

## **X-025 - DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO (MP10) COLETADAS EM UMA ÁREA DE INTENSO TRÁFEGO VEICULAR**

**Maria Aparecida Carvalho de Medeiros<sup>\*(1)</sup>**

Engenheira Química pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. Mestre em Ciências pela – Universidade de São Paulo – USP. Doutora em Química pela – UNESP, Pós-Doutora na área Ambiental com estudos de formação e determinação de subprodutos em Tratamento de Água pela Universidad de La Rioja – UNIRIOJA – Espanha – Professora Doutora do Departamento de Saneamento e Ambiente da Faculdade de Tecnologia – FT da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

**Anderson Roberto Leria de Camargo<sup>(2)</sup>**

Químico pelo Instituto Superior de Ciências Aplicadas – ISCA, Mestrando em Tecnologia, na área de concentração em Ambiente pela Faculdade de Tecnologia – FT da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

**Simone Andréa Pozza<sup>(3)</sup>**

Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande, Mestre e Doutora em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos – UFSCar. Pós-Doutora na área de Poluição atmosférica com estudos de formação de nano-aerossóis pela UFSCar – Professora Doutora do Departamento de Saneamento e Ambiente da Faculdade de Tecnologia – FT da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

**Endereço<sup>(1-3)</sup>:** Rua Paschoal Marmo, 1888, Jardim Nova Itália–FT–UNICAMP, Campus de Limeira, Limeira–SP - CEP: 13484-370 – Brasil – Tel: 55(019)2113-3335. Emails: <sup>\*1</sup>: mariaacm@ft.unicamp.br, <sup>2</sup>: anderleria@hotmail.com. <sup>3</sup>: simone.pozza@ft.unicamp.br

### **RESUMO**

A existência de uma relação entre a exposição ao material particulado atmosférico e os efeitos sobre a saúde humana tem sido alvo de muita investigação. Nas áreas urbanas, a principal fonte de material particulado atmosférico é a queima incompleta do combustível nos motores dos veículos, e a fração inalável desse material está associada a uma grande diversidade de substâncias químicas, muitas das quais são tóxicas. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) foram identificados como sendo componentes importantes do material particulado atmosférico, uma vez que apresentam atividade cancerígena e/ou mutagênica. O presente trabalho tem como objetivos identificar e quantificar os HPAs prioritários presentes nas amostras de material particulado menor que 10  $\mu\text{m}$  (MP<sub>10</sub>) numa região de intenso tráfego veicular, na cidade de Limeira (SP). As coletas foram feitas em filtro de fibra de vidro, usando um Amostrador de Grande Volume para partículas de até 10  $\mu\text{m}$  (AGV-MP<sub>10</sub>), instalado na estação de amostragem da Faculdade de Tecnologia (FT– UNICAMP), campus de Limeira. Para as extrações de HPAs foram utilizadas extratores do tipo Soxhlet (Sox) e ultrassom (US), visando a comparação das técnicas e de solventes com diferentes polaridades. Após esta etapa, os extratos orgânicos foram identificados e quantificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), para a realização desta etapa, está sendo desenvolvido/adaptado um método analítico para os compostos HPAs *via* GC-MS, portanto, a validação deste método também faz parte dos objetivos. Foram obtidos resultados preliminares deste método desenvolvido/adaptado *via* CG-EM para as análises dos HPAs, injetando-se concentrações diluídas dos padrões de HPAs a partir de *mix* com concentração 10 ng.mL<sup>-1</sup>. Este *mix* dos padrões de HPAs com concentração de 10 ng.mL<sup>-1</sup> foi diluído em acetona nos seguintes intervalos de concentração: de 0,1 ng.mL<sup>-1</sup> a 1,00 ng.mL<sup>-1</sup>, com injeções em triplicata. Foi possível qualificar os compostos: Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benz[a]antraceno, Criseno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[a]pireno, Indeno[1,2,3-cd]pireno, Dibenzo[a,h]antraceno e Benzo[g,h,i]perileno. O presente trabalho está em continuidade, com novas coletas de MP10 e as etapas de extrações para os filtros, contendo o material particulado (MP10), utilizando-se os métodos Sox e US para a análise de HPAs.

**PALAVRAS-CHAVE:** HPAs, fontes veiculares, material particulado (MP10), amostragem, CG-EM.

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento urbano e industrial, o crescimento da frota automotiva, os atuais padrões de consumo, as queimadas, entre outros, têm como consequência o aumento das emissões de poluentes do ar. O crescente aumento das concentrações de substâncias contaminantes no meio aéreo tem sido responsável por danos à saúde e desequilíbrios nos ecossistemas.

A poluição atmosférica pode ser definida como qualquer forma de matéria ou energia com intensidade, concentração, tempo ou características que 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 à qualidade de vida da comunidade (CONAMA, 1990).

A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA, 2004) promulgou um padrão primário de qualidade do ar especificamente para material particulado em suspensão no ar ambiente com diâmetros aerodinâmicos menores ou iguais a 10 micrômetros ( $MP_{10}$ ).

No Brasil, os padrões (primários e secundários) e métodos de referência para as partículas  $MP_{10}$  foram estabelecidos através da Resolução nº 3 do CONAMA (1990). O padrão primário (adotado para proteger a saúde humana) limita as concentrações médias anuais de  $MP_{10}$  em 50 microgramas por metro cúbico ( $(\mu g \cdot m^{-3})$ ) e as concentrações máximas de 24 horas em 150 microgramas por metro cúbico ( $(\mu g \cdot m^{-3})$ ).

De uma forma geral, a qualidade do ar é produto da interação de um complexo conjunto de fatores dentre os quais destacam-se a magnitude das emissões, a topografia e as condições meteorológicas da região, favoráveis ou não à dispersão dos poluentes.

A existência de uma relação entre a exposição ao material particulado atmosférico e os efeitos sobre a saúde humana tem sido alvo de muita investigação. Nas áreas urbanas, a principal fonte de material particulado atmosférico é a queima incompleta do combustível nos motores dos veículos, e a fração inalável desse material está associada a uma grande diversidade de substâncias químicas, muitas das quais são tóxicas.

Muitos estudos de poluentes orgânicos atmosféricos têm focado nos compostos classificados como Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs), por serem preocupação crescente na comunidade científica, pois, são compostos onipresentes no ar ambiente e apresentam propriedades carcinogênicas e mutagênicas (DAT & CHANG, 2017).

Os HPAs são compostos de múltiplos anéis aromáticos, produzidos a partir da combustão incompleta do material orgânico, que pode ser de fontes naturais ou antropogênicas. Sua concentração pode variar muito dependendo do ambiente onde são formados, porém em ambientes urbanos são majoritariamente formados por emissões veiculares e domésticas (RAVINDRA *et al.*, 2008).

Para se compreender o comportamento dos HPAs no meio ambiente, é necessário conhecer suas propriedades físico-químicas, as quais por sua vez são determinadas pela sua estrutura e massa molecular.

As características gerais dos HPAs são a baixa solubilidade em água, que diminuem com o aumento da massa molecular e o alto ponto de ebulição e fusão, que permite os compostos serem sólidos à temperatura ambiente. Outra propriedade importante é o coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ). Seu valor determina a proporção da solubilidade de um composto nas fases orgânica e aquosa. Quanto maior o valor de  $\log K_{ow}$  mais hidrofóbico, e conseqüentemente, mais lipossolúvel é o composto. Os HPAs apresentam altos valores de  $\log K_{ow}$ , por isso apresentam grande afinidade com as fases orgânicas, sendo adsorvido em material particulado ou interagindo com tecidos biológicos. (ABDEL-SHAIFY & MANSOUR, 2016).

Devido aos HPAs apresentam propriedades carcinogênicas e mutagênicas, determiná-los e quantificá-los no material particulado atmosférico é uma tarefa importante. O método mais utilizado é a análise por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massa (GC-EM) de extratos do material particulado coletados em filtros de fibra de vidro, por amostradores de ar.

## DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAs)

Na coleta e determinação de compostos HPAs são necessários vários cuidados, que vão desde o local da amostragem, o tipo de amostrador utilizado, a técnica de extração adequada e qual o método de quantificação que atende às necessidades analíticas, como apresentado na Figura 1.

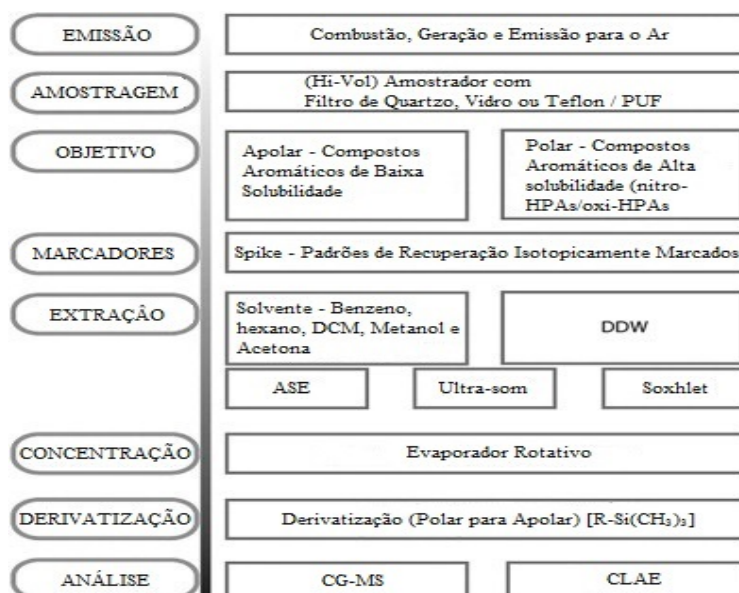


Figura 1: Procedimento geral para análise de HPA.

Fonte: Adaptado de SZULEJKO *et al.*, 2014..

Os HPAs apresentam baixa concentração, variando de 50 pg.m<sup>-3</sup> a 1,7 µg.m<sup>-3</sup>, dependendo de como a amostra é coletada, sendo que alguns deles apresentam alta volatilidade (DAT e CHANG, 2017). Portanto, técnicas de extração e análise mais sensíveis, precisas, rápidas e simples têm sido desenvolvidas para estes compostos (LIU *et al.*, 2007).

## OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivos identificar e quantificar os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) prioritários presentes nas amostras de material particulado menor que 10 µm (MP<sub>10</sub>) numa região de intenso tráfego veicular, na cidade de Limeira (SP). As coletas foram feitas em filtro de fibra de vidro, usando um Amostrador de Grande Volume para partículas de até 10 µm (AGV-MP<sub>10</sub>), instalado na estação de amostragem da Faculdade de Tecnologia (FT– UNICAMP), campus de Limeira-SP. Para as extrações de HPAs foram utilizadas extratores do tipo Soxhlet (Sox) e ultrassom (US), visando a comparação das técnicas e de solventes com diferentes polaridades. Após esta etapa, os extratos orgânicos foram identificados e quantificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), para a realização desta etapa, está sendo desenvolvido/adaptado um método analítico para os compostos HPAs *via* GC-MS, portanto, a validação deste método também faz parte dos objetivos.

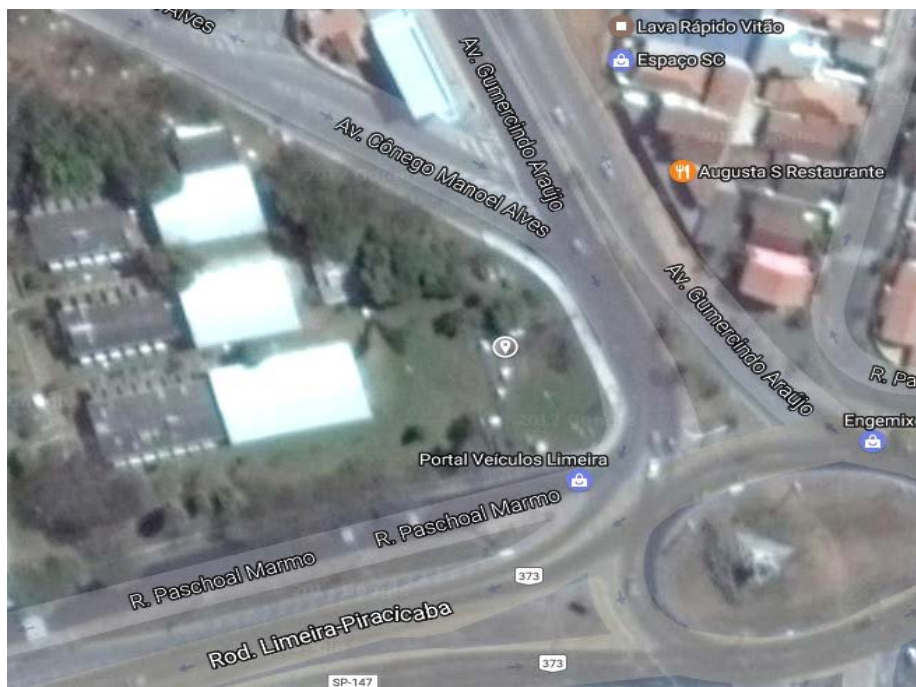
## MATERIAL E MÉTODOS

### COLETA DO MATERIAL PARTICULADO

Durante o período de Julho/2017 a Janeiro/2018, amostras de material particulado foram coletadas num município pertencente ao estado de São Paulo, tendo sido colocada a estação de amostragem em uma área de intenso tráfego veicular (CÔA, 2013). O equipamento usado na coleta do material particulado foi um amostrador de Grande Volume (AGV), conhecido como Hi-Vol, para partículas menores que 10 µm (MP<sub>10</sub>) da

marca Energética (ENERGÉTICA, 2016). A amostragem do MP<sub>10</sub> foi conduzida por um período contínuo de 24 horas em todas as amostras coletadas para as análises da qualidade do ar.

As coletas estão sendo feitas na estação de amostragem da Faculdade de Tecnologia FT-UNICAMP, localizada próximo à SP-147 (rodovia Limeira – Piracicaba), coordenadas geográficas: 22°33'43,6''S e 47°25'20,9''O (Figura 2).



**Figura 2: Estação de amostragem da Faculdade de Tecnologia - UNICAMP em Limeira.**  
Fonte: Google Maps, 2017.

## AMOSTRAGEM

O equipamento utilizado é Amostrador de Grande Volume (AGV), conhecido como Hi-Vol, para partículas de até 10 µm (MP<sub>10</sub>), da marca Energética (ENERGÉTICA, 2016). Seu funcionamento se dá pela aspiração de ar por uma bomba de sucção (motoaspirador), que faz com que o ar entre pelas entradas periféricas da cabeça de separação, a uma vazão de 1,13 m<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. O ar passa por nove tobeiras de aceleração e é direcionado para uma placa de impactação untada com graxa de silicone, na qual as partículas maiores que 10 µm ficam retidas. O ar, contendo o MP<sub>10</sub>, é carreado por 16 tubos de saída, atravessa a tela de retenção de insetos e encontra o filtro de coleta no qual fica depositado o MP<sub>10</sub> (ENERGÉTICA, 2016).

O filtro de fibra de vidro foi previamente colocado a uma temperatura de 400°C, para minimizar a contaminação orgânica, durante 4h, posteriormente retirado e colocado em um dessecador para resfriar, ficando em atmosfera inerte por 6h, posteriormente foi pesado em balança analítica e envolvido em papel alumínio até ser colocado no equipamento AGV. Logo após o período de 24h de amostragem, o filtro foi retirado do amostrador AGV e pesado novamente para a determinação da massa de material particulado (MP<sub>10</sub>), posteriormente foi armazenado a baixas temperaturas (±4 °C), evitando, assim, a perda de compostos orgânicos a serem analisados.

]

O volume total de ar amostrado foi determinado pelo produto da vazão de ar do amostrador com o tempo total de coleta. A vazão de ar do amostrador foi calculada a partir da equação (1), ENERGÉTICA (2016).

$$Q_r = \frac{1}{a_2} \left( \frac{P_o}{P_3} - b_2 \right) \sqrt{T_3} \quad (1)$$

Os parâmetros  $a_2$  e  $b_2$  foram obtidos pela calibração realizada no  $MP_{10}$  e são a inclinação da relação de calibração do amostrador (coeficiente angular) e a interseção da relação de calibração do amostrador (coeficiente linear), respectivamente.  $P_a$  e  $T_a$  são a pressão atmosférica e a temperatura ambiente as quais foram obtidas por uma média entre os valores obtidos durante o período de coleta.  $P_0$  foi calculado pela diferença de entre a pressão atmosférica e a diferença de pressão medida na placa de orifício durante o período de coleta.

A concentração de  $MP_{10}$  foi determinada dividindo-se a massa de partículas coletadas pelo volume total amostrado. Os resultados são expressos em  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , nas condições padrões.

## ANÁLISE DOS COMPOSTOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPAS)

Para as extrações de HPAs em matrizes sólidas (filtro de fibra de vidro) estão sendo utilizados extratores do tipo Soxhlet e ultrassom (US), visando a comparação da vantagem de um menor tempo de extração do US com relação ao Soxhlet, e consequentemente diminuição da utilização de solventes orgânicos para a extração dos HPAs, entretanto, muitos trabalhos relatam que a extração por US pode causar a degradação dos compostos orgânicos, tais como os HPAs, portanto, este estudo comparativo também faz parte dos objetivos.

Após esta etapa, os extratos orgânicos estão sendo identificados e quantificados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM), desenvolvendo/adaptando o método (USEPA, 1999).

Na análise de HPAs estão sendo utilizado um pedaço de 5 cm x 2 cm de um filtro de fibra de vidro e acrescido com 10 mL de acetona, que passará em seguida pelo processo de extração por ultrassom por 30 min. O processo deve ser repetido mais duas vezes e os extratos devem ser combinados, para então serem filtrados em filtro de fibra de vidro (recozido), e posteriormente concentrados em um sistema de evaporação com fluxo constante de nitrogênio até cerca de 1 mL de volume. O extrato resultante será guardado em refrigeração até a realização das análises por Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas (CG-EM).

O sistema cromatográfico a gás utilizado é o Thermo Scientific Trace GC Ultra, acoplado a um detector de massas Thermo Scientific ITQ 900, programado no modo impacto de elétrons a 70 eV e ligado ao software Xcalibur para aquisição e integração dos dados. A temperatura da fonte foi de 250°C e a análise foi realizada no modo *full scan*, no qual é possível se analisar todos os íons produzidos na solução.

A injeção foi realizada na temperatura de 250°C, no modo splitless por 0,8 min e o programa de temperatura no forno totalizou 25 min de tempo de corrida, com a programação iniciando em 100 °C, sendo mantido por 5 min, em seguida, aquecido numa taxa de 10°C.min<sup>-1</sup> até 250°C, permanecendo em isoterma por 5 min.

Posteriormente serão realizadas análises em modo SIM (Single Ion Monitoring) para comparação dos resultados com o modo *full scan*.

Na realização desta etapa de análise dos HPAs está sendo desenvolvido/adaptado um método analítico para os compostos HPAs *via* GC-MS, portanto, a validação deste método também faz parte dos objetivos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

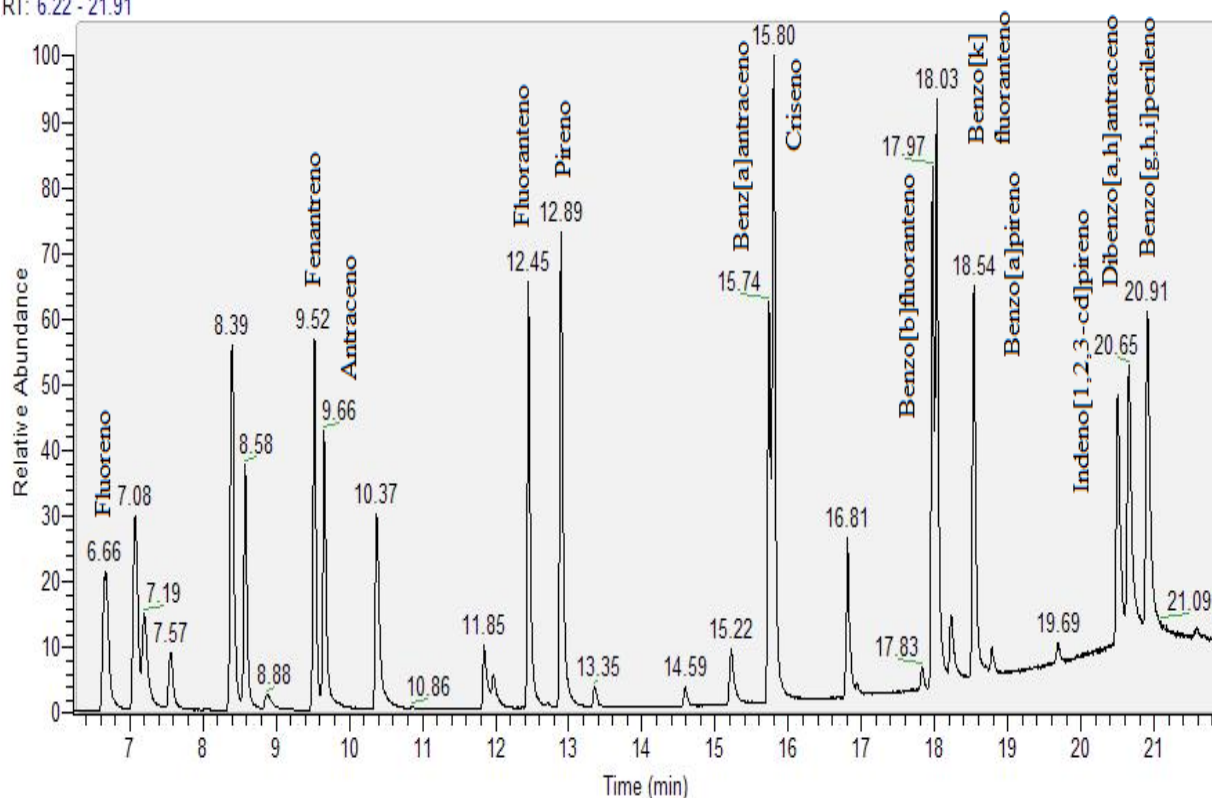
Neste trabalho a concentração de particulados ( $MP_{10}$ ) nas amostras analisadas foi de 47,68  $\mu\text{g.m}^{-3}$  (amostragem em 29/07/2017) e de 45,17  $\mu\text{g.m}^{-3}$  (amostragem em 27/01/2018), estes valores determinados até o presente momento são menores que 50  $\mu\text{g.m}^{-3}$ , os padrões primários e secundários para o Brasil (CONAMA, 1990). Atualmente estão sendo realizadas as etapas de extração utilizando para os filtros contendo o material particulado ( $MP_{10}$ ), utilizando os métodos Soxhlet e Ultrassom para a análise de HPAs.

Foram obtidos resultados preliminares deste método desenvolvido/adaptado (*via* CG-EM) para as análises dos HPAs, injetando-se concentrações diluídas dos padrões de HPAs, a partir de *mix* dos compostos com concentração 10 ng mL<sup>-1</sup>, foram preparadas 5 concentrações para a obtenção de uma curva analítica, tendo



sido qualificado a maioria dos compostos HPAs prioritários: Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benz[a]antraceno, Criseno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[a]pireno, Indeno[1,2,3-cd]pireno, Dibenzo[a,h]antraceno e Benzo[g,h,i]perileno. Na Figura 3 é mostrado um cromatograma obtido por GC-MS para a injeção da solução do mix dos compostos HPAs, nota-se os tempos de retenção e a identificação dos compostos de HPAs, utilizando-se a Biblioteca NIST.

RT: 6.22 - 21.91



**Figura 3: Cromatograma obtido por GC-MS para a injeção da solução do mix dos compostos HPAs, nota-se os tempos de retenção dos compostos de HPAs do mix do padrão.**

O mix do estoque do padrão de HPAs com concentração de  $10 \text{ ng.mL}^{-1}$  foi diluído em acetona nos seguintes intervalos de concentração:  $0,1 \text{ ng.mL}^{-1}$ ,  $0,25 \text{ ng.mL}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ ng.mL}^{-1}$ ,  $0,75 \text{ ng.mL}^{-1}$  e  $1,00 \text{ ng.mL}^{-1}$ , com três injeções para cada concentração.

Foi possível qualificar os compostos com tempo de retenção bem definidos e que apareceram em todas as corridas: Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno e Benzo[a]pireno. A linearidade para estes compostos foi realizada para injeções em triplicata em cada concentração ( $n=3$ ), com concentração variando de  $0,1 \text{ ng mL}^{-1}$  (Tabela 1) à  $1,00 \text{ ng mL}^{-1}$ , nota-se que mesmo para a concentração mais baixa, a relação relação Sinal/ruído foi superior aos critérios de validação para a quantificação (RIBANI *et al.* (2004).

**Tabela 1: Resultados do tempo de retenção, do sinal/ruído e da área dos picos para injeções em triplicata na concentração 0,1 ng.mL<sup>-1</sup> do mix de compostos HPAs.**

Nome do Composto	HPAs(0,1ng mL <sup>-1</sup> ) 1ª. injeção			HPAs(0,1ng mL <sup>-1</sup> ) 2ª. injeção			HPAs(0,1ng mL <sup>-1</sup> ) 3ª. injeção			Média (n=3)	
	TR	SN	A	TR	SN	A	TR	SN	A	SN	A
Fluoreno	6,67	16	83162	8,38	15	67068	8,33	24	96629	18,33333	82286,33
Fenantreno	9,53	27	90587	11,24	21	76108	11,22	33	105869	27	90854,67
Antraceno	9,66	17	60694	11,38	11	43126	11,35	21	74578	16,33333	59466
Fluoranteno	12,47	23	113553	14,19	20	73942	14,17	26	101733	23	96409,33
Pireno	12,9	27	119886	14,63	22	94754	14,61	29	124936	26	113192
Benzo[a]pireno	18,55	27	83743	20,28	30	94096	20,25	35	114537	30,66667	97458,67

TR: Tempo de retenção; SN: relação Sinal/ruído; A: Área

Foi construída a Tabela 2, que relaciona a concentração de HPAs, variando de 0,1 ng.mL<sup>-1</sup> à 1,0 ng.mL<sup>-1</sup> com a média das áreas para as injeções em triplicata para os compostos: Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno e Benzo[a]pireno.

**Tabela 2: Relação da concentração dos HPAs versus área do pico cromatográfico obtido por GC-EM.**

Concentração (ng.mL <sup>-1</sup> )	Área pico					
	Fluoreno	Fenantreno	Antraceno	Fluoranteno	Pireno	Benzo[a]pireno
0,10	82286,33	90854,67	59466	96409,33	113192	97458,67
0,25	329053,3	351915,7	256916	368816,3	412229	367948,3
0,50	998403,3	1128708	839964	1177968	1268437	1022547
0,75	1854186	2149661	1708884	2272688	2520103	1964140
1,00	2173584	2795392	2290910	3028024	3395759	2729526

Os coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) encontrados para cada composto foram: Fluoreno R<sup>2</sup>=0,9821, Fenantreno R<sup>2</sup>=0,9906, Antraceno R<sup>2</sup>=0,9874, Fluoranteno R<sup>2</sup>=0,9904, Pireno R<sup>2</sup>=0,9885 e Benzo[a]pireno R<sup>2</sup>=0,9905.

## CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

A média aritmética da concentração de particulados (MP<sub>10</sub>) nas amostras analisadas foi de 46,43 (µg.m<sup>-3</sup>), este valor determinado até o presente momento é menor que 50 (µg.m<sup>-3</sup>), para os padrões primários e secundários para o Brasil (CONAMA, 1990).

Foi desenvolvido um método de coleta de material particulado atmosférico (MP<sub>10</sub>), armazenando os filtros de fibra de vidro em baixa temperatura (freezer), para em seguida serem realizadas as etapas de extrações, utilizando dois métodos: Soxhlet e Ultrassom, para a análise subsequente de HPAs por CG-EM.

Foram obtidos resultados preliminares deste método desenvolvido/adaptado *via* CG-EM para as análises dos HPAs, tendo sido possível qualificar os compostos: Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benz[a]antraceno, Criseno, Benzo[b]fluoranteno, Benzo[k]fluoranteno, Benzo[a]pireno, Indeno[1,2,3-cd]pireno, Dibenzo[a,h]antraceno e Benzo[g,h,i]perileno.

O presente trabalho está em continuidade, com novas coletas de MP<sub>10</sub> e as etapas de extrações, sendo utilizadas para os filtros de fibra de vidro, contendo o material particulado (MP<sub>10</sub>), utilizando os métodos Soxhlet e Ultrassom para a análise de HPAs, sendo realizadas as análises *via* CG-EM no modo *full scan*, posteriormente serão realizadas as análises em modo SIM (Single Ion Monitoring) para comparação dos resultados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COMISSÃO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA) (1990). Padrões Nacionais de Qualidade do Ar (06-28-1990).
2. DAT, N. D.; CHANG, M. B.; Review on characteristics of PAHs in atmosphere, anthropogenic sources and control technologies. *Science of the Total Environment* Vol. 609, pp. 682-693, 2017.
3. LIU, L.; LIU, Y.; LIN, J.; TANG, N.; HAYAKAWA, K.; MAEDA, T.; Development of analytical methods for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particulates: A review. *Journal of Environmental Sciences*. Vol. 19, n°. 1, pp. 1-11. 2007.
4. RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; GRIEKENB, R. V.; Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, Vol. 42, n° 13, pp. 2895-2921, 2008.
5. ABDEL-SHAIFY, H. I.; MANSOUR, M. S. M.; A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian Journal of Petroleum* Vol. 25, pp. 107-123, 2016.
6. RIBANI, M.; BOTOLLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação de métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*. Vol. 27, No. 5, Pages 771-780, 2004.
7. SZULEJKO, J. E.; KIM, K.; BROWN, R. J. C.; BAE, M.; Review of progress in solvent-extraction techniques for the determination of polyaromatic hydrocarbons as airborne pollutants. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 61, pp. 40-48, 2014.
8. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Air Quality Criteria for Particulate Matter. 2004 (EPA/600/P-99/002aF). 900 p.
9. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Environmental Protection Agency. Compendium Method TO-13A. Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). 1999 (EPA/625/R-96/010b). 78 p.
10. CÔA, F; Quantificação de metais em material particulado e no bioindicador *Tillandsia usneoides* na região de Limeira – SP. 2013. 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Controle Ambiental) - Faculdade de Tecnologia, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Limeira.
11. ENERGÉTICA. Manual de operação MP10, 2016. Disponível em: <<https://goo.gl/B2S3r0>> Acesso em: 03/04/2017.