento econômico e social sustentável, com uma conscientização da população para essa questão, é de suma importância o estudo dos impactos ambientais causados não só por suas atividades diretas, mas também por aquelas que surgem paralelamente a necessidade de atender à demanda do setor, como a aceleração da urbanização. Um estudo feito em 2015, no Canadá, utilizando amostradores passivos atmosféricos, descreve uma associação estreita entre a emissão de HPAs na atmosfera e a proximidade com campos de exploração petrolífera (Schuster *et al.*, 2015).

As leis relativas ao meio ambiente estão se tornando cada vez mais rigorosas e o crescente avanço no processo de licenciamento ambiental específico para o setor de óleo e gás são alguns dos exemplos das tentativas de controlar os impactos causados por esta indústria. A Política Nacional do Meio Ambiente (lei 6.939/81, art. 9, IV) e a Lei do Petróleo (lei 9.479/97), com auxílio de órgãos reguladores e executores como o IBAMA, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) e o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), são alguns dos mecanismos utilizados para regular ambientalmente a indústria do petróleo no Brasil (Schafeel, 2002).

A combustão de madeira ainda é a principal fonte de emissão de HPAs (90% do total de emissões) no Brasil, mas a atividade petrolífera (produção, refino, transporte) tem aumentado sua influência nesse cenário, com emissões sendo intensificadas com frequência (UNEP, 2002). No caso de Macaé, com seu processo de urbanização

intimamente ligado ao desenvolvimento da indústria petrolífera, o petróleo desempenha papel de destaque ainda maior.

Apesar de possuir fontes naturais de emissão, como erupções vulcânicas, as atividades humanas ainda são as maiores responsáveis pelas concentrações de HPAs em diversas matrizes ambientais. Estudos prévios em regiões densamente povoadas encontraram altas concentrações de HPAs no estado gasoso. Na Baía de Narragansett (EUA), as concentrações variaram de 2,0 a 110 ng.m⁻³ (Lohmann *et al.*, 2011) e nos Lagos Superiores (EUA) variaram de 2,0 a 97 ng.m⁻³ (McDonough *et al.*, 2014). A influência da presença humana nos níveis de HPAs é discutida também por Yao *et al.* (2016), em lagos na Antártica, onde as maiores concentrações de HPAs foram reportadas em amostras localizadas próximas à estação de pesquisa Russian Progress II, ou seja, com maior fluxo de pessoas.

No Brasil, um estudo recente feito em regiões montanhosas apresentou concentrações totais de HPAs variando de 0,70 a 90 ng.m⁻³, mas a maior parte das concentrações é considerada baixa (<1 ng.m⁻³) quando comparadas a regiões urbanizadas (Meire *et al.*, 2019). Além disso, segundo os autores, as amostras com concentrações elevadas estavam situadas em locais de menores altitudes e de maior densidade populacional. No geral, as concentrações de HPAs foram comparáveis a regiões remotas do planeta (Meire *et al.*, 2019) e são condizentes com os valores encontrados pelos mesmos autores em parques nacionais brasileiros, sendo duas a três ordens de grandeza abaixo dos valores para áreas urbanas e industriais (Meire *et al.*, 2006). Dentre os estudos feitos no Brasil, Cubatão, polo industrial no estado de São Paulo, foi a cidade que apresentou maior média de HPAs no material particulado, sendo 55 ng.m⁻³ (UNEP, 2002).

A poluição atmosférica aumenta os riscos para doenças respiratórias, cardiovasculares e câncer. Diversos estudos sugerem essa associação, sobretudo, nos países em rápida industrialização e com grandes populações (Clark *et al.*, 2019; Ilango *et al.*, 2019; Jaganathan *et al.*, 2019; Farmer *et al.*, 2014; Okona-Mensah *et al.*, 2005). A Agência Internacional para Pesquisa em Câncer (International Agency for Research on Cancer – IARC), classificou a poluição do ar exterior, bem como o material particulado, como agentes carcinogênicos para os seres humanos (Grupo 1). (IARC, 2013). Aproximadamente 30% das mortes por câncer de pulmão são associadas a exposição a poluentes atmosféricos. Além disso, mais da metade das mortes por pneumonia em crianças de até cinco anos está associada a pré exposição a poluentes em ambientes

internos (WHO, 2015). Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), estima-se que aproximadamente 7 milhões de pessoas morram prematuramente ao redor do mundo por ano por conta da poluição atmosférica, principalmente em países em desenvolvimento (WHO, 2014). Cerca de 90% da população mundial está exposta a concentrações de poluentes que ultrapassam os limites recomendados pelo Guia de Qualidade do Ar da Organização Mundial da Saúde (WHO, 2016).

Na América do Sul ainda existem poucos estudos sobre a poluição atmosférica, sendo concentrados em pontos específicos de alguns países, principalmente Brasil, Chile e Argentina (Barra *et al.*, 2007). Os dados existentes referem-se, em sua maior parte, ao material particulado e mostram uma predominância de fontes móveis (tráfego) na emissão dos compostos, bem como combustão de madeira e processo de urbanização (UNEP, 2002; Barra *et al.*, 2007). Estudos no Brasil associam a exposição a poluição atmosférica com diversos efeitos na saúde humana, principalmente associados a problemas nas vias respiratórias (Conceição *et al.*, 2001; Martins *et al.*, 2001; Martins *et al.*, 2002; Freitas *et al.*, 2004; Cançado *et al.*, 2006; Barra *et al.*, 2007; Braga *et al.*, 2007; Carmo *et al.*, 2010).

O processo de urbanização acelerada, estreitamente relacionado ao desenvolvimento de diversos setores industriais e mudança nos hábitos da sociedade, costumam gerar problemas estruturais. Dentre eles, podemos destacar: crescimento da frota veicular, aumentando a emissão de poluentes atmosféricos; desmatamento que gera a diminuição do habitat natural de várias espécies; falta de saneamento básico, ocasionando o despejo de esgoto primário in natura nos cursos d'água que abastecem a população; entre outros (Carvalho *et al.*, 2000; Silva *et al.*, 2008). Todos esses fatores também influenciam no aumento das concentrações de HPAs no meio ambiente, seja no meio aquático, terrestre ou atmosférico, de forma direta ou indireta.

O presente trabalho é motivado pela necessidade de preencher a lacuna de dados sobre o impacto da crescente urbanização na cidade de Macaé. O foco na qualidade do ar se dá pela associação já conhecida entre centros urbanos e poluição atmosférica, especificamente HPAs, sendo uma situação de risco à saúde da população. Esse é o primeiro monitoramento atmosférico feito no município e os resultados podem servir como incentivo para futuros e mais extensos projetos que visem monitorar a concentração atmosférica de poluentes.

1.1. A cidade de Macaé

A partir do final da década de 70, com o descobrimento das reservas em alto mar, a cidade de Macaé tem vivenciado diversos problemas urbanos como o rápido e desordenado crescimento populacional. Boa parte deste cenário é resultante do aumento da demanda de mão-de-obra para atender às necessidades da indústria do petróleo e a instalação de novas estruturas para o setor (Coutinho, 2011; Molisani *et al.*, 2013). A implementação de grandes corporações em uma cidade do interior tem como consequência a intensificação de fluxos (matérias-primas, mercadorias, pessoas), além de construir uma rede de suporte como fábricas, escritórios, centros de pesquisa, empresas terceirizadas, depósitos, entre outros (Ramires, 1991).

A questão da exploração do petróleo no Brasil era assunto comum entre a sociedade na época das eleições de 1950, levando Getúlio Vargas ao poder por suas promessas de investir na diminuição da importação de combustíveis fósseis (Morais, 2013). A Petrobrás foi fundada em 1953, com a Lei no 2.004, que instituiu o monopólio da União sobre a cadeia produtiva do petróleo, que é caracterizada desde a pesquisa e lavra das jazidas, passando pelo processo de refino, pelo transporte marítimo e chegando ao transporte por oleodutos e gasodutos (Morais, 2013). Definida como uma empresa de capital aberto, a Petrobrás atua de forma intensiva na indústria de óleo, gás natural e energia, presente em diversos segmentos produtivos. Sua produção diária é de 2,8 milhões de barris de óleo equivalente e possui 120 plataformas de exploração em produção (Petrobras, 2019).

A chegada da Petrobras em Macaé trouxe, nos anos 70, 126 empresas de prestação de serviços, 5.000 novos empregos e um aumento para 10.000 carros circulando nas estradas da cidade, além de toda uma infraestrutura associada como agências bancárias, hotéis, bares, etc. Nos primeiros quatro anos de atividade, a população passou de 30.000 habitantes para 40.000 e a arrecadação municipal subiu 700% (Ramires, 1991).

Segundo Ramires (1991), em 1950, 80% da população estava vinculada ao modelo econômico rural e, em 1980, 73% da população estava ligada ao espaço urbano, evidenciando a influência da intensificação da exploração petrolífera, que alterou a circulação de pessoas e mercadorias, além de alterar o cenário físico da cidade. A implementação do porto de Imbetiba modificou a praia até então muito utilizada para lazer, o tráfego na região da Lagoa de Imboassica foi intensificado com a construção do

complexo industrial Parque de Tubos e, provavelmente, a concentração de poluentes atmosféricos aumentou com a instalação da estação de tratamento de Cabiúnas, considerada uma das maiores do mundo.

Na década de 90, Macaé tornou-se polo econômico da região norte-fluminense e, concomitantemente, o processo de desenvolvimento tecnológico foi intensificado. Nesse cenário, foram inauguradas instituições de ensino superior e tecnológico, já que muitas empresas são atraídas pela proximidade com centros de pesquisas e universidades, o que facilita o intercâmbio de conhecimento e inovação entre as instituições e o sistema produtivo (Coutinho, 2011).

O centro da cidade, os bairros de Novo Cavaleiro e Granja dos Cavaleiros e Parque de Tubos concentram a maior parte das empresas (Ramires, 1991; Coutinho, 2011). No centro, estão localizadas aquelas que necessitam de pequenos espaços para funcionamento, enquanto nos bairros Cavaleiros e Parque de Tubos, estão concentradas empresas de engenharia, de transporte terrestre, de reparação de equipamentos, entre outras, que precisam de uma área maior para funcionar (Ramires, 1991; Coutinho, 2011). Pequenas empresas instalaram-se também na entrada da cidade e próximo ao aeroporto, locais com menor infraestrutura (Coutinho, 2011).

Ramires (1991) propôs que o processo de urbanização da cidade de Macaé, a partir da década de 70, se deu seguindo 3 eixos principais: Rodovia Amaral Peixoto, sendo um eixo em direção a Imboassica e outro em direção a Cabiúnas, além da Rodovia RJ-168, que liga Macaé a BR-101 (Figura 1).

O vetor de crescimento do eixo da Rodovia Amaral Peixoto em direção à Imboassica foi o de maior dinamismo, com muitos conflitos na década de 70 entre a população estabelecida na área e agentes loteadores em busca da expansão das empresas, e aterramento de áreas alagadas. O eixo da Rodovia RJ-168 foi ocupado por trabalhadores operários da construção civil, sendo algumas áreas (bairro Botafogo e comunidade das Malvinas) ocupadas por processos de invasão. O terceiro eixo, a Rodovia Amaral Peixoto em direção a Cabiúnas, concentra um importante núcleo residencial, com um número expressivo de funcionários da indústria do petróleo com poder aquisitivo mais baixo, além do aeroporto da cidade e algumas empresas do setor de óleo e gás.

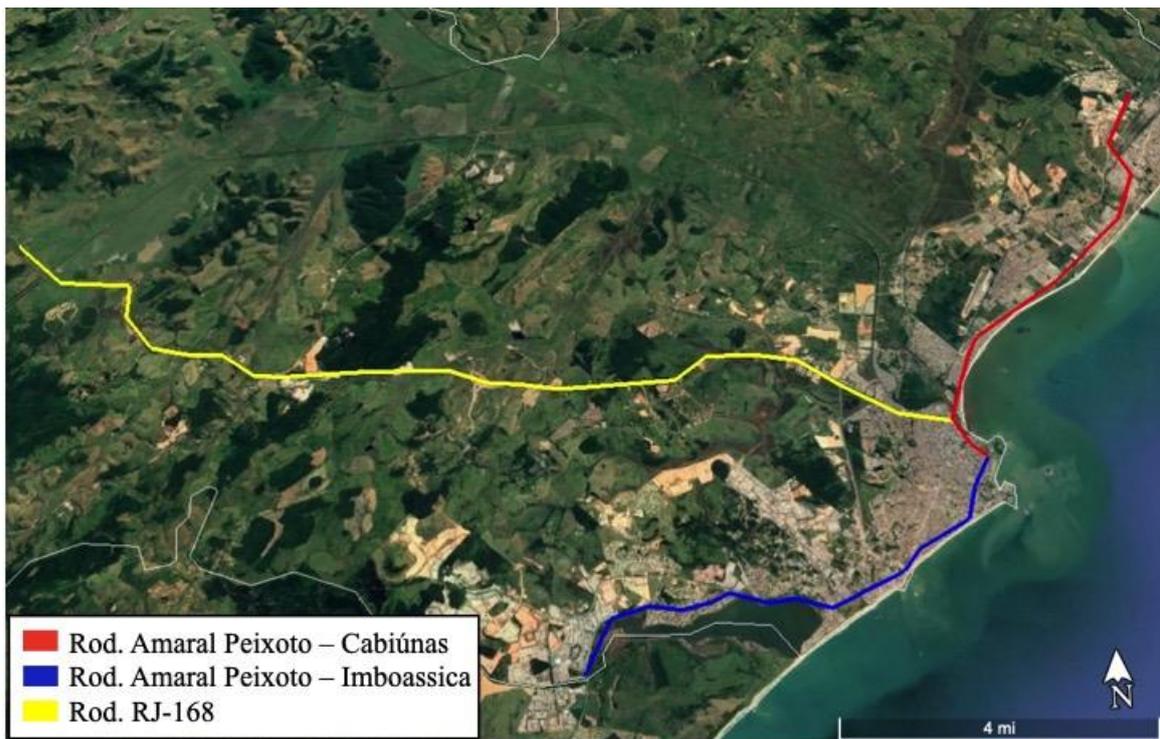


Figura 1: Imagem modificada do *Google Earth* mostrando os três eixos de urbanização - Rodovia RJ-168, Rodovia Amaral Peixoto em direção a Cabiúnas e Rodovia Amaral Peixoto em direção a Imboassica - propostos por Ramires (1991).

O processo de urbanização acelerada em Macaé dificultou o planejamento da cidade e diversos problemas foram gerados nesse contexto, como poluição atmosférica pelo aumento considerável na quantidade de veículos, poluição das águas pela falta de saneamento básico, alteração da paisagem, perda de biodiversidade, aterro de lagoas e manguezais, ocupação de áreas de preservação e desapropriação de moradores de baixa renda que passaram a não conseguir pagar os impostos por áreas de crescente valorização (Silva *et al.*, 2008). Dos 206.728 habitantes da cidade, segundo o Censo de 2010, 202.859 residem em áreas urbanas, indicando uma taxa de urbanização de aproximadamente 98%, considerada muito alta (IBGE, 2010).

Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

2.1. Aspectos gerais dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os HPAs são compostos que possuem a partir de dois anéis aromáticos e sua geração se dá pela combustão incompleta da matéria orgânica oriunda de fontes naturais e/ou antrópicas. A contaminação por fontes naturais é limitada a incêndios florestais naturais e emissões vulcânicas. A principal origem dos HPAs é proveniente da ação humana, como pela combustão em motores a gasolina ou diesel, queima de carvão e de biomassa em terras agricultáveis e florestas, aquecimento doméstico, fumaça de cigarro, atividades industriais e refinarias (Li *et al.*, 2001).

Existem mais de 100 compostos caracterizados como HPAs, mas apenas 16 deles são usualmente estudados em pesquisas ambientais. Isso porque a agência de proteção ambiental dos Estados Unidos da América (US-EPA) considera que esses compostos possuem características específicas que aumentam seu poder cancerígeno e mutagênico (EPA, 1986). Os HPAs indicados pela US-EPA como prioridade nos estudos ambientais são: acenafteno, acenaftileno, antraceno, benzo(g,h,i)perileno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, naftaleno e pireno; somados aos sete compostos considerados pela IARC como potencialmente carcinogênicos em humanos, sendo eles: benzo(a)antraceno, benzo(a)pireno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno (EPA, 1993; IARC, 2013).

Na atmosfera, os HPAs de menor peso molecular (2-4 anéis aromáticos) são os mais voláteis, podendo ter origem petrogênica (provenientes do petróleo), pirolítica (combustão incompleta de combustíveis fósseis e biomassa) ou biogênica (produzidos por plantas, algas e/ou microorganismos) (Stogiannidis e Laane, 2015). Os compostos de origem pirolítica se dá em condições de elevada temperatura e baixa pressão, sendo necessário pouco tempo para sua formação (Meyer e Ishiwatari, 1993). Já os de origem petrogênica, são formados relativamente em relativamente baixas temperaturas, sob alta pressão e em uma escala de tempo geológico (Neff, 1979).

Ademais, os HPAs são uma classe de poluentes tóxicos orgânicos que não são prontamente degradados no meio ambiente (Lerda, 2011), sendo altamente resistentes a degradação química e biológica. Além disso, são altamente hidrofóbicos, possibilitando sua acumulação em seres vivos (Fernández e Grimalt, 2003). O processo de degradação desses compostos depende diretamente de sua composição e se dá por processos físico-químicos (Hwang e Cutright, 2002). São compostos que podem ser transportados por

longas distâncias pelo ar, devido a sua natureza volátil/semivolátil, com sua volatilidade variando conforme o número de anéis aromáticos. No entanto, basicamente os HPAs estão distribuídos tanto na fase gasosa, quanto na fase particulada sob a forma de aerossóis atmosféricos (Meire *et al.*, 2006; EFSA, 2008; Álvarez *et al.*, 2016; Speciale *et al.*, 2018).

O material particulado, forma de poluente que gera mais preocupação em termos de saúde pública (WHO, 2015), é gerado por processos de combustão e sua toxicidade é definida pelo tamanho da partícula. Aquelas com até 2,5µm (PM_{2.5}) de diâmetro são chamadas de partículas finas e 10µm (PM₁₀) são consideradas partículas grossas (EPA, 2013). As partículas finas, por seu tamanho reduzido, conseguem penetrar mais profundamente no trato respiratório e, conseqüentemente, são levadas de maneira mais fácil pela corrente sanguínea (Casal, 2012; WHO, 2015), apresentando maior risco a saúde humana. Já as partículas grossas normalmente ficam restritas à cavidade torácica (WHO, 2015). A associação entre as fases dos HPAs (gasosa e particulada) intensifica os efeitos causados por esse tipo de poluente, uma vez que o material particulado fino penetra mais facilmente os tecidos, são inalados em maior quantidade e podem ser ingeridos em alimentos expostos a contaminantes, como os produtos agricultáveis (WHO, 2000).

2.2. Estrutura e propriedades físico-químicas

Os HPAs são compostos formados por dois ou mais anéis de benzeno, sendo constituídos por carbono e hidrogênio (Silva, 2002). Em temperaturas superiores a 500⁰C, são formadas moléculas menores e radicais livres pela quebra de ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio. Essas moléculas, posteriormente, combinam-se e formam moléculas maiores, cada vez mais estáveis e persistentes (resistentes a degradação), aumentando seu caráter poluidor (Ravindra *et al.*, 2008). A figura 2 apresenta a fórmula estrutural dos 16 HPAs considerados prioritários para estudos ambientais, enquanto a tabela 1 apresenta massa molar, ponto de fusão, ponto de ebulição, coeficiente de partição octanol-água, pressão de vapor a 25°C e solubilidade em água a 25°C.

Os 16 compostos principais apresentam uma variação de dois a seis anéis aromáticos e os pesos moleculares variam de 128 a 278 g/mol, sendo o mais leve o naftaleno e os mais pesados o indeno(1,2,3-cd)pireno e o dibenzo(a,h)antraceno com mesmo peso molecular (Meire *et al.*, 2007). Os HPAs de baixo peso molecular são

aqueles que possuem até 4 anéis aromáticos e os de alta massa molecular os formados por mais de 4 anéis (Castro, 2010).

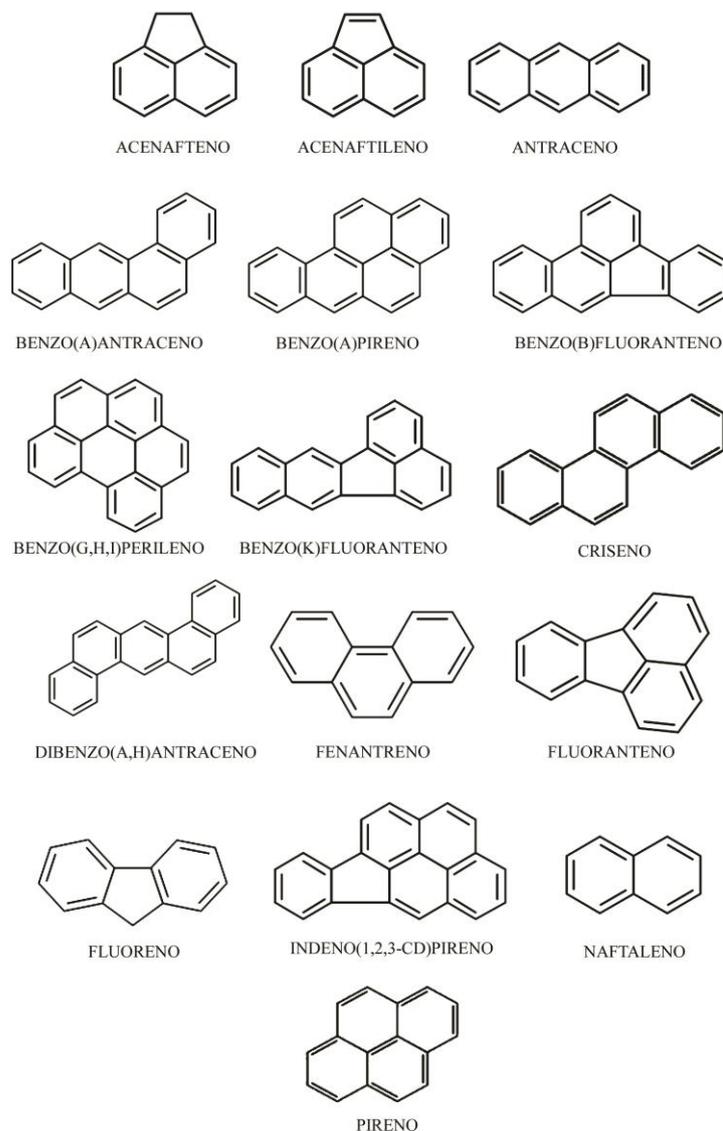


Figura 2: Fórmula estrutural dos 16 HPA considerados prioritários para estudos ambientais segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US-EPA). Fonte: Adaptada de Lundstedt (2003).

A distribuição dos compostos em cada meio (atmosférico, aquoso e biótico) está diretamente relacionada com a solubilidade e pressão de vapor de cada um. Em meio aquoso, a solubilidade torna-se fator principal de distribuição, variando entre altamente insolúveis e pouco solúveis, sendo o mais insolúvel o benzo[g,h,i]perileno (0,003mg/L) e o mais solúvel o naftaleno (31mg/L). Já a pressão de vapor determina a distribuição entre compostos altamente voláteis, como o naftaleno (10,4Pa), e compostos menos voláteis, como o dibenzo[a,h]antraceno ($3,70 \times 10^{-10}$ Pa).

Tabela 1: Propriedades físico-químicas dos 16 HPAs estabelecidos como prioridade nos estudos ambientais pela US-EPA, sendo log K_{ow} o coeficiente de partição octanol-água (adaptada de WHO, 1998).

Composto	Massa Molar (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	log K_{ow} *	Pressão de Vapor a 25°C (Pa)	Solubilidade em água a 25°C (µg/L)
Acenafteno	154,21	95	279	3,92	$2,9 \times 10^{-1}$	$3,4 \times 10^3$
Acenaftileno	152,19	92-93	265	4,07	$8,9 \times 10^{-1}$	$3,93 \times 10^3$
Antraceno	178,23	216	342	4,50	$8,0 \times 10^{-4}$	73
Benzo(a)antraceno	228,29	161	400	5,61	$2,8 \times 10^{-5}$	14
Benzo(a)pireno	252,31	178	496	6,50	$7,3 \times 10^{-7}$	3,8
Benzo(b)fluoranteno	252,31	167	357	5,80	-----	1,2
Benzo(g,h,i)perileno	276,33	278	545	7,10	$1,4 \times 10^{-8}$	0,26
Benzo(k)fluoranteno	252,31	216	480	6,84	$1,3 \times 10^{-7}$	0,76
Criseno	228,29	254	448	5,91	$8,4 \times 10^{-5}$ $1,3 \times 10^{-8}$	2,0
Dibenzo(a,h)antraceno	278,35	267	524	6,50	(20°C)	0,5 (27°C)
Fenantreno	178,23	100	340	4,60	$1,6 \times 10^{-2}$	$1,29 \times 10^3$
Fluoranteno	202,25	109	375	5,22	$1,2 \times 10^{-3}$	260
Fluoreno	166,22	115-116	295	4,18	$8,0 \times 10^{-2}$ $1,3 \times 10^{-8}$	$1,98 \times 10^3$
Indeno(1,2,3-cd)pireno	276,33	164	536	6,58	(20°C)	62
Naftaleno	128,17	81	218	3,40	10,4	$3,17 \times 10^4$
Pireno	202,25	150	393	5,18	$6,0 \times 10^{-4}$	135

Além disso, o coeficiente de partição é outra característica importante na distribuição dos compostos no meio ambiente (Neff, 1984). Eles possuem alto coeficiente de partição entre solventes orgânicos e água, sendo possível prever sua acumulação em sedimentos e solos, bem como na bioacumulação em sistemas biológicos (Neff, 1984). Os compostos que apresentam coeficientes mais altos são chamados de altamente lipossolúveis e aqueles com coeficientes mais baixos são moderadamente lipossolúveis. No caso dos HPAs, o composto com maior coeficiente de partição é o dibenzo[a,h]antraceno (6,75) e o com menor coeficiente é o naftaleno (3,37).

Portanto, a solubilidade dos HPAs é inversamente proporcional ao peso molecular do composto, diminuindo conforme o aumento do peso (mais anéis aromáticos). O mesmo pode ser observado com a volatilidade. Os que apresentam maior pressão de vapor são aqueles considerados mais leves, justificando sua maior dispersão no meio ambiente (Barra *et al.*, 2007).

2.3. Fontes de emissão

Dentre as fontes de emissão de HPAs em centros urbanos/industriais, se destacam as fontes móveis provenientes da queima de combustíveis fósseis por veículos automotores. A emissão dos HPAs depende de vários fatores, como tipo de combustível, condições de combustão, incluindo tempo de residência, temperatura, turbulência, teor de umidade e tipo de combustor (Dat e Chang, 2017). Além disso, o modelo, o ano e as características técnicas de cada veículo, também influenciam nas emissões de HPAs (WHO, 1998). Os EUA, por exemplo, considerado uma das maiores frotas veiculares do mundo, emitem aproximadamente 6000 toneladas de HPA por ano com a queima de combustível veicular (Dybing *et al.*, 2013).

Normalmente, quanto maior o nível de urbanização do local, maiores as concentrações atmosféricas de HPA. Porém, é importante ressaltar que nem sempre áreas rurais, por serem menos urbanizadas, irão apresentar níveis de HPA mais baixos que áreas urbanas. Um estudo feito em três das maiores cidades da Índia mostrou que não houve um gradiente de contaminação entre áreas rurais e urbanas, com risco de câncer equivalentes, indicando que as fontes de emissão por queima de biomassa foram tão significativas quanto aquelas provenientes da urbanização (Cheng *et al.*, 2013).

Processos industriais como refino de petróleo, produção de alumínio, aço e ferro, produção de pneus e incineração de lixo, também são fontes de HPAs altamente contaminantes, por sua emissão contínua no ar (Dybing *et al.*, 2013). Os maiores níveis de exposição a benzo[a]pireno por inalação foram reportados em indústrias de produção de alumínio (IARC, 2005).

Mesmo com influência minoritária sobre as emissões totais no ar, alguns HPAs são utilizados para produção de corantes, plásticos e agrotóxicos. Dentre eles acenafteno, fenantreno, fluorantreno e pireno. O naftaleno é produzido comercialmente para produzir outros compostos químicos, como por exemplo repelente de traças que é utilizado sem nenhum processamento (Dybing *et al.*, 2013; CETESB, 2018).

O aquecimento interno das residências é uma importante fonte de emissão de HPAs em países de maiores altitudes, devido a temperaturas mais baixas reportadas nessas regiões. Principalmente em países do Norte Europeu, utiliza-se com grande frequência aquecimento doméstico a óleo e fogão a lenha. Na Suécia, estima-se que os fogões a lenha sejam responsáveis por emitir 100 toneladas de HPAs por ano (Boström *et al.*, 2002; Dybing *et al.*, 2013). Outra fonte de emissão doméstica que pode levar a altas concentrações é a fumaça de tabaco. Os contaminantes presentes nos cigarros

afetam diretamente os indivíduos que convivem em ambientes de fumantes (Hoh *et al.*, 2012).

Em países em desenvolvimento, as causas principais de mortalidade na infância são doenças relacionadas a infecções no trato respiratório (Arbex *et al.*, 2004). A maior fonte doméstica de energia nesses países é a incineração de biomassa (WHO, 2000), que emite diversos poluentes atmosféricos. Mulheres e crianças, expostas a este cenário, são os principais afetados, já que elevados níveis de poluição são gerados em ambientes internos, dentre eles os HPAs (Arbex *et al.*, 2004).

2.4. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos no meio ambiente

Os HPAs, além de serem encontrados na atmosfera, também podem contaminar a água, o solo e a fauna, principalmente em cidades de intensa urbanização, por despejo de indústrias e de esgoto doméstico, além de irrigação de terras agricultáveis (Li *et al.*, 2018).

A contaminação das águas por HPAs é um assunto preocupante para a saúde pública. Nas cabeceiras de rios, por exemplo, é um problema que pode tomar grandes proporções, uma vez que os contaminantes podem ser levados a grandes distâncias ao longo do curso do rio, ampliando impactos negativos no meio ambiente. Rosell-Melé *et al.* (2018) analisaram amostras de solo e sedimentos para investigar a ocorrência de poluição por hidrocarbonetos petrogênicos em áreas usadas para caça e pesca de populações indígenas na região Noroeste da Amazônia Peruana. A amostragem foi feita em uma região exploratória de óleo, em uma das cabeceiras do Rio Amazonas. O material coletado a jusante da exploração de óleo e da infraestrutura de processamento, apresentou quantidades significativas de hopanos e esteranos, caracterizando uma assinatura de poluição. A presença de HPAs nos sedimentos sugere que populações indígenas e animais que vivem a jusante do rio estão expostos a ingestão desses contaminantes. Dado a falta de outras possíveis fontes para esses compostos, os autores chegaram a conclusão que as fontes mais prováveis seriam despejos voluntários e derramamentos acidentais de petróleo durante o processo de exploração. A comunidade microbiana estabelecida nos sedimentos de áreas contaminadas também é impactada pela liberação de HPAs no ambiente, não sendo possível sua recuperação total mesmo se passando anos desde sua exposição aos compostos (Lee *et al.*, 2019).

Trabalho realizado por Burgos-Nuñez *et al.* (2017) na região da Bacia de Cispatá, na Colômbia, que mantém um importante porto por onde chegam inúmeros

carregamentos de óleo todos os dias, aumentando a probabilidade de contaminação decorrente de vazamento nos navios. Com o objetivo de analisar esse cenário, Burgos-Nuñez *et al.* (2017) coletaram amostras de sedimento, água, peixe e pássaros marinhos para avaliar a presença de HPAs e metais pesados em águas rasas dessa região. Utilizando a técnica de análise por cromatografia gasosa, eles encontraram pelo menos um tipo de HPA contaminante em todas as amostras de água, sedimento, músculo de peixe e sangue de pássaro. A concentração total de HPAs variou de 0,03 a 0,34 ng.mL⁻¹ na água, de 7,0 a 41 ng.g⁻¹ nos sedimentos, por volta de 53,24 ng.g⁻¹ nos peixes (*Cetengraulis edentulus*, *Eugerres plumieri*, *Centropomus undecimalis* e *Trichirus lepturus*) e uma média de 66 ng.g⁻¹ nos pássaros (*Pelecanus occidentalis*, *Fregata magnificens*, *Phalacrocorax brasilianus* e *Thalasseus maximus*). Segundo os autores, a presença desses hidrocarbonetos se deve, principalmente, a derramamentos de óleo durante o transporte até o porto, justificado pelos compostos que indicam origem petrogênica. Apesar dos resultados apresentarem concentrações de HPAs abaixo daqueles geralmente encontrados em áreas poluídas, a região é impactada por derramamentos contínuos de óleo, sendo suscetível a futura contaminação do ecossistema estuarino e da biota associada.

Para entender e quantificar a contaminação de sistemas aquáticos, uma das técnicas mais utilizadas é a análise da bile de espécies de peixes e outros organismos aquáticos que atuam como bioindicadores. O fator de bioconcentração bile/água pode chegar a 10⁶ nos peixes, indicando que até baixas concentrações do contaminante na água podem ser detectadas via metabólitos na bile (Sturve *et al.*, 2014). Em locais impactados por HPAs, as concentrações encontradas na bile costumam ser altas, podendo chegar a ser 600 vezes os níveis dos grupos de controle, quando expostos a altas doses desse poluente (Sturve *et al.*, 2014). Indivíduos expostos a altas concentrações geralmente apresentam alterações nas defesas antioxidantes e ação tóxica de radicais livres, como mostra o estudo feito por Silva *et al.* (2009) em *Astyanax* sp. Um estudo feito com mexilhões (*Perna perna*) identificou que ambientes aquáticos com altos níveis de HPAs apresentaram indivíduos com crescimento anormal de tecidos (neoplasia) e sugere que a mutagenicidade ou letalidade das lesões no DNA provavelmente contribui para o aumento da carcinogenicidade e de outros processos de doenças em ambientes poluídos (Jaruga *et al.*, 2017; Gutiérrez *et al.*, 2018).

Algumas medidas de bioremediação vem despertando interesse quanto ao aumento da toxicidade local. Apesar de procurar diminuir a concentração de HPAs, nem

sempre ocorrerá a diminuição da toxicidade, uma vez que uma degradação incompleta ou oxidação desses compostos pode gerar produtos mais polares e móveis, incluindo derivados que contenham grupos oxigenados e nitrogenados (Chibwe *et al.* 2015). A transformação hidroxilada e carboxilada dos HPAs de 3 e 4 anéis aromáticos (os mais degradados) pode aumentar a mutagenicidade do local pós-bioremediação, causando uma série de anormalidades morfológicas, incluindo malformações peculiares na nadadeira caudal e hiperpigmentação em estudo realizado em zebrafish (*Danio rerio*) em fase embrionária (Chibwe *et al.* 2015).

A contaminação de ambientes aquáticos pode se estender aos ecossistemas terrestres, como mostra um estudo feito após a explosão da plataforma de petróleo Deepwater Horizon, onde as concentrações de HPAs nas aves indicou os mesmos padrões encontrados nos sedimentos marinhos da região (Perez-Umphrey *et al.*, 2018).

Os HPAs fazem parte da constituição do petróleo e vários autores relacionam o aumento na incidência de diversos tipos de câncer (fígado, rins, pulmões, mama e próstata) a locais onde ocorreram derramamentos de óleo, ocasionado, provavelmente, pelo caráter cancerígeno desses compostos (Yang *et al.* 2000, Boers *et al.* 2005, Rotkin-Ellman *et al.*, 2012, D'Andrea e Reddy 2014, Anttila *et al.* 2015, Stults e Wei 2018). A exposição aos contaminantes pode gerar diversos efeitos respiratórios, como redução das funções pulmonares, agravamento de alergias respiratórias, asma e falta de ar (Janjua *et al.* 2006, Arif e Shah 2007, Meo *et al.* 2008, Miller *et al.* 2010, Jung *et al.* 2013).

2.5. Exposição humana aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

HPAs são compostos com propriedades que podem levar a efeitos agudos ou crônicos, ao desenvolvimento de mutações e câncer, além da redução das funções pulmonares, agravamento de alergias respiratórias, asma, falta de ar e irritação nas mucosas de seres humanos (Janjua *et al.*, 2006; Arif & Shah, 2007; Meo *et al.*, 2008; Miller *et al.*, 2010; Ribeiro, 2012; Jung *et al.*, 2013; Tang *et al.*, 2013; Talaska *et al.*, 2014). A exposição a esses poluentes também tem sido associada a desenvolvimento fetal adverso, alterações epigenéticas nas células do sangue do cordão umbilical (Lee *et al.*, 2016), baixo peso ao nascer (Perera *et al.*, 2003) e impactos negativos no neurodesenvolvimento de crianças (Perera *et al.*, 2006; Sheng *et al.*, 2010). O primeiro estudo a avaliar a influência dos HPAs na saúde humana foi feito por Percival Pott, em 1775, que relacionou o aumento da incidência de câncer de testículo em trabalhadores

limpadores de chaminés com sua exposição ocupacional à fuligem com altas concentrações desses compostos (Castro, 2010). Os seres humanos podem se expor a esse tipo de poluente de diversas formas, seja por exposição ocupacional (limpadores de chaminés, trabalhadores de plantações de coca e de indústrias), inalação direta em regiões com maiores níveis de poluição ou por ingestão de alimentos expostos aos HPAs.

Indivíduos podem ser expostos a HPAs por meio de seus hábitos alimentares, sendo a dieta considerada a maior fonte de exposição humana a esse tipo de contaminante (WHO, 2000). Carnes defumadas e grelhadas podem conter altas concentrações de HPAs por sua forma de cozimento (IARC, 2005; Karimi *et al.*, 2015). A produção agrícola, muitas vezes exposta a deposição de material particulado contendo HPA, pode levar a contaminação humana por meio da ingestão de frutas, legumes, verduras e grãos (WHO, 2000; Karimi *et al.*, 2015).

Trabalhadores de plantações de coca possuem uma tendência a desenvolver câncer de pulmão, principalmente aqueles que trabalham com fornos. O aumento da mortalidade desses indivíduos por essa causa indica que plantações de coca são importantes fontes de exposição ocupacional de HPAs (IARC, 2005).

2.6. Limites para exposição humana

Apesar de aproximadamente 100 HPAs terem sido detectados no ar, as medidas focam no benzo[a]pireno como representante de toda a família (WHO, 2000; Dybing *et al.*, 2013). O composto benzo[a]pireno (B[a]P) é o HPA mais estudado mundialmente, fazendo com que as informações de toxicidade e de ocorrência de HPAs estejam normalmente relacionadas a ele. Ele pode produzir tumores em diferentes tecidos, tendo sido testado diretamente em animais. Os indivíduos desenvolveram câncer de pulmão, evidenciando o potencial carcinogênico do composto (WHO, 2000).

Em um estudo feito em 2002 foi constatado que de 6 a 7 pessoas, entre 100.000, morriam de câncer por exposição prolongada aos HPAs, em ambientes com concentrações de aproximadamente $0,75 \text{ ng.m}^{-3}$ de B[a]P no ar. Esses números indicam um possível aumento nos casos de câncer, com 720 casos extras em uma população de 11.000.000 indivíduos (Harrison, 1998; Fernandes *et al.*, 2002; Meire *et al.*, 2007). O risco relativo de câncer em seres humanos aumenta 20% a cada 100 ug.m^{-3} de exposição ao benzo(a)pireno (Dybing *et al.*, 2013).

No Brasil, o Instituto Nacional do Câncer (INCA) estima a ocorrência de 1,200,000 novos casos de câncer entre os anos de 2018 e 2019, sendo o câncer de pulmão o segundo mais provável entre os homens e o quarto entre as mulheres (INCA, 2017). As regiões mais industrializadas do Brasil, Sul e Sudeste, concentram 70% dos novos casos, com predominância de câncer de próstata, mama, pulmão e intestino (INCA, 2017).

Apesar da Occupational Safety and Health Administration (OSHA), em 1995, ter proposto um limite de $0,2 \text{ ng.m}^{-3}$ de HPA em ar ambiente (ATSDR, 1995), e alguns países (principalmente os europeus) terem adicionado esses compostos em suas listas de poluentes perigosos, ainda faltam parâmetros de qualidade para o ar ambiente (Ravindra *et al.*, 2008). Ravindra *et al.* (2008) propuseram que para controlar os níveis de emissão desse tipo de poluente é necessário que se conheça suas principais fontes, sua natureza e o quanto eles podem se estender para áreas remotas, além de considerar fontes específicas como causas de níveis pontuais.

Como ainda há uma defasagem de estudos sobre os limites toleráveis de HPAs atmosféricos em geral para seres humanos, a União Européia e países na Ásia (Índia e China) utilizam o benzo[a]pireno, HPA com maior potencial carcinogênico, como parâmetro. A média de concentração anual do B[a]P no ar da Europa varia de 1 a 10 ng.m^{-3} em áreas urbanas e costumam ser menores que 1 ng.m^{-3} em áreas rurais (WHO, 2000). A União Europeia e a Índia estabelecem 1 ng.m^{-3} como limite de B[a]P na atmosfera (EUD, 2004; CAI-Asia, 2010), enquanto na China esse valor é consideravelmente maior, sendo 10 ng.m^{-3} por ano (Kong *et al.*, 2010). Essa diferença pode ser justificada pela posição da China como um dos maiores emissores de HPAs atmosféricos. Até 2010, os índices B[a]P na atmosfera chinesa bateram recorde mundial, chegando a 48 ng.m^{-3} (Kong *et al.*, 2010).

Outra forma de avaliar a qualidade do ar, é pela análise do material particulado e a proporção de partículas com diâmetro até $10 \mu\text{m}$. Apesar de não possuir valores-limite para os HPAs em estado gasoso, o Guia de Qualidade do Ar, da OMS, define limites para o material particulado associado aos HPAs atmosféricos, sendo eles: média anual de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ para $\text{PM}_{2.5}$ e $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ para PM_{10} (WHO, 2016). Já a US-EPA estabelece como padrão anual para a qualidade do ar $12 \mu\text{g.m}^{-3}$ de material particulado associado a HPAs (EPA, 2013), sendo a legislação a chegar mais próxima do limite indicado pela OMS.

O Brasil ainda carece de uma estratégia, por meio da elaboração de leis focadas em HPAs, que controle os níveis de emissão desses poluentes. Esse fator pode estar relacionado a pouca quantidade de estudos que avaliem a qualidade do ar no país baseada nos parâmetros propostos por Ravindra *et al.* (2008): levantamento de dados precisos e recentes sobre fontes de emissão, além da revisão desses resultados periodicamente. Ainda assim, a Resolução nº 03/90 do CONAMA prevê, para o material particulado associado aos HPAs, um limite anual de 50 µg/m³ para PM₁₀, mas não considera o PM_{2,5}, aquele de maior impacto na saúde humana.

2.6.1. Efeitos agudos ou a curto prazo

A mudança de estilo de vida da população mundial, passando de um modelo mais tradicional para padrões cada vez mais urbanos, é apontada por Woolcock (1996) como uma das principais causas do aumento da asma na infância entre as décadas de 80 e 90. Sintomas como inflamação e estreitamento de pequenas vias pulmonares, tosse, chiado, congestão e aperto no peito (Bakonyi *et al.*, 2004; Gouveia *et al.*, 2006; Ribeiro, 2008; Calamelli *et al.*, 2012; Karimi *et al.*, 2015) tornaram-se cada vez mais frequentes.

Locais de exploração de minério, como minas abertas, intensificam a emissão de material particulado, sendo diretamente relacionado com o aumento de internações infantis por doenças respiratórias e por doenças cardiovasculares entre adultos de 45 a 64 anos (Braga *et al.*, 2007). Na Amazônia, onde o senso comum tende a desconsiderar a poluição atmosférica por sua floresta ainda exuberante, as queimadas para exploração madeireira e criação de áreas agrícolas têm sido apontadas como principais responsáveis pelo aumento de doenças respiratórias encontradas em crianças, devido a emissão de material particulado gerado por elas (Carmo *et al.*, 2010).

A queima de biomassa, atua como fator determinante no aumento das entradas em hospitais de pacientes com queixas respiratórias. Um estudo feito em São Paulo por Zancul (1998) mostrou números mais elevados de entradas por esse tipo de sintoma na época das queimadas feitas por indústrias ligadas ao setor da cana-de-açúcar. Cançado (2003) concluiu que no período de queima de cana-de-açúcar em Piracicaba, o número de pacientes com problemas respiratórios aumentou 3,5 vezes. Corroborando com os estudos já citados, Lopes e Ribeiro (2006) concluíram que há maior incidência de internações por causas respiratórias em áreas onde há queima de cana.

Bakonyi *et al.* (2004) associaram a poluição atmosférica com a morbidade por doenças respiratórias em crianças do município de Curitiba e concluíram que todos os

poluentes analisados possuíram efeitos sobre esse tipo de doença nas crianças. Um aumento na média de fumaça na cidade, por um período de 3 dias, gerou um aumento de 4,5% na quantidade de consultas por doenças respiratórias, evidenciando a relação direta entre os fatores. Já em São Paulo, a intensificação da poluição atmosférica é associada ao aumento de atendimento hospitalar de idosos com sintomas como pneumonia e gripe (Martins *et al.*, 2002) e ao aumento das taxas de mortalidade de crianças e idosos (Freitas *et al.*, 2004).

Em um estudo feito por Zock *et al.* (2007), foi encontrada uma associação entre a utilização de máscara em limpezas de derramamentos de óleo e doenças no trato respiratório relacionadas a volatilização de compostos orgânicos. Os resultados encontrados pelos autores mostraram que mais da metade dos trabalhadores envolvidos na limpeza do derramamento de óleo do navio-petroleiro Prestige nunca havia usado ou raramente usava máscara de proteção e que aqueles que possuíam o hábito de utilizá-las diariamente apresentaram menores índices de doenças respiratórias.

2.6.2. Efeitos crônicos ou a longo prazo

A quantidade de HPAs absorvida pelos seres humanos por inalação depende do grau de contaminação atmosférica, que está diretamente relacionado ao nível de urbanização, ao tráfego veicular e ao tipo de atividade industrial da área (Álvarez *et al.*, 2016; Nádudvari *et al.*, 2018). Segundo Abdel-Shafy e Mansour (2015) os HPAs interferem na função das membranas celulares e no sistema de enzimas associados a membrana. Áreas industriais e/ou com intenso tráfego de veículos são as mais suscetíveis ao aumento do risco de câncer por vias dermal e/ou inalatória (Khairy e Lohmann, 2013). Por essa razão, regiões com alto índice de urbanização vêm sendo monitoradas ao redor do mundo.

Alguns trabalhos demonstram, em regiões extremamente urbanizadas, que as concentrações médias de HPAs são altas, como observado na Índia com 274 ng.m⁻³ (Kaur *et al.* 2013), 15,87 ng.m⁻³ na Alemanha (Fromme *et al.*, 2004), 13,47 ng.m⁻³ na Arábia Saudita (El-Mubarak *et al.*, 2014), 12,60 ng.m⁻³ na França (Delhomme & Millet, 2012) e 3,21 ng.m⁻³ em Portugal (Slezakova *et al.*, 2013).

Crianças são o grupo mais vulnerável a contaminação por HPA de forma crônica, com níveis de HPA em metabólitos da urina mais altos que nos adultos expostos às mesmas fontes. Nelas os efeitos podem variar entre deficiências no

desenvolvimento cognitivo, no QI e na saúde respiratória, principalmente o desenvolvimento de sintomas asmáticos (Karimi *et al.*, 2015).

2.7. Toxicidade

A contaminação dos seres vivos pode ocorrer direta ou indiretamente, por contato com ambiente contaminado ou inalação e magnificação biológica na cadeia trófica, respectivamente (Ribeiro, 2012). A ampla dispersão desses compostos, no transporte feito por vias aéreas e associado ao material particulado fino, faz com que seus efeitos possam ser encontrados em seres vivos distantes da fonte principal de emissão (Meire *et al.*, 2016).

Em geral, indivíduos em contato com ambientes contaminados, que consomem alimentos defumados ou aqueles expostos ao material particulado, fumantes e trabalhadores expostos por suas ocupações (bombeiros, trabalhadores de plantas de alumínio, limpadores de chaminé, etc), eliminam produtos de degradação do B[a]P em sua urina, sendo esse o principal biomarcador para medir exposição aos HPAs (Strickland *et al.*, 1996).

2.7.1. Genotoxicidade e mutagenicidade

Os HPAs estão associados a efeitos genotóxicos e mutagênicos, sendo as regiões com maiores concentrações as que apresentam maiores evidências de mutagenicidade (Biruk *et al.*, 2017; Jaruga *et al.*, 2017; Rutwoski *et al.* 2019). As maiores taxas de mutagenicidade são encontradas, geralmente, próximas a fontes provenientes de atividades industriais e urbanas, além de agricultura intensiva (Vincent-Hubert *et al.*, 2016). Devido as concentrações de HPAs serem relativamente baixas, ainda é difícil estimar com precisão a mutagenicidade desses compostos (Vincent-Hubert *et al.*, 2016).

HPAs são fortes indutores de atividade da citocromo P450 em vertebrados e são metabolizados em organismos vivos, podendo gerar reações que resultam em dano no DNA induzido por oxidação. Os metabólitos de HPA são responsáveis por gerar derivados de oxigênio nas espécies, como radical hidroxila, radical superóxido e peróxido de hidrogênio. As reações de hidroxila (OH) causam danos nas moléculas biológicas, incluindo DNA, proteínas e lipídeos, e podem levar a um aumento de instabilidade genética, inflamação, redução de antioxidantes, morte de células, apoptose e angiogênese. Se não reparado, o dano no DNA pode levar a efeitos biológicos

perigosos em organismos vivos, incluindo mutações, doenças e morte (Jaruga *et al.*, 2017).

2.7.2. Carcinogenicidade

Os HPAs são altamente lipossolúveis e, por esse motivo, são absorvidos rapidamente pelos intestinos, pelos pulmões e pela pele dos animais (Meire *et al.*, 2007). Uma vez no organismo, os HPAs sofrem transformações nos tecidos e órgãos e produzem intermediários carcinogênicos por meio de uma série de reações enzimáticas (Hall *et al.*, 1989; Warshawsky, 1999; Tang *et al.*, 2013; Talaska *et al.*, 2014). A bioativação dos HPAs carcinogênicos é feita por um processo de oxidação de enzimas, seguido por hidrólise, formando diol-epóxidos, que são mecanismos de ativação (Meire *et al.*, 2007). Além do benzo[a]pireno, o benzo[a]fluorantreno, o benzo[a]antraceno, o indeno[1,2,3-c,d]pireno e o dibenzo[a,h]antraceno também foram apontados como compostos carcinogênicos após testes com animais em laboratório (IARC, 2005).

A carcinogenicidade de alguns HPAs pode ser explicada pela teoria da região de baía (Meire *et al.*, 2007). A região de baía é uma característica estrutural onde os átomos de hidrogênio possuem menor ressonância do que o anel aromático. Nessa região, é maior a possibilidade da molécula sofrer reação e se ligar covalentemente a guanina, da fita dupla de DNA (Jerina *et al.*, 1978; Conney, 1982; Meire *et al.*, 2008). Essa teoria elucida a maior probabilidade dos compostos serem cancerígenos, com o oxigênio sendo inserido em posições próximas a esta região.

O potencial carcinogênico de cada um dos 16 HPAs principais são apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Fórmula química e carcinogenicidade em seres humanos dos 16 compostos considerados prioridades pela US-EPA (adaptado de EPA, 1993; WHO, 1998; EPA, 2005; IARC, 2005; Liao & Chiang, 2006).

Composto	Fórmula Química	Carcinogenicidade em Humanos
Acenafteno	C12H10	B2
Acenaftileno	C12H8	*
Antraceno	C14H10	*
Benzo(a)antraceno	C18H12	2A
Benzo(a)pireno	C20H12	2A
Benzo(b)fluoranteno	C20H12	2B
Benzo(g,h,i)perileno	C22H12	*
Benzo(k)fluoranteno	C20H12	2B
Criseno	C18H12	B2
Dibenzo(a,h)antraceno	C22H14	2A
Fenantreno	C14H10	*
Fluoranteno	C16H10	*
Fluoreno	C13H10	*
Indeno(1,2,3-cd)pireno	C22H12	B2
Naftaleno	C10H8	2B
Pireno	C16H10	*

2A: Provavelmente carcinogênico para humanos com evidências suficientes; 2B: Possivelmente carcinogênico para humanos com evidências suficientes para animais e possíveis evidências para humanos; B2: Provavelmente carcinogênico para humanos com evidências inadequadas; *: Não classificado como carcinogênico para humanos.

2.7.3. Outros efeitos tóxicos

Os HPAs podem induzir uma diminuição na metilação do DNA, que desempenha papel fundamental no desenvolvimento humano, regulando a inativação do cromossomo X, *imprinting* genômico, estabilidade cromossômica e transcrição genética (Lee *et al.*, 2016). Evidências indicam que desregulações na metilação do DNA podem ser eventos precursores de desenvolvimento de tumores e câncer (Nishida *et al.*, 2013).

Alguns compostos, como o B[a]P, cruzaram rapidamente a barreira placentária em testes feitos em ratos e camundongos, indicando que a contaminação passa do indivíduo para o feto (Withey *et al.*, 1993; Meire *et al.*, 2007). A exposição prenatal a HPAs é inversamente proporcional ao desenvolvimento neural de crianças entre 0 e 3 anos, indicando diminuição no quociente de inteligência e do desenvolvimento cognitivo (Perera *et al.*, 2006; Sheng *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2016), além de alterações epigenéticas nas células do sangue do cordão umbilical (Lee *et al.*, 2016).

Os HPAs, principalmente o B[a]P, podem gerar impactos significativamente negativos no desenvolvimento da expressão de gene de risco de autismo, associado a diminuição da capacidade de aprendizagem e memória da criança (Sheng *et al.*, 2010).

2.8. Principais técnicas de monitoramento da poluição atmosférica

Para o monitoramento de poluentes atmosféricos, os principais métodos se baseiam na utilização de amostradores ativos e passivos. Os amostradores passivos funcionam com discos de espuma de poliuretano (EPU) que absorvem uma ampla variedade de compostos orgânicos presentes na atmosfera devido à sua capacidade de absorção (Estellano *et al.*, 2012; Okeme *et al.*, 2017).

Os amostradores ativos dependem de energia elétrica durante todo o tempo de amostragem (Meire, 2011), mas são capazes de determinar quantitativamente a concentração dos compostos alvos dos estudos (Yusa *et al.*, 2009). Além de demandar mais recursos, a dependência de energia por parte dos amostradores ativos dificulta sua utilização em estudos com uma grande quantidade de pontos de amostragem e/ou pesquisas em áreas remotas onde não há acesso a energia elétrica (Meire, 2011).

Nesse sentido, o uso de amostradores passivos se justifica pela sua eficácia econômica, além da sua fácil instalação e de não depender de energia elétrica para seu funcionamento, possibilitando sua utilização em monitoramento simultâneo em vários sítios (Shoieb and Harner, 2002; Bohlin *et al.*, 2008; Harner *et al.*, 2013; Saini *et al.*, 2015; Okeme *et al.*, 2017). Outras vantagens são seus baixos limites de detecção e análises laboratoriais menos custosas (Meire *et al.*, 2019), além de serem extremamente eficientes na detecção de Compostos Orgânicos Semivoláteis como HPAs, pesticidas organoclorados (OCPs) e bifenilas policloradas (PCBs) (Álvarez *et al.*, 2016).

As EPUs são expostas por um período de aproximadamente 90 dias em câmaras de aço inox que protegem os discos de influências de ações meteorológicas diretas e de contato com radiação solar. Os amostradores devem ser instalados, preferencialmente, em locais protegidos de interação humana, uma vez que a abertura dos amostradores pode alterar o resultado final das amostras.

O processo de amostragem depende de correntes atmosféricas e é baseado no princípio da difusão de moléculas em uma camada estática de gás criada entre o ar e a superfície adsorvente, obedecendo a primeira Lei de Fick, uma equação diferencial para difusão em estado estacionário (Cruz e Campos, 2002) representada pela fórmula:

$$F = - DA \, dC / dX$$

Onde D é o coeficiente de difusão, A é a área de seção transversal percorrida pela difusão e dC / dX é o gradiente de concentração perpendicular a área A. O sinal negativo indica que o fluxo ocorre na direção contrária à do gradiente de difusão, ou seja, a concentração de analito descrece na direção da difusão (Meire, 2011).

A utilização dos domos de aço inoxidável para reduzir a influência de ventos fortes é justificada por essa lei, uma vez que a incorporação de moléculas apolares nas espumas de poliuretano apresenta forte relação com a velocidade do vento. As pequenas aberturas (entre os domos e na parte inferior do domo menor) permitem que haja uma transferência de massas de ar entre o ar e a espuma (Shoeib e Harner, 2002; Pozo *et al.*, 2004; Guida, 2016).

A técnica de amostragem passiva pode ser considerada recente, tendo sido desenvolvida por Shoieb e Harner em 2002, possibilitando um monitoramento atmosférico eficaz, capaz de mapear a concentração atmosférica de diversas substâncias químicas (Pozo *et al.*, 2006 e 2009).

Os amostradores passivos atmosféricos começaram a ser amplamente empregados em estudos sobre a qualidade do ar a partir da elaboração do *Global Atmospheric Passive Sampling Network* (GAPS), um projeto de dimensões globais, que utiliza discos de espuma de poliuretano desde 2004 para medir as concentrações de Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) em seus 50 amostradores instalados em sete continentes e gerar um banco de dados que permita avaliar o mecanismo de transporte desses poluentes em escala global (Harner *et al.*, 2006b; Pozo *et al.*, 2009).

O método de amostragem tem sido usado com sucesso em escalas geográficas regionais (Choi *et al.*, 2009; Khairy e Lohmann, 2012; Meire *et al.*, 2012; Pozo *et al.*, 2012; Pozo *et al.*, 2015; Álvarez *et al.*, 2016; Meire *et al.*, 2016; Carratalá *et al.*, 2017), nacionais (Liu *et al.*, 2007; Estellano *et al.*, 2012; Cheng *et al.*, 2013; Meire *et al.*, 2019), continentais (Klanova *et al.*, 2009; Yao *et al.*, 2016) e em escala global (Bohlin *et al.*, 2008; Pozo *et al.*, 2009).

O Guia do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP – United Nations Environment Programme), desenvolvido para atender às exigências da

Convenção de Estocolmo, incentiva a utilização desse tipo de amostragem, principalmente em países em desenvolvimento, por ser um método barato (UNEP, 2002; Álvarez *et al.*, 2016).

O estudo feito por Bohlin *et al.* (2008) utilizou amostradores passivos e observou concentrações de POPs similares às aquelas encontradas previamente por amostradores ativos na mesma região, comprovando que, mesmo considerando variações nos resultados para as duas técnicas, é possível obter dados confiáveis de forma mais simples, rápida e barata.

2.9. Benzo[a]Pireno

O Benzo[a]Pireno (B[a]P) é um dos HPAs mais conhecidos e estudados. No começo da década de 70, ele já era considerado um composto altamente cancerígeno e com agravante de ter distribuição mundial (Caruso & Alaburda, 2008). Tendo sido o único HPA já testado diretamente em animal (hamster), os indivíduos desenvolveram câncer de pulmão quando expostos a inalação de B[a]P (WHO, 2000). Indivíduos contaminados passam o composto para o feto, uma vez que o B[a]P tem a capacidade de atravessar rapidamente a barreira placentária (Withey *et al.*, 1993; Meire *et al.*, 2007). A legislação brasileira prevê como limite máximo $0,7 \mu\text{g.L}^{-1}$ de benzo[a]pireno em águas potáveis e $0,03 \mu\text{g.L}^{-1}$ nos alimentos, mas ainda não prevê um limite de exposição para o B[a]P atmosférico.

Capítulo 3. Objetivos

3.1. Objetivo geral:

Determinar as concentrações atmosféricas de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), utilizando amostradores passivos de poliuretano (EPU) ao longo de gradientes espaciais no município de Macaé, e calcular as estimativas de benzo[a]pireno-equivalente para os pontos amostrados.

3.2. Objetivos específicos:

- Avaliar a variação espacial de HPAs no município de Macaé.
- Determinar a frequência de HPAs nas amostras atmosféricas.
- Identificar possíveis fontes responsáveis pela presença de HPAs.
- Verificar se os compostos orgânicos (HPAs) analisados excedem os limites estabelecidos como seguros pelos organismos nacionais e internacionais.
- Verificar o potencial carcinogênico dos pontos de amostragem por meio de estimativas de benzo[a]pireno-equivalente.

Capítulo 4. Materiais e métodos

4.1. Área de estudo

Macaé é uma cidade costeira (Figura 3) que está localizada no Norte Fluminense, sendo parte importante da economia do Estado do Rio de Janeiro. Sua área abrange 1.215,291 km² (IBGE), sendo 23 km de litoral, e corresponde a 12,5% da Região Norte Fluminense. Está localizada a uma latitude 22°22'33" S e longitude 41°46'30" O. O clima da cidade é tropical, com temperatura média de 18°C a 30°C (Prefeitura Municipal de Macaé, 2019).

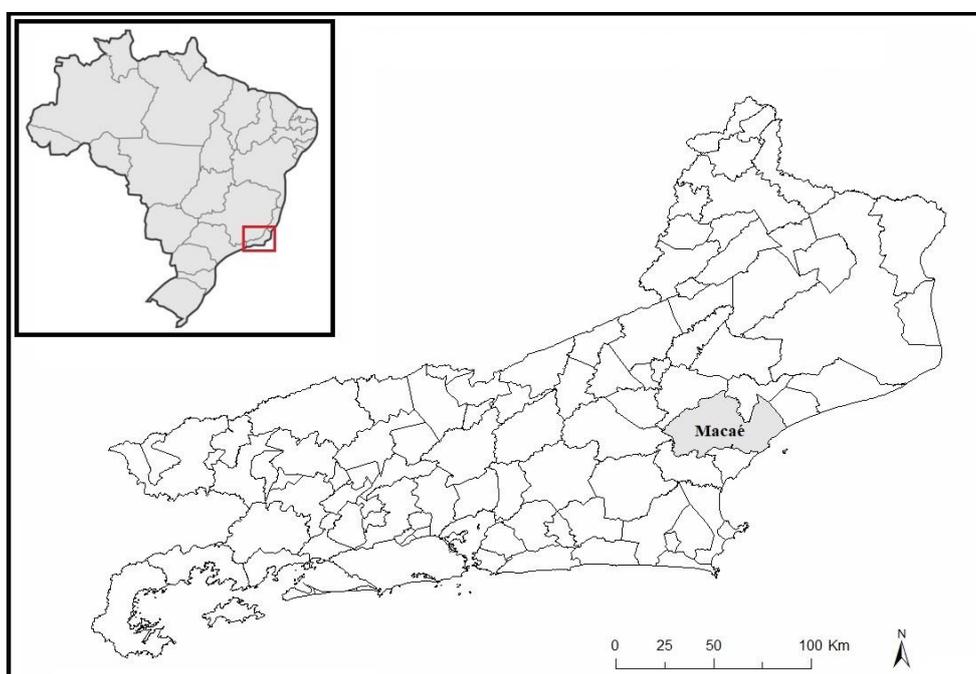


Figura 3: Localização da área de estudo. Município de Macaé, Estado do Rio de Janeiro, Brasil. Fonte: Adaptado de IBGE, 2010.

Macaé está inserida na Bacia Hidrográfica do Rio Macaé, responsável pelo abastecimento de água da cidade, e se estende desde as montanhas da Serra do Mar até uma extensa planície litorânea que vai de encontro ao oceano Atlântico, sendo dividida em 12 unidades de relevo (Santos *et al.*, 2004; Freitas *et al.*, 2015). Fatores antrópicos podem ser considerados, juntamente aos processos geológicos (erosão, intemperismo, deposição, sedimentação e metamorfismo), como agentes modificadores do relevo na região, evidenciados por assoreamento dos rios e desmatamento (Santos *et al.*, 2004).

Desde o começo da década de 1940, a bacia do Rio Macaé vem sofrendo intensa degradação ambiental por desmatamento, queima de madeira e atividades agrícolas,

principalmente plantações de café e de cana-de-açúcar (Ramires, 1991; Marçal *et al.*, 2009). Os impactos sofridos aumentaram com a intensificação das atividades petrolíferas no início dos anos 70, atreladas a um crescimento exponencial de urbanização sem planejamento (Coutinho, 2011).

A economia da cidade é baseada nas atividades de óleo e gás, sendo parte da Bacia Sedimentar de Campos (Petrobras, 2019). A Bacia de Campos é a maior bacia sedimentar e reservatório de petróleo do Brasil, operando em cerca de 44 campos de prospecção e 591 poços de produção. Adicionalmente, 19,7 milhões de metros cúbicos de gás natural prospectados na Bacia de Campos são processados no terminal de plantas de Macaé, o que categoriza a cidade como a maior processadora nacional no país. De acordo com a ANP, durante os últimos cinco anos, Macaé acumulou aproximadamente 600 milhões de dólares em *royalties*, sendo 2016 o menos *income* (US\$ 73 milhões) e 2018 o maior *income* (US\$ 149 milhões) (ANP, 2019).

No último Censo realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), em 2010, Macaé apresentou uma densidade demográfica de 169,89 habitantes por km² e uma população total de 206.728 pessoas. Com a instalação das indústrias do setor de óleo e gás na década de 70, a cidade tem apresentado um crescimento populacional expressivo, tendo aumentado 4,4 vezes, de 47.220 em 1970 para 206.728 pessoas em 2011 (Molisani *et al.*, 2013). A urbanização acelerada acarretou diversos problemas estruturais como falta de saneamento básico, com o esgoto primário sendo despejado *in natura* nos cursos d'água, crescimento exponencial da frota veicular, desmatamento e diminuição do habitat natural de diversas espécies como restingas e matas ciliares, entre outros (Carvalho *et al.*, 2000; Silva *et al.*, 2008).

4.1.1. Pontos de amostragem

Os pontos de amostragem do presente estudo foram escolhidos estrategicamente com objetivo de abranger a maior área possível do município (Figura 4). Seguindo os dois principais eixos, dos três eixos de urbanização propostos por Ramires (1991), os pontos amostrais foram fixados ao longo da Rodovia Amaral Peixoto em direção a Imboassica e em direção a Cabiúnas. Fora dos eixos foram instalados também amostradores como possíveis pontos de controle. A tabela 3 apresenta informações sobre as amostras, bem como os dados meteorológicos referentes ao período de amostragem.



Figura 4: Pontos escolhidos para amostragem marcados em amarelo Fonte: *Google Earth*, 15 de julho de 2018, 14h.

Tabela 3: Descrição de informações referentes a cada amostra no período de amostragem.

	P01	P02/B01	P03	P04	P05/B02	P06/B03
Local	Centro	NUPEM	IFF	Alto da Glória	Parque Atalaia	Ilha de Santana
Localização Geográfica (Latitude/Longitude)	22°22'57''S/ 41°46'36''O	22°19'40''S/ 41°44'10''O	22°24'19''S/ 41°50'41''O	22°23'59''S/ 41°48'18''O	22°18'34''S/ 42°00'09''O	22°24'59''S/ 41°42'22''O
Altitude (m)	3	5	15	32	85	150
Período de Amostragem	08/10/2018 - 07/01/2019	09/10/2018 - 07/01/2019	09/10/2018 - 07/01/2019	09/10/2018 - 08/01/2019	10/10/2018 - 09/01/2019	11/10/2018 - 08/01/2019
Exposição (dias)	91	90	90	91	91	89
Temperatura Média (°C)	24,2	24,2	24,3	24,3	24,3	24,3
Precipitação acumulada no período de amostragem (mm)	513	513	513	513	513	501
Vento (m/s)	2,6	2,6	2,6	2,7	2,7	2,6

* Fonte: Instituto Nacional de Meteorologia (INMET)

Neste contexto, seis pontos de amostragem foram escolhidos ao longo da cidade de Macaé (P01, P02, P03, P04, P05 e P06), onde os amostradores passivos foram instalados e expostos por um período de 90 dias. A instalação de todos os equipamentos foi autorizada pelos respectivos responsáveis. Foram coletados, também, três brancos de campo (B01, B02, B03), escolhidos aleatoriamente, para monitorar possíveis contaminações das amostras durante o transporte e o armazenamento.

O trabalho de campo para instalação dos amostradores foi feito entre os dias 08 e 11 de outubro de 2018 e, para a retirada dos mesmos, entre os dias 07 e 10 de janeiro de 2019, respeitando o tempo de amostragem de aproximadamente 90 dias. Os recipientes das espumas foram etiquetados com o código P (ponto) e o número da amostra, seguindo a ordem de instalação dos amostradores.

Três brancos de campo (B01, B02 e B03) foram coletados nos pontos P02, P05 e P06 respectivamente. Eles ficaram expostos a correntes de ar por um período de dois minutos para, então, logo em seguida, retornar ao recipiente de vidro de origem.

No ponto mais urbanizado (P01), localizado no centro da cidade, o amostrador foi instalado no alto de um poste na Rua Teixeira de Gouveia, número 1577, em frente à casa 5, próxima ao porto de Imbetiba e do Terminal Rodoviário Central, com grande circulação de navios e veículos. Sua localização exata é $22^{\circ}22'57''$ S / $41^{\circ}46'36''$ O e tem três metros de altitude, aproximadamente. A fixação foi feita utilizando abraçadeiras plásticas ao redor do poste.

O ponto P02 foi instalado em uma localização estratégica com alta densidade populacional, além de estar próximo a área industrializada e de um aeroporto com grande circulação de aeronaves. A instalação, no território da Universidade Federal do Rio de Janeiro, no Instituto de Biodiversidade e Sustentabilidade (NUPEM/UFRJ), foi feita em suporte de metal na torre onde fica localizada a caixa d'água, fixado por abraçadeiras de plástico, e sua localização exata é $22^{\circ}19'40''$ S / $41^{\circ}44'10''$ O em aproximadamente cinco metros de altitude.

O ponto P03 fica próximo a um complexo industrial com intenso tráfego de veículos, por sua proximidade com uma importante rodovia da cidade (Rodovia Amaral Peixoto) e com um terminal rodoviário municipal. Sua localização exata é $22^{\circ}24'19''$ S / $41^{\circ}50'41''$ O e tem aproximadamente 15 metros de altitude. O amostrador foi instalado no terraço do Instituto Federal Fluminense (IFF) e fixado com abraçadeiras de plástico.

Em um ponto moderadamente urbanizado (P04), localizado no bairro Alto da Glória, a instalação foi feita em residência localizada no quarto andar de um edifício, na Rua José de César Melo, número 1009. Sua localização exata é 22°23'59'' S / 41°48'18'' O e tem 32 metros de altitude, aproximadamente. O amostrador foi fixado na parede da varanda, espaço aberto com melhor corrente de ar, por meio de dois parafusos.

O ponto P05 foi escolhido como possível ponto de controle, por estar localizado em um remanescente de Mata Atlântica, indicando uma área mais preservada e mais afastada da urbanização. Criado em 1995, o Parque Natural Municipal do Atalaia possui 235 hectares, sendo 75% de mata fechada (Prefeitura Municipal de Macaé, 2019). O Parque fica localizado na Rodovia RJ-162 e o amostrador encontra-se nas coordenadas 22°18'34'' S / 42°00'09' O, com 85 metros de altitude.

A Ilha de Santana (P06), a maior dentre as ilhas do Arquipélago de Santana, com 1.192 km² (Bauer *et al.*, 2017), foi escolhida por ser uma área preservada pertencente à Marinha do Brasil e, conseqüentemente, um possível ponto de controle. Para sua instalação, foi necessária uma autorização prévia do Centro de Auxílios à Navegação Almirante Moraes Rego (CAMR) para o desembarque na ilha e a instalação do equipamento, que foi fixado à estrutura do farol, a 150 metros de altitude, por abraçadeiras de plástico (Figura 5). Sua localização exata é 22°24'59'' S / 41°42'22' O.

4.2. Procedimentos de amostragem

4.2.1. Técnicas de coleta - EPU

A coleta do material foi feita por meio da exposição de espumas de poliuretano (EPU) armazenadas em domos de aço inox pelo período de aproximadamente 90 dias, de outubro de 2018 a janeiro de 2019. O período de exposição é baseado no estudo de Shoeib e Harner (2002) que concluíram 90 dias como o máximo de retenção das EPUs, sendo o momento em que a concentração dos analitos no meio adsorvente e no ar atingem o estado de equilíbrio, baseado no Coeficiente de Transferência de Massa de ar (CTM).

Os domos de aço *inox* foram lavados previamente com água corrente e detergente neutro e armazenadas em sacos de polietileno. Os domos possuem diâmetro externo superior de 30 cm e inferior de 20 cm, com uma abertura de 2,5 cm entre eles e uma grade em seu interior onde foram depositados os discos de espuma (Figura 5). A

abertura entre as duas partes do domo e os pequenos orifícios localizados na parte inferior permitem a passagem de fluxo de ar do meio externo para a espuma.

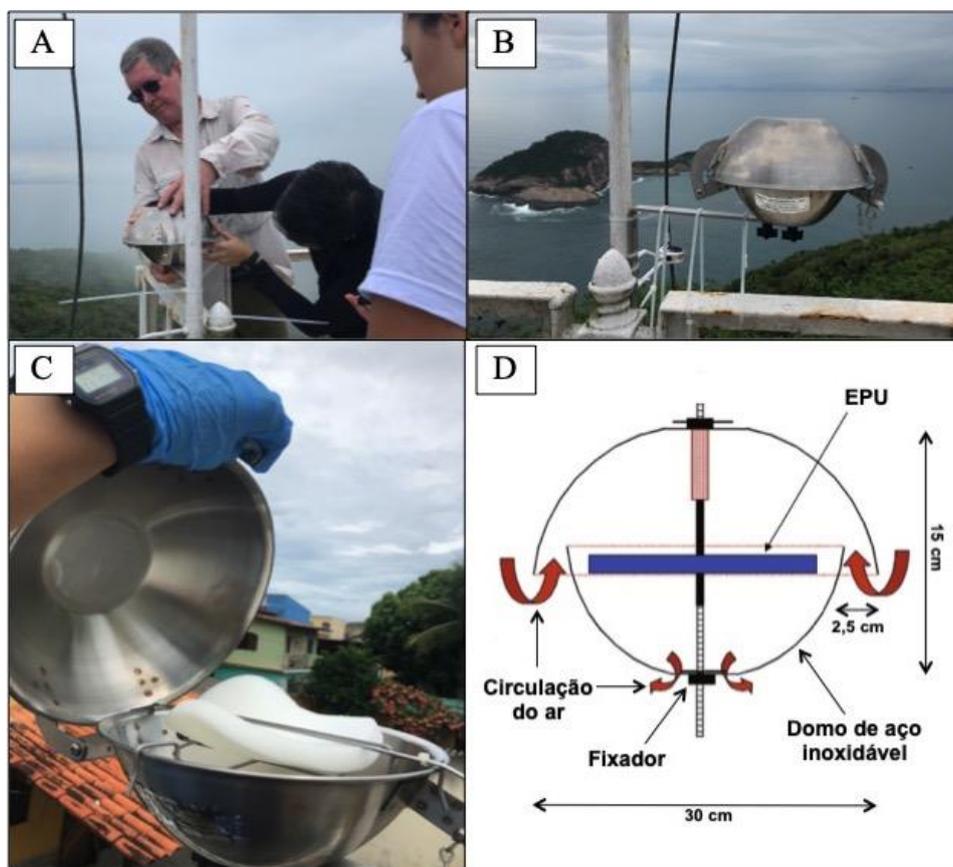


Figura 5: a) Instalação do amostrador em um dos pontos de amostragem (Ilha de Santana); b) Amostrador atmosférico passivo instalado na Ilha de Santana; c) Interior do amostrador, mostrando o suporte da espuma (Fotos: Rejane C. Marques, Camilla Szerman e Giovanna Rangel, respectivamente); d) Desenho esquemático do amostrador (adaptado de Guida, 2016).

Os discos de espuma de poliuretano utilizados possuem 14 cm de diâmetro, 1,35 cm de espessura, 365 cm² de área de superfície, 4,40 g de massa, 207 cm³ de volume, 0,0213 g.cm⁻³ de densidade (TISCH *Environmental*, Cleves, Ohio, EUA) (Figura 6). A técnica é considerada semiquantitativa, já que o volume de ar (m³) é estimado de acordo com a dessorção de padrões deuterados. Toda a incorporação ou dessorção dos compostos químicos se dá pelo processo de difusão, segundo a primeira Lei de Fick (Cruz e Campos, 2002; Guida, 2016). Sendo assim, baseado em uma média global de calibração feita em diferentes e extensos estudos ambientais, os amostradores passivos do tipo EPU apresentam uma taxa de amostragem que varia de 4 a 5 m³ de ar por dia (Pozo *et al.*, 2009; Shoeib e Harner, 2002; Harner *et al.* 2013).

As espumas foram preparadas em duas etapas, antes de serem instaladas nos pontos de amostragem. As mesmas foram lavadas em água corrente e extraídas em

Soxhlet automatizado em acetona (Tedia *High Purity Solvents*, Fairfield, Ohio, EUA) e éter de petróleo (Tedia *High Purity Solvents*, Fairfield, Ohio, EUA) e, posteriormente, secas em dessecador com fluxo constante de nitrogênio (N₂), até secagem completa.



Figura 6: Discos de espuma de poliuretano após serem lavados em água corrente no processo de preparação das amostras (Foto: Camilla Szerman).

Antes e depois do processo de amostragem, as espumas foram armazenadas em recipientes de vidro, previamente lavados e muflados a 400°C no Laboratório de Radioisótopos Eduardo Penna Franca (LREPF/IBCCF/UFRJ), lacrados com Teflon, envoltos em papel alumínio (Figura 7) e por fim fechados em sacos do tipo zip para evitar sua contaminação por fatores externos.



Figura 7: a) Espumas em recipientes de vidro, devidamente lacrados, após período de exposição; b) Brancos de campo, também devidamente lacrados (Fotos: Camilla Szerman).

4.2.2. Controle de qualidade analítica

Para garantir a qualidade do método de análise, para cada bateria de amostras, um branco analítico foi incluído, sendo submetido a mesma metodologia desenvolvida para as amostras. No total, foram analisadas doze amostras, dentre elas três brancos de campo, e três brancos analíticos.

Com o objetivo de avaliar possíveis contaminações no processo de amostragem e transporte, três brancos de campo foram coletados de forma aleatória durante a instalação dos amostradores. Os brancos de campo também passam por todo o processo de análise das amostras, diferindo apenas no tempo de exposição, sendo cada um exposto ao ar livre por apenas dois minutos e retornando aos recipientes de vidro logo em seguida.

Inicialmente, toda a vidraria utilizada durante o processo analítico foi lavada com água corrente e detergente neutro, secas e rinsadas com acetona, diclorometano (Tedia High Purity Solvents, Fairfield, Ohio, EUA) e n-hexano (Tedia High Purity Solvents, Fairfield, Ohio, EUA) (três vezes cada); a escolha dos solventes se dá pela variação da polaridade entre eles, o que permite o carreamento e descontaminação de um maior espectro de contaminantes orgânicos. Todos os solventes utilizados ao longo do procedimento analítico foram de pureza grau HPLC/*Spectro*.

Antes de iniciar o processo de extração, cada espuma foi primeiramente fortificada com 0,05 mL a 4 µg.mL⁻¹ de HPA Mix Surrogate Marcado (CRM47543 - *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix. Sigma-Aldrich Corporation, Bellefonte, Pensilvânia, EUA*) (D8-Naftaleno, D10-Acenafteno, D10-Fenantreno, D12-Criseno e D12-Benzo[a]pireno), mistura contendo padrões marcados, a fim de garantir a precisão e testar a recuperação individual dos extratos.

4.2.3. Experimental

As espumas de poliuretano foram extraídas em um sistema automático de extração *Soxhlet* (Buchi, *Extraction system B-811*), cada bateria foi extraída em dois ciclos. Um ciclo de extração, com duração de 40 minutos, circula o solvente aquecido que percorre o sistema e mantém a amostra embebida no solvente quente entre ciclos de destilação. O segundo é um ciclo de rinsagem da amostra com duração de 20 minutos. Foram utilizados 150 mL de éter de petróleo e 1 mL de isooctano (*Tedia High Purity Solvents, Fairfield, Ohio, EUA*) em cada amostra, sem troca de solvente entre os ciclos. Ao final da extração de cada bateria, foi retirado o excesso de solvente das EPU

utilizando um bastão de vidro previamente descontaminado, para recuperar o máximo de analito possível. Em seguida, as espumas foram descartadas e os extratos foram concentrados, até aproximadamente 5 mL. As temperaturas praticadas no sistema de extração Soxhlet B-811 são todas previamente programadas com valores simbólicos de acordo com as propriedades físico-químicas de cada solvente.

Um processo adicional de concentração foi feito por fluxo reduzido de nitrogênio antes de passar as amostras por coluna cromatográfica aberta de purificação. As colunas de vidro, com 1 cm de diâmetro, foram montadas de baixo para cima com algodão previamente descontaminado, uma pequena quantidade de sulfato de sódio, 1 g de sílica neutra e mais uma pequena quantidade de sulfato de sódio, seguindo esta sequência, para reter a umidade e evitar a possível presença de água nas amostras. A ativação da coluna foi feita com 10 mL de n-hexano e as amostras foram transferidas em seguida utilizando pipeta *Pasteur*. Aproximadamente 1 mL de n-hexano foi utilizado para rinsar os recipientes contendo os extratos e as paredes da coluna (por três vezes) e, por fim, eluiu-se a coluna com mais 10 mL de n-hexano.

Os produtos das colunas foram novamente expostos a fluxo reduzido de nitrogênio, em um terceiro momento de concentração dos extratos, para em seguida serem transferidos para vials ambarados de 1,5 mL. Os vials voltaram para o fluxo de nitrogênio para que fossem concentrados até chegar a 0,5 mL de volume final. Por fim, os extratos limpos e concentrados (0,5 mL) foram ressuspensos em 0,3 mL de isooctano e 0,2 mL de padrão interno Terfenil D14 (*Sigma-Aldrich Corporation*, Bellefonte, Pensilvânia, EUA) a $1 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, totalizando 1 mL.

4.3. Identificação e quantificação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

A grande variedade da composição das misturas, a complexidade das amostras e as baixas concentrações normalmente observadas, faz com que métodos analíticos seletivos e altamente sensíveis sejam necessários para a identificação e a quantificação dos HPAs (Netto *et al.*, 2000).

A cromatografia foi realizada em é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura e tem uma boa resolução com baixos limites de detecção (Anjos, 2012). Todo o processo analítico foi feito no LREPF, localizado no Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho (IBCCF) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), no cromatógrafo gasoso (*Agilent 7890*) acoplado a um espectrômetro de

massas quadrupolo (*Agilent 5975*) com fonte de ionização por impacto de elétrons (EI) em modo seletivo de íons (SIM). A coluna (fase estacionária) utilizada foi de sílica fundida, de 60 m x 250 μm x 0,25 μm de espessura do filme (HP-5MS, Quadrex Corporation, Woodbridge, E.U.A.).

O gás hélio com 99,999% de pureza foi utilizado como carreador (fase móvel), em fluxo constante de 0,8 mL/min. 1 mL da amostra foi injetado a 290°C em modo Splitless, com a rampa de aquecimento da coluna cromatográfica começando em 50°C e sendo mantida, inicialmente, por 1 minuto. Em seguida, a temperatura do forno foi programada para aumentar 25°C/min até atingir 130°C, sendo mantida nessa temperatura por 3 minutos. Em seguida, foi programada para aumentar 5°C/min até atingir 280°C e mantida por 10 minutos. Por fim, aumentando 2°C/min até chegar a 290°C, sendo mantida essa temperatura por 15 minutos, totalizando 67 minutos de corrida, conforme mostra a figura 8. A linha de transferência foi fixada a 250°C e a fonte a 290°C.

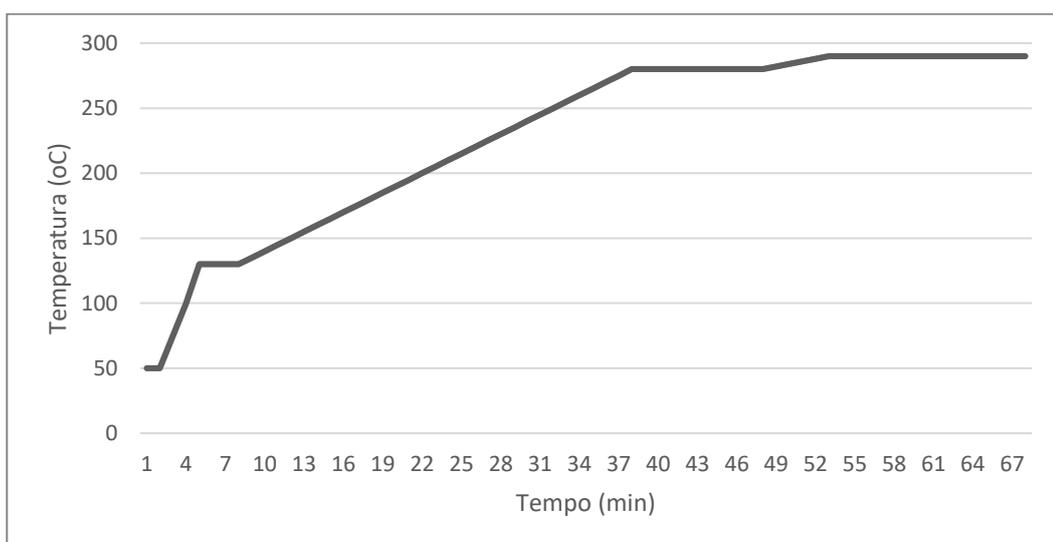


Figura 8: Gráfico de rampa de temperatura durante a corrida cromatográfica do presente estudo.

A quantificação dos HPAs baseou-se em uma curva de calibração linear (área x concentração) de seis diferentes concentrações (de 10 a 250 $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$), utilizando um padrão analítico: HPA Mix Nativo + Terphenyl D14 (Padrão Interno) + Isooctano (Solvente). A identificação dos compostos alvos baseou-se no tempo de retenção padrão de cada um e foi confirmada por seus respectivos íons.

A mistura padrão HPA Mix Nativo é formada pelos compostos alvos desse estudo, somados a compostos marcados (*), sendo eles: Naftaleno D8*, Naftaleno,

1metil-naftaleno, 2metil-naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno D10*, Acenafteno, Fluoreno, Dibenzotiofeno, Fenantreno D10*, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo[a]antraceno, Criseno D12*, Criseno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[e]pireno, Benzo[a]pireno D12*, Benzo[a]pireno, Perileno, Indeno[1,2,3-cd]pireno, Dibenzo[a,h]antraceno e Benzo[g,h,i]perileno.

4.4. Cálculo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos atmosféricos

Com o objetivo de mensurar as concentrações de HPAs na atmosfera e converter os valores para uma unidade mais usual ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$), foi utilizada uma taxa de amostragem estimada para a EPU que é de $5 \text{ m}^3/\text{dia}$ de ar por dia (taxa de amostragem ou *sampling rate*), definido por Harner *et al.* (2013), que representa a capacidade das EPU de adsorver os compostos por dia. A escolha da taxa se deu pelo fato do estudo de Harner *et al.* (2013) ter sido o primeiro a calibrar e utilizar amostras em EPU para HPAs e comparar os resultados com aqueles obtidos em amostragens de grande volume.

O cálculo de cada ponto de amostragem foi baseado no tempo (em dias) de exposição de sua respectiva amostra e da concentração individual dos HPAs determinada na espuma:

$$[] \text{HPA}_{\text{atm}} = \text{HPA}_{\text{ind}} / (R * \text{Dex})$$

Sendo [] HPA_{atm} a concentração de HPA na atmosfera ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$), HPA_{ind} a concentração dos compostos individuais em cada amostra (ng/EPU), R o *sampling rate* e Dex a quantidade de dias que a amostra ficou exposta a massas de ar.

4.5. Dados meteorológicos e análise de retrotrajetória de massas de ar

Os dados meteorológicos (ex. umidade, temperatura e velocidade do vento) da cidade de Macaé são encontrados no endereço eletrônico do Instituto Nacional de Meteorologia (<http://www.inmet.gov.br>). Este órgão é responsável por monitorar parâmetros atmosféricos e a análise desses dados permite compreender melhor o comportamento dos poluentes durante seu transporte.

Essa ferramenta atua como um banco de dados, fornecendo informações para todos os parâmetros a cada hora e é possível pesquisar para um período de até três meses. No presente trabalho, os dados meteorológicos do período de amostragem (de

08/10/2018 a 10/01/2019) foram obtidos e salvos em forma de tabela para análise da influência meteorológica na amostragem.

Para investigar a influência da circulação de ar em larga escala nas concentrações atmosféricas de HPAs em Macaé, retrotrajetórias de cinco dias chegando ao ponto P06 (Ilha de Santana) foram calculadas a cada 48h a 01:00 UTC usando o modelo HYSPLIT (Draxler e Rolph, 2011). As retrotrajetórias foram calculadas semanalmente do ponto de amostragem P06 durante todo o tempo de exposição das EPU (Anexo I).

4.6. Tratamento dos dados

Os resultados foram tratados utilizando Excel 2016 ®. Primeiramente, as concentrações dos compostos foram corrigidas pelo branco de analítico respectivo a cada bateria, sendo: as concentrações dos brancos de campo B01, B02 e B03 corrigidas pelo Branco Analítico 01; as concentrações das amostras P01, P02 e P03 corrigidas pelo Branco Analítico 02; as concentrações de P04, P05 e P06 corrigidas pelo Branco Analítico 03.

O valor de recuperação das amostras foi calculado levando em consideração a concentração de cada composto marcado na mistura padrão. A correção das concentrações foi então feita baseada na recuperação desses compostos em cada amostra e seus números de anéis aromáticos, como mostra a tabela 4.

Após a correção das concentrações, foi calculado o limite de quantificação do método (LOQ). Para fins de análise, os valores das concentrações encontrados abaixo do LOQ foram desconsiderados. O LOQ foi calculado, em ng/EPU, como a média das concentrações dos compostos nos brancos de campo corrigidos pelo branco analítico, somada a três vezes o valor do desvio padrão do respectivo composto (Guida, 2016), como mostra a fórmula:

$$\text{LOQ} = \text{Med} [] + (3 \text{ DP})$$

Onde Med [] é a média das concentrações do composto e DP é o respectivo desvio padrão.

Em seguida, a concentração de HPA total em cada amostra foi calculada pelo somatório das concentrações dos compostos que ficaram acima do limite de detecção, para então, calcular a concentração desses compostos na atmosfera.

Tabela 4: Compostos alvos do estudo, número de anéis aromáticos e os padrões marcados utilizados em suas respectivas correções.

Composto	Número de Anéis	Padrão Marcado
Naftaleno	2	Naftaleno D8
1metil-naftaleno	2	Naftaleno D8
2metil-naftaleno	2	Naftaleno D8
Acnaftileno	3	Acenafteno D10
Acenafteno	3	Acenafteno D10
Fluoreno	3	Acenafteno D10
Dibenzotiofeno	3	Acenafteno D10
Fenantreno	3	Acenafteno D10
Antraceno	3	Acenafteno D10
Fluoranteno	4	Criseno D12
Pireno	4	Criseno D12
Benzo[a]antraceno	4	Criseno D12
Criseno	4	Criseno D12
Benzo[b]fluoranteno	5	Benzo[a]pireno D12
Benzo[k]fluoranteno	5	Benzo[a]pireno D12
Benzo[e]pireno	5	Benzo[a]pireno D12
Benzo[a]pireno	5	Benzo[a]pireno D12
Perileno	5	Benzo[a]pireno D12
Indeno[123cd]pireno	6	Benzo[a]pireno D12
Dibenzo[ah]antraceno	5	Benzo[a]pireno D12
Benzo[ghi]perileno	6	Benzo[a]pireno D12

4.7. Avaliação da toxicidade pela estimativa do Benzo[a]Pireno-equivalente

Por ser o HPA com maior potencial carcinogênico em animais, os resultados foram calculados também em benzo[a]pireno-equivalente (B[a]P_{eq}). Para isto, foram selecionadas as concentrações corrigidas dos sete HPAs carcinogênicos considerados pela IARC, sendo eles: benzo[a]antraceno, benzo[a]pireno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluoranteno, criseno, dibenzo[a,h]antraceno e indeno[1,2,3-cd]pireno (Azeredo *et al.*, 2014).

O fator de equivalência tóxica (TEF, toxic equivalent factor) indica o potencial carcinogênico de cada HPA quando comparado ao B[a]P (Tabela 5) (Azeredo *et al.*, 2014). Em seguida, o cálculo para definir o resultado de B[a]P_{eq} para cada amostra é

expresso pelo somatório das equivalências de seus respectivos compostos, como mostra a fórmula:

$$B[a]P_{eq} = ([] HPA_1 \times TEF_1) + ([] HPA_2 \times TEF_2) + ([] HPA_3 \times TEF_3) + ([] HPA_4 \times TEF_4) + ([] HPA_5 \times TEF_5) + ([] HPA_6 \times TEF_6) + ([] HPA_7 \times TEF_7)$$

Sendo 1 - benzo[a]antraceno, 2 - benzo[a]pireno, 3 - benzo[b]fluoranteno, 4 - benzo[k]fluoranteno, 5 - criseno, 6 - dibenzo[a,h]antraceno e 7 - indeno[1,2,3-cd]pireno.

Tabela 5: Fator de equivalência de cada composto cancerígeno com relação ao benzo[a]pireno.

Compostos Cancerígenos (IARC)	Fator de Equivalência
Benzo(a)antraceno	0,1
Benzo(a)pireno	1
Benzo(b)fluoranteno	0,1
Benzo(k)fluoranteno	0,1
Criseno	0,01
Dibenzo(a,h)antraceno	1
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,1

Capítulo 5. Resultados e discussão

5.1. Controle de qualidade analítica

Os brancos de campo apresentam concentrações relativamente altas de certos HPAs como naftaleno (104,5 - 150,8 ng/EPU), 1-metilnaftaleno (52,6 - 79,1 ng/EPU), 2- metilnaftaleno (30,7 - 45,3 ng/EPU) e fenantreno (12,3 - 22,0 ng/EPU). Por outro lado, a maior parte dos outros HPAs individuais apresentou baixas concentrações nos brancos de campo, variando de 0,01 a 7,8 ng/EPU (Anexo II).

Branco analítico seguiram o mesmo perfil dos brancos de campo, com maiores concentrações de naftaleno (21,3 - 54,7 ng/EPU), 1-metilnaftaleno (21,7 - 51,5 ng/EPU), 2- metilnaftaleno (12,8 - 29,5 ng/EPU) e fenantreno (2,3 - 7,9 ng/EPU). Outros compostos variaram de 0,01 to 3,3 ng/EPU (Anexo III).

Para o teste de recuperação, a média dos HPAs foi de 70%, onde 65%, 66%, 80% e 74% foram encontrados para 2-, 3-, 4- e 5-anéis aromáticos, respectivamente (Anexo IV).

Os LOQs foram determinados como a média da concentração dos brancos de campo, corrigidos pelos brancos analíticos, mais três vezes o desvio padrão de acordo com o proposto por Guida *et al.* (2018). Os valores de LOQ variaram entre 0,07 ng/EPU (dibenzo[a,h]antraceno) a 146 ng/EPU (naftaleno) (Anexo V). Concentrações abaixo do LOQ não foram consideradas nos resultados.

5.2. Concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos atmosféricos

Vinte um HPAs individuais foram identificados nas amostras atmosféricas passivas. Quatro deles (naftaleno, acenaftileno, acenafteno e benzo[a]pireno) estavam abaixo do LOQ em todas as amostras e não foram quantificados nos resultados. A concentração total de HPAs por amostra variou de 0,3 ng.m⁻³ a 3,3 ng.m⁻³, com uma média de 1,7 ng.m⁻³. As concentrações atmosféricas de HPAs encontradas estão muito abaixo de diversas áreas urbanas e suburbanas ao redor do mundo. De fato, os resultados deste estudo são comparáveis apenas a locais rurais e remotos (Bohlin *et al.*, 2008; Melymuk *et al.*, 2012; Pozo *et al.*, 2012; Harner *et al.*, 2013; Peverly *et al.*, 2015; Schuster *et al.*, 2015; Pokhrel *et al.*, 2018; Meire *et al.*, 2019), apesar da cidade de Macaé ser considerada altamente urbanizada. Um comparativo pode ser observado na tabela 6. Fatores meteorológicos também são peças importantes no entendimento do perfil de HPAs, como por exemplo ao longo de variações sazonais. Em geral, diferentes

estudos demonstram durante o inverno, concentrações de HPAs atmosféricos mais altas devido não só ao intenso uso de sistemas de aquecimento (não é o caso de Macaé), mas também por serem mediados por períodos mais secos (no caso de países tropicais, por exemplo) e frios que reduzem suas taxas de degradação fotolítica (menos horas de sol por dia) e sua deposição úmida por conta de eventos de estiagem (Schuster *et al.*, 2015; Pokhrel *et al.*, 2018).

Tabela 6: Concentração atmosférica (ng.m^{-3}) de HPA em diferentes cidades do mundo, incluindo Macaé.

Cidade	HPA Total (ng.m^{-3})	Média de HPA (ng.m^{-3})	Habitantes	Autores
Lahore, Paquistão		2,4	12.188.196	Kamal <i>et al.</i> 2016 ²
Cidade do México	6,1-180		8.918.653	Bohlin <i>et al.</i> 2008 ¹
Alberta, Canadá	0,03-210		4.334.025	Schuster <i>et al.</i> 2015 ²
Alberta, Canadá	0,02-181,63		4.334.025	Harner <i>et al.</i> 2013 ²
Santiago de Cali, Colômbia	25-66		2.754.078	Álvarez <i>et al.</i> 2016 ¹
Toronto, Canadá	0,3-51,0		2.731.571	Melymuk <i>et al.</i> 2012 nd
Chicago, EUA	8,7-52,0		2.695.598	Peverly <i>et al.</i> 2015 ²
Rawalpindi, Paquistão		2,0	2.098.231	Kamal <i>et al.</i> 2016 ²
Manila, Filipinas	41-170		1.780.000	Santiago e Cayetano, 2007 ¹
Kathmandu, Nepal	6,4-28,6		1.442.271	Pokhrel <i>et al.</i> 2018 ¹
Lagos Superiores	0,05-140		629.825	Ruge <i>et al.</i> 2015 ³
Macaé, RJ, Brasil	0,3-3,3	1,7	251.631	Presente estudo³
Conceição, Chile	26-230		215.413	Pozo <i>et al.</i> 2012 ¹
Pokhara, Nepal	6,8-29,4		200.000	Pokhrel <i>et al.</i> 2018 ¹
Hetauda, Nepal	4,1-38,0		84.775	Pokhrel <i>et al.</i> 2018 ¹
Narragansett Bay, EUA	2,0-110		15.868	Lohmann <i>et al.</i> 2011 ²

¹ 13 - 15 HPAs analisados; ² 16 - 18 HPAs analisados; ³ 19 - 21 HPAs analisados; nd não determinado.

Considerando cidades com populações similares em termos de habitantes (200.000 - 220.000 habitantes), como Conceição - Chile (média de 100 ng.m^{-3}) (Pozo *et al.*, 2012) e Pokhara - Nepal (média de $14,1 \text{ ng.m}^{-3}$) (Pokhrel *et al.*, 2018), a cidade de Macaé e seus entornos (206.728 habitantes) revela concentrações atmosféricas de HPAs muito mais baixas. Conceição (Chile), uma cidade costeira sulamericana como Macaé, apresentou concentrações muito mais altas de HPAs (média de 100 ng.m^{-3} , máximo de 230 ng.m^{-3}) que o presente estudo. A cidade tem aproximadamente 221.000 habitantes e é caracterizada por atividade industrial intensa como plantas de manufatura de aço, o

que provavelmente aumenta as emissões de HPAs localmente (Pozo *et al.*, 2012). Manila, nas Filipinas, tem uma população aproximadamente sete vezes maior que Macaé e a concentração mais baixa encontrada (41 ng.m^{-3}) é 137 vezes mais alta que a menor concentração de Macaé ($0,3 \text{ ng.m}^{-3}$). Essa discrepância entre as proporções pode ser explicada pela proximidade das áreas amostradas com rodovias, onde até as áreas rurais de Filipinas seguem esse padrão (Santiago e Cayetano, 2007). Já a região de Narragansett Bay, nos EUA (Lohmann *et al.*, 2011), com população 16 vezes menor que a de Macaé, apresenta uma concentração de HPAs aproximadamente sete vezes maior. Por ser uma região altamente urbanizada, apesar de pequena, e com um histórico antigo de poluição do seu estuário, o local apresenta fontes de emissão possivelmente mais intensas que Macaé.

No presente estudo, HPAs de 3-4 anéis aromáticos, considerados como baixo peso molecular, foram os mais frequentes (76%) (Figura 9). Entre eles, fenantreno ($0,5 \text{ ng.m}^{-3}$), antraceno ($0,5 \text{ ng.m}^{-3}$) e fluoranteno ($0,7 \text{ ng.m}^{-3}$) apresentaram as maiores concentrações (Figura 10). Todas as concentrações individuais dos compostos acima do LOQ são apresentadas no Anexo VI. Esse perfil de HPA é similar a outros estudos feitos em diferentes partes do mundo, como Conceição - Chile (Pozo *et al.*, 2012), Cidade do México - México (Bohlin *et al.*, 2008), Região de Toscana - Itália (Estellano *et al.* 2012) e Manila - Filipinas (Santiago e Cayetano, 2007), onde os HPAs de 3 e 4 anéis aromáticos foram os grupos detectados mais frequentes, contribuindo, majoritariamente, em 90% das emissões. Os compostos de baixo peso molecular são normalmente mais abundantes em metodologias de amostragem passiva por particionarem de forma mais seletiva quando comparados com aqueles considerados como alto peso molecular, consequentemente de menor volatilidade (Santiago e Cayetano, 2007; Pozo *et al.*, 2012).

A maior concentração total de HPA ($3,3 \text{ ng.m}^{-3}$) foi detectada na Ilha de Santana (P06), uma ilha bem preservada que é parte de uma Área de Preservação Ambiental (APA), e seu perfil provavelmente indica diferentes fontes de emissão. Rotas de navegação de grandes navios, a proximidade com a linha de costa do continente e até mesmo a fonte de energia do farol podem influenciar o perfil de HPAs desse ponto de amostragem. A alta concentração de 1-metilnaftaleno ($0,4 \text{ ng.m}^{-3}$) encontrada na Ilha de Santana indica possíveis fontes de combustão de diesel (Stogiannidis e Laane, 2015), reforçando a frequência do tráfego de navios nas águas costeiras do município e a queima de combustível no gerador do farol.

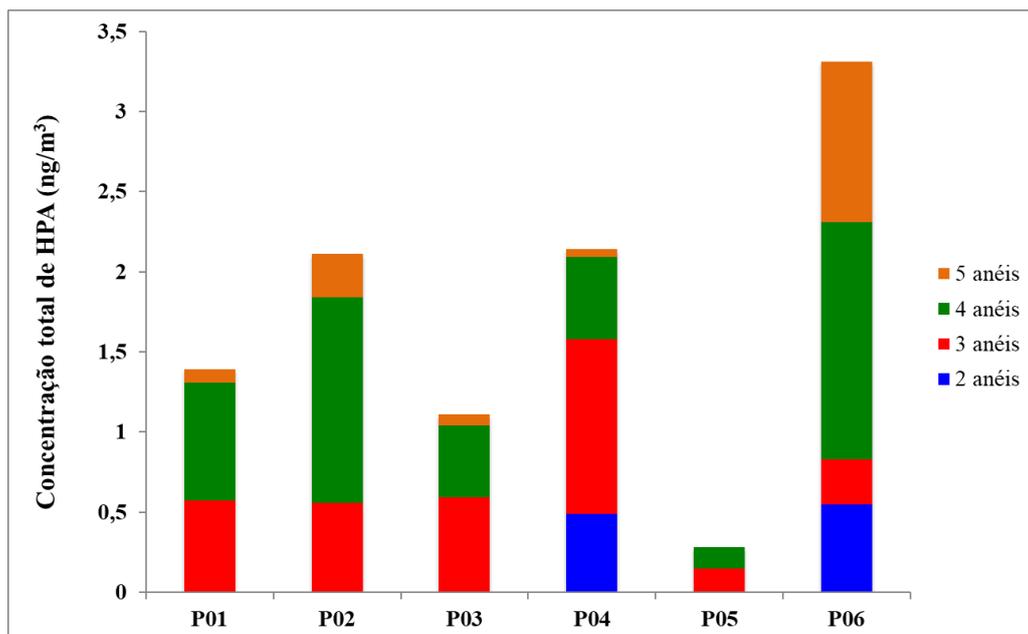


Figura 9: Perfil de HPA atmosférico ao longo de transectos espaciais na cidade de Macaé apontando 3 e 4 anéis aromáticos como os grupos mais abundantes nos pontos amostrados. Pontos de amostragem: P01 - Centro da cidade; P02 - UFRJ/NUPEM; P03 - IFF; P04 - Alto da Glória; P05 - Parque Natural Municipal Atalaia; P06 - Ilha de Santana.

Por ser um fragmento de Mata Atlântica, o ponto de amostragem P05 é protegido por uma cobertura vegetal exuberante (235 hectares) e encontra-se afastado do centro urbano, sendo provavelmente esses os motivos de apresentar a menor concentração de HPA atmosférico dentre os pontos amostrados ($0,3 \text{ ng.m}^{-3}$). Fenantreno ($0,15 \text{ ng.m}^{-3}$) e pireno ($0,13 \text{ ng.m}^{-3}$) foram os HPAs mais frequentemente reportados no ponto. Naftanelo ($0,08 \text{ ng.m}^{-3}$) também foi detectado, mas esse valor precisa ser avaliado com cautela, já que foi considerado abaixo do LOQ. Mesmo assim, a presença desses HPAs mais leves (2 e 3 anéis aromáticos) no ponto P05 pode ser relacionada a origens biogênicas, associadas a cupinzeiros e metabólitos secundários de plantas como terpenos como foi demonstrado em regiões semelhantes desenvolvidos por Wilcke *et al.* (2000) na bacia hidrográfica do Rio Amazonas e na Floresta Amazônica por Krauss *et al.*, (2005). A digestão de solo e madeira por cupins pode produzir HPAs e liberar esses compostos no ambiente. A concentração de pireno no P05 é comparável com a concentração do mesmo composto na Costa Rica ($0,003\text{-}0,64 \text{ ng.m}^{-3}$) (Daly *et al.*, 2007), um ambiente similar, considerando que ambas são cidades tropicais. Além disso, diversos estudos apontaram origens biogênicas de HPAs em matrizes ambientais abióticas ao redor do mundo, especialmente em Unidades Naturais de Conservação (Wilcke *et al.*, 2000; Wilcke *et al.*, 2003; Meire *et al.* 2007; 2019).

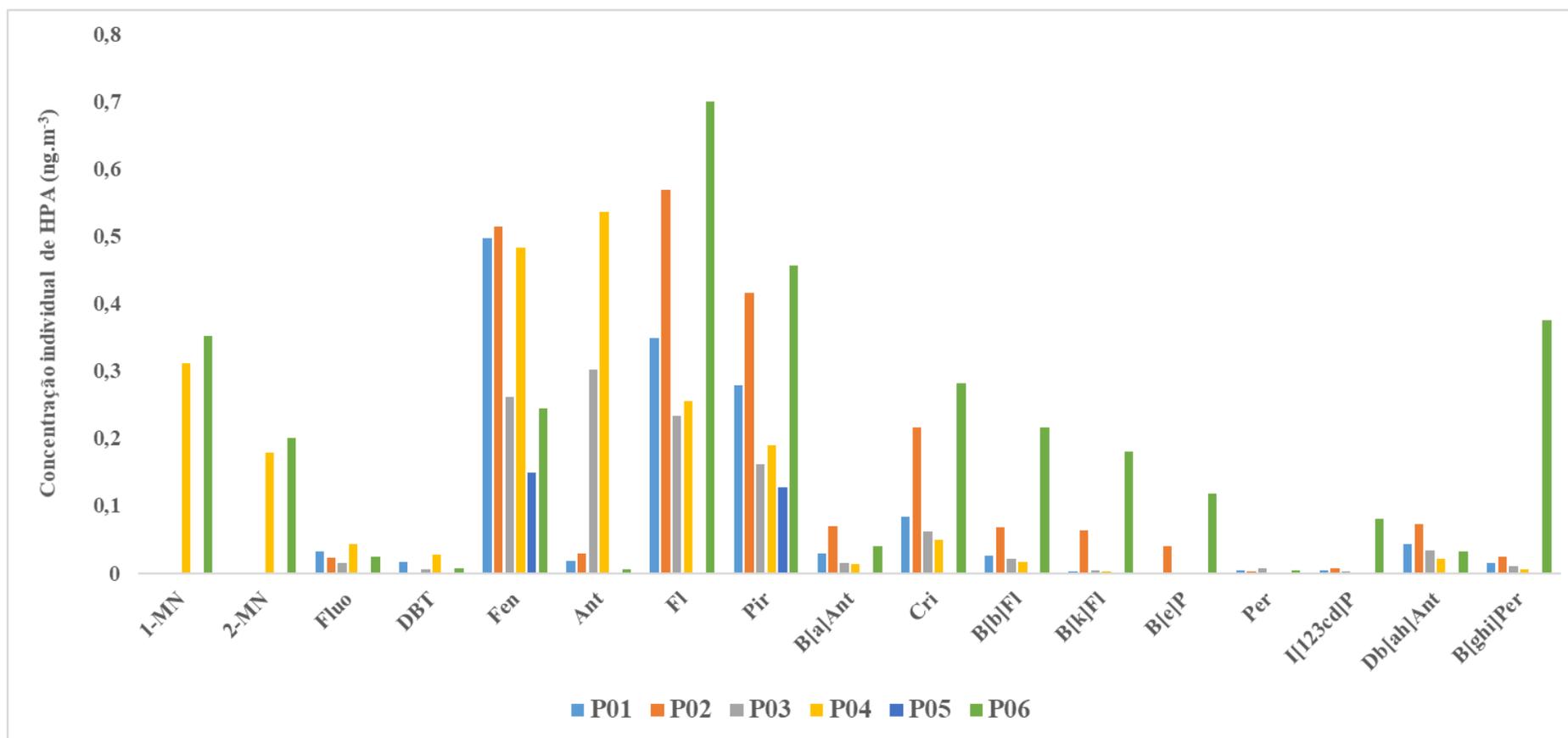


Figura 10: Concentração individual de HPA atmosférico em cada ponto de amostragem. Pontos de amostragem: P01 - Centro da cidade; P02 - UFRJ/NUPEM; P03 - IFF; P04 - Alto da Glória; P05 - Parque Natural Municipal Atalaia; P06 - Ilha de Santana. Compostos: 1-MN - 1-metilnaftaleno; 2-MN - 2-metilnaftaleno; Fluo - fluoreno; DBT - dibenzotiofeno; Fen - fenantreno; Ant - antraceno; Fl - fluoranteno; Pir - pireno; B[a]Ant - benzo[a]antraceno; Cri - criseno; B[b]Fl - benzo[b]fluoranteno; B[k]Fl - benzo[k]fluoranteno; B[e]P - benzo[e]pireno; Per - perileno; I[123cd]P - Indeno[123cd]Pireno; Db[ah]Ant - dibenzo[ah]antraceno; B[ghi]Per - benzo[ghi]Perileno.

As concentrações intermediárias do total HPAs no ar (entre os maiores e menores valores) são parcialmente associadas a emissões veiculares (queima de combustível fóssil). Isso porque boa parte dos pontos amostrais monitorados (P01, P02, P03 e P04) são provenientes de áreas urbanas com alta concentração populacional próximas a importantes rodovias. A maior concentração entre os pontos de amostragem ($2,1 \text{ ng.m}^{-3}$) vem de uma área urbana próxima a uma área industrial (P02). O perfil de HPA desse ponto indica uma mistura de fontes de emissão pela presença de fenantreno (fonte petrogênica), pireno e fluoranteno (queima de biomassa) e benzo[e]pireno (fonte pirolítica).

5.3. Perfil de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos por razão molecular diagnóstica

Diferentes fontes de emissões atmosféricas normalmente estão associadas a variações na composição e na concentração dos HPAs. Para identificá-las, o método mais comum é a análise da razão molecular diagnóstica (MDR - molecular diagnostic ratio), calculada utilizando razões de HPAs com propriedades similares (Tobiszewski e Namieśnik, 2012). Alguns pares de HPAs são considerados para calcular a MDR e para inferir sobre as possíveis fontes de emissão, apesar de não ser uma ferramenta completamente acurada, já que muitos fatores podem influenciar no perfil de HPAs (Schuster *et al.*, 2015). Amostras atmosféricas geralmente apresentam baixas concentrações de HPAs e podem estar expostas a diferentes taxas de degradação, possivelmente alterando a composição dos HPAs (Galarneau, 2008; Schuster *et al.*, 2015).

Para diferenciar fontes petrogênicas de fontes pirolíticas, as razões $\text{ant} / \text{ant} + \text{fen}$ (petrogênica $\leq 0,1$ e pirolítica $> 0,1$) e $\text{fl} / \text{fl} + \text{pir}$ (petrogênica $\leq 0,5$ e pirolítica $> 0,5$) foram utilizadas de forma combinada como proposto em metodologias usadas por Yunker *et al.* (2002); Pies *et al.* (2008); Lohmann *et al.* (2011). Esses compostos, considerados de baixo peso molecular, foram os mais abundantes no presente estudo. Em geral, as razões de $\text{ant} / \text{ant} + \text{fen}$ apresentaram valores menores que 0,1 (P01, P02 e P06) enquanto as razões de $\text{fl} / \text{fl} + \text{pir}$ foram aproximadamente 0,5 (P01, P02, P03 e P04), indicando majoritariamente fontes petrogênicas de HPAs. Os resultados podem ser explicados pela queima de combustíveis fósseis acentuada em Macaé e arredores, especialmente nas áreas centrais/urbanizadas e locais com atividades industriais. De fato, as fontes petrogênicas têm maior contribuição no perfil de HPAs na maior parte

das amostras atmosféricas de Macaé (P01, P02 e P06), mesmo que fontes pirolíticas também sejam reportadas nos pontos P03 e P04. Os HPAs são uma mistura complexa de compostos e podem viajar por longas distâncias, fazendo com que o fato de estabelecer uma única fonte de emissão seja impreciso. A influência de fontes pirolíticas pode ser justificada por práticas de queima de lixo, ainda um hábito comum em comunidades deficientes de um sistema de coleta de lixo adequado. Além disso, a proximidade da cidade com áreas rurais, onde a queima de biomassa costuma ocorrer, também pode elevar a contribuição de fontes pirolíticas para os HPAs. O ponto P05, por apresentar concentrações abaixo do LOQ, não foi considerado para a determinação das fontes de emissão no presente estudo.

5.4. Retrotrajetórias de massas de ar

A análise de retrotrajetórias semanais de massas de ar (ponto P06 - Ilha de Santana) revelaram que a grande maioria das trajetórias se originam do sul e do sudoeste, com influência marinha basicamente (Oceano Atlântico), durante as primeiras semanas de exposição (outubro de 2018). Massas de ar vindas das direções leste e nordeste também atingiram a costa de Macaé com uma maior influência marinha (novembro de 2018). Por outro lado, uma menor contribuição de retrotrajetórias provenientes da direção oeste também foram identificadas, chegando ao ponto P06 em massas de ar de grandes altitudes (500-1000 metros acima do nível do mar). Apesar de primeiramente possuir uma origem marinha (Oceano Atlântico aberto), foram reportadas trajetórias de influência continental minoritária oriundas do norte e nordeste, vindas especialmente da costa do Espírito Santo e arredores (dezembro de 2018 e início de janeiro de 2019). Ademais, trajetórias oriundas da Região Sul do continente também foram identificadas, precisamente sobre a costa da Argentina.

A exposição da cidade de Macaé como um todo foi majoritariamente influenciada por massas de ar marinhas de larga escala (sul e leste do oceano Atlântico), o que pode explicar, em parte, as baixas concentrações atmosféricas de HPAs encontradas no presente estudo. Esses resultados – somados a medidas feitas por método de amostragem passiva em EPU's – indicam que para cidades com concentrações populacionais intermediárias, fluxos de massas de ar mais limpos na linha de costa podem ser eficientes na dispersão da poluição atmosférica como um todo.

5.5. Benzo[a]pireno-equivalente

Apesar das concentrações totais de HPAs em Macaé terem sido consideradas baixas provavelmente por ação das massas de ar marinhas, alguns cenários podem necessitar de cautela quanto a fatores toxicológicos para seres humanos. B[a]Peq variou de $0,02 \text{ ng.m}^{-3}$ a $0,10 \text{ ng.m}^{-3}$ (Figura 11) (Tabela 7), indicando potencial carcinogênico relativamente baixo. O ponto P05 não apresentou compostos carcinogênicos acima do LOQ e não foi considerado nos resultados.

O dibenzo[a,h]antraceno foi o composto mais abundante e o único a ocorrer em praticamente todos os pontos de amostragem, variando de $0,02 \text{ ng.m}^{-3}$ a $0,07 \text{ ng.m}^{-3}$. O maior índice de B[a]Peq foi encontrado no ponto onde está situada uma comunidade humana vulnerável (P02), com intensa densidade populacional e praticante da queima de lixo doméstico, próximo a uma importante rodovia e a um complexo industrial. P02 foi o único ponto onde seis dos sete compostos considerados carcinogênicos pela IARC foram encontrados e mostra um perfil que indica diferentes fontes de emissão (petrogênica, pirolítica e de queima de biomassa). Já o menor índice de B[a]Peq foi encontrado na área mais preservada (P05 - fragmento de Mata Atlântica), mostrando a importância da vegetação em evitar a dispersão de HPAs, especialmente os compostos com maior potencial carcinogênico.

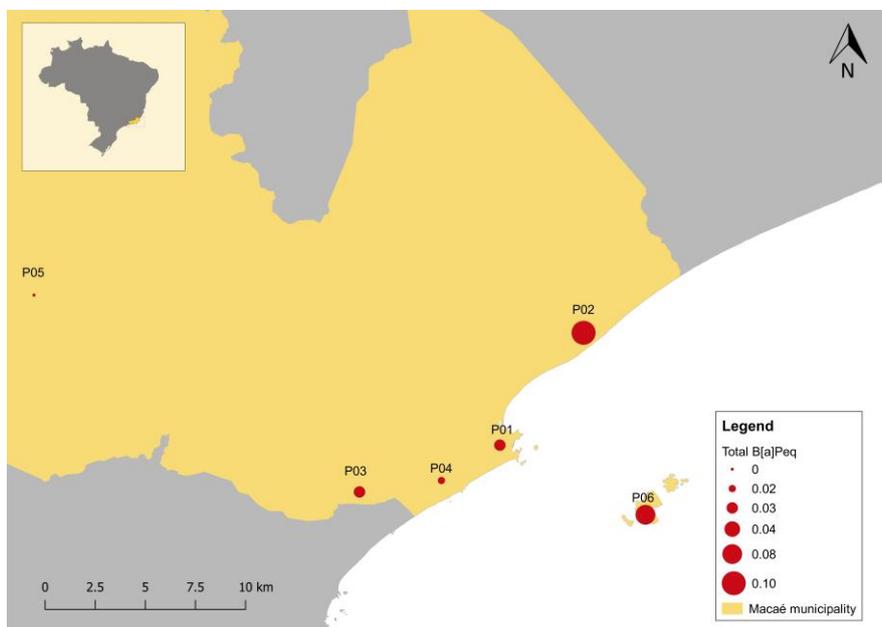


Figura 11: Potencial carcinogênico de cada ponto de amostragem no município de Macaé - RJ, considerando o índice benzo[a]pireno-equivalente como parâmetro. Pontos de amostragem: P01 - Centro da cidade; P02 - UFRJ/NUPEM; P03 - IFF; P04 - Alto da Glória; P05 - Parque Natural Municipal Atalaia; P06 - Ilha de Santana. Fonte: ArcGis.

Tabela 7: Concentração de Benzo[a]Pireno-equivalente (B[a]P_{eq}) encontrada em cada local de amostragem.

Ponto de Amostragem	B[a]P _{eq} (ng.m ⁻³)
P01 – Centro	0,04
P02 – NUPEM	0,10
P03 – IFF	0,03
P04 – Alto da Glória	0,02
P05 – Parque Natural Municipal Atalaia	0,00
P06 – Ilha de Santana	0,08

No geral, as concentrações encontradas estão abaixo dos limites estipulados por órgãos internacionais como União Européia e Iniciativa de Ar Limpo para Cidades Asiáticas (CAI-Asia) de 1 ng.m⁻³ (EUD, 2004; CAI-Asia, 2010). Apesar disso, houve um aumento mundial de casos de câncer em indivíduos expostos por um longo período a uma média de 0,75 1 ng.m⁻³ de B[a]P, valor mais baixo que os limites vigentes (Harrison, 1998; Fernandes *et al.*, 2002; Meire *et al.*, 2007). Ademais, a exposição pode se acumular nos tecidos e, a cada 1000 ng.m⁻³, o risco de desenvolvimento de câncer aumenta em 20% (Dybing *et al.*, 2013), indicando que não há concentrações consideradas seguras para a exposição humana.

Capítulo 6. Conclusões

Dezessete HPAs individuais foram considerados para calcular a concentração total de HPAs em cada ponto de amostragem. Os resultados apresentam baixas concentrações, sendo comparáveis a regiões rurais e/ou remotas ao redor do mundo, mesmo Macaé sendo uma cidade considerada altamente urbanizada (98%). Esses resultados podem ser justificados pela proximidade da cidade com o oceano Atlântico, onde as massas de ar vindas do mar geralmente dispersam os poluentes atmosféricos. O período de amostragem, durante o verão, representa mais uma razão para as baixas concentrações, por esta ser uma estação chuvosa, com conseqüente diminuição da incidência de queimadas, além de aumentar a degradação fotolítica por contar com mais horas de sol. Além disso, esse período do ano apresenta menos tráfego de veículos na cidade, uma vez que costuma ser época de férias escolares e férias coletivas em diversas empresas.

Estabelecer uma fonte exata para os HPAs não é uma técnica precisa, já que os HPAs são compostos complexos e podem estar presentes em amostras distantes das fontes originais. Mesmo assim, fontes petrogênicas apresentaram maiores contribuições nas emissões atmosféricas de Macaé, especialmente derivadas de queima de combustíveis fósseis, com alguma influência de fontes pirolíticas.

A utilização de amostradores passivos provou-se como uma técnica com ótimo custo-benefício. Ademais, permitiu considerar pontos de amostragem em locais remotos - como o alto do farol e o interior de um fragmento florestal - onde não haveria fácil acesso a energia elétrica necessária em amostradores ativos. Apesar de ser um método semi-quantitativo, os resultados obtidos pelas EPU's se mostraram eficientes para indicar *trends* de HPAs atmosféricos e suas possíveis implicações em termos de carcinogenicidade.

As concentrações dos HPAs consideradas como background não significam que não existe potencial carcinogênico, indicando que não existe uma dependência direta entre os parâmetros. O índice de B[a]Peq apresentou maiores concentrações de compostos carcinogênicos nas áreas mais urbanizadas e/ou industrializadas. Deste modo, argumentamos que não existe nível seguro de exposição humana a compostos carcinogênicos, sobretudo os atmosféricos, por possuírem fontes de emissões contínuas.

Populações que residem próximas a rodovias importantes, trabalhadores envolvidos com tráfego de veículos e pessoas com hábitos de queima de lixo doméstico

são os mais expostos e aqueles que podem sofrer com as maiores consequências da poluição atmosférica. O estudo indica um perfil ambiental de concentração de HPA atmosférico onde áreas industriais/urbanas aumentam o impacto da exposição humana a compostos considerados carcinogênicos, provavelmente por maior concentração de fontes de emissão dentro do perímetro urbano da cidade de Macaé.

Para um entendimento mais preciso sobre a qualidade do ar em Macaé, é necessário que estudos futuros considerarem fazer amostragens em diferentes estações do ano, afim de entender mais a fundo o papel meteorológico na concentração de HPAs no município. Por fim, seria interessante um monitoramento contínuo dessas concentrações, com análises periódicas, que indicassem de forma mais precisa as principais fontes de emissão da cidade, auxiliando no processo de tomada de decisões que vise diminuir a poluição atmosférica como um todo.

Referências bibliográficas

Abdel-Shafy, H.I., Mansour, M.S.M. (2015) - A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 25, p. 107-123.

Álvarez, A., Pozo, K., Paéz, M.I., Estellano, V.H., Llanos, Y., Focardi, S. (2016) – Semivolatile Organic Compounds (SVOCs) in the atmosphere of Santiago de Cali, Valle del Cauca, Colombia along north-south transect using polyurethane foam disk as passive air samplers. *Atmospheric Pollution Research*, v. 7, p. 945-953.

Anjos, R.B. (2012) - Avaliação de HPA e BTEX no solo e água subterrânea, em postos de revenda de combustíveis: estudo de caso na cidade de Natal-RN. Dissertação de Mestrado. PPGCEP/UFRN. 106 p.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2019) - Royalties. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 28 de outubro de 2019.

Anttila, A., Pokhrel, A., Heikkilä, P., Viinanen, R., Pukkala, E. (2015) - Kidney cancer risk in oil refining in Finland. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, v. 57(1), p. 68-72.

Arbex, M.A., Cançado, J.E.D., Pereira, L.A.A., Braga, A.L.F., Saldiva, P.H.N. (2004) - Queima de biomassa e efeitos sobre a saúde. *Jornal Brasileiro de Pneumologia*, v. 30(2), p. 158-175.

ATSDR - Agency for Toxic Substances and Disease Registry (1995) - Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). US Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA.

Azeredo, A., Meire, R.O., Torres, J.P.M., de Andrade, J.B., Dorneles, P.R., Malm, O. (2014) - A pilot study on the PAH profile in air particulate matter from different sampling points in Feira de Santana (Bahia, Brazil). *Organohalogen Compounds*, v. 76, p. 1379-1382.

Bakonyi, S.M.C., Danni-Oliveira, I.M., Martins, L.C., Braga, A.L.F. (2004) - Poluição atmosférica e doenças respiratórias em crianças na cidade de Curitiba, PR. *Revista de Saúde Pública*, v. 38(5), p. 695-700.

Barra, R., Castillo, C., Torres, J.P. (2007) - *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the South American environment*. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 191, p. 1-22.

Bauer, A.B., Fischer, L.G., Di Dario, F., Mincarone, M.M. (2017) - Marine fishes (Elasmobranchii and Teleostei) from the Santana Archipelago, a Marine Protected Area in the southwestern Atlantic. *Marine Biology Research*, v. 13 (8), p. 813-831.

Biruk, L.N., Moretton, J., Iorio, A.F., Weigandt, C., Etcheverry, J., Filippetto, J., Magdaleno, A. (2017) - Toxicity and genotoxicity assessment in sediments from the

Matanza- Riachuelo river basin (Argentina) under the influence of heavy metals and organic contaminants. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, n. 135, p. 302-311.

Boers, D., Zeegers, M.P.A., Swaen, G.M., Kant, I.J., Van Den Brandt, P.A. (2005) - The influence of occupational exposure to pesticides, polycyclic aromatic hydrocarbons, diesel exhaust, metal dust, metal fumes, and mineral oil on prostate cancer: a prospective cohort study. *Occupational and Environmental Medicine*, v. 62(8), p. 531-537.

Bohlin, P., Jones, K.C., Tovalin, H., Strandberg, B. (2008) - Observations on persistent organic pollutants in indoor and outdoor air using passive polyurethane foam samplers. *Atmospheric Environment*, v. 42, p. 7234-7241.

Boström, C.E., Gerde, P., Hanberg, A., Jernström, B., Johansson, C., Kyrklund, T., Rannug, A., Törngvist, M., Victorin, K., Westerholm, R. (2002) - Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environmental Health Perspectives*, v. 110(3), p. 451-488.

Braga, A.L.F., Pereira, L.A.A., Procópio, M., André, P.A., Saldiva, P.H.N. (2007) - *Associação entre poluição atmosférica e doenças respiratórias e cardiovasculares na cidade de Itabira, Minas Gerais, Brasil*. *Cadernos de Saúde Pública*, v. 23(4), p. 570-578.

Brasil. Resolução CONAMA no 3, de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. Brasil, 1990.

Burgos-Núñez, S., Navarro-Frómata, A., Marrugo-Negrete, J., Enamorado-Montes, G., Urango-Cárdenas, I. 2017. Polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in the Cispatá Bay, Colombia: A marine tropical ecosystem. *Marine Pollution Bulletin*, v. 120(1-2), p. 379-386.

CAI-Asia - Clean Air Initiative for Asian Cities (2010) - India: Air quality profile. 51p.

Calamelli, E., Ricci, G., Pession, A. (2012) - Recent advances in diagnosis and therapy of allergic rhinitis and asthma in childhood. *European Annals of Allergy and Clinical Immunology*, v. 44, p. 215-224.

Cançado, J.E.D. (2003) - *A poluição atmosférica e sua relação com a saúde humana na região canavieira de Piracicaba - SP*. Tese de Doutorado. FMUSP/USP. 201 p.

Cançado, J.E.D., Saldiva, P.H.N., Pereira, L.A.A., Lara, L.B.L.S., Artaxo, P., Martinelli, L.A., Arbex, M.A., Zanobetti, A., Braga, A.L.F. (2006) - The impact of sugar cane-burning emissions on the respiratory system of children and the elderly. *Environmental Health Perspectives*, v. 114(5), p. 725-729.

Carmo, C.N., Hacon, S., Longo, K.M., Freitas, S., Ignotti, E., Leon, A.P., Artaxo, P. (2010) - *Associação entre material particulado de queimadas e doenças respiratórias na região sul da Amazônia brasileira*. *Revista Panamericana de Salud Pública*, v. 27(1), p. 10-16.

Carratalá, A., Moreno-González, R., León, V.M. (2017) - Occurrence and seasonal distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and legacy and current-use pesticides in air from a Mediterranean coastal lagoon (Mar Menor, SE Spain). *Chemosphere*, v. 167, p. 382-395.

Caruso, M.S.F. & Alaburda, J. (2008) - Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos - benzo(a)pireno: uma revisão. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v. 67, n. 1, p. 1-27.

Casal, C.S. (2012) - Desenvolvimento de metodologia para avaliação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e derivados em emissões de motores usando diesel/biodiesel. Dissertação de Mestrado. PPGQ/UERJ. 101p.

Castro, D.M.O. (2010) – Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar ambiente. Tese de Doutorado. Engenharia do Ambiente/FEUP. 213p.

Carvalho, C.E.V, Faria, V.V., Cavalcante, M.P.O., Gomes, M.P., Rezende C.E. (2000) - Distribuição de Metais Pesados em Peixes Costeiros Bentônicos da Região de Macaé, R.J., Brasil. *Ecotoxicology and Environmental Restoration*, v. 3, p. 64-68.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (2018) - HPAs - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. Ficha de Informação Toxicológica. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental. 6p.

Cheng, H., Deng, Z., Chakraborty, P., Liu, D., Zhang, R., Xu, Y., Luo, C., Zhang, G., Li, J. (2013) - A comparison study of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in three Indian cities using PUF disk passive air samplers. *Atmospheric Environment*, v. 73, p. 16-21.

Chibwe, L., Geier, M.C., Nakamura, J., Tanguay, R.L., Aitken, M.D., Simonich, S.L.M. (2015) - Aerobic Bioremediation of PAH Contaminated Soil Results in Increased Genotoxicity and Developmental Toxicity. *Environmental Science & Technology*, v. 49(23), p. 13889-13898.

Choi, S.D., Shunthirasingham, C., Daly, G.L., Xiao, H., Lei, Y.D., Wania, F. (2009) - Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in Canadian mountain air and soil are controlled by proximity to roads. *Environmental Pollution*, v. 157, p. 3199-3206.

Clark, S.N., Schmidt, A.M., Carter, E.M., Schauer, J.J., Yang, X., Ezzati, M., Daskalopoulou, S.S., Baumgartner, J. (2019) - *Longitudinal evaluation of a household energy package on blood pressure, central hemodynamics, and arterial stiffness in China*. *Environmental Research*, v. 177, 108592.

Conceição, G.M.S., Saldiva, P.H.N., Singer, J.M. (2001) - *Modelos MLG e MAG para análise da associação entre poluição atmosférica e marcadores de morbi-mortalidade:*

uma introdução baseada em dados da cidade de São Paulo. Revista Brasileira de Epidemiologia, v. 4(3), p. 206-219.

Conney, A.H. (1982) - Introduction of microsomal enzymes by foreign chemicals and carcinogenesis by polycyclic aromatic hydrocarbons: G. H. A. Clowes memorial lecture. Cancer Research, v. 42, p. 4875-4917.

Coutinho, H.C. (2011) – Ordenamento territorial: considerações sobre o desenvolvimento urbano de Macaé. XXXI Encontro Nacional de Engenharia de Produção, Belo Horizonte, MG.

Cruz, L.P.S. & Campos, V.P. (2002) - Amostragem passiva de poluentes atmosféricos: aplicação ao SO₂. Química Nova, v. 25(3), p. 406-411.

Daly, G.L., Lei, Y.D., Castillo, L.E., Muir, D.C.G., Wania, F. (2007) - Polycyclic aromatic hydrocarbons in Costa Rica air and soil: a tropical/temperate comparison. Atmospheric Environment, v. 41, p. 7339-7350.

D'Andrea, M.A. & Reddy, G.K. (2014) - Health risks associated with crude oil spill exposure. The American Journal of Medicine, v. 127(9), p. 886-891.

Dat, N.D. & Chang, M.B. (2017) - Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control Technologies. Science of the Total Environment, v. 609, p. 682–693.

Delhomme, O. & Millet, M. (2012) - Characterization of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the east of France urban areas. Environmental Science and Pollution Research, v. 19(5), p. 1791-1799.

Draxler, R.R. e Rolph, G.D. (2012) - HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model. NOAA, Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD. Disponível em: <<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>>. Acesso em: 08 de novembro de 2019.

Dybing, E., Schwarze, P.E., Nafstad, P., Victorin, K., Penning, T.M. (2013) – Chapter 7: Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air and cancer. In: Air Pollution and Cancer. IARC Scientific Publications, v. 161.

EFSA - European Food Safety Authority (2008). Scientific opinion of the panel on contaminants in the food chain on a request from the European Commission on polycyclic aromatic hydrocarbons in food. EFSA J. 724, 1–114. Disponível em: <http://www.efsa.europa.eu/sites/default/files/scientific_output/files/main_documents/724.pdf> Acesso em: 14 de janeiro de 2018.

El-Mubarak, A.H., Rushdi, A.I., Al-Mutlaq, K.F., Bazeyad, A.Y., Simonich, S.L.M., Simoneit, B.R.T. (2014) - Identification and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air particulate matter of Riyadh, Saudi Arabia. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21(1), p. 558-567.

EPA – Environmental Protection Agency (1986) – Quality criteria for water 1986. EPA 440/5-86-001. US Environmental Protection Agency, Washington, DC.

EPA – Environmental Protection Agency (1993) – Provisional guidance for quantitative risk assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, DC.

EPA - Environmental Protection Agency (2005) - Method 610: Polynuclear aromatic hydrocarbons, part 136, guidelines establishing test procedures for the analysis of pollutants. Appendix A: methods for organic chemical analysis of municipal and industrial wastewater.

EPA - Environmental Protection Agency (2013) - EPA's 2013 Changes to the Particulate Matter (PM) Standard. US Environmental Protection Agency, Congressional Research Service.

Estellano, V.H., Pozo, K., Harner, T., Corsolini, S., Focardi, S. (2012) - Using PUF disk passive samplers to simultaneously measure air concentrations of persistent organic pollutants (POPs) across the Tuscany Region, Italy. *Atmospheric Pollution Research*, v. 3(1), p. 88-94.

EUD - European Parliament Directive (2004) - Directive 2004/107/EC relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Official Journal of the European Union*, v. 23, p. 3-10.

Farmer, S.A., Nelin, T.D., Falvo, M.J., Wold, L.E., (2014) - *Ambient and household air pollution: complex triggers of disease*. *American Journal of Physiology-Heart and Circulatory Physiology*, v. 307, p. 467-476.

Fernandes, M.B., Brickus, L.S.R., Moreira, J.C., Cardoso, J.N. (2002) – Atmospheric BTX and polycyclic hydrocarbons in Rio de Janeiro, Brazil. *Chemosphere*, v. 47, p. 417-425.

Fernández, P. & Grimalt, J. (2003) – On the global distribution of persistent organic pollutants. *Environmental Analysis*, v. 57, p. 514-521.

Freitas, C., Bremner, S.A., Gouveia, N., Pereira, L.A.A., Saldiva, P.H.N. (2004) - *Interações e óbitos e sua relação com a poluição atmosférica em São Paulo, 1993 a 1997*. *Revista de Saúde Pública*, v. 38(6), p. 751-757.

Freitas, L.E., Nunes, F.S.B., Cruz, J.C.H.O., Vilela, C., Mendes, S., Silva, A.C., Borges, G. (2015) - Atlas Ambiental da Bacia Hidrográfica do Rio Macaé. Prefeitura Municipal de Macaé, Editora Nova Tríade do Brasil Ltda, 1a edição.

Fromme, H., Lahrz, T., Piloty, M., Gebhardt, H., Oddoy, A., Rüden, H. (2004) - Polycyclic aromatic hydrocarbons inside and outside of apartments in an urban area. *Science of The Total Environment*, v. 326(1–3), p. 143-149.

Galarneau, E. (2008) - Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment. *Atmospheric Environment*, v. 42(35), p. 8139-8149.

Gouveia, N., Freitas, C.U., Martins, L.C., Marcilio, I.O. (2006) - Hospitalizações por causas respiratórias e cardiovasculares associadas à contaminação atmosférica no Município de São Paulo, Brasil. *Caderno de Saúde Pública*, v. 22 (12), p. 2669-2677.

Guida, Y.S. (2016) - Contaminação atmosférica por pesticidas semivoláteis em duas unidades de conservação montanas no Estado do Rio de Janeiro. Dissertação de Mestrado. IBCCF/UFRJ. 80p.

Guida, Y.A., Meire, R.O., Torres, J.P.M., Malm, O. (2018) - Air contamination by legacy and current-use pesticides in Brazilian mountains: An overview of national regulations by monitoring pollutant presence in pristine areas. *Environmental Pollution*, v. 242 (a), p. 19-30.

Gutiérrez, J.M., Conceição, M.B., Molisani, M.M., Weber, L.I. (2018) - Genotoxicity Biomonitoring Along a Coastal Zone Under Influence of Offshore Petroleum Exploration (Southeastern Brazil). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 100(3), p. 338-343.

Hall, M., Forrester, L.M., Parker, D.K., Grover, P.L., Wolf, C.R. (1989) – Relative contribution of various forms of cytochrome P450 to the metabolism of benzo(a)pyrene by human liver microsomes. *Carcinogenesis*, v. 10, p. 1815-1821.

Harner, T., SU, K., Genualdi, S., Karpowicz, J., Ahrens, L., Mihele, C., Schuster, J., Charland, J.P., Narayan, J. (2013) - Calibration and application of PUF disk passive air samplers for tracking polycyclic aromatic compounds (PACs). *Atmospheric Environment*, v. 75, p. 123-128.

Harner, T., Pozo, K., Gouin, T., Macdonald, A.M., Hung, H., Caine, J., Peters, A. (2006) - Global pilot study for persistent organic pollutants (POPs) using PUF disk passive air samplers. *Environmental Pollution*, v. 144(2), p. 445-452.

Harrison, R.M. (1998) – Setting health-based air quality standards. In: Hester, R.E., Harrison, R.M., Air Pollution and Health, Issues in Environmental Science and Technology 10. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.

Hoh, E., Hunt, R.N., Quintana, P.J., Zakarian, J.M., Chatfield, D.A., Wittry, B.C., Rodriguez, E., Matt, G.E. (2012) - Environmental tobacco smoke as a source of polycyclic aromatic hydrocarbons in settled household dust. Environmental Science & Technology, v. 46, p. 4174-4183.

Hwang, G. e Cutright, T.J. (2002) - Biodegradability of aged pyrene and phenanthrene in a natural soil. Chemosphere, v. 47, p. 891-899.

IARC – International Agency for Research on Cancer (2005) - Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related exposures. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, v. 92, p. 754-773.

IARC – International Agency for Research on Cancer (2013). Air pollution and câncer. IARC Scientific Publications; 161. Editors, K. Straif, A. Cohen, J. Samet. 170p.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2010). IBGE Cidades. Disponível em <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/rj/macaee/panorama>>. Acessado em 02 de novembro de 2018.

Ilango, S.D., Chen, H., Hystad, P., van Donkelaar, A., Kwong, J.C., Tu, K., Martin, R.V., Benmarhnia, T. (2019) - *The role of cardiovascular disease in the relationship between air pollution and incident dementia: a population-based cohort study*. International Journal of Epidemiology, v. 0, p. 1-9.

INCA - Instituto Nacional do Câncer (2017) - Incidência de Câncer no Brasil - Estimativa 2018. Disponível em: <<https://www.inca.gov.br/sites/ufu.sti.inca.local/files//media/document//estimativa-incidencia-de-cancer-no-brasil-2018.pdf>> Acesso em 03 de fevereiro de 2019.

Jaganathan, S., Jaacks, L.M., Magsumbol, M., Walia, G.K., Sieber, N.L., Shivasankar, R., Dhillon, P.K., Hameed, S.S., Schwartz, J., Prabhakaran, D. (2019) - *Association of Long-Term Exposure to Fine Particulate Matter and Cardio-Metabolic Diseases in Low- and Middle-Income Countries: A Systematic Review*. International Journal of Environmental Research and Public Health, v. 16(14), p. 2541-2559.

Janjua, N.Z., Kasi, P.M., Nawaz, H., Farooqui, S.Z., Khuwaja, U.B., Hassan, N., Jafri, S.N., Lutfi, S.A., Kadir, M.M., Sathiakumar, N. (2006) - Acute health effects of the Tasman Spirit oil spill on residents of Karachi, Pakistan. BMC Public Health, v. 6, p. 84-95.

- Jaruga, P., Coskun, E., Kimbrough, K., Jacob, A., Johnson, W.E., Dizdaroglu, M. (2017) - Biomarkers of oxidatively induced DNA damage in dreissenid mussels: A genotoxicity assessment tool for the Laurentian Great Lakes. *Environmental Toxicology*, v. 32(9), p. 2144-2153.
- Jayaraj, R., Megha, P., Sreedev, P. (2017) - Organochlorine pesticides, their toxic effects on living organisms and their fate in the environment. *Interdisciplinary toxicology*, v. 9(3-4), p. 90-100.
- Jerina, D.M., Thakker, D.R., Yagi, H. (1978) - Carcinogenicity of benzo(a)pyrene derivatives: the bay region theory. *Pure and Applied Chemistry*, v. 50, p. 1033-1044.
- Jung, S.C., Kim, K.M., Lee, K.S., Roh, S., Jeong, W.C., Kwak, S.J., Lee, I.J., Choi, Y.H., Noh, S.R., Hur, J., Jee, Y.K. (2013) - Respiratory Effects of the Hebei Spirit Oil Spill on Children in Taean, Korea. *Allergy, Asthma & Immunology Research*, v. 5(6), p. 365-370.
- Kamal, A., Syed, J.H., Li, J., Zhang, G., Mahmood, A., Malik, R.N. (2016) - Profile of atmospheric PAHs in Rawalpindi, Lahore and Gujranwala districts of Punjab Province (Pakistan). *Aerosol and Air Quality Research*, v. 16(4), p. 1010-1021.
- Karimi, P., Peters, K.O., Bidad, K., Strickland, P.T. (2015) - Polycyclic aromatic hydrocarbons and childhood asthma. *European Journal of Epidemiology*, v. 30, p. 91-101.
- Kaur, S., Senthilkumar, K., Verma, V.K., Kumar, B., Kumar, S., Katnoria, J., Sharma, C.S. (2013) - Preliminary Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air Particles (PM10) in Amritsar, India: Sources, Apportionment, and Possible Risk Implications to Humans. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 65(3), p. 382-395.
- Khairy, M.A. & Lohmann, R. (2012) - Field validation of polyethylene passive air samplers for parent and alkylated PAHs in Alexandria, Egypt. *Environmental Science & Technology*, v. 46, p. 3990-3998.
- Khairy, M.A. & Lohmann, R. (2013) - Source apportionment and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Alexandria, Egypt. *Chemosphere*, v. 91, p. 895-903.
- Klanova, J., Cupr, P., Holoubek, I., Boruvkova, J., Pribylova, P., Kares, R., Kohoutek, J., Dvorska, A., Komprda, J. (2009) - Towards the global monitoring of POP - contribution of the MONET Networks. *Masaryk University. Brno*. 1-50.

Kong, S., Ding, X., Bai, Z., Han, B., Chen, L., Shi, J., Li, Z. (2010) - A seasonal study of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{2.5} and PM_{2.5-10} in five typical cities of Liaoning Province, China. *Journal of Hazardous Materials*, v. 183(1-3), p. 70-80.

Krauss, M., Wilcke, W., Martius, C., Bandeiram A.G., Garcia, M.V.B., Amelung, W. (2005) - Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. *Environmental Pollution*, v. 135, p. 143-154.

Lee, J., Kalia, V., Perera, F., Herbstman, J., Li, T., Nie, J., Qu, L.R., Yu, J., Tang, D. (2016) - Prenatal airborne polycyclic aromatic hydrocarbon exposure, LINE1 methylation and child development in a Chinese cohort. *Environment International*, v. 99, p. 315-320.

Lee, H., Lee, D.W., Kwon, S.L., Heo, Y.M., Jang, S., Kwon, B.O., Khim, J.S., Kim, G.H., Kim, J.J. (2019) - Importance of functional diversity in assessing the recovery of the microbial community after the Hebei Spirit oil spill in Korea. *Environment International*, v. 128, p. 89-94.

Lerda, D. (2011) - Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) factsheet. European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements, Belgium.

Li, K., Christensen, E.R., Van Camp, R.P., Imamoglu, I. (2001) - PAHs in dated sediments of Ashtabula river, Ohio, USA. *Environmental Science & Technology*, v. 35, p. 2896-2902.

Li, Z., Chang, F., Shi, P., Chen, X., Yang, F., Zhou, Q., Pan, Y., Li, A. (2018) - Occurrence and potential human health risks of semi-volatile organic compounds in drinking water from cities along the Chinese coastland of the Yellow Sea. *Chemosphere*, v. 206, p. 655-662.

Liao, C.M. & Chiang, K.C. (2006) - Probabilistic risk assessment for personal exposure to carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in Taiwanese temples. *Chemosphere*, v. 63, p. 1610-1619.

Liu, S., Tao, S., Liu, W., Liu, Y., Dou, H., Zhao, J., Wang, L., Wang, J., Tian, Z., Gao, Y. (2007) - Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in North China: a winter-time study. *Environmental Science & Technology*, v. 41, p. 8256-8261.

Lohmann, R., Dapsis, M., Morgan, E.J., Dekany, V., Luey, P.J. (2011) - Determining air-water exchange, spatial and temporal trends of freely dissolved PAHs in an urban estuary using passive polyethylene samplers. *Environmental Science & Technology*, v. 45, p. 2655-2662.

Lopes, F.A. & Ribeiro, H. (2006) - Mapeamento de internações hospitalares por problemas respiratórios e possíveis associações à exposição humana aos produtos da queima da palha de cana-de-açúcar no estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Epidemiologia*, v. 9(2), p. 215-225.

Lundstedt, S. (2003) - Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes. Tese de Doutorado, 65p. Universidade de Amsterdã. Amsterdã, Holanda.

Marçal, M.S., Lima, R.N.S., Boas, G.H.V., Hingel, R.L. (2009) - Mapeamento de feições geomorfológicas no sistema encosta-planície da bacia do Rio Macaé (RJ). IV Congresso Argentino do Cuaternário y Geomorfologia, XII Congresso da Associação Brasileira de Estudos do Quaternário, II Reunión sobre el Cuaternário de América del Sur.

Martins, L.C., Latorre, M.R.D.O., Saldiva, P.H.N., Braga, A.L.F. (2001) - *Relação entre poluição atmosférica e atendimentos por infecção de vias aéreas superiores no município de São Paulo: avaliação do rodízio de veículos*. *Revista Brasileira de Epidemiologia*, v. 4(3), p. 220-229.

Martins, L.C., Latorre, M.R.D.O., Cardoso, M.R.A., Gonçalves, F.L.T., Saldiva, P.H.N., Braga, A.L.F. (2002) - *Poluição atmosférica e atendimentos por pneumonia e gripe em São Paulo, Brasil*. *Revista de Saúde Pública*, v. 36(1), p. 88-94.

McDonough, C.A., Khairy, M.A., Muir, D.C.G., Lohmann, R. (2014) - Significance of population centers as sources of gaseous and dissolved PAHs in the lower Great Lakes. *Environmental Science & Technology*, v. 48, p. 7789-7797.

Meire, R.O., Azeredo, A., Pereira, M.S., Torres, J.P.M. (2006) - Avaliação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em Áreas de Proteção Permanente no Sudeste brasileiro. Dissertação de Mestrado, Instituto de Biofísica Carlos Chagas/UFRJ, 53 p.

Meire, R.O., Azeredo, A., Torres, J.P.M. (2007) – Aspectos toxicológicos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. *Oecologia Brasiliensis*, v. 11(2), p. 188-201.

Meire, R.O. (2011) - Variação sazonal e altitudinal de substâncias tóxicas persistentes (STPs) em montanhas tropicais e subtropicais brasileiras. Tese de Doutorado. IBCCF/UFRJ. 182 p.

Meire, R.O., Lee, S.C., Targino, A.C., Torres, J.P.M., Harner, T. (2012) - Air concentrations and transport of persistent organic pollutants (POPs) in mountains of southeast and southern Brazil. *Atmospheric Pollution Research*, v. 3, p. 417-425.

Meire, R.O., Khairy, M., Targino, A.C., Galvão, P.M.A., Torres, J.P.M., Malm, O., Lohmann, R. (2016) - Use of passive samplers to detect organochlorine pesticides in air and water at wetland mountain region sites (S-SE Brazil). *Chemosphere*, v. 144, p. 2175-2182.

Meire, R.O., Khairy, M., Aldeman, D., Galvão, P.M.A., Torres, J.P.M., Malm, O., Lohmann, R. (2019) - Passive sampler-derives concentrations of PAHs in air and water along Brazilian mountain transects. *Atmospheric Pollution Research*, v. 10(2), p. 635-641.

Melymuk, L., Robson, M., Helm, P.A., Diamond, M.L. (2012) - PCBs, PBDEs and PAHs in Toronto air: spatial and seasonal trends and implications for contaminant transport. *Science of the Total Environment*, v. 429, p. 272-280.

Meo, S.A., Al-Drees, A.M., Meo, I.M.U., Al-Saadi, M.M., Azeem, M.A. (2008) - Lung function in subjects exposed to crude oil spill into sea water. *Marine Pollution Bulletin*, v. 56(1), p. 88-94.

Meyer, P.A. e Ishiwatari, R. (1993) - Lacustrine organic geochemistry: an overview of indicators of organic matter sources and diagenesis in lake sediments. *Organic Geochemistry*, v. 20, p. 867-900.

Miller, R.L., Garfinkel, R., Lendor, C., Hoepner, L., Li, Z., Romanoff, L., Sjodin, A., Needham, L., Perera, F.P., Whyatt, R.M. (2010) - Polycyclic aromatic hydrocarbon metabolite levels and pediatric allergy and asthma in an inner-city cohort. *Pediatric Allergy and Immunology*, v. 21, n. 2, p. 260-267.

Molisani, M.M., Esteves, F.A., Lacerda, L.D., Rezende, C.E. (2013) – Emissões antrópicas de Nitrogênio, Fósforo e metais para a bacia do rio Macaé (Macaé, RJ, Brazil) sob influência das atividades de exploração de petróleo e gás na Bacia de Campos. *Química Nova*, v. 36, p. 27-33.

Morais, J.M. (2013) - Petróleo em águas profundas : uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore. IPEA, Petrobras, 424 p.

Nádudvari, A., Fabianska, M.J., Marynowski, L., Kozielska, B., Konieczynski, J., Smolka-Danielowska, D.; Ćmiel, S. (2018) - Distribution of coal and coal combustion related organic pollutants in the environment of the Upper Silesian Industrial Region. *Science of The Total Environment*, v. 628-629, p. 1462-1488.

Neff, J.M. (1979) - Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment: sources, fate, and biological effects. Applied Science Publishers, London.

Neff, J.M. (1984) – Bioaccumulation of organic micropollutants from sediments and suspended particulates by aquatic animals. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, v. 319, p. 132-136.

Netto, A.D.P., Moreira, J.C., Dias, A.E.X.O., Arbilla, G., Ferreira, L.F.V., Oliveira, A.S., Barek, J. (2000) - Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. *Química Nova*, v. 23, n. 6, p. 765-773.

Nishida, N., Kudo, M., Nishimura, T., Arizumi, T., Takita, M., Kitai, S., Yada, N., Hagiwara, S., Inoue, T., Minami, Y., Ueshima, K., Sakurai, T., Yokomichi, N., Nagasaka, T., Goel, A. (2016) - Unique Association between Global DNA Hypomethylation and Chromosomal Alterations in Human Hepatocellular Carcinoma. *PLOS One*, v. 8, n. 9, p. 1-10.

Okeme, J.O., Webster, E.M., Parnis, J.M., Diamond, M.L. (2017) - Approaches for estimating PUF-air partitions coefficient for semi-volatile organic compounds: A critical comparison. *Chemosphere*, v. 168, p. 199-204.

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

Oliveira, R.L. (2015) - Avaliação da qualidade do ar no Rio de Janeiro: Maracanã, Floresta da Tijuca e Túnel Rebouças. Tese de Doutorado. PGQu/UFRJ. 154 p.

Perera, F.P., Rauh, V., Tsai, W.Y., Kinney, P., Camann, D., Barr, D., Bernert, T., Garfinkel, R., Tu, Y.H., Diaz, D., Dietrich, J., Whyatt, R.M. (2003) - Effects of transplacental exposure to environmental pollutants on birth outcomes in a multiethnic population. *Environmental Health Perspectives*, v. 111(2), p. 201-205.

Perera, F.P., Rauh, V., Whyatt, R.M., Tsai, W.Y., Tang, D., Diaz, D., Hoepner, L., Barr, D., Tu, Y.H., Camann, D., Kinney, P. (2006) - Effect of prenatal exposure to airborne polycyclic aromatic hydrocarbons on neurodevelopment in the first 3 years of life among inner-city children. *Environmental Health Perspectives*, v. 114(8), p. 1287-1292.

Perez-Umphrey, A.A.; Bergeon Burns, C.M.; Stouffer, P.C.; Woltmann, S.; Taylor, S.S. (2018) Polycyclic aromatic hydrocarbon exposure in seaside sparrows (*Ammodramus maritimus*) following the 2010 Deepwater Horizon oil spill. *Science of the Total Environment*, v. 630, p. 1086-1094.

Petrobras (2019) - Bacia de Campos. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/bacias/bacia-de-campos.htm>>. Acessado em 26 de novembro de 2019.

Peeverly, A.A., Ma, Y., Venier, M., Rodenburg, Z., Spak, S.N., Hornbuckle, K.C., Hites, R.A. (2015) - Variations of flame retardant, polycyclic aromatic hydrocarbon, and pesticide concentrations in Chicago's atmosphere measured using passive sampling. *Environmental Science & Technology*, v. 49(9), p. 5371-5379.

Pies, C., Hoffmann, B., Petrowsky, J., Yang, Y., Ternes, T.A., Hofmann, T. (2008) - Characterization and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in river bank soils. *Chemosphere*, v. 72, p. 1594-1601.

Pokhrel, B., Gong, P., Wang, X., Wang, C., Gao, S. (2018) - Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere of Nepal: Distribution, sources, seasonal trends, and cancer risk. *Science of the Total Environment*, v. 618, p. 1583-1590.

Pozo, K., Harner, T., Shoeib, M., Urrutia, R., Barra, R., Parra, O., Focardi, S. (2004) - Passive-sampler derived air concentrations of persistent organic pollutants on a north-south transect in Chile. *Environmental Science & Technology*, v. 38, p. 6529-6537.

Pozo, K., Harner, T., Wania, F., Muir, D.C.G., Jones, K.C., Barrier, L.A. (2006) - Toward a global network for persistent organic pollutants in air: Results from GAPS study. *Environmental Science & Technology*, v. 40, p. 4867-4873.

Pozo, K., Harner, T., Lee, S.C., Wania, F., Muir, D.C.G., Jones, K.C. (2009) - Seasonally resolved concentrations of persistent organic pollutants in the global atmosphere from the first year of the GAPS study. *Environmental Science & Technology*, v. 43, p. 796-803.

Pozo, K., Harner, T., Rudolph, A., Oyola, G., Estellano, V.H., Ahumada-Rudolph, R., Garrido, M., Pozo, K., Mabilia, R., Focardi, S. (2012) - Survey of Persistent Organic Pollutants (POPs) and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere of rural, urban and industrial areas of Concepción, Chile, using passive air samplers. *Atmospheric Pollution Research*, v. 3, p. 426-434.

Pozo, K., Estellano, V.H., Harner, T., Diaz-Robles, L., Cereceda-Balic, F., Etcharren, P., Pozo, K., Vidal, V., Guerrero, F., Vergara-Fernández, A. (2015) - Assessing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) using passive air sampling in the atmosphere of one of the most wood-smoke-polluted cities in Chile: The case study of Temuco. *Chemosphere*, v. 134, p. 475-481.

Prefeitura Municipal de Macaé (2019) - Capital Nacional do Petróleo - Dados da Cidade. Disponível em <<http://www.macaee.rj.gov.br/cidade/conteudo/titulo/capital-nacional-do-petroleo>>. Acessado em 15 de agosto de 2019.

Prefeitura Municipal de Macaé (2019) - Ecoturismo. Disponível em <<http://www.macaee.rj.gov.br/cidade/conteudo/titulo/ecoturismo>>. Acessado em 14 de agosto de 2019.

Ramires, J.C.L. (1991) - As grandes corporações e a dinâmica socioespacial: a ação da PETROBRAS em Macaé. *Revista Brasileira de Geografia*, v. 53, n. 4, p. 115-151.

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

Ribeiro, H. (2008) – Queimadas de cana-de-açúcar no Brasil: efeitos à saúde respiratória. *Revista de Saúde Pública*, v. 42, n. 2, p. 370-376.

Ribeiro, H. (2012) - Impactos da exploração do petróleo na saúde humana. *Revista USP*, n. 95, p. 61-71.

Rosell-Melé, A., Moraleda-Cibrián, N., Cartró-Sabaté, M., Colomer-Ventura, F., Mayor, P., Orta-Martínez, M. (2018) - Oil pollution in soils and sediments from the Northern Peruvian Amazon. *Science of the Total Environment*, v. 610- 611, p. 1010-1019.

Rotkin-Ellman, M., Wong, K.K., Solomon, G.M. (2012) - Seafood contamination after the BP Gulf oil spill and risks to vulnerable populations: a critique of the FDA Risk Assessment. *Environmental Health Perspectives*, v. 120(2), p. 157-161.

Ruge, Z., Muir, D., Helm, P., Lohmann, R. (2015) - Concentrations, trends, and air-water exchange of PAHs and PBDEs derived from passive samplers in Lake Superior in 2011. *Environmental Science & Technology*, v. 49, p. 13777-13786.

Rutkowski, R., Rybak, J., Rogula-Kozłowska, W., Belcik, M., Piekarska, K., Jureczko, I. (2019) - Mutagenicity of indoor air pollutants adsorbed on spider webs. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 171, p. 549-557.

Saini, A. Okeme, J.O., Goosey, E., Diamond, M.L. (2015) - Calibration of two passive air samplers for monitoring phthalates and brominated flame-retardants in indoor air. *Chemosphere*, v. 137, p. 166-173.

Santiago, E.C. e Cayetano, M.G. (2007) - Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in the Philippines derived from passive sampler with polyurethane foam disk. *Atmospheric Environment*, v. 41(19), p. 4138-4147.

Santos, A.G., Marçal, M.S., Luz, L.M. (2004) - Mapeamento geomorfológico da zona costeira do município de Macaé (RJ). V Simpósio Nacional de Geomorfologia / I Encontro Sul-Americano de Geomorfologia, p. 1-14.

Schafell, S. B. (2002) - A questão ambiental na etapa de perfuração de poços marítimos de óleo e gás no Brasil. Dissertação de Mestrado. COPPE/UFRJ. 130 p.

Schuster, J.K., Harner, T., Su, K., Mihele, C., Eng, A. (2015) - First results from the oil sands passive air monitoring network for polycyclic aromatic compounds. *Environmental Science & Technology*, v. 49, p. 2991-2998.

Sheng, L., Ding, X., Ferguson, M., McCallister, M., Rhoades, R., Maguire, M., Ramesh, A., Aschner, M., Campbell, D., Levitt, P., Hood, D.B. (2010) - Prenatal polycyclic aromatic hydrocarbon exposure leads to behavioral deficits and downregulation of receptor tyrosine kinase, MET. *Toxicological Sciences*, v. 118(2), p. 625-34.

Shoeib, M. & Harner, T. (2002) - Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environmental Science & Technology*, v. 36, p. 4142-4151.

Silva, S.M.T. (2002) - Avaliação da contaminação por HPAs individuais e totais em sedimentos do mesolitoral na Baía de Todos os Santos. Dissertação de mestrado. Instituto de Química/UFBA. 105 p.

Silva, J.M.C., Bozelli, R.L., Santos, L.F., Lopes, A.F. (2008) - Impactos Ambientais da Exploração e Produção de Petróleo na Bacia de Campos, RJ. IV Encontro Nacional de Anppas, Brasília, DF.

Silva, C.A., Oliveira Ribeiro, C.A., Katsumiti, A., Araújo, M.L., Zandoná, E.M., Costa Silva, G.P., Maschio, J., Roche, H., Silva de Assis, H.C. (2009) - Evaluation of waterborne exposure to oil spill 5 years after an accident in Southern Brazil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 72(2), p. 400-409.

Slezakova, K., Castro, D., Delerue-Matos, C., Alvim-Ferraz, M.C., Morais, S., Pereira, M.C. (2013). Impact of vehicular traffic emissions on particulate-bound PAHs: Levels and associated health risks. *Atmospheric Research*, v. 127, p. 141-147.

Speciale, A., Zena, R., Calabrò, C., Bertuccio, C., Aragona, M., Saija, A., Trombetta, D., Cimino, F., Lo Cascio, P. - Experimental exposure of blue mussels (*Mytilus galloprovincialis*) to high levels of benzo[a]pyrene and possible implications for human health. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 150, p. 96-103.

Stogiannidis E. and Laane, R. (2015) - Source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons by using their molecular indices: an overview of possibilities. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, v. 234, p. 49-133.

Strickland, P., Kang, D., Sithisarankul, P. (1996) - Polynuclear aromatic hydrocarbons metabolites in urine as biomarkers of exposure and effect. *Environmental Health Perspectives*, v. 104, p. 927-932.

Stults, W. P., & Wei, Y. (2018) - Ambient air emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons and female breast cancer incidence in US. *Medical Oncology*, v. 35(6), p. 88.

Sturve, J., Balk, L., Liewenborg, B., Adolfsson-Erici, M., Förlin, L., Almroth, B.C. (2014) - Effects of an oil spill in a harbor assessed using biomarkers of exposure in eelpout. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21(24), p. 13758-13768.

Talaska, G., Thoroman, J., Schuman, B., Kafferlein, H.U. (2014) - Biomarkers of polycyclic aromatic hydrocarbon exposure in European coke oven workers. *Toxicology Letters*, v. 231(2), p. 213-216.

Tang, D.L., Kryvenko, O. N., Wang, Y., Jankowski, M., Trudeau, S., Rundle, A., Rybicki, B.A. (2013) - Elevated polycyclic aromatic hydrocarbon-DNA adducts in benign prostate and risk of prostate cancer in African Americans. *Carcinogenesis*, v. 34(1), p. 113-120.

Teixeira, E.C., Feltes, S., Santana, E.R.R. (2008) – Study of the emissions from moving sources in the Metropolitan Area of Porto Alegre – RS – Brazil. *Química Nova*, v. 31(2), p. 244-248.

Tobiszewski, M. e Namiésnik, J. (2012) – PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, v. 162, p. 2580-2593.

UK-AIR - United Kingdom Air Information Resource (2014) - Department for Environment Food and Rural Affairs.

UNEP (United States Environmental Programme), 2002 - *Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances* - Eastern and Western South America Regional Report.

Vincent-Hubert, F., Uher, E., Di Giorgio, C., Michel, C., De Meo, M., Gourlay-France, C. (2017) - Use of low density polyethylene membranes for assessment of genotoxicity of PAHs in the Seine River. *Ecotoxicology*, v. 26 (2), p. 165-172.

Wania, F. & Mackay, D. (1996) - Tracking the distribution of Persistent Organic Pollutants. *Environmental Science & Technology*, v. 30(9), p. 390-396.

Warshawsky, D. (1999) – Polycyclic aromatic hydrocarbons in carcinogenesis. *Environmental Health Perspectives*, v. 107, p. 317-319.

WHO – World Health Organization (1983) – Evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans, Polynuclear Aromatic Compounds, Part I, Chemical environmental and experimental data, 32. International Agency for Research on Cancer, World Health Organization. 477p.

WHO - World Health Organization (1998) - Selected Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, *Environmental Health Criteria*, 202. World Health Organization & International Program on Chemical Safety, Geneva. 883p.

WHO – World Health Organization (2000) – Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition, Part II, Evaluation of risks to human health. Regional Office for Europe, World Health Organization. 288p.

WHO – World Health Organization (2014) - *7 million premature deaths annually linked to air pollution*. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/en/>> Acesso em: 28 de julho de 2019.

WHO – World Health Organization (2015) - *Health and the environment: addressing the health impact of air pollution - Report by the secretariat*. Sixty-eighth World Health Assembly, Provisional agenda - item 14.6, p. 1-6.

WHO – World Health Organization (2016) - *Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease*. 121p.

WHO – World Health Organization (2018) - *The top 10 causes of death*. Disponível em: < <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/the-top-10-causes-of-death>> Acesso em: 20 de julho de 2019.

Wilcke, W., Amelung, W., Martius, C., Garcia, M.V.B., Zech, W. (2000) - Biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Amazonian Rain Forest. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, v. 163(1), p. 27-30.

Wilcke, W., Amelung, W., Krauss, M., Martius, C., Bandeira, A., Garcia, M. (2003) - Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) patterns in climatically different ecological zones of Brazil. *Organic Geochemistry*, v. 34, p. 1405–1417.

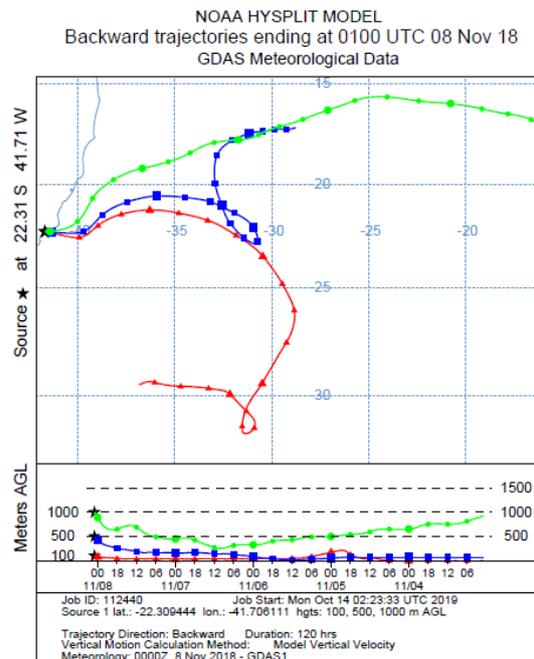
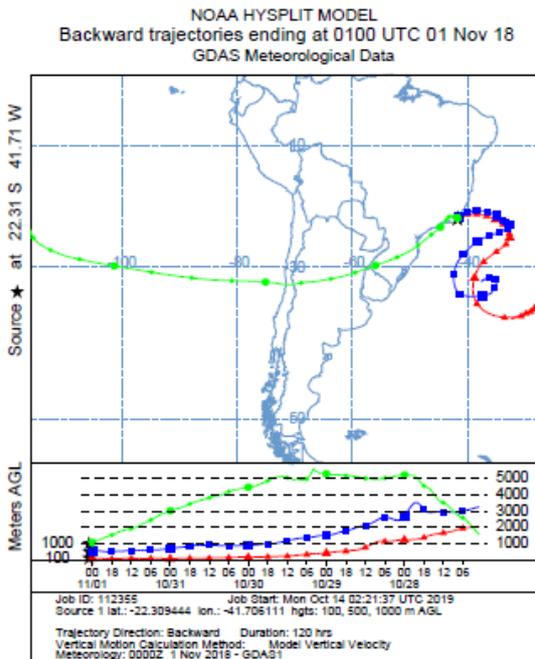
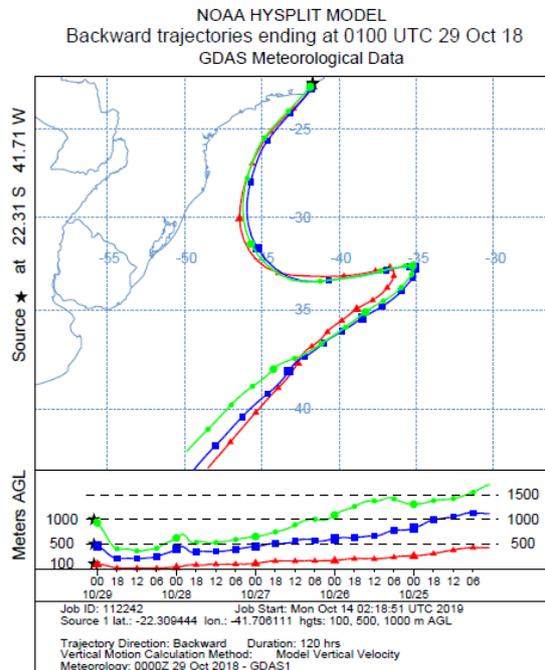
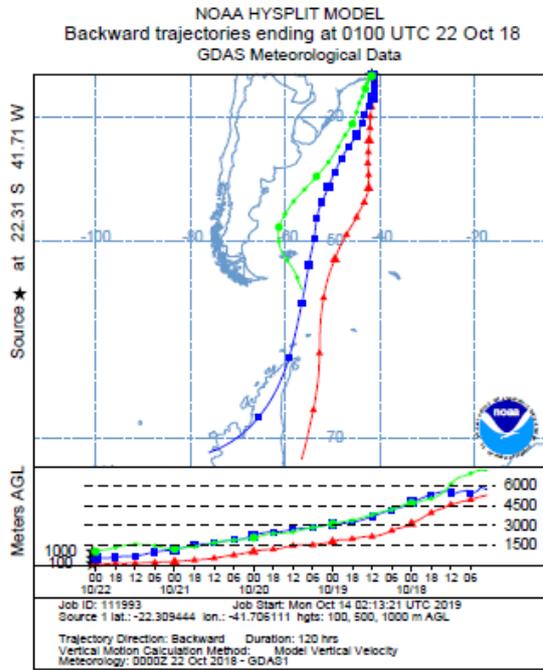
Wild, S.R., Waterhouse, K.S., McGrath, S.P., Jones, K.C. (1990) - Organic Contaminants in an Agricultural Soil with a Known History of Sewage Sludge

- Amendments: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, v. 24, p. 1706-1711.
- Withey, J.R., Shedden, J., Law, F.C., Abedini, S. (1993) – Distribution of benzo(a)pyrene in pregnant rats following inhalation exposure and a comparison with similar data obtained with pyrene. *Journal of Applied Toxicology*, v. 13, p. 193-202.
- Woolcock, A.J. (1996) – Asthma - disease of a modern lifestyle. *The Medical Journal of Australia*, v. 165, p. 358-359.
- Yang, J.J., Roy, T.A., Mackerer, C.R. (1986) – Percutaneous absorption of benzo(a)pyrene in the rat: comparison of in vivo and in vitro results. *Toxicology and Industrial Health*, v. 2, p. 409-416.
- Yang, C. Y., Cheng, B. H., Hsu, T. Y., Tsai, S. S., Hung, C. F., Wu, T. N. (2000) - Female Lung Cancer Mortality and Sex Ratios at Birth near a Petroleum Refinery Plant. *Environmental Research Section A*, 83(1), 33--40.
- Yao, Y., Meng, X.Z., Wu, C.C., Bao, L.J., Wang, F., Wu, F.C., Zeng, E.Y. (2016) – Tracking human footprints in Antarctica through passive sampling of polycyclic aromatic hydrocarbons in inland lakes. *Environmental Pollution*, v. 213, p. 412-419.
- Yunker, M.B., Robie, W.M., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S. (2002) – PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, v. 33 (4), p. 489-515.
- Yusa, V., Coscolla, C., Mellouki, W., Pastor, A., Guardia, M. (2009) - Sampling and analysis of pesticides in ambient air. *Journal of Chromatography*, v. 1216, p. 2972-2983
- Zancul, A. (1998) - O efeito da queimada de cana-de-açúcar na qualidade do ar da região de Araraquara. Dissertação de Mestrado. EESC/USP. 96 p.
- Zock, J.P., Rodriguez-Trigo, G., Pozo-Rodriguez F., Barberà, J.A., Bouso, L., Torralba, Y., Antó, J.M., Gómez, F.P., Fuster, C., Vereá, H. (2007) - Prolonged respiratory symptoms in clean-up workers of the Prestige oil spill. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, v. 176(6), p. 610-616.

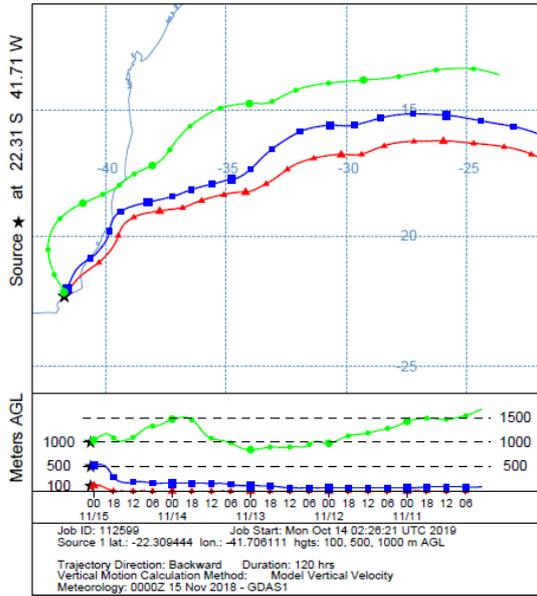
ANEXOS

Anexo I

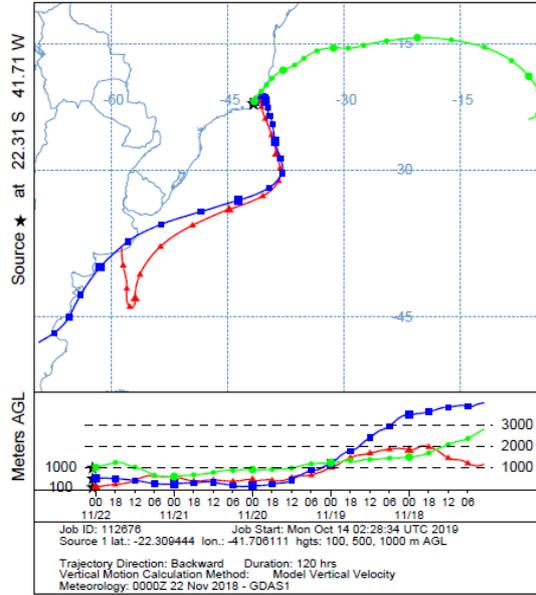
Retrotrajetórias de massas de ar durante o período de exposição das EPU's utilizando o modelo HYSPLIT, de 15/10/2018 a 08/01/2019.



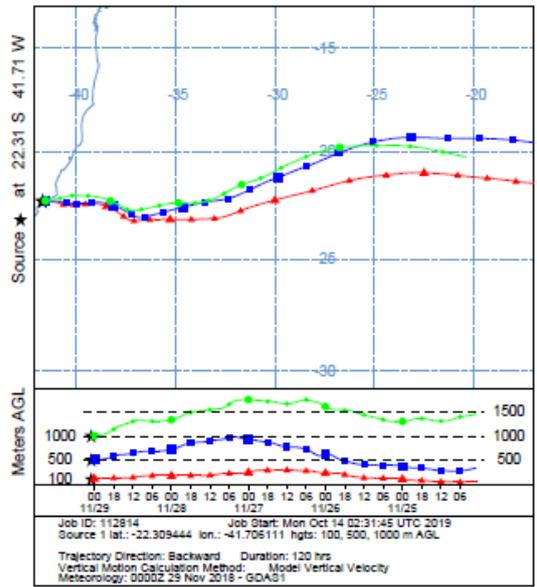
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0100 UTC 15 Nov 18
GDAS Meteorological Data



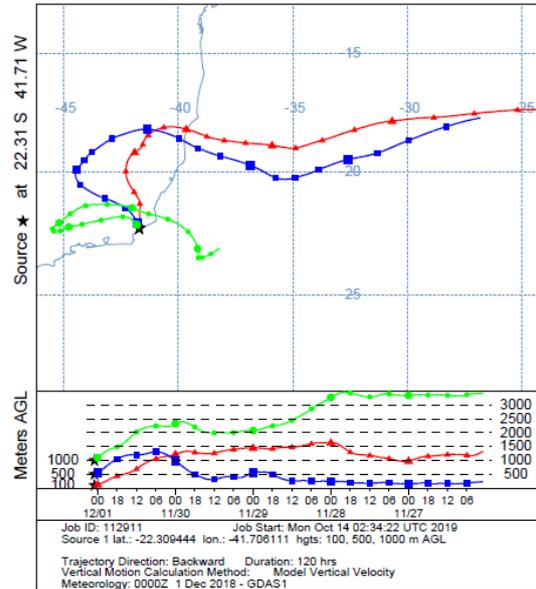
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0100 UTC 22 Nov 18
GDAS Meteorological Data



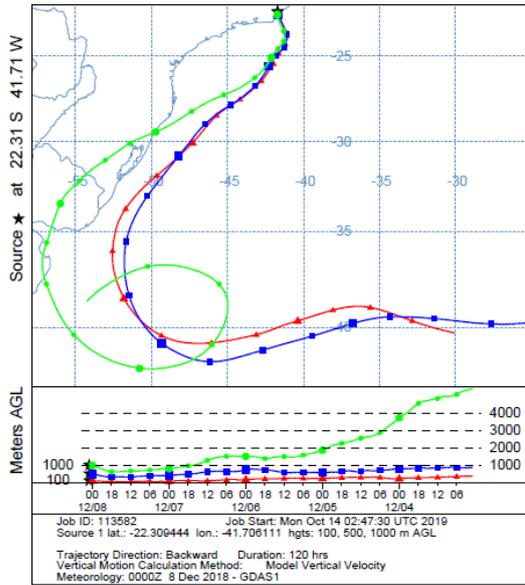
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0100 UTC 29 Nov 18
GDAS Meteorological Data



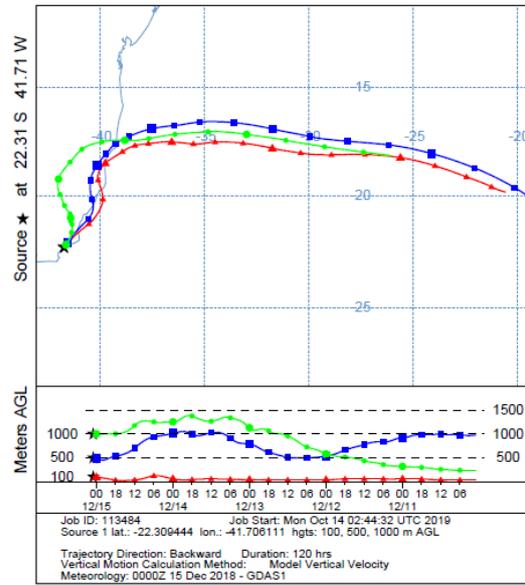
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0100 UTC 01 Dec 18
GDAS Meteorological Data



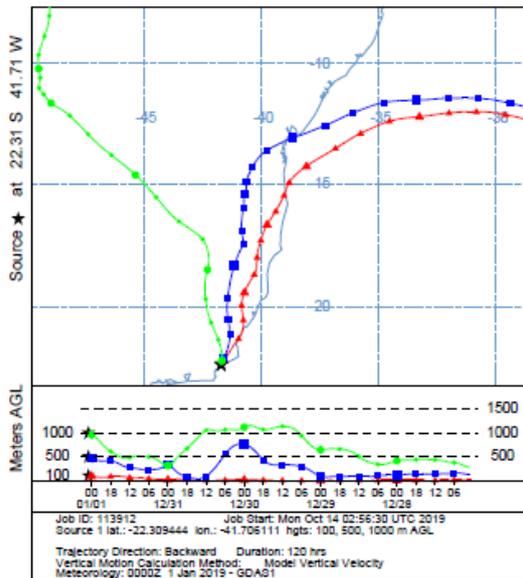
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0100 UTC 08 Dec 18
GDAS Meteorological Data



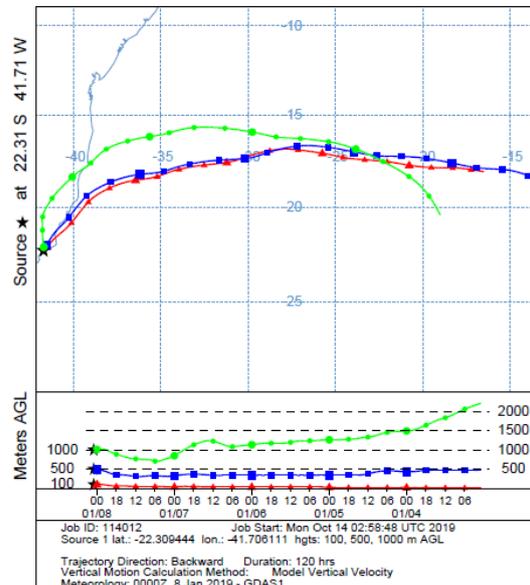
NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0100 UTC 15 Dec 18
GDAS Meteorological Data



NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0100 UTC 01 Jan 19
GDAS Meteorological Data



NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 0100 UTC 08 Jan 19
GDAS Meteorological Data



Anexo II

Concentração dos brancos de campo (BC) em ng/EPU

Compostos	BC 01	BC 02	BC 03
Naftaleno	134,84	104,53	150,81
1-metilnaftaleno	79,05	52,59	76,12
2- metilnaftaleno	45,31	30,73	43,57
Acenaftileno	0,91	0,52	0,99
Acenafteno	3,57	2,76	4,23
Fluoreno	5,1	3,2	3,7
Dibenzotiofeno	0,94	0,64	0,48
Fenantreno	21,99	16,03	12,25
Antraceno	1,5	1,14	1,05
Fluoranteno	4,56	4,59	4,3
Pireno	2,35	2,38	2,21
Benzo[a]antraceno	0,3	0,31	0,32
Criseno	0,41	0,44	0,45
Benzo[b]fluoranteno	0,16	0,04	0,1
Benzo[k]fluoranteno	0,09	0,09	0,03
Benzo[e]pireno	0,43	0,03	5,55
Benzo[a]pireno	7,76	0,02	7,66
Perileno	0,03	0,05	0,61
Indeno[123cd]pireno	0,36	0,01	0,02
Dibenzo[ah]antraceno	0,05	0,01	0,02
Benzo[ghi]perileno	0,44	0,01	0,75

Anexo III

Concentração dos brancos de analíticos (BA) em ng/EPU

Compostos	BA 01	BA 02	BA 03
Naftaleno	54,72	33,07	21,33
1-metilnaftaleno	46,79	51,52	21,69
2- metilnaftaleno	27,1	29,54	12,77
Acenaftileno	0,12	0,07	0,07
Acenafteno	0,92	0,77	0,4
Fluoreno	1,33	0,91	0,52
Dibenzotiofeno	0,27	0,13	0,07
Fenantreno	7,88	4,39	2,32
Antraceno	0,58	0,53	0,26
Fluoranteno	3,25	2,91	1,06
Pireno	1,65	1,57	0,62
Benzo[a]antraceno	0,21	0,12	0,06
Criseno	0,32	0,23	0,09
Benzo[b]fluoranteno	0,06	0,01	0,03
Benzo[k]fluoranteno	0,03	0,05	0,04
Benzo[e]pireno	0,21	0,02	0,04
Benzo[a]pireno	0,23	1,65	0,03
Perileno	0,07	0,09	0,09
Indeno[123cd]pireno	0,01	0,02	0,01
Dibenzo[ah]antraceno	0,02	0,05	0,02
Benzo[ghi]perileno	0,41	0	0,01

Anexo IV

Recuperação das amostras utilizando os surrogates e considerando os números de anéis aromáticos

Compostos	Número de anéis	P01	P02	P03	P04	P05	P06
Naftaleno D8	2	74	76	61	56	70	55
Acenafteno D10	3	78	81	64	67	47	61
Fenantreno D10	3	87	86	64	79	18	64
Criseno D12	4	90	99	66	89	-	55
Benzo[a]pireno D12	5	84	100	67	90	-	31

Anexo V

Limite de Quantificação do Método (LOQ) em ng/EPU

Compostos	LOQ
Naftaleno	145,86
1metil-naftaleno	65,98
2metil-naftaleno	36,66
Acnaftileno	1,44
Acenafteno	4,81
Fluoreno	5,62
Dibenzotiofeno	1,12
Fenantreno	23,61
Antraceno	1,36
Fluoranteno	1,71
Pireno	0,94
Benzo[a]antraceno	0,13
Criseno	0,18
Benzo[b]fluoranteno	0,22
Benzo[k]fluoranteno	0,14
Benzo[e]pirene	11,03
Benzo[a]pirene	18,24
perileno	1,15
Indeno[123cd]pireno	0,72
Dibenzo[ah]antraceno	0,07
Benzo[ghi]perileno	1,10

Anexo VI

Concentração individual dos compostos acima do LOQ (ng/EPU)

	P01	P02	P03	P04	P05	P06
Naftaleno	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
1metil-naftaleno	<LOQ	<LOQ	<LOQ	141,43	<LOQ	156,90
2metil-naftaleno	<LOQ	<LOQ	<LOQ	81,55	<LOQ	89,50
Acnaftileno	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Acenafteno	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Fluoreno	14,85	10,52	6,77	19,44	<LOQ	10,53
Dibenzotiofeno	7,33	<LOQ	2,39	12,26	<LOQ	3,31
Fenantreno	225,87	231,46	117,29	219,38	67,76	108,55
Antraceno	8,14	12,88	135,61	244,02	<LOQ	2,40
Fluoranteno	158,83	255,77	105,05	116,11	<LOQ	311,17
Pireno	126,65	187,22	72,88	86,28	58,10	203,39
Benzo[a]antraceno	13,51	31,46	6,54	5,94	<LOQ	18,06
Criseno	38,33	97,31	27,48	22,26	<LOQ	125,08
Benzo[b]fluoranteno	11,63	30,88	9,56	7,28	<LOQ	96,07
Benzo[k]fluoranteno	1,49	28,29	1,59	0,81	<LOQ	80,18
Benzo[e]pirene	<LOQ	18,04	<LOQ	<LOQ	<LOQ	52,40
Benzo[a]pirene	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
perileno	1,70	1,39	3,24	<LOQ	<LOQ	1,47
Indeno[123cd]pireno	1,63	3,16	1,09	<LOQ	<LOQ	35,68
Dibenzo[ah]antraceno	19,83	32,83	15,11	9,43	<LOQ	14,03
Benzo[ghi]perileno	6,78	10,89	4,37	2,60	<LOQ	166,65