

## ESTUDO DE SISTEMAS DE MEDIDAS PARA A DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

Juliana Carla Santos da Silva<sup>1</sup>; Lilian Lefol Nani Guarieiro<sup>2</sup>; Valéria Loureiro da Silva<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduanda em engenharia de controle e automação no Centro Universitário SENAI CIMATEC; Projeto de iniciação tecnológica CNPq; juliana.silva@aln.senaicimatec.edu.br

<sup>2</sup> Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; lilian.guarieiro@fieb.org.br;

<sup>2</sup> Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; valeria.dasilva@fieb.org.br

### RESUMO

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são compostos orgânicos que possuem dois ou mais anéis aromáticos e suas fontes de emissão são majoritariamente antrópicas como a queima de combustíveis fósseis em veículos. Devido às suas propriedades, esses compostos têm natureza tóxica e são considerados como potenciais carcinogênicos, fazendo-se necessária a atenção quanto a sua detecção no meio ambiente. Diversos estudos já foram conduzidos para a construção de sistemas de detecção, entretanto esses métodos até hoje empregados são muito caros e complexos. E diante desse cenário o objetivo desse trabalho foi identificar essas possibilidades de medida já utilizadas para que se possa propor um novo sistema mais simples e barato de determinação de HPAs. Através de pesquisas bibliográficas acerca dos métodos de determinação já existentes e das propriedades desses compostos que possam ser utilizadas na detecção, observou-se a viabilidade da construção desse sistema com base na propriedade de fluorescência presente nos HPAs.

**PALAVRAS-CHAVE:** Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, poluentes orgânicos permanentes, sistema de medida, poluição veicular.

### 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas com o crescimento exponencial da indústria automotiva, tem-se preocupado cada vez mais com o impacto dessa grande quantidade de veículos e conseqüentemente a sua relação com o aumento da poluição do ar urbano. A emissão de poluentes pelos veículos se dá principalmente pela queima de combustíveis fósseis como diesel ou gasolina, e dentre os principais poluentes emitidos, tem-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).<sup>1</sup> Estes são compostos orgânicos caracterizados pela presença de dois ou mais anéis aromáticos condensados na sua cadeia, e são provenientes da queima incompleta de matéria orgânica.<sup>2</sup> Algumas pesquisas apontam que há grande relação entre os níveis de HPA no ar e o tráfego urbano de veículos.<sup>1,3,4</sup> Sendo que dentre esses veículos, os movidos a diesel apresentaram-se como principal fonte de HPAs.<sup>4</sup>

Quanto à natureza físico-química dos HPAs, estes são compostos quimicamente estáveis e muitos deles têm a capacidade de se transportar até longas distâncias, podendo se aderir em material particulado. Além disso, quando excitados no espectro ultravioleta e visível, apresentam o fenômeno da fluorescência, o que pode ser utilizado para a sua detecção.<sup>5</sup> A exposição humana a esses poluentes ocorre através da ingestão, inalação e por meio da pele, e em meio ao seu processo metabólico no corpo humano e animal eles interagem com o DNA, o que pode resultar em tumoração.<sup>2</sup>

Devido às suas propriedades e à forma com que interagem com o corpo humano, foram categorizados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos como poluentes prioritários e classificados pela Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC) como compostos potencialmente cancerígenos aos seres humanos e animais.<sup>2,6</sup> Tendo em vista a natureza tóxica dos HPAs, ao longo dos anos vêm sido estudados diversos métodos de detecção desses compostos em amostras, entretanto os métodos mais comumente utilizados, aplicam técnicas caras e demoradas. Diante disso, o presente artigo tem como objetivo estudar os sistemas de medidas existentes e qual o melhor a ser utilizado para aplicar no desenvolvimento de um sistema alternativo de detecção de HPAs que seja simples, prático e rápido, aplicado a amostras veiculares.

### 2. METODOLOGIA

A abordagem de pesquisa utilizada nesse projeto, baseou-se na prospecção da literatura relacionada com o tema do projeto, a seleção do material diretamente relevante para a elaboração da pesquisa para enfim haver o estudo e registro desse material científico.

Na etapa de prospecção da literatura, foi feito um levantamento bibliográfico com o uso da internet e por meio de banco de dados como Google Acadêmico, Science Direct, SciELO e Research Gate, para serem selecionados artigos sobre os principais hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, suas características e suas principais propriedades físico-químicas. Enquanto na etapa de identificação de sistemas de medida também foi feita uma pesquisa bibliográfica quanto aos métodos de detecção e identificação de HPAs já existentes. E

por fim, no início da etapa de construção e caracterização do sistema de medida, foi feita a fundamentação teórica necessária para a construção do novo sistema de medidas proposto.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

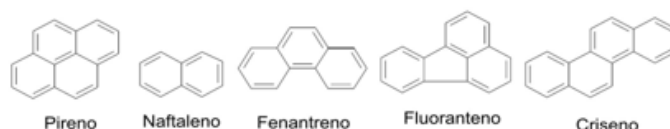
Levando em consideração o crescimento da emissão desses poluentes tóxicos, a Associação Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC) realizou procedimentos experimentais e classificou 19 principais HPAs de acordo com o seu potencial carcinogênico, dividindo-os em grupos (Tabela 1). O grupo 1 sendo substância cancerígena ao homem; grupo 2A: substância provavelmente cancerígena; grupo 2B: substância possivelmente cancerígena; grupo 3: substância não cancerígena e grupo 4: provavelmente não cancerígena.<sup>7</sup>

**Tabela 1. Classificação de alguns HPAs de acordo com os grupos estabelecidos pela IARC.<sup>2</sup>**

HPA	Classificação
Antraceno	Grupo 3
Benzo(a)antraceno	Grupo 2B
Benzo(b)fluoranteno	Grupo 2B
Benzo(j)fluoranteno	Grupo 2B
Benzo(k)fluoranteno	Grupo 2B
Benzo(g,h,i)fluoranteno	Grupo 3
Benzo(c)fenantreno	Grupo 2B
Benzo(a)pireno	Grupo 1
Benzo(e)pireno	Grupo 3
Criseno	Grupo 2B
Coroneno	Grupo 3
Dibenzo(a,c)antraceno	Grupo 3
Dibenzo(a,h)antraceno	Grupo 2 <sup>A</sup>
Dibenzo(a,j)antraceno	Grupo 3
Fluoranteno	Grupo 3
Fluoreno	Grupo 3
Indeno 1,23-cd-pireno	Grupo 2B
Naftaleno	Grupo 3
Pireno	Grupo 3

Dentre os HPAs apresentados na tabela 1, em amostras veiculares observou-se principalmente a presença do pireno, naftaleno, fenantreno, fluoranteno e criseno (Figura 1), com concentrações obtidas variando entre 1,133 a 5,801 mg km<sup>-1</sup>.<sup>1,8</sup> A Tabela 2 apresenta os métodos de determinação de HPAs mais utilizados.

**Figura 1. Estrutura química dos HPAs Pireno, Naftaleno, Fenantreno, Fluoranteno e Criseno.<sup>2</sup>**



**Tabela 2. Métodos de determinação de HPAs.<sup>2,9,10</sup>**

Método de determinação	Condições de análise	Desvantagens do sistema
Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	Técnica mais utilizada para a análise de HPAs e BaP em alimentos.	Custo do equipamento; complexidade do processo por precisar separar a mistura dos HPAs.
Cromatografia a gás com detector de ionizador de chama (CG – DIC)	Permite a análise de misturas bastante complexas de HPAs, muito utilizada em óleos e gorduras.	Custo do equipamento; complexidade do processo por precisar separar a mistura dos HPAs.
Espectrometria de massa	Técnica analítica altamente sensível e precisa. Para análise é preciso um procedimento de preparo, que varia de acordo com a amostra.	Além do custo e complexidade, por ser uma técnica altamente sensível, interferências podem influenciar significativamente o resultado.
Espectroscopia de fluorescência	Alta sensibilidade [...] sem a necessidade de algum processo para pré-concentrar os inúmeros tipos de HPAs.	Custo do equipamento.

#### 3.1 Fluorescência aplicada na detecção de HPAs

O fenômeno da fluorescência caracteriza-se emissão de luz por uma substância quando excitada por meio da absorção de energia. Hoje em dia, a metodologia de detecção por fluorescência é amplamente

utilizada no meio científico devido à sua alta seletividade e baixa complexidade.<sup>5</sup> Os HPAs possuem essa propriedade e como visto na tabela 3, já existem estudos quanto ao comprimento de onda necessário para induzir a fluorescência nesses compostos e o comprimento de onda emitido por eles durante o fenômeno.

**Tabela 3. Espectro de excitação e de emissão de alguns HPAs.<sup>9</sup>**

HPA	Comprimento de onda de excitação (absorção de energia)	Comprimento de onda de emissão de fluorescência máxima
Pireno	334nm	374nm
Benzo [a] pireno	366nm	406nm
Fenatreno	247nm	347nm
Criseno	265nm	365nm
Benzo[ a] antraceno	287nm	387nm
Dibenzo[a,h]antraceno	296nm	396nm
Benzo[k]fluoranteno	307nm	407nm
Antraceno	245nm	405nm

Um sistema de detecção por fluorescência conta basicamente com uma fonte de luz, cubeta para posicionamento do analito, algum sensor para a detecção e algum software para processamento dos dados. Atualmente existem mais opções de sensores digitais para detecção de raios no espectro ultravioleta-visível, como o UVM-30A; o Uv M18511 ou o TSL235R, que convertem a intensidade luminosa incidida no sensor, em sinais digitais. De acordo com o material estudado, o criseno esteve presente em várias amostras veiculares e se trata de uma substância possivelmente cancerígena. Portanto, o sistema proposto pode priorizar inicialmente a detecção do criseno, através de um aparelho emissor de laser a 265nm, que induza a fluorescência do analito posicionado em cubeta de quartzo, para que sua emissão de luz seja detectada por algum sensor digital.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente estudo foram abordadas as principais propriedades e fontes de emissão dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, suas principais técnicas de detecção já utilizadas no meio científico e iniciada a fundamentação teórica para a construção de um sistema de medidas alternativo. Para o prosseguimento da pesquisa, é válido o estudo mais aprofundado sobre o laser, o sensor e da estrutura do sistema proposto, e até mesmo a realização de procedimentos experimentais para demonstrar a viabilidade técnica da construção desse sistema de medida de HPA.

#### Agradecimentos

A bolsa de iniciação Científica do CNPq.

#### 5. REFERÊNCIAS

- 1 GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M. C. **Poluentes Atmosféricos Provenientes da Queima de Combustíveis Fósseis e Biocombustíveis: Uma Breve Revisão**, 2011.
- 2 CARUSO, Miriam Solange Fernandes; ALABURDA, Janete. **Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos-benzo (a) pireno: uma revisão**. Revista do Instituto Adolfo Lutz, 2008.
- 3 SLEZAKOVA, K., PIRES, J.C.M., CASTRO, D. et al. **Impact of vehicular traffic emissions on particulate-bound PAHs: Levels and associated health risks**. Atmospheric Research, 2013.
- 4 SLEZAKOVA, K., PIRES, J.C.M., CASTRO, D. et al. **PAH air pollution at a Portuguese urban area: carcinogenic risks and sources identification**. Environ Sci Pollut Res, 2013.
- 5 LAKOWICKS, J. R., **Principles of fluorescence spectroscopy**. Springer, 2006.
- 6 IARC, International Agency for Research on Cancer. **Monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans: Polynuclear Aromatic Compounds**. 92, IARC, Lyon, 2010.
- 7 TOFFOLO, G., FRANCISCHETT, M. N., GRECO, R. **Alguns pressupostos sobre lançamento de efluentes em recursos hídricos**, 2013.
- 8 VIEIRA, Rodrigo Pereira; GUARIEIRO, Lílian Lefol Nani; PEREIRA, Hernane Borges de Barros. **Representação do conhecimento sobre a emissão de HPA na queima de misturas combustíveis contendo diesel/biodiesel**. SENAI CIMATEC, Salvador, 2017.
- 9 RODRIGUES, J et al. **A espectroscopia de fluorescência sincronizada aplicada na análise qualitativa e quantitativa de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em amostras d'água**. Ciência e Natura, 2014.
- 10 SCHARF, J. S. **Avaliação da extração assistida por ultrassom para determinação de metais em borras oleosas por espectrometria de massa com plasma acoplado**, 2019.