



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente

João Apolinario da Silva

Avaliação da concentração de hidrocarbonetos policíclicos
aromáticos e de elementos traços em uma indústria de
fundição de metais ferrosos

Rio de Janeiro
2010

João Apolinario da Silva

Avaliação da Concentração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
e de Elementos Traços em uma Indústria de Fundição de Metais
Ferrosos

Tese apresentada como
requisito parcial para obtenção
do título de Doutor em ciências
ao Programa de Pós-
Graduação em Meio Ambiente,
da Universidade do Estado do
Rio de Janeiro.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antonio da Silva Costa

Rio de Janeiro

2010

¶
 S586.....Silva, João Apolinário. ¶
 → ...Avaliação da concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e elementos traços uma indústria de fundição de metais ferrosos. / João Apolinário da Silva. -- 2010. ¶
172-f. ¶
 ¶
Orientador: Marcos Antonio da Silva Costa.
Dissertação (Doutorado) -- Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química. ¶
 ¶
1. Metais. -- Fundição. -- Teses. 2. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. -- Teses. 3. Elementos traços. -- Teses. I. Costa, Marcos Antonio da Silva. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título. → → ¶
 ¶
 CDU-613.6 ¶

João Apolinario da Silva

Avaliação da concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e de elementos traços em uma indústria de fundição de metais ferrosos

Tese apresentada como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências ao Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovado em: _____

Banca Examinadora: _____

Prof. Dr. Marcos Antonio da Silva Costa (Orientador)
Instituto de Química da UERJ

Prof. Dr. Alcides Wagner Serpa Guarino
Escola de Ciências Biológicas da UNIRIO

Profa. Dra. Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco
Instituto de Macromoléculas Profa. Eloisa Mano da UFRJ

Prof. Dr. Luiz Claudio Santa Maria
Instituto de Química da UERJ

Prof. Dr. Ubirajara Aluizio de Oliveira Mattos
Faculdade de Engenharia da UERJ

Rio de Janeiro

2010

Dedicatórias

A minha família, pelo incentivo, apoio, carinho e compreensão.

A minha mãe Dulcinéa que sempre ensinou sabiamente o melhor caminho da vida.

A meu pai que me causa tantas saudades (*in memoriam*).

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marcos Costa, pela dedicação, competência, amizade e a oportunidade deste estudo.

Ao Prof. Dr. João Vicente de Assunção pelo apoio, convivência e por facilitar a execução deste estudo.

À Faculdade de Saúde Pública da USP, pela utilização do Laboratório de Controle da Qualidade do Ar.

À Dra. Célia Regina Pesquero, ao Dr. Paulo José Teixeira e Dr. Tiago Peixe, pela colaboração e amizade.

À Maria do Carmo pela amizade.

Ao José Possebon, ao Amarildo, à Norma e Regiane pela colaração, apoio, organização e amizade.

À, pelo incentivo e apoio na realização deste trabalho.

À Dra. Arline e à Dra Luiza, pelo incentivo e amizade.

Ao Dr. Carlos Sérgio e à Dra. Alcinéa, pelo incentivo, orientação, apoio e amizade.

Ao Lincoln colucci e ao Marcos Hartung, pelo apoio.

A Créo, Alice, Elaine, Hyris, Guillermo, Alisson, Ana Cristina, Ângela, César, Emerson, Fátima, Francisco Luana, Marçal, Mônica, Rafael, Samantha pelo apoio e amizade.

Valdomiro, Roberto e todos os demais motoristas da FUNDACENTRO, pelo apoio e por nos conduzir com segurança e tranquilidade aos trabalhos de campo.

Aos meus filhos CAROLINA e FÁBIO, pelo carinho, amizade, companheirismo e pela compreensão nos momentos de ausência.

À Ely, pelo incentivo, apoio, compreensão, amizade.

A todos os familiares, pelo apoio e amizade.

A FUNDACENTRO, pelo auxílio financeiro e técnico que viabilizaram a realização deste trabalho.

A todos os colegas e amigos da FUNDACENTRO (CERJ e CTN) que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

Aos novos colegas e amigos da turma do PPGMA/UERJ.

À Marta, Gustavo, Isabella e D. Paulina, pela amizade e apoio.

RESUMO

SILVA, João Apolinario. Avaliação da concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e de elementos traços em uma indústria de fundição de metais ferrosos. 172 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

O Ministério do Trabalho e Emprego por meio da Fundação Jorge Duprat de Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho (FUNDACENTRO) vem realizando diversos estudos no Brasil para conhecer melhor e propor modificações nas práticas de produção de metais fundidos. Esse setor é conhecido mundialmente pela grande quantidade de resíduos gerados durante seu processo produtivo. São emitidas diversas substâncias nocivas à saúde dos trabalhadores expostos ocupacionalmente, tais como: hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e elementos traços. Os HPAs são produzidos por meio da combustão incompleta de substâncias orgânicas e os elementos são liberados na forma de fumo metálico durante o processo de fusão e vazamento do metal fundido. A seleção da empresa estudada deveu-se ao fato de ser uma empresa de médio porte e de estar localizada dentro de uma Área de Proteção de Mananciais (APM). A avaliação da concentração dos HPAs e dos elementos traços foi realizada em três estações climáticas do ano. Para as análises dos elementos-traço foi aplicado o método 7300 do *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH), que recomenda o uso da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Para as análises dos HPAs no interior da fundição foi seguido o método NIOSH 5515 e para as amostras de HPAs coletadas no exterior da fundição foi aplicado o método TO 13a da United States Environmental Protection Agency (US EPA) que recomenda o uso da técnica de cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG/EM). Dos 11 elementos traços investigados (Al, As, Be, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn), apenas oito (Al, As, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn) foram detectados. Desses, apenas as concentrações de arsênio foram encontradas em níveis acima dos limites de tolerâncias adotados mundialmente e as concentrações de arsênio oscilaram entre 6 e 33 $\mu\text{g m}^{-3}$. Os HPAs foram encontrados predominantemente em fase gasosa e o naftaleno foi o composto mais abundante. As concentrações de HPAs encontradas no exterior da fundição sofreram influências sazonais, em que os níveis mais elevados de concentrações foram encontrados no período mais úmido e com maior incidência de luz solar (verão).

Palavras-chave: Fundição de Ferrosos, HPA, Elementos Traços.

ABSTRACT

The Ministry of Labor and Employment through the Foundation's Jorge Duprat de Figueiredo Safety and Occupational Health (FUNDACENTRO) has provided study in Brazil to better understand and propose changes in production practices of molten metals. This sector is known worldwide by the vast amount of waste generated during its production process. Moreover, various harmful substances are emitted to the health of exposed workers, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and trace elements. PAHs are produced by incomplete combustion of organic substances and elements are released in the form of smoke metal during the smelting and casting of molten metal. The selection of the company evaluated was due to the fact that a midsize company and is located within a Water Source Protection Area. The evaluation of the concentration of PAHs and trace elements was performed in three seasons of the year. For the analysis of trace elements was applied the method 7300 of the National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), which recommends applying optical emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-OES). For analysis of PAHs inside the foundry was followed the method NIOSH-5515 for PAHs and samples collected outside the casting method was applied TO-13a United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA) through gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC / MS). Of the 11 investigated trace elements (Al, As, Be, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, V and Zn) only eight (Al, As, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni and Zn) were detected. Of these, only the concentrations of arsenic were found at levels above the limits of tolerance adopted worldwide and the concentrations of arsenic ranged between 6 and 33 mg m³. PAHs were found predominantly in the gas phase and naphthalene was the most abundant compound. The concentrations of PAHs found outside the foundry experienced seasonally adjusted, in which higher levels of concentrations were'll meet in the most humid and with more sunlight (summer).

Keywords: Casting of Metals, PAHs, Traces Elements.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Forno de fusão do metal	Figura 2. Ferro gusa.....	21
Figura 3. Sucata	Figura 4. Areia base.....	21
Figura 5. Molde de areia verde com macho	Figura 6. Macho feito de areia shell....	22
Figura 7. Vazamento no molde de areia verde.....		22
Figura 8. Fluxograma simplificado do processo de fundição de metais ferrosos.....		24
Figura 9. Pressão de vapor de alguns HPAs com distribuição vapor-particulado (PESQUERO, 2000)		48
Figura 10. Mecanismo de pirólise para formação do BaP a partir do acetileno (LOPEZ e ANDRADE, 1996)		51
Figura 11. Montagem dos porta filtros	Figura 12. Bombas de fluxo	79
Figura 13. Calibrador de vazão das bombas amostradoras.....		79
Figura 14. Bomba conectada a cassete triplo com filtro de éster de celulose		79
Figura 15. Filtros de éster de celulose	Figura 16. Cassete triplo montado.....	80
Figura 17. Operação de medição de perda de carga por meio de manômetro de coluna de água.....		80
Figura 18. Acondicionamento dos cassetes de amostragem		80
Figura 19. Forno de micro-ondas.....		81
Figura 20. ICP OES.....		81
Figura 21. Sistema Milli-Q de água.....		82
Figura 22. Amostras padrão estocadas		82
Figura 23. Planta simplificada da área de fundição		86
Figura 24. Concentrações médias de HPA total encontradas no verão no interior da fundição.....		108
Figura 25. Concentrações médias de naftaleno encontradas na avaliação de verão no interior da fundição		110
Figura 26. Concentrações médias de BaP encontradas em fase particulada no verão no interior da fundição		112
Figura 27. Concentrações médias de BaP encontradas no outono no interior fundição.....		118
Figura 28. Concentrações médias de HPA total encontradas na avaliação de inverno no interior da fundição		121

Figura 29: Concentrações médias de naftaleno encontradas na avaliação de inverno no interior da fundição	121
Figura 30. Concentrações médias na avaliação de inverno no interior da fundição	124
Figura 31. Concentrações médias de HPAs encontradas no verão, outono e inverno e média geral e valor BaP de Hemminki <i>et al.</i> 1997	127
Figura 32: Variação das concentrações das três amostras coletadas no verão no entorno da fundição	136
Figura 33: Variação das concentrações das três amostras coletadas no outono no entorno da fundição	137
Figura 34. Variação das concentrações das três amostras coletadas no inverno no entorno da fundição	137
Figura 35. Perfil das concentrações totais de HPA carcinogênicos nas três etapas de avaliação	146
Figura 36. Relação entre os compostos de HPA carcinogênicos e não carcinogênicos analisados nas três estações climáticas	147
Figura 37. Percentagem de BaP entre os HPAs carcinogênicos	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química de referência dos ferros fundidos cinzentos da ASTM A48 (MOREIRA e SUSANA, 2009)	28
Tabela 2. Aplicações das classes de ferros fundidos cinzentos (UNISINOS, 2009)	29
Tabela 3. Temperaturas de utilização de ferros fundidos nodulares (GUESSER e GUEDES, 1997).....	32
Tabela 4. Resultados de fadiga térmica de ferro fundido nodulares sob condições de deformação restringida (GUESSER e GUEDES, 1997).....	33
Tabela 5. Propriedades físicas dos 16 HPAs estudados nesta Tese.....	49
Tabela 6. Limite de detecção e limite de quantificação dos elementos traços	83
Tabela 7. HPAs identificados e quantificados de acordo com o tempo de retenção	93
Tabela 8. Limite de detecção e limite de quantificação instrumental dos HPAs, listados por ordem de tempo de retenção	96
Tabela 9. Concentrações médias dos elementos traços encontradas no verão.....	100
Tabela 10. Limites de tolerância estabelecidos em diversos países.....	101
Tabela 11. Concentrações médias dos elementos traços encontrados no outono..	103
Tabela 12. Concentrações médias dos elementos traços encontrados no inverno.	105
Tabela 13. Avaliação de HPA realizada no verão em quatro pontos estacionários no interior da fundição.....	109
Tabela 14. Percentagem de HPA carcinogênicos no verão no interior da fundição	111
Tabela 15. Percentagem de HPA genotóxicos no verão no inteiro da fundição	112
Tabela 16. Avaliação de HPA realizada no outono em quatro pontos estacionários no interior da fundição.....	116
Tabela 17. Percentagem de HPAs carcinogênicos no outono no interior da fundição	117
Tabela 18. Percentagem de HPAs genotóxicos no outono no interior da fundição.	117
Tabela 19. Avaliação de HPA realizada no inverno em quatro pontos estacionários no interior da fundição	120
Tabela 20. Percentagem de HPA carcinogênicos no inverno no interior da fundição	122
Tabela 21. Percentagem de HPA genotóxicos no inverno no interior da fundição ..	123
Tabela 22. Concentrações médias de HPA em cada etapa de avaliação no inteiro da fundição.....	126

Tabela 23. Análise estatística de Kruskal e Wallis das concentrações médias de HPA fase particulada junto com a fase gasosa (FP+FG) com respectivos valores de p encontrados	129
Tabela 24. Análise estatística de Kruskal e Wallis das concentrações médias de HPA coletadas em fase gasosa (FG) com respectivos valores de p encontrados	130
Tabela 25. Análise estatística de variação (ANOVA) das concentrações médias de HPA coletadas em fase particulada (FP) com os respectivos valores de p encontrados	131
Tabela 26: Concentrações de HPA no exterior da fundição encontradas nas três etapas de avaliação	134
Tabela 27. Concentrações médias gerais de HPA no entorno da fundição nas três etapas de avaliação	139
Tabela 28: Comparação entre com as concentrações de HPA carcinogênicos e/ou genotóxicos observados nesta Tese e os relatados da literatura	144
Tabela 29: Condições meteorológicas durante os períodos de avaliação	147
Tabela 30. Relação dos HPAs avaliados nos períodos de verão, outono e inverno.	150
Tabela 31. Identificação das fontes de emissão por meio das relações entre as concentrações de HPA	153

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1	PROCESSO DE FUNDIÇÃO DE METAIS FERROSOS	19
2.1.1	<i>Ferro fundido</i>	25
2.1.2	<i>Ferro fundido cinzento</i>	26
2.1.3	<i>Ferro fundido nodular</i>	29
2.1.4	<i>Ferro fundido maleável</i>	31
2.1.5	<i>Ferro fundido para aplicações em temperaturas elevadas</i>	32
2.2	EMISSIONES EM UMA FUNDIÇÃO	34
2.2.1	<i>Tipos de emissões</i>	36
2.2.1.1	Elementos traços	36
2.2.1.2	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	46
3	OBJETIVO	73
4	MATERIAL E MÉTODOS	74
4.1	LOCAL DO ESTUDO	74
4.2	CARACTERÍSTICAS DAS INSTALAÇÕES DA FUNDIÇÃO	74
4.3	ETAPAS DE AVALIAÇÃO	75
4.4	AVALIAÇÃO NO INTERIOR DA FUNDIÇÃO.....	75
4.4.1	<i>Avaliação de elementos traços</i>	76
4.4.1.1	Equipamentos e materiais utilizados na avaliação dos elementos traços	76
	Equipamentos do Laboratório de Química Inorgânica da FUNDACENTRO:..	76
	Materiais:	77
4.4.1.2	Limpeza dos materiais	77
4.4.1.3	Tamanho da amostragem dos elementos traços	78
4.4.1.4	Procedimento analítico para análises dos elementos traços	80
4.5	AVALIAÇÃO DE HPA NO INTERIOR DA FUNDIÇÃO.....	83
4.5.1	<i>Material e equipamentos utilizados na avaliação de HPA</i>	83
	Materiais:	83

Equipamentos do Laboratório de Química Orgânica da FUNDACENTRO e do Laboratório de Qualidade do Ar da FSP/USP:	84
4.5.2 <i>Limpeza dos materiais</i>	84
4.5.3 <i>Coleta das amostras de HPA no interior da fundição</i>	85
4.5.4 <i>Localização dos pontos de amostragem</i>	86
4.5.5 <i>Procedimentos para coleta de amostras de HPA no interior da fundição</i>	87
4.5.6 <i>Tamanho da amostragem</i>	87
4.5.7 <i>Extração dos HPAs coletados no interior da fundição</i>	88
4.6 AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HPA AMBIENTAL NO ENTORNO DA FUNDIÇÃO....	88
4.6.1 <i>Avaliação de HPA ambiental</i>	89
4.6.1.1 <i>Extração dos HPAs ambientais</i>	90
4.6.2 <i>Análise de HPA ambiental</i>	91
4.6.3 <i>Preparação da solução estoque de padrão interno</i>	96
4.6.4 <i>Preparação da solução estoque de padrão misto de surrogate de campo</i> 97	
4.6.5 <i>Preparação da solução estoque de padrão misto de surrogate de laboratório</i>	97
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	99
5.1 AVALIAÇÃO DOS ELEMENTOS TRAÇOS NO INTERIOR DA FUNDIÇÃO	99
5.1.1 <i>Análises de elementos traços na avaliação de verão</i>	99
5.1.2 <i>Avaliação de elementos traços encontrados no outono</i>	102
5.1.3 <i>Avaliação de elementos traços encontrados no inverno</i>	104
5.2 AVALIAÇÃO DE HPA NO INTERIOR DA FUNDIÇÃO.....	106
5.2.1 <i>Avaliação realizada no verão</i>	106
5.2.1.1 <i>Compostos de HPA carcinogênicos no verão</i>	110
5.2.1.2 <i>Compostos de HPA genotóxicos no verão</i>	111
5.2.1.3 <i>Concentrações médias de benzo[a]pireno no verão</i>	112
5.2.2 <i>Avaliação realizada no outono</i>	113
5.2.2.1 <i>Compostos de HPA carcinogênicos na avaliação de outono</i>	114
5.2.3 <i>Compostos de HPA genotóxicos na avaliação de outono</i>	117
5.2.3.1 <i>Concentrações médias de benzo[a]pireno no outono</i>	118
5.2.4 <i>Avaliação realizada no inverno</i>	119

5.2.4.1	Percentagem de compostos de HPA carcinogênicos encontrados no inverno	122
5.2.4.2	Percentagem de concentrações médias de HPA genotóxicos no inverno	123
5.2.4.3	Concentrações médias de benzo[a]pireno	123
5.2.5	<i>Concentrações médias de HPAs no verão, no outono e no inverno</i>	124
5.2.6	<i>Análise estatística do nível de HPA no interior da fundição</i>	127
5.2.6.1	Análise estatística das concentrações de HPA individuais coletadas em fase gasosa e em fase particulada	128
5.2.6.2	Análise estatística das concentrações médias dos HPAs individuais coletadas em fase gasosa	130
5.2.6.3	Análise estatística das concentrações de HPA individuais coletadas em fase particulada (FP)	131
5.3	AVALIAÇÃO DE HPA NO EXTERIOR DA FUNDIÇÃO	132
5.3.1	<i>Perfil da variação das concentrações médias entre os HPAs não carcinogênicos coletados nas três etapas de avaliação</i>	138
5.3.2	<i>Concentrações médias gerais dos HPAs classificados como carcinogênicos nas três etapas avaliadas</i>	140
5.3.3	<i>Perfil das concentrações totais de HPA carcinogênicos nas três etapas de avaliação</i>	145
5.3.4	<i>Relação entre os compostos de HPA carcinogênicos e não carcinogênicos encontrados no verão, outono e inverno</i>	147
5.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA DA CARCINOGENICIDADE E GENOTOXICIDADE	148
5.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA VERIFICAÇÃO DAS INTERFERÊNCIAS CLIMÁTICAS NOS NÍVEIS DE CONCENTRAÇÕES DE HPAs ENCONTRADOS	148
5.6	RELAÇÃO ENTRE AS CONCENTRAÇÕES DE HPAs ENCONTRADOS NAS AVALIAÇÕES DE VERÃO, OUTONO E INVERNO	149
5.7	IDENTIFICAÇÃO DA FONTE DE EMISSÃO DE HPA	151
6	CONCLUSÕES	154
7	REFERÊNCIA	156

1 INTRODUÇÃO

O setor de fundição vem crescendo ano a ano no Brasil. O país ocupa o sétimo lugar entre os dez principais produtores de fundido no mundo desde 2004, tendo quase 1.400 empresas, faturando 2,9 bilhões de dólares por ano (ABIFA, 2007). No Brasil, essas empresas, que eram meras subcontratadas passaram a adquirir papel de maior destaque progressivamente e hoje são parceiras no desenvolvimento de componentes junto aos seus clientes.

Apesar de toda sua importância, o setor industrial de fundição é considerado como um dos mais problemáticos em nível mundial. Na Índia, estas empresas são classificadas como 3 D - do inglês *dust*, *dull* e *dangerous*, isto é, sujo, obtuso e perigoso (ALTEKAR, 2003). No Brasil, a situação não é diferente, pois a maioria das empresas, de pequeno ou de médio porte (empresa com até 100 trabalhadores), também é classificada da mesma forma, e as condições de trabalho são muito precárias e estas se utilizam ainda de métodos arcaicos. Dessa maneira, o impacto ambiental é agravado, bem como a exposição ocupacional dos trabalhadores envolvidos no processo.

Nos últimos anos, as normas de controle aos impactos estão cada vez mais rígidas. As empresas têm de dar destino final a seus resíduos, nem sempre isso tem uma solução óbvia, a legislação pode mudar de um Estado para outro da União. Além dos problemas com a destinação dos resíduos grosseiros, há geração de diversas substâncias altamente tóxicas como fumo metálico de elementos traços e os compostos orgânicos voláteis, sendo que alguns são reconhecidamente cancerígenos: como os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), por exemplo. Diversos elementos traços e HPAs liberados para a atmosfera são também classificados como disruptores endócrinos (ATSDR, 1995; BIRKETT e LESTER, 2003), como manganês, cromo, benzo(a)pireno entre outros. Esse problema pode ser agravado por meio da utilização de sucata em fundições (segundo informações obtidas com a empresa objeto do estudo nesta Tese, o percentual de sucata varia entre 50% a 70%), que podem chegar às empresas impregnadas de óleos, graxas e outras impurezas, dentre eles metais, que antes de virarem sucata, sofreram tratamentos de proteção de superfície. Dessa forma, a sucata é constituída, normalmente, de elementos traços, os quais são liberados na forma de fumo

metálico. Como não passam por nenhum processo de limpeza antes de serem utilizadas, representam uma importante fonte de poluição. Assim, podem provocar a exposição ocupacional dos trabalhadores, além de contaminar o ambiente externo como um todo.

A realização desse estudo teve origem em trabalho desenvolvido por mais de seis anos pela Fundação Jorge Duprat de Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho (FUNDACENTRO) no setor de fundição de metais sanitários não ferrosos no Estado do Paraná. Ao longo do estudo, foi percebida a necessidade de estudar, também, o setor de fundição de metais ferrosos.

A empresa objeto de estudo foi selecionada devido ao fato de apresentar as características de uma empresa de porte médio, isto é, possuir até 100 empregados em sua planta industrial. Outras características levadas em consideração foram: sua localização, pois a empresa encontra-se situada em uma Área de Proteção de Mananciais (APM), vizinha a uma escola de ensino fundamental pública e em seu entorno há moradias, lagos destinados à pesca e áreas destinadas ao cultivo agrícola.

Finalmente, não foi encontrado na literatura nenhum trabalho sistemático realizado sobre a avaliação da emissão de metais e HPAs em uma empresa de fundição de ferrosos deste porte no Brasil. Essa situação, aliada à importância econômica desse setor, justificam o estudo realizado nesta Tese.

2 REVISÃO DA LITERATURA

A história da humanidade pode ser dividida em duas etapas, a primeira com a descoberta e o desenvolvimento da técnica da fusão do estanho com o cobre, no período de 3.500 a.C. e 1.400 a.C., conhecida como a Idade do Bronze. A segunda etapa foi chamada de era do ferro. (GOMES *et al.*, 1996).

O processo empregado pela indústria da fundição constitui a fusão de ferro, aço ou metais não-ferrosos (cobre, zinco, alumínio e magnésio) com o objetivo de obter propriedades específicas para o produto final (GOMES *et al.*, 1996).

No século XVI houve as primeiras tentativas para implantação de fundição no Brasil. Um estudo realizado em um sítio arqueológico intitulado “Arqueologia de uma Fábrica de Ferro: morro de Araçoiaba, séculos XVI-XVIII” (ZEQUINI, 2007), revelou que a dificuldade de produzir um ferro de boa qualidade, a partir da fundição daquele minério, foi registrada em documentos do século XVIII por Domingos Pereira Ferreira, quando ele apostou na construção de uma fábrica de ferro naquele local. Ferreira não conseguiu um bom resultado, apesar de ter construído diversos tipos de fornos, notadamente fornos baixos (ZEQUINI, 2007), e empregado diferentes modos de fundição. Isso se deveu ao fato de o minério possuir alta densidade e conter óxido de titânio em sua composição. No século XIX, mesmo com a utilização de altos-fornos (ZEQUINI, 2007), as dificuldades de fundição permaneceram.

Antes do surgimento do alto-forno século XV na Europa, era empregada a técnica de baixo forno para produção de ferro fundido. Essa técnica era transmitida oralmente ou por meio de Tratados Técnicos de Metalurgia¹ que passaram a ser publicados no século XVI (ZEQUINI, 2007).

Nos últimos anos, a tecnologia de ferros fundidos tem recebido, continuamente, significativos desenvolvimentos, tanto em processos de fabricação como em materiais (GUESSER; GUEDES, 1997).

A indústria de fundição caracteriza-se pela produção de bens intermediários e fornece seus produtos para as indústrias de diversos segmentos, como por exemplo: a indústria automobilística, de construção ferroviária e naval, de bens de capital e de base, para o setor de mineração e fabricação de cimento; e, ainda, para o setor de extração/refino de petróleo (GOMES *et al.*, 1996).

¹De La Pirotechinia de Vannoccio Biringuccio (ca. 1480-1539) e De Re Metallica, de Georgius Agrícola (1494-1555).

2.1 Processo de fundição de metais ferrosos

O processo de fundição inicia-se pela etapa de projeto e confecção dos moldes. Para a confecção dos moldes são utilizados modelos com o formato das peças (formando as faces internas das peças) e dos machos responsáveis por furos e reentrâncias. Os modelos podem ser confeccionados em diversos materiais: areia, madeira, alumínio, plástico, isopor, entre outros. Depois da montagem dos moldes de areia e a colocação dos machos, o metal fundido é vazado nesses moldes. Após a etapa de resfriamento, os moldes são desmontados, a peça passa por várias etapas até se tornar uma peça acabada.

Um processo típico de fundição de metais ferrosos obedece às seguintes etapas:

1- Primeiramente, o metal é fundido em um forno de indução em alta temperatura (Figura 1). O ferro gusa (Figura 2) é misturado com a sucata (Figura 3). A temperatura de fusão depende do tipo de fundido; se for ferro fundido cinzento (com maior teor de carbono em sua composição) a fusão ocorrerá a 1.480 °C. Esta temperatura diminui para 1.350 °C no momento em que é vazado nos moldes. Se o fundido for o aço comum (WCB), as temperaturas de fusão e de vazamento são 1.680 °C e 1580 °C, respectivamente. Se, por outro lado, o metal fundido for o aço inox, as temperaturas são 1.650 °C e 1.560 °C, respectivamente. Finalmente, se o fundido for o ferro nodular as temperaturas são 1.520 °C e 1.470 °C, respectivamente;

2- Paralelamente, nos setores de areia base (Figura 4) e de areia verde ocorre a mistura dessas areias com resinas e catalisadores. Todavia, a areia shell já chega à empresa misturada com resina e embalada em sacos de 50 kg;

3- Outra etapa que ocorre paralelamente é a produção do modelo, reproduzindo o formato externo da peça a ser fundida.

4- Os modelos são confeccionados na unidade da fábrica onde são fabricados e/ou recuperados, este setor é denominado de ferramentaria da fundição.

5- os moldes (Figuras 5) são fabricados de areia e o setor onde são preparados é denominado de moldelagem ou de moldação;

6- Quando a peça é oca, os machos reproduzem o seu formato interno (Figura 6). Estes machos são fabricados de areia. Normalmente, é usado areia shell e o setor de fabricação dos machos é denominado de macharia;

7- As areias base e verde são preparadas e usadas para a fabricação dos moldes de modelos. No caso da areia shell, ela é preparada em máquina shell, ou seja, ela é aquecida com GLP (gás liquefeito de petróleo) para que a cura ocorra. Em algumas peças pequenas, a cura é realizada com a injeção de gás carbônico, ao invés de aquecimento. Outra forma de preparação dos machos é o aquecimento do molde em estufas, para depois ser adicionada a areia. Dessa forma, a areia é colocada dentro do molde, que foi aquecido anteriormente na estufa, ocorrendo a cura do macho dentro do molde;

8- Quarenta minutos antes da fusão do metal chegar ao fim, os cadinhos são diretamente aquecidos a uma temperatura levemente superior a do metal fundido, usando GLP à temperatura em torno de 1.700 °C. Em estudo sobre a melhor forma de controlar a poluição gerada em fundições, Fatta *et al.* (2004) sugerem o uso de gás natural como combustível nos fornos de fundição, a fim de reduzir a emissão de óxidos de nitrogênio NO_x;

9- Ao término do aquecimento dos cadinhos, a fusão do metal também se completou. Os trabalhadores conduzem os cadinhos até o forno e o metal fundido é vazado dentro dos cadinhos;

10- Os cadinhos com o metal fundido são levados até a área de vazamento onde ficam os moldes previamente montados para que ocorra a vazão do metal fundido dentro dos moldes (Figura 7);

11- Na etapa seguinte, os moldes de areia são desmontados à base de golpe de instrumentos metálicos, tipo marretas. A areia residual, produto dessa desmontagem, é conduzida ao setor de preparação de areia, onde é novamente resinada, para que seja reutilizada no processo. No caso da areia base, ela perde as suas propriedades após 25 ciclos de utilização. Posteriormente, esta areia é descartada e enviada para outra empresa, localizada no Estado de Minas Gerais, fazer a recuperação. Em cada ciclo de utilização da areia base, 30% dela é retirada e substituída por areia nova.

Para o caso da areia verde, o seu descarte do processo só ocorre após um período de seis meses. Em cada ciclo de utilização, 5% são removidas e substituídas por areia nova. No caso da areia shell, esta não passa por nenhum processo de reciclagem, ou seja, ela é utilizada uma única vez. Seu resíduo é adicionado à areia base, no momento da preparação desta última. Esse procedimento é característico da empresa que será estudada neste projeto. Provavelmente, isso ocorra devido ao fato de a areia shell ser usada em menor volume quando comparada com as areias base e verde. Todavia, o consumo mensal de areia shell está em torno de 2,5 a 3 toneladas. A Figura 8 mostra um fluxograma simplificado de todo o processo.



Figura 1. Forno de fusão do metal



Figura 2. Ferro gusa



Figura 3. Sucata



Figura 4. Areia base



Figura 5. Molde de areia verde com macho **Figura 6. Macho feito de areia shell**



Figura 7. Vazamento no molde de areia verde

Areia-base – possui granulometria entre 0,05 mm e 2 mm de diâmetro, podendo ser dos seguintes tipos: areia de sílica (SiO_2), de olivina ($(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$), de zirconita (ZrSiO_4) e de cromita (FeCr_2O_5 ou FeCr_2O_4), sendo a areia de sílica a mais largamente utilizada. Essas areias devem ser estáveis a elevadas temperaturas, quimicamente inertes a metais fundidos, não podem conter elementos voláteis que produzam gás no aquecimento, ser compatível com os ligantes químicos usados, ser abundante e de baixo custo. A areia-base é utilizada para a produção de peças grandes, sendo utilizada uma mistura de areia-base com resinas e catalisadores para fornecer maior resistência aos moldes. A areia de sílica possui as seguintes características: módulo de finura (ideal): 50-70 AFS, teor de finos (ideal): máx. 1,0

%%, argila AFS: máx. 0,5 %, ponto de fusão: min. 1400°C, umidade: máx. 0,5 % para areia seca e temperatura: máx. 50°C.

A areia verde é uma mistura de areia-base (areia de sílica), argila (bentonita) e aditivos (pó-de-carvão ou amido) (SENAI, 2010). O processo que utiliza areia verde é o mais econômico, mais rápido e convencional utilizado no processo de fundição, sendo o agente aglomerante principal a argila umedecida, mas utiliza também materiais orgânicos por meio da adição de pó-de-carvão ou amido. A areia verde é utilizada para a produção de peças de menor peso e de menor tamanho.

Areia Shell é o nome dado à areia utilizada no processo de criação dos Moldes em shell, shell molding ou moldagem em casca. Esta areia pode ser de diversos tipos: Silica, Ziconita e Olivina. É caracterizada por receber uma mistura de resina que pode variar de 1 a 6%, o que garante a união dos grãos. Areia Shell apresenta excelente estabilidade dimensional, pouco sobremetal para usinagem; os machos e moldes podem ser estocados por longos períodos, menor custo de rebarbação, baixa relação areia/metalo; reproduz peças com seções finas e geometria complexa, alta permeabilidade dos moldes e machos, elevada vida de banca da mistura; facilidade de limpeza das peças, facilidade de aquisição de areia preparada no mercado, facilidade de manuseio e transporte dos machos/moldes, o vazamento pode ser logo após a confecção; a fluidez da mistura é elevada. O modelo deve ter ângulos favoráveis à saída do molde, para facilitar a desmoldagem.

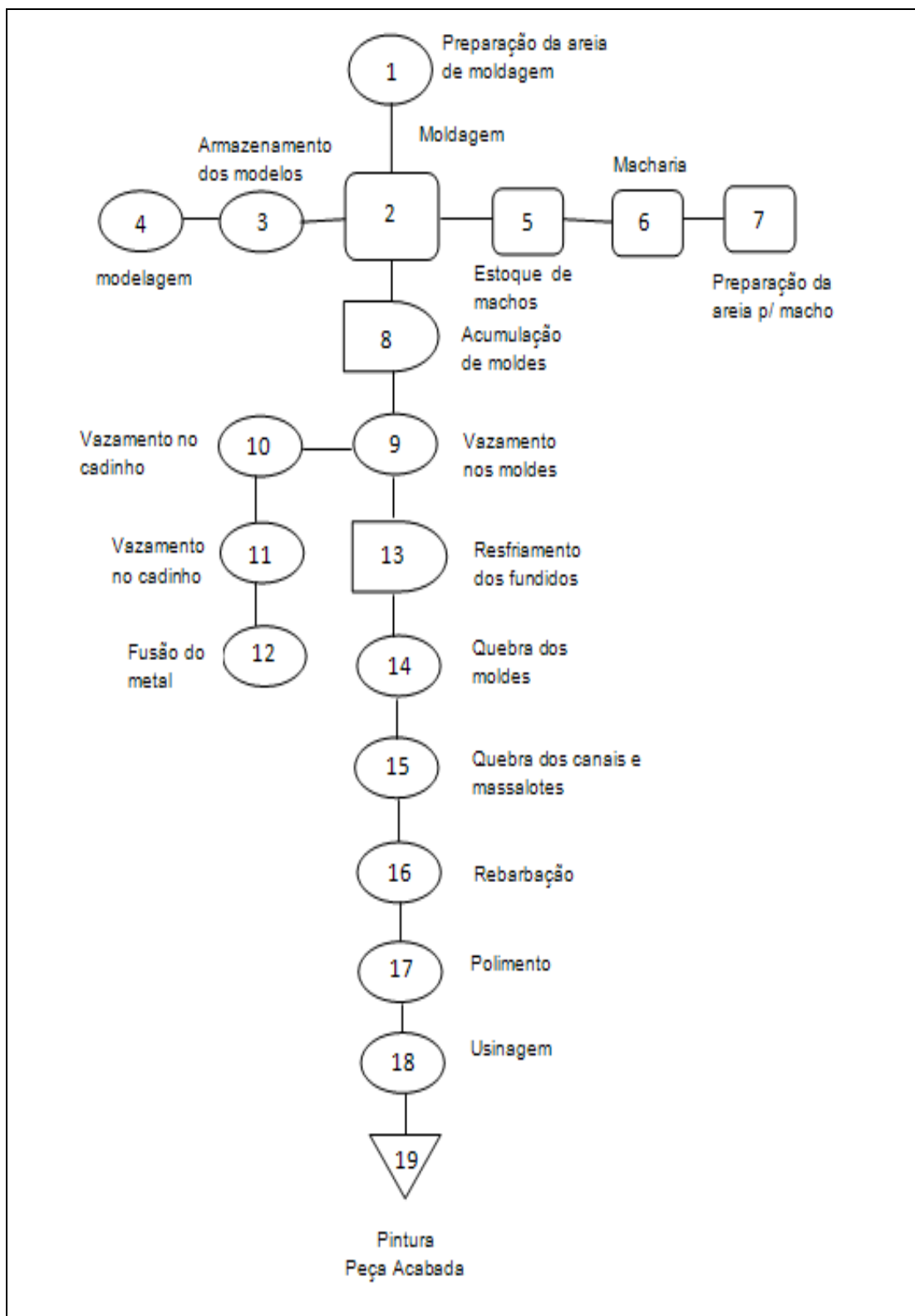


Figura 8. Fluxograma simplificado do processo de fundição de metais ferrosos

A empresa produz diversos tipos de fundidos de acordo com os artefatos a serem confeccionados. A seguir, será apresentada uma breve descrição sobre cada um deles.

2.1.1 Ferro fundido

Ferro fundido são ligas do sistema ternário Fe-C-Si que contêm teores de carbono (C) acima de 2%. A microestrutura do ferro fundido pode apresentar parte do carbono sob a forma de grafita (MOREIRA e SUSANA, 2009), ou a de cementita (Fe_3C). Em ambas as formas, os ferros fundidos apresentam ductilidade insuficiente para operações de conformação mecânica. Portanto, os componentes fabricados em ferros fundidos somente podem ser obtidos por processos de fundição. Outra característica relevante dos ferros fundidos é a relativa facilidade de fusão, quando comparados aos aços com baixo teor de carbono.

O processo de solidificação do ferro fundido pode ser realizado de três formas:

- Diagrama estável: desta forma haverá formação de microestrutura ferrítica ou perlítica conforme a classe do material e a formação de grafita, que pode ser lamelar, vermicular ou nodular.
- Diagrama metaestável: neste caso, ocorre a formação de microestrutura ledeburítica e cementita, sem a presença de grafita.
- Solidificação mista: parte segue o diagrama estável e parte o diagrama metaestável, gerando uma microestrutura chama mesclada, com presença de ledeburita, ferrita e/ou perlita e grafita.

É importante observar que ambos os diagramas (estável e metaestável) devem ser considerados, pois as variações microestruturais decorrentes de um ou de outro diagrama possuem suas aplicações práticas específicas em termos de propriedades (MOREIRA e SUSANA, 2009; GUESSER e GUEDES, 1997).

A classificação do ferro fundido varia conforme a forma em que o carbono se apresenta na microestrutura:

- ferro fundido branco: microestrutura em que todo C está na forma de cementita (Fe_3C);

- ferro fundido mesclado: microestrutura em que o C está na forma de cementita, próximo à superfície, e de grafita no núcleo;
- ferro fundido cinzento: microestrutura em que a maior parte do C está na forma de veios de grafita;
- ferro fundido nodular ou ferro fundido dúctil: microestrutura em que a maior parte do C está na forma de grafita esferoidal e
- ferro fundido vermicular: microestrutura em que a maior parte do C está na forma de grafita vermicular, que é uma forma intermediária entre a grafita em veios e a em nódulos.

É importante destacar que, numa classificação mais específica, os ferros brancos podem ser classificados como coquilhados, pois é obtido por elevação da taxa de resfriamento e os ligados ao cromo e níquel, onde a obtenção da microestrutura está vinculada aos elementos de liga (MOREIRA e SUSANA, 2009; Guessser e Guedes, 1997).

2.1.2 Ferro fundido cinzento

Ferro fundido cinzento é uma liga de Fe-C-Si, que apresenta uma parcela relativamente grande do carbono na forma livre. A fratura apresenta coloração escura.

Carcteriza-se pela presença de grafita na forma lamelar interligada, que pode estar envolta por uma matriz ferrítica, perlítica ou ferrítico-perlítica.

A classificação da grafita é feita quanto à forma, ao tamanho e ao tipo. No caso dos ferros fundidos cinzentos, a forma da grafita é lamelar sendo que o tamanho pode ser classificado conforme padrão mostrado no quadro abaixo, onde o tamanho da grafita varia de 1 a 8. A grafita também pode ser classificada pelo padrão em 100x de ampliação onde se classifica de A até E, abaixo está descrito os cinco tipos de classificação de grafita lamelar, segundo norma da ASTM 247.

1. Tipo A - Lamelas finas e uniformes distribuídas ao acaso;
2. Tipo B - Conhecida como tipo de roseta, sendo o centro do esqueleto formado por grafita fina e as bordas de grafita grosseira;

3. Tipo C - Conhecida como grafita primária, veios grandes, típica de ferros fundidos hipereutéticos;
4. Tipo D - Grafita fina e interdendrítica com distribuição ao acaso, típica de solidificação com elevado superesfriamento;
5. Tipo E - Veios finos e interdendríticos com orientação definida, típica de ferros fundidos de baixo carbono equivalente e cuja solidificação ocorreu com elevado superesfriamento, ou com a formação de grande quantidade de dendritas de austenita próeutética.

A composição química típica do ferro fundido cinzento é a seguinte (MOREIRA e SUSANA, 2009; Guessser e Guedes, 1997):

- 3,20 a 3,70% C;
- 1,50 a 2,10% Si;
- 0,3 a 0,80% Mn;
- 0,06 a 0,20% S;
- 0,06 a 0,20% P.

As principais características do ferro fundido cinzento são as seguintes (MOREIRA e SUSANA, 2009; Guedes, 1997):

- Boa resistência mecânica;
- Alta capacidade de amortecer vibrações;
- Excelente usinabilidade;
- Ductilidade nula e tenacidade superior aos ferros fundidos brancos;
- Altura de coquilhamento: medida por meio do vazamento de uma cunha com o metal que irá vazar os moldes. Por meio do teste de cunha determina-se de modo rápido e fácil a espessura limite para a formação de ferro fundido cinzento sem coquilhamento; e
- Fácil fusão: além de apresentar temperaturas de fusão relativamente baixas, a solidificação dos ferros fundidos cinzentos apresenta uma expansão do volume devido à precipitação da grafita. Esta expansão pode superar a contração do líquido, minimizando a quantidade e o volume de massalotes para a alimentação das peças fundidas. De fato,

peças de geometria complexa podem ser obtidas com projetos de alimentação simples.

Quanto à classificação do ferro fundido cinzento, de acordo com as normas da ABNT EB-126 e DIN 1691, são designados por FC (ABNT) ou GG (DIN), seguidos dos algarismos representativos do limite mínimo de resistência à tração em kgf mm^{-2} (FC10 e FC40). A ASTM 148 também classifica o ferro fundido cinzento conforme a resistência mecânica. Os números de 20 a 60 correspondem aos limites de resistência à tração em psi (1000 lb pol^{-2}) (MOREIRA e SUSANA, 2009). A composição química de referência é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química de referência dos ferros fundidos cinzentos da ASTM A48 (MOREIRA e SUSANA, 2009)

Classe ASTM A48	Composição química (%)				
	C	Si	Mn	P	S
20	3,10 – 3,80	2,20 – 2,60	0,50 – 0,80	0,20 – 0,80	0,08 – 0,13
25	3,00 – 3,50	1,90 – 2,30	0,50 – 0,80	0,15 – 0,50	0,08 – 0,13
30	2,90 – 3,40	1,70 – 2,30	0,45 – 0,80	0,15 – 0,30	0,08 – 0,12
35	2,80 – 3,30	1,60 – 2,20	0,45 – 0,70	0,10 – 0,30	0,06 – 0,12
40	2,75 – 3,20	1,50 – 2,20	0,45 – 0,70	0,07 – 0,25	0,05 – 0,12
50	2,55 – 3,10	1,40 – 2,10	0,50 – 0,80	0,07 – 0,20	0,06 – 0,12
60	2,50 – 3,00	1,20 – 2,20	0,50 – 1,0	0,05 – 0,20	0,05 – 0,12

O aumento na classe² do ferro fundido cinzento é obtido a partir de uma microestrutura perlítica por meio da adição de elementos perlitizantes como cobre ou estanho com a busca de tipo de grafita ASTM A e de tamanho pequeno (UNISINOS, 2009).

A produção dos ferros fundidos cinzentos pode ser realizada em fornos do tipo cubilô com aquecimento por meio de coque, fornos a óleo ou fornos a indução. A carga do forno é composta de ferro gusa, sucata de aço e retorno, que são os canais e massalotes de ferro fundido cinzento, além dos ferros de ligas necessários (UNISINOS, 2009).

² Quanto menor o carbono equivalente, maior a classe do material e menores são a quantidade e o tamanho das grafitas (UNISINOS, 2009).

Para obter ferro fundido de maior classe é preciso adicionar cobre ou estanho na panela de vazamento, ou no próprio forno, sendo que praticamente não existem perdas por queima (UNISINOS, 2009).

Quanto às aplicações das classes de ferro fundido cinzento, estas são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Aplicações das classes de ferros fundidos cinzentos (UNISINOS, 2009)

CLASSE	APLICAÇÕES
FC10 e FC15	Apresentam excelentes fusibilidade e usinabilidade, e são indicados para aplicação em bases de máquinas, carcaças metálicas etc.
FC20 e FC25	São aplicados em componentes estruturais de máquinas operatrizes, tais como barramentos cabeçotes mesas e outros.
FC30 e FC35	Pela sua maior resistência, são empregadas em engrenagens, vira-brequins, bases pesadas e colunas de máquinas, buchas grandes e blocos de motor.
FC40	Possui liga com elementos como cromo, níquel e molibidênio, e como possuem forte tendência ao coquilhamento, são empregados em peças de espessura média a grande.

Em síntese, os ferros fundidos cinzentos são empregados em estruturas de máquinas e peças fundidas diversas, sem grandes exigências de resistência mecânica (MSPC, 2009).

2.1.3 Ferro fundido nodular

O ferro fundido nodular é uma liga Fe-C-Si em que o carbono encontra-se na forma de grafita esferoidal no estado bruto de fundição. É conhecido por sua

dutilidade, mas a vantagem mais importante tem sido seu alto módulo de elasticidade e resistência mecânica, em combinação com resistência a corrosão, fácil fundição e usinabilidade.

O ferro fundido nodular possui uma microestrutura típica que se caracteriza por nódulos ou esferas de grafita. A matriz metálica, que envolve estas partículas, pode ser ferrítica ou perlítica, ou ainda uma mistura de ambos, conforme o tratamento térmico que receba (FEISTE *et al.*, 2002).

A composição química típica do ferro nodular é a seguinte (GUESSER, GUEDES, 1997 e MOREIRA e SUSANA, 2009):

- 3,2 a 4,1 %C;
- 1,8 a 3,0 %Si;
- 0,1 a 1,0 % Mn;
- 0,005 a 0,020 %S;
- 0,01 a 0,1 %P.

As características do ferro fundido nodular são:

- excelente ductilidade (de até 20% em componentes recozidos);
- tenacidade superior aos ferros fundidos brancos e cinzentos;
- limite de escoamento mais alto que os demais ferros fundidos cinzentos;
- baixa capacidade de absorver vibrações; e
- usinabilidade e a resistência ao desgaste dependem, basicamente, da microestrutura da matriz.

A produção de ferro fundido com grafita esferoidal segue, em princípio, os mesmos procedimentos da produção de ferro fundido cinzento, com exceção de alguns detalhes. O processo de fabricação do ferro fundido nodular segue as etapas descritas abaixo:

- A grafita esferoidal é obtida pela adição de elementos denominados nodulizantes, que modificam a forma de crescimento da grafita;

- Os elementos nodulizantes mais comuns na indústria são: o magnésio, o cério, o cálcio e terras raras. Entre esses elementos, o Mg é o mais utilizado. Recomendam-se teores entre 0,04% e 0,05% de Mg. No caso de Ce, teores entre 0,02% e 0,04% e no caso de Ca, entre 0,01% e 0,02%;
- A presença de impurezas, como enxofre, antimônio, chumbo, telúrio ou bismuto, apresenta efeito deletério sobre a nodulização;
- Adições de elementos de liga como o Cr e Ni promovem a estabilização da perlita, aumentando a resistência mecânica à corrosão; algumas aplicações específicas, como anéis de pistão, recebem a adição de até 0,5% de Mo ou Nb visando à formação de carbonetos a microestruturas e, conseqüentemente, as propriedades em temperaturas elevadas (~650°C);
- O nodulizante é adicionado na forma pura (Mg metálico) ou na forma de anteliga: Ni-20%Mg, Cu-15%Mg ou Fe-Si-Mg. A adição pode ser realizada por meio de sino ou fio, entretanto, na maioria dos processos modernos, a introdução é realizada em fornos pressurizados;
- O processo de nodulização tem um período definido de eficiência. A permanência do metal em temperaturas elevadas após a nodulização afeta de modo adverso a morfologia da grafita e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas.

2.1.4 Ferro fundido maleável

Ferro fundido maleável é obtido a partir do ferro fundido branco. A ductilidade do ferro fundido maleável é em torno de 10%. Este tipo de ferro apresenta valores entre os de ferro fundido cinzento e os do aço (MSPC, 2009).

Ferro fundido maleável (MSPC, 2009) tem como vantagem a facilidade de usinagem e a boa resistência ao choque. Contudo, este tipo de ferro fundido exige cuidados na fundição para evitar falha, por apresentar certa contração na solidificação.

As faixas de composições do ferro fundido maleável são (MSPC, 2009, MACHADO, 2010):

2,0 – 2,8% C;

0,9 – 1,6% Si;

0,5% máx. Mn;

0,1% máx. S;

0,2% máx. P.

Ferro fundido maleável pode ser aplicado para tubulações, sapatas de freios, caixas de engrenagens, cubos de rodas, biselas, entre outros (MSPC, 2009).

2.1.5 Ferro fundido para aplicações em temperaturas elevadas

A utilização de ferros fundidos nodulares ferríticos, contendo Si e Mo como elementos de liga, tem se firmado em aplicações para altas temperaturas, tais como coletores de exaustão e carcaças de turbocompressores (GUESSER e GUEDES, 1997).

A Tabela 3 apresenta faixas de temperaturas típicas para diversas classes de materiais, iniciando com os nodulares ferríticos não-ligados e finalizando com os nodulares austeníticos ligados ao Ni. A classe dos nodulares ferríticos ligados ao Si e Mo representa um compromisso entre desempenho e custo.

Tabela 3. Temperaturas de utilização de ferros fundidos nodulares (GUESSER e GUEDES, 1997)

Material	Temperatura
Nodular ferrítico classe FE 50003, 3% Si	máx. 820°C
Nodular ferrítico SiMo	máx. 860°C
Nodular austenítico (20-35% Ni)	860-900°C

Adição de Mo aumenta a resistência mecânica a altas temperaturas (Tabela 4), porém diminui a ductilidade e a usinabilidade, de modo que o teor deste elemento é geralmente ajustado para cada aplicação específica.

Tabela 4. Resultados de fadiga térmica de ferro fundido nodulares sob condições de deformação restringida (GUESSER e GUEDES, 1997)

Elementos de liga	Número de ciclos até ruptura
2,1% Si	80
3,6% Si	173
3,6% Si – 0,4% Mo	375
4,4% Si – 0,2% Mo	209
4,4% Si – 0,5% Mo	493

Ciclagem térmica entre 200 e 650°C

Depois que ocorre a solidificação, o molde é desagregado. Esse processo é denominado desmoldagem e a peça metálica é separada da areia, que retorna quase integralmente para ser novamente preparada e destinada à confecção de novos moldes. A areia para a moldagem é quase totalmente proveniente da reciclagem interna, a qual inclui parte da areia que constituía os machos. No entanto, a atual tecnologia de confecção de machos requer areias excepcionalmente limpas, empregando-se, para essa finalidade, areia nova.

As empresas de fundição empregam os termos regeneração e recuperação para o reuso interno das areias no processo de moldagem.

No que se refere à reutilização externa das areias de moldagem, são estimados em dezenas de toneladas os passivos de areias quando se analisa o conjunto de empresas de fundição. A destinação para o uso alternativo tende a ser a única solução viável, considerando o consumo atual de areia nova. Absorver os passivos totalmente, nos processos das fundições na forma de areia regenerada, consumiria vários anos (GOMES *et al.*, 2007).

Uma tecnologia empregada no processo de recuperação de areia é a Tecnologia WM-Guifa de recuperação de areias provenientes do processo que utiliza CO₂ e silicato de sódio e outros processos alcalinos (MSPC, 2009).

Os processos de recuperação de areia por meio mecânico, usados em algumas fundições devem considerar que:

- diminui a quantidade de rejeitos, mas normalmente gera inclusive uma concentração de alguns componentes nocivos ao meio ambiente;
- que a recuperação térmica tem necessidade de alto investimento além de um custo operacional elevado.

Tecnologia WM-Guisa tem como objetivo efetuar uma completa lavagem da areia retornando às areias de moldagem e macharia uma areia similar à nova.

2.2 Emissões em uma fundição

Na emissão de material particulado (MP), pode estar contida uma variedade de elementos traços na forma de fumo metálico proveniente dos fornos de fusão do processo de fundição de ferrosos. Os principais metais liberados durante o processo de fundição de ferro e de aço são o manganês e o chumbo. Normalmente, os níveis de concentrações oscilam entre 1% a 5% do material particulado (EPA, 2003), conquanto que antimônio, arsênio, berílio, cádmio, cobalto, mercúrio, níquel e selênio apresentam valores traço. Com o objetivo de fornecer propriedades físicas específicas ao produto final, em alguns processos são adicionados alguns elementos como níquel, cromo, molibdênio, cobre vanádio e titânio. Dessa forma, há um aumento da emissão fugitiva de MP na forma de fumo metálico. Uma das maneiras para controlar as emissões fugitivas de MP deve ser a instalação de equipamentos apropriados, tais como filtros mangas e os lavadores venturi (EPA, 2003).

Hoje em dia, a mitigação do impacto ambiental é uma preocupação mundial. Países com alto grau de desenvolvimento, como a Suécia, vêm investindo em novas tecnologias, nas quais os ligantes orgânicos estão sendo substituídos por inorgânicos na preparação de areia de fundição. Dessa forma, reduz-se a emissão

de compostos potencialmente tóxicos, nocivos tanto à saúde dos trabalhadores quanto ao meio ambiente (MATS e HOLMGREN, 2004).

Já que muitos dos compostos emitidos em uma fundição são classificados como disruptores endócrinos, uma breve descrição do assunto será apresentada a seguir.

Disruptores endócrinos são agentes e substâncias químicas que promovem alterações no sistema endócrino humano e nos hormônios (BIRKETT e LESTER, 2003; WAISSMANN, 2002). Muitas destas substâncias são persistentes no meio ambiente, acumulam-se no solo e no sedimento de rios; são facilmente transportadas a longas distâncias pela atmosfera a partir de suas fontes. Acumulam-se ao longo da cadeia trófica, representando um sério risco à saúde do homem (BIRKETT e LESTER, 2003; MEYER *et al*, 1999). Os disruptores podem ser tanto de substâncias orgânicas quanto de inorgânicas. Tal fato pode ocorrer em áreas urbanas ou rurais, devido à geração de resíduos ou subprodutos de processos industriais, emissão veicular, incineração de resíduos industriais ou hospitalares. Assim, podem contaminar os solos, lençóis freáticos e mananciais (ASSUNÇÃO e PESQUERO, 1999).

Alguns dos possíveis riscos à saúde incluem: defeitos de nascimento, alterações no desenvolvimento sexual e funcional, desordens neurológicas, puberdade precoce em meninas, cânceres (de mama, cólon, vagina, cervical, testicular) além da diferenciação sexual do cérebro e outros tecidos alvo do estrogênio; redução no número dos espermatozoides (MOREIRA e MOREIRA, 2004; PATNAIK, 2002; COLBORN *et al*, 2002), aumento/redução da próstata (CARDOSO e CHASIN, 2001), desordens mental (SANTOS, 2004), comportamental e do desenvolvimento, irritabilidade, desatenção, decréscimo na capacidade mental; inabilidade para aprendizagem, autismo, propensão à violência; redução da coordenação motora e da coordenação fina e grossa olho-mão (BIRKETT e LESTER, 2003; ATSDR, 1995).

2.2.1 Tipos de emissões

Como o objetivo desta Tese é avaliar as emissões de elementos traços e de HPAs, estes serão abordados com mais detalhes a seguir.

2.2.1.1 Elementos traços

A emissão de fumo metálico a partir do metal fundido depende do tipo de metal, da temperatura de aquecimento e da qualidade da sucata. Os materiais inorgânicos emitidos por meio metal fundido são compostos principalmente de óxidos de ferro, de manganês, de cálcio, de magnésio, de silício, de cromo e de níquel, mas o chumbo, o cádmio e o cobalto também podem estar presentes nas emissões (HANSEN, 1997). Os elementos traços entram no ambiente de fundições ferrosas a partir de sucata de metais e de minérios adicionados durante o processo de fusão do metal, com o objetivo de obter a composição desejada para o produto final. Esses elementos são liberados em forma de partículas por meio do processo de fusão, vazamento do metal e soldagem das peças em fundição. Essas partículas são formadas pela condensação de vapores metálicos em seguida pela oxidação. A principal via de penetração destas partículas nos trabalhadores é a inalação.

Alumínio

Alumínio é o metal mais abundante na crosta terrestre e é amplamente distribuído, sendo um elemento muito reativo e nunca é encontrado como o metal livre na natureza. Todavia, é encontrado combinado com outros elementos, mais comumente com o oxigênio, silício e flúor. Estes compostos químicos são comumente encontrados no solo, minerais (por exemplo, safiras, rubis, turquesa), rochas e argilas. Alumínio é um metal branco prateado na aparência.

Metal de alumínio em pó é geralmente usado na fabricação de explosivos e de fogos de artifício. Compostos de alumínio são usados em diversos processos

industriais, tais como alúmen (sulfato de alumínio) no tratamento da água, e alumina em abrasivos e guarnições de forno.

Alumínio ocorre naturalmente no solo, na água e no ar. Concentrações elevadas no ar ambiente, normalmente, podem ocorrer devido a processamento de minérios de alumínio ou à produção de alumínio metálico, ligas e compostos. Pequena quantidade de alumínio é libertada para o ambiente a partir de usinas de produção de energia, da queima de carvão e incineradores.

Alimentos são as fontes primárias de exposição ao alumínio, pois, encontra-se presente em pequena quantidade em frutas, verduras e carnes. Compostos de alumínio podem ser adicionados durante processamento de alimentos: farinha de trigo, fermento em pó, corantes.

A inalação de elevados níveis de concentração de alumínio em pó pode causar doenças pulmonares.

Não foi encontrado na literatura estudo comprovando efeitos neurológicos em humanos expostos de forma aguda ou intermediária por inalação a diversas formas de alumínio (ATSDR, 2008).

Estudos de exposição ocupacional em animais indicam que os pulmões e o sistema nervoso podem ser afetados pela toxicidade do alumínio quando este é inalado. Trabalhadores expostos a poeiras e fumo metálico de alumínio podem apresentar problema pulmonar e fibrose, embora este fato nem sempre seja observado. Entretanto, estudos sugerem uma relação entre exposições crônicas e subclínicas de alumínio e efeitos neurológicos. Não há estudos conclusivos sobre efeitos neurotóxicos em trabalhadores expostos cronicamente a alumínio, inclusive estudos em trabalhadores de fundição. Contudo, sintomas como dificuldade motora, falta de concentração, dores de cabeça, depressão e fadiga são relatados entre trabalhadores de fundição de alumínio (ATSDR, 2008).

Alguns estudos sugerem que trabalhadores expostos à poeira e a fumo de alumínio podem manifestar mal de Alzheimer, ainda que esta doença só comece a aparecer quando estes já estejam aposentados (ATSDR, 2008). No entanto, a maioria dos estudos não apresenta correlação entre os fatos (ATSDR, 2008).

Não foram encontrados casos de câncer em indivíduos expostos por inalação aguda a alumínio, porém, estudo em indústria de alumínio na cidade de Quebec, Canadá, apresentou alta incidência de câncer de bexiga quando trabalhadores eram

expostos, além do alumínio, também, a alcatrão e a HPAs. Todavia, segundo a Agência para Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças (ATSDR), o sinergismo entre poeiras metálicas e substâncias químicas tóxicas como HPAs e fumaça de cigarro muito provavelmente pode causar irritação na pele e câncer em trabalhadores expostos a processos industriais que envolvem alumínio.

As concentrações de alumínio na atmosfera dependem da localização da área de amostragem, das condições meteorológicas, da atividade industrial no local e do tráfego veicular na área. Normalmente, as concentrações de alumínio na atmosfera encontram-se entre 0,005 e 0,18 $\mu\text{g m}^{-3}$. Por exemplo, em áreas rurais do Havaí, em 1969, as concentrações variaram de 0,005 a 0,032 $\mu\text{g m}^{-3}$. Enquanto, em estudo realizado na cidade do Rio de Janeiro, em 2001, obteve-se uma concentração média de 0,475 $\mu\text{g m}^{-3}$ (ATSDR, 2008). O fato que influencia nos níveis de concentração encontrados são as condições meteorológicas sazonais (ATSDR, 2008).

Arsênio

Evidências epidemiológicas indicam que trabalhadores expostos excessivamente a arsênio correm risco de contraírem câncer de pele e de pulmão. (BENCKO e SLÁMOVÁ, 2007).

A queima de carvão em fundição de metais são as principais fontes de arsênio no ar e as concentrações no entorno de fundições podem superar a 1 $\mu\text{g m}^{-3}$ (WHO, 2000). Em área poluída com arsênio no ar foi encontrada concentração de 0,08 $\mu\text{g m}^{-3}$ e, metade desse arsênio transportado por via aérea, estava na forma de compostos orgânicos. Em fundição, arsênio está presente principalmente na forma de trióxido de arsênio podendo estar também ligado a outros metais ou na forma de sulfetos de arsênio (SMITH *et al.*, 1976).

Estudo realizado nos EUA no período de 1938 a 1957 mostrou que arsênio foi encontrado em níveis de concentração entre 0,8 e 62,4 mg m^{-3} (WHO, 1981). Em outro estudo desenvolvido no Japão foram encontradas concentrações entre 0,006 e 0,011 mg m^{-3} , em local apresentando boas condições de ventilação. No entanto, em outro local sem boas condições de ventilação, as concentrações estiveram entre 0,08 a 0,19 mg m^{-3} (WHO, 1981).

As principais fontes de emissão de arsênio são os processos que trabalham com alta temperatura, tais como: queima de carvão, geração de energia, fundição, queima de vegetação e vulcões (WHO, 2000; DEFRA, 2009). O arsênio é liberado na atmosfera, primariamente como trióxido de arsênio (As_2O_3) ou na forma de arsinas. Arsênio lançado para o ar existe principalmente na forma de partículas (DEFRA, 2009). Estas partículas têm uma vida útil de até 10 dias antes da remoção por deposição úmida e seca e podem percorrer longas distâncias (ATSDR, 2007).

Segundo guia informativo do Departamento para Meio Ambiente, Alimentação e Assuntos Rurais do Reino (DEFRA, 2009) as concentrações médias anual de arsênio no ar no Reino Unido em 2005 variaram nas zonas rurais entre 0,1 e 0,4 ng m^{-3} , nas áreas urbanas entre 0,8 e 1,4 ng m^{-3} e em áreas próximas às indústrias de metal esta variação foi de 0,8 a 1,5 ng m^{-3} (DEFRA, 2009).

A exposição não ocupacional humana a arsênio deve-se à ingestão de água contaminada; consumo de alimentos, como peixe, alimentos cultivados em solos contaminados; uso de compostos de arsênio contendo arsênio como pesticidas; e madeira tratada. A inalação de ar ambiente é uma via de baixa exposição e a exposição ocupacional ao arsênio ocorre durante processos de fundição de metais não ferrosos, principalmente, de cobre e de chumbo; em centrais energéticas, queima de madeira, incineradores municipais. Nesses casos, a principal via de exposição é por inalação (DEFRA, 2009).

Berílio

Berílio é um metal muito leve, mas é um metal duro com um alto ponto de fusão (1.280 °C). Tem boa condutividade elétrica e térmica e é resistente à corrosão. Possivelmente, apenas 1% do berílio em carvão é volatilizado durante a combustão de modo que grande parte do elemento permanece no resíduo de cinzas. A inalação de compostos de berílio insolúveis parece causar problemas de saúde mais graves. Entre esses compostos incluem óxido de berílio e ligas diferentes, sendo a mais importante, a liga de berílio e cobre. O óxido de berílio é a forma mais perigosa em ambientes industriais; ligas de berílio quase sempre estão presentes em algum grau de formação de óxido em superfícies expostas após a usinagem. Muito do berílio na

atmosfera provavelmente deriva de fontes antropogênicas. Nos EUA, 97% do berílio resultam da combustão do carvão, 2,7% de erupções vulcânicas e os processos industriais contribuem com 0,2%. No entanto, pode ser que a principal fonte de emissão para atmosfera seja poeira do solo (DEFRA, 2009). No Reino Unido, tráfego veicular responde por 40% do berílio emitido na atmosfera, aquecimentos domésticos por 20%, máquinas e refinarias (10% cada) 75% das emissões são associadas à combustão de combustíveis líquidos e 25% a combustão de combustíveis sólidos. As principais vias de penetração de berílio no homem são por inalação, ingestão ou contato com a pele, sendo a exposição ocupacional a fonte mais importante e a inalação predomina como via de penetração no corpo. As concentrações urbanas são mais elevadas do que as rurais, mas, muito provavelmente, apenas os indivíduos expostos ocupacionalmente sejam submetidos às concentrações atmosféricas mais altas de berílio (DEFRA, 2009).

Cádmio

Quanto aos possíveis elementos traços gerados como emissões fugitivas no processo de fundição, tem-se o cádmio que causa efeitos à saúde dos trabalhadores e a população de uma maneira geral. Dentre esses efeitos, a literatura cita o câncer de próstata (CARDOSO e CHASIN, 2001). Outra importante glândula em que se pode acumular é a mamária (MATUO, 1990), atingindo o leite materno, servindo como via de contaminação às crianças em sua fase mais frágil da vida (WHO, 2001). A inalação de baixos níveis de concentração de cádmio durante anos de exposição resulta em acúmulo de cádmio nos rins e pode causar danos nos rins (ATSDR, 2008).

Chumbo

Chumbo, além de reduzir o volume de espermatozóide produzido, interfere também na sua qualidade, gerando um espermatozóide de qualidade genética inferior (MOREIRA e MOREIRA, 2004 e PATNAIK, 2002). Outro efeito é o hipotireoidismo

provocado pelas alterações funcionais da hipófise (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2001); pode causar aborto espontâneo (MENDES, 1997), além de acumular-se no leite materno (WHO, 2001). Pode se acumular também na tireóide, adrenais, pituitária, testículos e ovários (TEVES, 2001); passar pela placenta entre a 12^a e 14^a semana e alcançar o cérebro do feto, o que provoca um aumento significativo na taxa de aborto, natimortalidade, prematuridade, diminuição no crescimento pós-natal e aumento na taxa de malformações (PERES *et al.*, 2001 e BOWLER e CONE, 2001). O chumbo é conhecido por seus efeitos sobre os sistemas vascular, nervoso, renal (EISLER, 1988; BURGER, 1995). Intoxicação grave pode produzir neuropatias periféricas (PIATT *et al.*, 1999), anemia regenerativa (GAMER, 1991), lesões renais (PATTEE *et al.*, 1981), diminuição pesos hepático e renal e alterações na taxa de crescimento (HOFFMAN *et al.*, 1985). Os níveis de concentração de chumbo no ar em áreas rurais são, geralmente, abaixo de 0,15 $\mu\text{g m}^{-3}$ e em áreas urbanas esse valor mantém-se entre 0,15 e 0,5 $\mu\text{g m}^{-3}$ na maioria das cidades européias (WHO, 2000).

Cromo

O cromo é um elemento metálico duro e denso e é resistente ao ataque químico por meio da formação do trióxido de cromo. É relativamente abundante no solo e em rochas, porém, o minério ferrochromite é a mais importante fonte. O cromo é um metal estável, mas ocorre no estado livre apenas como resultado da produção industrial. No meio ambiente o cromo existe predominantemente em dois estados de oxidação, o trivalente e hexavalente. O trivalente é o mais estável e mais abundante, sendo insolúvel em água. O cromo hexavalente é mais solúvel em água do que o trivalente e resultante de processos industriais. Além desses dois, existem em outros estados menos estáveis como divalente, tetravalente e pentavalente. O cromo trivalente é um nutriente essencial para humanos e animais, em que potencializa a ação da insulina, ajudando no metabolismo da glicose, proteínas e gordura (WHO, 2000; ATSDR, 2008).

As principais fontes naturais de cromo no ar são os incêndios florestais e, talvez, erupções vulcânicas. As fontes antropológicas incluem todos os tipos de

combustão e de emissões pela indústria de cromo. Em metalúrgica, o cromo é, geralmente, emitido no estado de metal ou em sua forma trivalente. As concentrações de cromo no ar em áreas não industriais são inferiores a 100 ng m^{-3} . No entanto, as principais fontes no Reino Unido originam-se devido às emissões das indústrias químicas, de ferro e de aço, de centrais elétricas e pela combustão de madeira. A exposição não ocupacional do homem ao cromo pode ocorrer por meio do ar atmosférico, da água e do solo. Outra via importante pode ser pela ingestão de alimentos, como carne, legumes e peixes, pois são ricos em cromo. A Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC) e a Organização Mundial de Saúde (WHO) classificam o cromo hexavalente como carcinogênico para humanos, grupo 1. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América do Norte (EPA) o classifica como agente reconhecidamente carcinogênico a humano por inalação, grupo A. Por outro lado, o cromo trivalente é classificado como não carcinogênico para humanos, grupo 3. A Administração de Saúde e Segurança do Trabalho (OSHA) estabeleceu um limite de exposição para cromo hexavalente de $5 \mu\text{g m}^{-3}$ para um período de oito horas de trabalho. A DEFRA (2008) recomenda uma concentração média anual de $0,2 \text{ ng m}^{-3}$ para o cromo hexavalente, porém, recomenda uma redução progressiva ao longo dos anos.

Ferro

Segundo Okada (1998), ferro é o metal mais abundante em nosso corpo. Com diferentes ligantes de coordenação, o ferro mostra uma ampla variação no seu potencial de oxidação-redução. Assim, ele tem vantagens como um intermediário redox em muitos mecanismos biológicos. Contudo, esta mesma propriedade faz com que o ferro seja um elemento chave na produção de radicais livres, causando danos ao tecido humano, mutação e câncer.

Manganês

Manganês provoca diversos efeitos no ser humano: danos ao DNA dos linfócitos, mal de Parkinson (MARTINS e LIMA, 2001) e pode causar também impotência (BOWLER e CONE, 2001). A exposição ocupacional a baixos níveis de concentração de óxidos de manganês (MnO_2 e Mn_3O_4), após um longo período de exposição, causa dificuldade nos movimentos das mãos, na coordenação, no equilíbrio e pode provocar insônia; causa também irritação nos pulmões, reduzindo a capacidade da função pulmonar. Essa irritação é manifestada por meio de tosse, bronquite e pneumonia. Ainda é desconhecido a partir de qual concentração mínima provoca efeitos neurológicos negativos (ATSDR, 2008). O manganês acumula-se na tireóide, pituitária, suprarenais e pâncreas (TEVES, 2001). No entanto, estudos neurológicos diferem muito entre si e muitos estudos se apresentam com limitações. Exposição crônica a manganês pode levar a distúrbio do sono, dores de cabeça e fraqueza, porém, trabalhadores expostos a concentrações médias de $0,18 \text{ mg m}^{-3}$ de poeira total de manganês e $0,066 \text{ mg m}^{-3}$ de poeira respiratória de manganês não causaram efeitos adversos no sistema nervoso (SANTAMARIA, 2008).

Myers *et al.* (2003) não detectaram qualquer efeito subclínico ou clínico neurológico associado com a exposição de manganês em trabalhadores de fundição expostos às concentrações de $0,82 \text{ mg m}^{-3}$ de poeiras respiráveis.

Lucchini *et al.* (1995) relataram efeitos neurocomportamentais em trabalhadores de fundição de não ferrosos expostos às concentrações de $0,19 \text{ mg m}^{-3}$ de poeira total de manganês. Mergler *et al.* (2003) relataram efeitos neurológicos em trabalhadores expostos à concentração média de poeira inalável de $0,112 \text{ mg m}^{-3}$ de manganês.

Em áreas urbanas e rurais, sem poluição significativa, as concentrações médias anuais de manganês mantêm-se na faixa de $0,01\text{-}0,07 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$; porém, em áreas perto de fundições, o nível pode subir a uma média anual de $0,2\text{-}0,3 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ e, quando próximas a indústrias de ferro-silício e de manganês, estas concentrações podem superar a $0,5 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ (ATSDR, 2008)

Os elementos ferro (Fe) e manganês (Mn) são essenciais para o funcionamento normal do cérebro. Estes dois metais possivelmente compartilham de vários mecanismos de transporte. Além disso, várias doenças neurológicas como a

doença de Alzheimer, mal de Parkinson e doença de Huntington, são todas, associadas com a má gestão de ferro no cérebro, especialmente em corpo estriado e dos gânglios basais. Da mesma forma, manganês acumulado no cérebro, também, parece ter como alvo as mesmas regiões cerebrais (MALECKI *et al.*, 1999).

Níquel

Níquel é um elemento branco prateado brilhante, metal duro, pertencente a grupo dos metais de transição. Ele compartilha propriedades magnéticas com ferro e cobalto e é a base de diversas ligas. Níquel, em uma fundição, pode está presente em soldagem e como minério adicionado na composição do metal fundido, ocorre naturalmente no meio ambiente no ar, na água e no solo. Os principais minérios comerciais são o sulfureto, o óxido e o silicato. (ASTDR, 2008 e DEFRA, 2000). O níquel é considerado um elemento traço essencial. Nos animais, a deficiência pode afetar a reprodução (YOKOI *et al.*, 2003), mas isto não foi demonstrado no homem, provavelmente, devido ao fato de está presente nos alimentos, evitando, assim, que haja deficiência no homem (WHO, 2000).

As principais fontes de emissão de níquel no ar no Reino Unido originam-se da queima de madeira, combustão de derivados de petróleo em refinarias, indústrias e aquecimentos domésticos. Níquel pode ser emitido nas formas de sais solúveis, como sulfatos e cloretos; óxidos de níquel, carbonila de níquel, em 100% dos processos de fundição de metais ferrosos e de aço (DEFRA, 2000).

O Grupo de Trabalho da Comunidade Européia sobre arsênio, cádmio e compostos de níquel propôs em 2000, como limite máximo de exposição ocupacional, um valor médio anual entre 10 a 50 ng m⁻³ para os compostos de níquel carcinogênico e não carcinogênicos. A meta é reduzir este valor para 20 ng m⁻³ até 2012 para a população em geral. A *Health and Safety Executive* (HSE) estabeleceu como limite de exposição ocupacional para níquel e seus compostos inorgânicos um valor de 0,1 mg m⁻³ para compostos solúveis em água e de 0,5 mg m⁻³ para os compostos insolúveis. A ACGIH estabelece um limite de tolerância dentro do local de trabalho de 1,5 mg m⁻³ para o níquel elementar; 0,1 mg m⁻³ para os compostos inorgânicos solúveis; 0,2 mg m⁻³ para os compostos

insolúveis e $0,1 \text{ mg m}^{-3}$ para os sulfitos de níquel, todos esses valores para um período médio de oito horas de exposição. A DEFRA (2000) recomenda uma concentração média anual para os compostos de níquel total de $0,020 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$, como forma de proteção contra os efeitos causados pela inalação de níquel por períodos de curta ou de longa duração.

Vanádio

Vanádio provoca efeito irritante no trato respiratório inferior na maioria dos sintomas clínicos, porém, em concentrações mais elevadas, acima de 1 mg m^{-3} , efeitos mais severos no trato respiratório inferior podem ser notados.

O nível natural de vanádio no ar atmosférico no Canadá foi relatado em $0,02$ - $1,9 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$. Em áreas rurais as concentrações variaram de poucos nanogramas a décimos de nanograma por metro cúbico e, em áreas urbanas, as concentrações variaram de 50 a $200 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$. Porém, em período de inverno, em que óleo de combustível com alto teor de vanádio foi utilizado para aquecimento, as concentrações mantiveram em torno de 2000 ng m^{-3} . As concentrações ocupacionais de vanádio são muito mais elevadas em geral, entre $0,01$ - 60 mg m^{-3} . (WHO, 2000)

Zinco

Zinco metálico não ocorre no ambiente natural. Ela está presente apenas no estado divalente Zn (II). Zinco iônico está sujeito a hidratação e a sua solubilidade é dependente de pH e de ânions. O zinco é um elemento de transição e é capaz de formar complexos com uma variedade de ligantes orgânicos. Compostos organometálicos de zinco não existem no ambiente.

Inalação de fumos de óxido de zinco é associada à febre de fumo metálico. Pouco se conhece sobre a toxicocinética do zinco inalado. Martin *et al.* (1999) estudando vinte trabalhadores de uma fundição de zinco em Baiyin, a República Popular da China, não encontraram nenhum caso de febre de fumo metálico durante

o período de estudo, apesar de expostos a altos níveis de concentração que alcançou $36,3 \text{ mg m}^{-3}$ em menos de 4 horas. A maioria das amostras permaneceu abaixo do limite de tolerância, porém, em algumas amostras este valor foi ultrapassado, sendo encontradas as seguintes concentrações: $18,6 \text{ mg m}^{-3}$; $11,2 \text{ mg m}^{-3}$; $7,3 \text{ mg m}^{-3}$ e $36,3 \text{ mg m}^{-3}$.

2.2.1.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) constituem uma família de compostos caracterizada por possuírem 2 ou mais anéis aromáticos condensados. Sua estrutura molecular é constituída apenas por átomos de carbono e de hidrogênio.

HPAs são uns dos mais sérios poluentes orgânicos de importância ambiental e interesse toxicológico, devido a sua carcinogenicidade e sua genotoxicidade para homens e animais (SHANNIGRAHI *et al.*, 2005; KENDALL *et al.*; 2001; BOFFETTA *et al.*, 1997; NETTO *et al.*, 2000; WHO, 1988; OANH *et al.*, 2000). Por isso, o seu estudo tem sido objeto de diversos trabalhos relatados na literatura. Diversos estudos têm comprovado que a emissão veicular é uma das principais fontes antropogênicas de HPA (OANH *et al.*, 2000; MENICHINI *et al.*, 1999; WINGFORS *et al.*, 2001; KENDALL *et al.*, 2001).

Pelo fato de ter alta pressão de vapor, alguns HPAs estão presentes no ar à temperatura ambiente, na forma de gás e de partículas. HPAs mais leves como o fenantreno (Fen) são encontrados quase que exclusivamente na fase gasosa. Por outro lado, os mais pesados, como o benzo(a)pireno, substância classificada como mutagênica e carcinogênica (OHURA *et al.*, 2004; ATSDR, 1995; SHANNIGRAHI, 2005; SCHNELLE-KREIS *et al.*, 2001; LI and RO, 2000; CINCINELLI *et al.*, 2003) são encontrados quase totalmente como partículas.

Os HPAs são relativamente insolúveis em água, mas solúveis em óleo e gorduras. Antropologicamente, os HPAs são produzidos pela queima incompleta de combustível (KENDALL *et al.*, 2001; CHANG *et al.*, 2006; SHANNIGRAHI, 2005), conseqüentemente, são emitidos durante a combustão, como por exemplo, carvão, óleo e madeira, aquecimento residencial, incineração de resíduos, fumaça de cigarro, processo de fundição etc. (ATSDR, 1995; BOSETTI *et al.*, 2007). Os HPAs

podem ser arrastados pelas águas da chuva para o solo onde contaminam o ambiente. A exposição do homem pode ocorrer via ingestão de alimentos e de água; por meio do ar respirado e via contato direto com material contaminado. Quando em concentrações elevadas de HPAs, aumenta a incidência de câncer nos pulmões, na pele, na bexiga e outras áreas (BOSETTI *et al.*, 2007). Estudos epidemiológicos realizados nos EUA, no Canadá e na Noruega demonstraram que após uma exposição prolongada aos HPAs houve aumento significativo de morte por câncer nos pulmões (BOSETTI *et al.*, 2007).

Pesquisa sobre a emissão de material particulado de HPA na cidade italiana de Nápoles constatou que os veículos a diesel, juntamente com os veículos a gasolina, são os principais responsáveis pela emissão de HPAs (CARICCHIA *et al.*, 1999). Estas substâncias podem ser liberadas também a partir da combustão em incêndio. Wang *et al.* (2007) encontraram todos os 16 HPAs recomendados pelo NIOSH – esses 16 compostos estão listados na Tabela 8 - em um incêndio ocorrido em Quebec, Canadá. A grande preocupação com a avaliação das concentrações atmosféricas de HPAs pode ser constatada pelo grande número de trabalhos realizados em diferentes cidades do mundo: Amsterdam, Holanda (WIJNEN *et al.*, 2000); Baltimore, EUA (CRIMMINS e BAKER, 2006); Bangkok, Tailândia (OANH *et al.*, 2000); Basel, Suíça (JUNKER, 2000); Bursa, Turquia (TASDEMI e ESEN, 2007); Campos dos Goytacazes, Brasil (AZEVEDO *et al.* 2002); Gotemburg, Suécia (WINGFORS *et al.*, 2001); Jacarta, Indonésia e Melbourne, Austrália (PANTHER *et al.*, 1999); Londres, Inglaterra (KENDALL *et al.*, 2001); Kuala Lumpur, Malásia (OMAR *et al.*, 2002); Munique, Alemanha (SCHNELLE-KREIS *et al.*, 2000); Nápoles, Itália (CARICCHIA *et al.*, 1999); New England, EUA (GOLOMB *et al.*, 2001); Prato, Itália (CINCINELLI *et al.*, 2007); Quebec, Canadá (WANG, 2007); Rio de Janeiro, Brasil (AZEVEDO *et al.*, 1999); Roma, Itália (BARNABEI *et al.*, 2003); Roma, Itália (MENICHINI *et al.*, 1999); Roskilde, Dinamarca (FEILBERG, 2001); Seul, Coréia do Sul; Hong Kong, China; Bangkok, Tailândia; Taipé, Taiwan (MAO *et al.*, 2007); Shizuoka, Japão (OHURA *et al.*, 2004); Taipé, Taiwan (LI e RO, 2000); Tóquio, Japão e Beijing, China (LI *et al.*, 1994);

Os compostos de HPA são, normalmente, lipofílicos, com alta afinidade por matéria orgânica. No entanto, os HPA individualmente diferem substancialmente em suas propriedades físico-químicas. Propriedades como solubilidade em água e pressão de

vapor diminuem conforme aumenta o número de anéis aromáticos. Assim, HPA com baixa massa molecular são muito mais solúveis em água e voláteis que os de maior massa molecular. Estas propriedades são determinantes no comportamento dos HPAs no meio ambiente, deste modo, o transporte e a remoção atmosférica dos compostos mais leves é muito mais rápida do que os compostos mais pesados. A natureza semi-volátil dos compostos mais leves significa que eles estão presentes na atmosfera, predominantemente na fase gasosa, sendo suscetíveis a processos de degradação. Similarmente, em meios aquosos, os HPAs mais leves são parcialmente dissolvidos, tornando-os aptos a participarem de diversos processos de degradação. No entanto, os compostos mais pesados são associados com partículas na atmosfera e na água, sendo menos disponíveis a sofrerem processo de degradação. Dessa forma, os HPAs adsorvidos como partículas podem ser transportados a distâncias mais longas na atmosfera e estão presente em todos os lugares no meio ambiente.

A pressão de vapor e a temperatura ambiente são as variáveis que determinam se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos estão presentes em fase gasosa ou em fase particulada. A Figura 9 mostra as pressões de vapor e as fases em que os HPA individuais se encontram (PESQUERO, 2000).

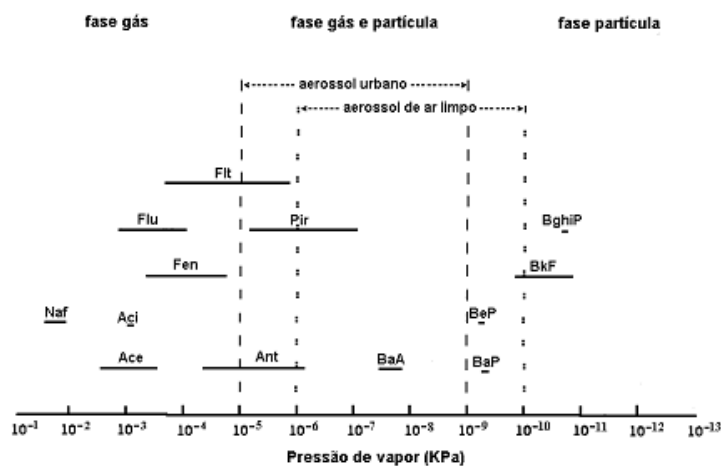



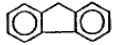
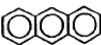

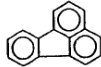

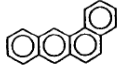
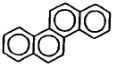

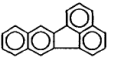
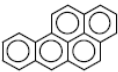
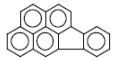
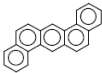



Figura 9. Pressão de vapor de alguns HPAs com distribuição vapor-particulado (PESQUERO, 2000)

Tabela 5. Propriedades físicas dos 16 HPAs estudados nesta Tese

Composto	Abreviatura	Fórmula Molecular	Estrutura molecular	Massa molar	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de Ebulição (°C)	Pressão de Vapor (kPa)	Solubilidade	Constante da lei de Henry's (atm.m ³ /mol)	Número CAS
Naftaleno	Naf	C ₁₀ H ₈		128,18	80,2	218	1,1 X 10 ⁻²			91-20-3
Acenaftileno	Aci	C ₁₂ H ₈		152,20	96	279	3,9 X 10 ⁻³	3,93	1,45 . 10 ⁻³	208-96-8
Acenafteno	Ace	C ₁₂ H ₁₀		154,20	93	270	2,1 X 10 ⁻³	1,93	7,41 . 10 ⁻⁵	83-32-9
Fluoreno	Flu	C ₁₃ H ₁₀		166,23	117	295	8,7 X 10 ⁻⁵	1,68-1,98	1,0 . 10 ⁻⁴	86-73-7
Antraceno	Ant	C ₁₄ H ₁₀		178,24	216-219	340	3,6 X 10 ⁻⁶	7,6 . 10 ⁻²	1,77 . 10 ⁻⁵	120-12-7
Fenantreno	Fen	C ₁₄ H ₁₀		178,24	96-101	339-340	2,3 X 10 ⁻⁵	1,20	2,56 . 10 ⁻⁵	85-01-8
Fluoranteno	Flt	C ₁₆ H ₁₀		202,26	107-111	375-393	6,5 X 10 ⁻⁷	0,20-0,26	6,5 . 10 ⁻⁶	206-44-0
Pireno	Pir	C ₁₆ H ₁₀		202,26	150-156	360-404	3,1 X 10 ⁻⁶	0,77	1,14 . 10 ⁻⁵	129-00-0

Benzo[a]antraceno	BaA	C ₁₈ H ₁₂		228,30	157-167	435	1,5 X 10 ⁻⁸	1,0 . 10 ⁻²	1,10 . 10 ⁻⁶	56-55-3
criseno	Cri	C ₁₈ H ₁₂		228,30	252-256	441-448	5,7 X 10 ⁻¹⁰	2,8 . 10 ⁻³	1,05 . 10 ⁻⁶	218-01-9
Benzo[b]fluoranteno	BbF	C ₂₀ H ₁₂		252,32	167-168	481	6,7 X 10 ⁻⁸	1,2 . 10 ⁻³	1,22 . 10 ⁻⁵	205-99-2
Benzo[k]fluoranteno	BkF	C ₂₀ H ₁₂		252,32	198-217	471-480	2,1 X 10 ⁻⁸	7,6 . 10 ⁻⁴	3,87 . 10 ⁻⁵	207-08-9
Benzo[a]pireno	BaP	C ₂₀ H ₁₂		252,32	177-179	493-496	7,3 x1 0 ⁻¹⁰	2,3 . 10 ⁻³	4,9 . 10 ⁻⁷	50-32-8
Indeno[1,2,3 cd]pireno	IP	C ₂₂ H ₁₂		276,34	162-163	-	cax 10 ⁻¹¹	6,2 . 10 ⁻²	6,95 . 10 ⁻⁸	193-39-5
Dibenzo[ah]antraceno	DBahA	C ₂₂ H ₁₄		278,35	266-270	524	1,3 X 10 ⁻¹¹	5,0 . 10 ⁻⁴	7,3 . 10 ⁻⁸	53-70-3
Benzo[ghi]perileno	BghiP	C ₂₂ H ₁₂		276,34	275-278	525	1,3 X 10 ⁻¹¹	2,6 . 10 ⁻⁴	1,44 . 10 ⁻⁷	191-24-2

Continuação

Fonte: USEPA, Compendium of Method for Toxic Organic Air Pollutants, Method TO-13A, p.46, 1999.

CAS: Chemical Abstract Service

Os HPAs são formados por combustão incompleta ou por processos de pirólises de combustíveis fósseis ou de material composto de hidrogênio e carbono em altas temperaturas. A formação de HPA envolve a produção de radicais livres reativos por meio de pirólise de combustíveis de hidrocarbonetos na zona de redução química da queima da chama com insuficiência de oxigênio, em torno de 500 °C a 800 °C. Os fragmentos de C₁ e C₂ e radicais mais elevados se combinam rapidamente na atmosfera reduzida para formar moléculas parcialmente condensadas. No resfriamento, há a co-existência dos HPAs em fase gasosa e em fase particulada (GAGA, 2004). A formação e o mecanismo de emissão do HPA envolvido podem ocorrer tanto pelo processo de pirólise quanto pelo processo de pirossíntese em sistema de combustão. Na pirólise, há a formação de fragmentos menores e mais instáveis por aquecimento de compostos orgânicos. Esses fragmentos são radicais livres reativos, com meia-vida de curta duração. Por meio de reação de recombinação, os radicais livres reativos promovem a formação de HPA mais estável, sendo o processo chamado de pirossíntese. Por exemplo, benzo[a]pireno (BaP) e outros compostos podem ser formados por meio de processos de pirólise de metano, acetileno, butadieno e outros compostos. A Figura 10 mostra o mecanismo de formação do benzo[a]pireno (BaP), em que há a reação de polimerização por meio de radicais livres, até a formação dos núcleos aromáticos do composto (LOPEZ e ANDRADE, 1996; GAGA, 2004).

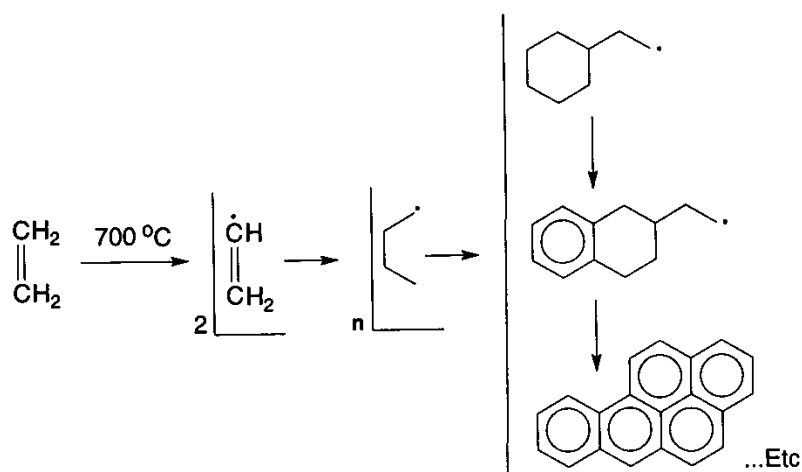


Figura 10. Mecanismo de pirólise para formação do BaP a partir do acetileno (LOPEZ e ANDRADE, 1996)

Os compostos de HPAs são moléculas relativamente neutras e estáveis, sofrendo fotodecomposição na presença de ar e de raios solares. Possui baixa solubilidade e baixa volatilidade, porém, os compostos de baixa massa molecular, como por exemplo, naftaleno são exceções. Quanto maior for a massa molecular do HPA menor será a solubilidade em água. A solubilidade dos HPAs em água aumenta conforme aumenta a pressão de vapor. Os HPAs têm elevada afinidade por lipocompostos. A temperatura ambiente todos os HPAs são sólidos. As principais características dos HPAs são possuir altas temperaturas de ebulição e de fusão, baixa pressão de vapor e muito baixa solubilidade em água. Os HPAs têm meia-vida longa no ambiente. Por exemplo, o HPA mais leve, que é o naftaleno, tem meia-vida de três semanas e o benzo[a]pireno (BaP) tem mais de 300 semanas. Os HPAs fazem parte dos compostos classificados como poluentes orgânicos persistentes no meio ambiente (POP). Quanto mais anéis aromáticos houver no composto maior será o tempo de persistência no ambiente. A exaustão veicular representa a maior fonte emissora de compostos carcinogênicos, sendo que as crianças são potencialmente mais susceptivas à exposição de compostos tóxicos presentes no meio ambiente. Poeiras e material sólido ou líquido são responsáveis pela formação dos HPAs presentes em fase particulada. As partículas com diâmetro maior do que 10 μm são classificadas como inaláveis e quando penetram no homem via inalação ficam retidas na parte superior do sistema respiratório, mas as partículas menores do que 2,5 μm são as mais perigosas, pois podem atingir os alvéolos. Locais com intenso tráfego veicular têm concentrações de HPA entre 1 e 10 ng m^{-3} e as áreas rurais apresentam concentrações entre 0,004 e 0,03 ng m^{-3} (IPCS, 1998).

A distribuição dos HPAs entre a fase gasosa e a fase particulada depende principalmente da pressão de vapor e da constante de Henry, ambas diminuem de acordo com o aumento da massa molecular. Assim, os HPAs de baixa massa molecular estão presentes predominantemente em fase gasosa, enquanto, os de maior massa molecular predominam em fase particulada (Tabela 5).

Os HPAs podem apresentar efeitos carcinogênicos em indivíduos expostos em baixos níveis de concentrações. Diversos estudos epidemiológicos têm mostrado um aumento de mortalidade em pessoas expostas à emissão de HPA, como por exemplo, benzo(a)pireno, criseno, benzo(a)antraceno, benzo(b)fluoranteno, e dibenzo(a, h)antraceno etc. Alguns compostos de HPAs causam danos no DNA

podendo acarretar mutação desenvolvendo câncer. Em sua forma não substituída os HPAs não reagem diretamente com o DNA, porém, ao seres ativados metabolicamente adquirirão propriedades mutagênicas e carcinogênicas (ATSDR, 1995; WHO, 1998).

Erupções vulcânicas e queima espontâneas de florestas são as principais fontes naturais de emissão de HPAs na atmosfera, entretanto as fontes antropogênicas são as mais importantes em sua liberação para a atmosfera. Essas podem ser divididas em estacionárias ou móveis. Estiva-se serem as fontes estacionárias responsáveis por 90% dos HPAs liberados na atmosfera, sendo as mais variadas possível, tais como: indústria de fundição, combustão em residências; incineração de resíduos industriais ou de saúde e outros, geração de energia etc. (ATSDR, 1995; WHO, 1998). A quantidade e taxa de produção de HPAs a partir de processo de pirólise varia enormemente e depende do tipo de combustível e de suas condições.

Dentre as fontes móveis, os veículos movidos a diesel ou a gasolina representam suas principais fontes (GAGA, 2004; ATSDR, 1995; WHO, 1998).

Por isso, nos centros urbanos, são as fontes móveis as determinantes na emissão de poluentes devido ao intenso tráfego de veículos. Dessa maneira, por se tratarem de áreas com alta densidade populacional, elevam o risco da exposição humana. A contribuição da fonte emissora dependerá das condições climáticas do local e da localização geográfica (LOPEZ e ANDRADE, 1996).

A partição de HPA entre as fases gasosa e particulada depende de vários fatores como a pressão de vapor, a quantidade de partículas finas, a temperatura ambiente, a concentração de HPA e a afinidade dos compostos individuais de HPA pela matriz orgânica. Os compostos de baixa massa molecular estão presentes predominantemente na fase gasosa e os compostos de massas moleculares maiores predominam na fase particulada. A percentagem de compostos em fase gasosa é maior no verão do que no inverno devido ao aumento da temperatura, pois esta aumenta a pressão de vapor dos compostos. Compostos com pressão de vapor acima de 10^{-5} kPa estão quase sempre presentes em fase gasosa, no entanto, os compostos com pressão de vapor menor do que 10^{-9} kPa predominam em fase particulada, mas compostos com pressão de vapor entre esses dois limites estão presentes em ambas as fases (GAGA, 2004; LOPEZ e ANDRADE, 1996). Grande

variação de temperatura pode provocar uma mudança na partição gasosa/particulada de HPA. Dessa forma, existe maior expectativa de se encontrar mais HPA em fase particulada no inverno do que no verão (GAGA, 2004).

As reações químicas atmosféricas e fotoquímicas de HPA são importantes, pois, por meio delas os HPAs podem ser removidos da atmosfera devido às reações químicas e os produtos derivados de sua decomposição podem ser mais nocivos à saúde humana. (GAGA, 2004; LOPEZ e ANDRADE, 1996). A transformação fotoquímica é o modo mais importante de decomposição atmosférica de HPA em ambas as fases. Esta decomposição depende fortemente da natureza do substrato em que os HPAs estão adsorvidos, contudo, diferentes HPAs podem sofrer degradações por meios não fotoquímicos, como por exemplo, evaporação ou reações oxidativas com poluentes gasosos (GAGA, 2004). Compostos de HPA também podem reagir prontamente com ozônio em atmosferas poluídas. Embora, possam reagir com SO_x , os produtos dessas reações são pouco conhecidos (GAGA, 2004; NEVES, 2002; LOPEZ e ANDRADE, 1996).

A remoção de poluentes da atmosfera pode ser realizada de duas maneiras, por deposição a seco de partículas e de vapores e por deposição úmida de partículas e vapores. A deposição seca implica na transferência direta do ar poluído, na forma de partículas e vapores, para a superfície do solo, sem que haja a ocorrência de precipitações. A deposição úmida implica na transferência do ar poluído, na forma de vapores e partículas, para a superfície do solo na forma de água, com a ajuda de chuvas, neves e neblinas. A remoção mecânica depende das propriedades físicas e químicas, como por exemplo, pressão de vapor, solubilidade na água, de sua distribuição vapor-partícula; da incidência de radiação solar, da temperatura, das chuvas; da presença de outros poluentes e da reatividade química (GAGA, 2004; NEVES, 2002; LOPEZ e ANDRADE, 1996). Compostos de HPAs podem ser removidos por processos físicos ou químicos. A remoção física, ou transporte de partículas no ar, depende do tamanho das partículas e das condições climáticas. O tamanho das partículas determina o tempo de permanência destas na atmosfera. Partículas maiores são removidas mais rapidamente por meio da deposição. Por outro lado, as partículas menores podem permanecer por alguns dias na atmosfera. Assim, podem percorrer longas distâncias (GAGA, 2004; LOPEZ e ANDRADE, 1996). A deposição seca é a transferência das partículas e vapores no

ar para a superfície da terra, incluindo o solo, a água e os vegetais. (GAGA, 2004; NEVES, 2002). A deposição seca para particulado envolve os mecanismos de impactação, difusão e sedimentação. Estes três mecanismos dependem o formato e o tamanho das partículas, onde os HPAs estão adsorvidos. A deposição úmida depende da massa molecular e da polaridade da molécula. A remoção por processos químicos ocorre através de reações químicas ou fotoquímicas. Isso é importante, pois, as partículas podem ser removidas da atmosfera por meio das reações químicas resultantes e pelo fato do produto da decomposição dos HPAs resultar em substâncias mais tóxicas do que as originais. A reação fotoquímica é considerada a mais importante para a remoção dos HPAs da atmosfera, tanto em fase gasosa quanto em fase particulada. A decomposição fotoquímica depende fortemente da natureza das substâncias a qual estão adsorvidas (GAGA, 2004; IPCS, 1998; LOPEZ e ANDRADE, 1996; ATSDR, 1995).

HPAs em solo também são degradados através de processos abióticos. Reações de oxidação são as mais importantes neste contexto, contudo reações de fotoquímica podem contribuir significativamente para a degradação de superfícies de solos. A maioria dos oxidantes que comumente iniciam reações de oxidação no meio ambiente, isto é, oxigênio simples, peróxidos orgânicos, peróxidos de hidrogênio, ozônio e radicais alcóxidos, peróxidos e hidróxidos são gerados direta ou indiretamente através de processos de fotoquímica (NEVES, 2002).

Degradação fotoquímica de HPA frequentemente envolve as mesmas espécies oxidativas que são produzidas durante a oxidação química pura de HPA, isto é, oxigênio, radicais hidroxílicos e outros radicais (GAGA, 2004; NEVES, 2002; LOPEZ e ANDRADE, 1996).

Não foi encontrado na literatura qualquer trabalho sobre a avaliação dos níveis de concentrações de HPAs e de elementos traços em fundições de ferrosos. No Brasil, os poucos trabalhos existentes referem-se à fundição de metais não ferrosos. Por exemplo, Teixeira (2007) investigou as concentrações de HPA em fundição de não ferrosos no Brasil. O autor encontrou concentrações de HPA total na faixa de 0,19 a 6,52 $\mu\text{g m}^{-3}$. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura é sobre os efeitos causados à saúde de trabalhadores expostos aos compostos de HPA em fundição, durante a vida laboral. Por exemplo, Hansen (1999) estudando uma coorte de trabalhadores de fundição na Dinamarca expostos antes de 1970,

concluiu que eles apresentavam alta incidência de morte por doenças pulmonares como pneumoconioses, bronquite crônica e enfisema. Em outro estudo, Adzersen *et al.* (2003) estudando uma coorte de 17.708 trabalhadores do sexo masculino em 37 fundições de ferro, no período de 1950 a 1985, na Alemanha. Observaram, também, um aumento da incidência de câncer no aparelho aerodigestivo superior, tais como, faringe, esôfago, laringe e pulmões. Esta incidência foi comparada com a população geral da Alemanha entre o período de 1950 a 1993. Observaram também uma alta incidência de morte por câncer no fígado entre os trabalhadores que exerceram atividade em fundições de ferro até suas aposentadorias. Em outro estudo realizado com animais, McBride (2002) encontrou uma forte associação entre o solo contaminado próximo a uma fundição no estado de Montana nos EUA e pássaros que construíram ninhos ao redor dessa fundição. Os elementos traços investigados no estudo de McBride (2002) foram: arsênio, cádmio, chumbo e cobre.

Os HPAs são uma classe de compostos unipresentes no ambiente e na maior parte produzida por processos antropogênicos (SROGI, 2007; EMMENEGGER *et al.*, 2005). Estudos mais precisos são necessários para adquirir mais conhecimentos sobre o destino e o padrão diurno destes compostos que, frequentemente, podem ser carcinogênicos e mutagênicos na atmosfera. Normalmente, são encontradas fortes correlações nos níveis das concentrações de HPA de acordo com o vigor e a proximidade das fontes (EMMENEGGER *et al.*, 2005).

O monitoramento biológico da exposição de HPA e seus derivados nitrados e oxigenados pode ser feito por meio da avaliação destes como mistura ou individualmente; da determinação da concentração de seus metabólitos em fluidos biológicos ou ainda por meio do acompanhamento de um efeito bioquímico resultante da presença no organismo (NETTO *et al.*, 2000).

Os HPAs, por sua ubiquidade, podem ser considerados uma ameaça potencial para a saúde humana. Contudo, alguns grupos populacionais, como aqueles formados por pessoas que residem ou trabalham em ambientes diretamente influenciados por estas fontes, estão submetidos a um risco maior (NETTO *et al.*, 2000; SROGI, 2007; FADZIL *et al.*, 2008).

Naftaleno é o mais simples e mais abundante composto de HPA encontrado em ambientes urbanos poluídos, tanto em amostras de ar interior como amostras de

ar exterior. A exposição a altas concentrações de naftaleno pode ter efeitos adversos para a saúde, podendo causar câncer em seres humanos. Quando inalado por longo período de tempo, o naftaleno pode causar no fígado e nos rins, alergia na pele, dermatite, também pode causar catarata e pode atacar o sistema nervoso central. Entre as fontes de emissão importantes desse tipo de HPA, está a volatilização de produtos que contêm naftalina, refino de petróleo e combustão de combustíveis fósseis e de madeira. As emissões veiculares de motores a gasolina e a diesel, com a vaporização relacionada a partir de combustíveis, são as principais fontes de emissão desse HPA, sendo responsáveis por cerca de metade da carga total diária de naftaleno no sul da Califórnia. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) tem adotado concentração de referência para uma exposição crônica por inalação em $3 \mu\text{g m}^{-3}$ para o naftaleno (LU *et al.*, 2005). Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) classifica naftaleno como carcinogênico humano. Lu *et al.* (2005) investigaram as emissões de naftaleno em túneis com intenso tráfego veicular e encontraram médias de naftaleno de 270 ng m^{-3} no verão e 430 ng m^{-3} no inverno. O estudo observou que quanto mais próximos da fonte, os indivíduos estarão expostos a concentrações significativamente mais elevadas de naftaleno. Esses níveis de exposição ao naftaleno podem ser utilizados para avaliar os impactos potenciais sobre a saúde da exposição a longo prazo. Os resultados também revelaram a distribuição de 1,4 naftoquinona, um produto de reação de naftaleno que pode trazer efeitos prejudiciais significativos para a saúde humana. Os autores justificam a importância de estudar a concentração de naftaleno no ar atmosférico pelo fato de o naftaleno causar irritação nos olhos, na pele e no trato respiratório. Quando inalado por um período de tempo prolongado, pode causar danos ao fígado e aos rins. Pode causar também alergia na pele e catarata, além de atacar o sistema nervoso central. Naftaleno também é considerado um elemento tóxico ao sangue, podendo danificar ou destruir as células vermelhas do sangue, acarretando anemia hemolítica. Estudos realizados com animais têm revelado câncer.

Azevedo *et al.* (1999) estudaram as concentrações de HPA em material particulado suspenso na atmosfera em áreas urbanas da cidade do Rio de Janeiro, para avaliar os diferentes níveis de poluição. As amostras foram coletadas por meio de um amostrador de grande volume de ar (Hi-Vol) e os extratos das amostras

foram analisados pela técnica de cromatografia em fase gasosa acoplada a um espectrômetro de massa. Os resultados mostraram que o nível de poluição, concentração total de HPA, foi elevado nas amostras coletadas no Túnel Rebouças ($85,9 \text{ ng m}^{-3}$), seguido por uma área no centro da cidade, Cinelândia, ($67,6 \text{ ng m}^{-3}$) e a área do Parque Quinta da Boa Vista ($4,9 \text{ ng m}^{-3}$). Por outro lado, a Floresta da Tijuca, uma floresta urbana, apresentou o nível mais baixo de poluição ($3,7 \text{ ng m}^{-3}$), demonstrado assim a forte influência causada pelo intenso tráfego veicular na emissão de HPA.

Caricchia *et al.* (1999) analisaram as concentrações de HPA particulado na atmosfera da cidade de Nápoles, Itália. Os resultados foram semelhantes com aqueles relatados na literatura científica. O total de HPA esteve na faixa de 2 a 130 ng m^{-3} , com uma variação sazonal durante o inverno em comparação com o verão. A contribuição dos motores diesel em relação aos motores a gasolina mostrou que os motores a diesel provocam maiores emissões de HPA na atmosfera.

Schenelle-Kreis *et al.* (2001) avaliaram as concentrações de HPA e de oxi-HPA no ar exterior da cidade de Munique, Alemanha. As amostras de aerossóis foram coletadas entre os anos de 1996 e 1998. Fluoranteno, pireno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno e benzo(ghi)perileno foram quantificadas por HPLC com detecção por fluorescência. A média de HPA total alcançou $1,24 \text{ ng m}^{-3}$ (variação: $0,68 - 1,85 \text{ ng m}^{-3}$) no local da cidade que não foi diretamente influenciado por qualquer estrada próxima, enquanto que duas amostras de locais próximos às estradas movimentadas apresentaram concentrações médias de HPA iguais a $5,61 \text{ ng m}^{-3}$ (variação: $3,65 - 6,65 \text{ ng m}^{-3}$) e $5,74 \text{ ng m}^{-3}$ (variação: $1,67 - 15,13 \text{ ng m}^{-3}$). A concentração de HPA observada na periferia norte de Munique variou de $0,15 - 9,45 \text{ ng m}^{-3}$ (média: $2,4 \text{ ng m}^{-3}$). Foram encontradas diferenças também nos tamanhos das partículas de HPA. Nos locais próximos à estrada (cerca de 1 m), aproximadamente 40% dos HPAs foram encontrados na fração de partículas com diâmetro entre $0,06 - 0,13 \mu\text{m}$. Distribuições semelhantes foram observadas no local da segunda amostragem, localizado próximo a uma estrada quando o vento soprou diretamente a partir desta estrada. Quando os ventos eram originados de outra direção, que não a da estrada, as partículas de HPA presentes nas amostras eram menores. A maior acumulação de HPA em partículas, variando de $0,26 - 0,9 \mu\text{m}$, foi observada na periferia de

Munique. Os autores concluíram que o tamanho das partículas de HPA encontradas nas amostras da cidade de Munique pode trazer implicações à saúde da população que vive naquela região.

Azevedo *et al.* (2002) coletaram amostras de aerossóis orgânicos, por um período de 1 ano, em três locais na cidade de Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, Brasil; as amostras foram analisadas por cromatografia em fase gasosa e acoplada a um espectrômetro de massa. As amostras foram coletadas utilizando um amostrador de grande volume (Hi-Vol). Os resultados mostraram que as concentrações de HPA foram mais elevadas no inverno e mais baixas no verão, havendo um aumento sazonal, no inverno, para todos os compostos estudados. Também foram observadas concentrações de HPA mais elevadas no período de queimada de biomassa, comum no período de coleta de cana-de-açúcar.

Kendall *et al.* (2001) estudaram os níveis de concentrações dos 16 HPAs priorizados pela EPA. As amostras foram coletadas em dois locais da cidade de Londres, Reino Unido - um no centro e outro no norte da cidade. A concentração média anual total de HPA no centro de Londres ($7,24 \text{ ng m}^{-3}$) foi 70% mais elevada do que a área norte da cidade ($4,27 \text{ ng m}^{-3}$). Em ambas as localidades, as amostras foram coletadas nas 4 estações climáticas do ano. As concentrações médias no centro de Londres no inverno foram de $5,03 \text{ ng m}^{-3}$ no centro e de $3,67 \text{ ng m}^{-3}$ na área norte da cidade. No outono, foram observados valores de $7,81$ e $5,32 \text{ ng m}^{-3}$ para o centro e a área norte da cidade, respectivamente. No verão, foram registradas as menores concentrações. Todos os 16 compostos de HPA estudados foram encontrados em ambas as localidades. Os resultados demonstram a marcante influência do intenso tráfego veicular, bem como, a importância das variações climáticas para presença de HPA na atmosfera. Portanto, havendo um maior risco à saúde das populações que vivem em áreas intensamente povoadas e, também, nos períodos mais frios do ano.

Vasconcellos *et al.* (2003) analisaram os HPAs em partículas suspensas, no período de inverno, em três locais diferentes dentro da área metropolitana da cidade de São Paulo. Os resultados encontrados mostram que as amostras coletadas em áreas urbanas apresentaram maiores concentrações de HPA ($3,10 \text{ ng m}^{-3}$), quando comparadas com aquelas amostras coletadas em áreas urbanas possuidora de

densa vegetação ($2,73 \text{ ng m}^{-3}$) e na área florestal ($1,92 \text{ ng m}^{-3}$). Os pesquisadores também realizaram medições de HPA em túneis, por onde trafegam diferentes tipos de veículos, com o objetivo de sugerir possíveis marcadores de emissões veiculares para a cidade de São Paulo. Nos túneis, pireno, fluoranteno e criseno foram as principais concentrações encontradas, emitidas, principalmente, por emissões de veículos movidos com mistura de gasolina e álcool. Enquanto criseno, pireno e benzo(a)antraceno foram emitidos, principalmente, por veículos movidos com mistura de gasolina e álcool e veículos movidos a diesel.

Bhargava *et al.* (2004) observaram que na Índia a grande maioria das famílias utiliza queima de biomassa como fonte de energia para cozinhar alimentos. A biomassa é queimada dentro de casa em fogão de barro, o que resulta na geração descontrolada de uma variedade de produtos no ar associados com HPA. O estudo relatou o perfil e as concentrações de HPA carcinogênicos na zona rural da Índia, sendo avaliados os seguintes compostos de HPA: dibenzo(ah)antraceno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, criseno, benzo(a)pireno e indeno(1,2,3-cd)pireno. As amostras foram realizadas com o ar do interior das casas. A amostragem foi realizada na zona de respiração (dentro de casa próximo ao fogão) e em áreas circunvizinhas simultaneamente à realização da queima de biomassa. O estudo revelou concentrações mais elevadas de HPA carcinogênicos na zona de respiração e em áreas circunvizinhas durante a queima de biomassa, no período de inverno em relação ao de verão. O estudo avaliou a emissão de combustão de madeira ($7,27 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$), de torta feita de esterco de gado ($12,78 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$) e de gás liquefeito de petróleo ($1,81 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$) para o cozimento de alimentos. Para isso, foram comparadas duas áreas, uma apenas de processamento de alimentos ($1,42 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$) e outra para o cozimento. Os referidos autores advertiram que a exposição diária a altas concentrações de HPA carcinogênicos no ambiente interior pode acarretar doenças pulmonares crônicas na população estudada.

Ciganek *et al.* (2004) determinaram as concentrações de HPA e seus derivados nitrados (nitro-HPA) em amostras de ar coletadas no ambiente externo, contaminadas em área urbana, afetadas principalmente pelas emissões de tráfego veicular, e para estimar a atividade mutagênica *in vitro*. Dados sobre as concentrações de HPA e tóxicos potenciais *in vitro* foram comparados em extratos obtidos por diferentes métodos de amostragem. Os HPAs e seus derivados foram

analisados por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC), com arranjo de diodos e detecção por fluorescência, bem como, por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa. A soma total dos 39 HPAs em estudo variou de 6,7 - 62,7 ng m⁻³ e a soma de 16 HPAs prioritários em amostras de ar urbano variou de 3,2 - 6,2 ng m⁻³. O fenantreno foi o HPA prevalente em todas as amostras de ar testadas, com concentrações de até 17,6 ng m⁻³, seguido por fluoreno, fluoranteno e pireno presentes principalmente em fase gasosa. Além disso, outros HPAs de baixa massa molecular foram distribuídos na maior parte em fase gasosa. A fase particulada continha, principalmente, HPAs carcinogênicos, como benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno e benzofluorantenos, que foram os compostos predominantes. As emissões do tráfego foram confirmadas como a principal fonte de HPA nas amostras de ar, devido à presença de elevadas concentrações de benzo(ghi)perileno e coroneno. O mais abundante dos nitro-HPA foi o nitro-naftaleno, que estava presente apenas na fase de vapor; nitro-antraceno-9, 9-nitro-fenantreno e 3 nitro-fluorantenos foram associados principalmente com material particulado.

Krauss *et al.* (2005) determinaram as concentrações de 21 HPAs em folhas, cascas, galhos e troncos de madeira de árvores de florestas, madeira morta e solo mineral, a camada de serapilheira, ar e os compartimentos de ninhos de cupins, para poderem distinguir entre as fontes pirogênicas e biológicas de HPA numa floresta tropical perto de Manaus, Brasil. O Naftaleno foi o HPA mais abundante no ar, com concentrações de 35 ng m⁻³, representando mais de 85% do total dos 21 HPAs avaliados. Nas plantas, as concentrações de HPA obedeceram à seguinte ordem decrescente: folha, casca de árvore, galho e tronco de árvore. Os resultados mostraram que a deposição de HPA pirolítico da atmosfera controla a concentração da maioria dos HPAs. Contudo, a ocorrência de naftaleno, fenantreno e perileno nas plantas, ninhos de cupins e nos solos em concentrações elevadas, sustenta a hipótese da sua origem biológica.

Maciejczyk *et al.* (2004) realizaram um estudo para caracterizar a qualidade do ar na zona sul do Bronx, Cidade de Nova Iorque, local com elevada concentração de caminhões a diesel e instalações de transferência de resíduos. Os resultados do estudo revelaram que o montante médio de 35 HPAs foi de 225 ng m⁻³, que é 4,5 vezes maior do que as concentrações de amostras regionais em Jersey City. Os

resultados sugerem que as rodovias que circundam o bairro do Bronx são as principais fontes de concentração de HPA na área pesquisada, colocando os moradores da região expostos aos poluentes em maiores concentrações do que em outras áreas da cidade de Nova Iorque.

Sanderson *et al.* (2004) avaliaram as concentrações atmosféricas de HPA no Canadá, em 2000 e 2001, para estudar os perfis de partículas de HPA durante os períodos de clima frio. Foram selecionados 10 locais do poluente do ar, numa rede composta pelas seguintes áreas: indústrias de alumínio (16,6 a 66,2 ng m⁻³), indústria de produção de ferro e aço (4,22 a 4,24 ng m⁻³), área urbana com emissões devido ao tráfego veicular e ao aquecimento doméstico (12,6 ng m⁻³), área urbana com emissões devido ao tráfego veicular (5,67 ng m⁻³) e área rural (0,728 ng m⁻³). O setor de alumínio apresentou as concentrações mais elevadas, enquanto a área rural apresentou o nível mais baixo. O estudo mostrou que a estabilidade do perfil das concentrações de HPA depende da composição das partículas, da degradação dos compostos de HPA e da intensidade da fonte de emissão. Sanderson *et al.* (2004), sugerem, também, que uma relação simples de dois ou três HPAs como marcadores de fonte de emissão, pode ser suficiente para identificar fontes de emissão de HPA em locais fixos e são o melhor indicador do processo de evolução.

Söderström *et al.* (2004) analisaram amostras de HPA em fase gasosa e seus derivados nitrados em cinco países europeus nos anos de 1999 e 2000: Áustria, República Checa, Polônia, Eslováquia e Suécia. As coletas foram realizadas simultaneamente durante dois períodos de 21 dias, com equipamentos de membrana permeável. As maiores concentrações de HPA em fase gasosa e seus derivados nitrados foram encontradas nos países do leste da Europa em 1999: Eslováquia, República Checa e Polônia. Tais concentrações foram 10 vezes superiores às concentrações encontradas na Suécia, Áustria e Polônia em 2000. Em cada país, os níveis de HPA e seus derivados nitrados diferiram da ordem de 1 a 3 de magnitudes entre os locais de amostragem. As maiores diferenças foram verificadas na Polônia, onde os níveis de HPA e seus derivados nitrados foram cerca de 1 a 2 vezes maiores no inverno de 1999 do que no verão de 2000. Segundo os autores, provavelmente, devido ao aumento das emissões de combustão do carvão para aquecimento doméstico durante o período de inverno.

Tsapakis e Stephanou (2005) estudaram a presença de HPA em uma região urbana, Heraklion, Grécia, e os processos que regem sua distribuição na atmosfera, no período de novembro de 2000 até fevereiro de 2002. Dezesesseis amostras foram coletadas mensalmente, onde foi determinada a concentração de HPA nas fases gasosa e particulada. Tanto na fase de gás como na fase de partículas de HPA, os compostos mais abundantes foram o fenantreno ($20,0 \text{ ng m}^{-3}$), fluoranteno ($6,5 \text{ ng m}^{-3}$), pireno ($6,6 \text{ ng m}^{-3}$) e criseno ($3,1 \text{ ng m}^{-3}$). A concentração total de HPA, incluindo a fase gasosa e a fase particulada, variou de $44,3$ a $129,2 \text{ ng m}^{-3}$, contudo a concentração média foi de $79,3 \text{ ng m}^{-3}$. A concentração total de HPA em fase gasosa variou de $31,4$ a $84,7 \text{ ng m}^{-3}$, não havendo variação sazonal. As concentrações máximas de HPA na fase de particulada ocorreram durante os meses de inverno. A concentração de HPA em fase particulada variou de $11,4$ a $44,9 \text{ ng m}^{-3}$, com média de $25,2 \text{ ng m}^{-3}$. A distribuição dos HPAs entre as fases gasosa e particulada variou conforme o resfriamento climático e a pressão do vapor. Assim, a presença dos compostos de HPA distribuídos entre a fase gasosa e a particulada foi influenciada pela diferença de temperatura ambiente, justificando a variação sazonal na concentração dos HPAs atmosféricos.

Bourotte *et al.* (2005) mediram as concentrações de HPA em fase gasosa e em fase particulada, na cidade de São Paulo. Os HPAs dominantes foram: indeno(1,2,3-cd)pireno, benzo(ghi)perileno e benzo(b)fluoranteno. Os autores supõem que as emissões veiculares são a principal fonte de HPAs na atmosfera da cidade de São Paulo.

De Nicola *et al.* (2005) investigaram a poluição do ar a partir de variações temporais de concentrações de HPA em folhas de carvalho verde mediterrânico (*Quercus ilex* L.), com o objetivo de avaliar a aptidão da espécie como biomonitor de HPA no ar poluído. Amostras de folhas foram coletadas em seis locais da zona urbana de Nápoles (Itália).

Como área controle, amostras foram coletadas também no Parque Nacional do Vesúvio. Todas as amostras foram coletadas em maio e setembro de 2001, e em janeiro e maio de 2002. No inverno, as concentrações totais de HPA nas folhas mostraram, em todos os locais urbanos avaliados, valores duas vezes maiores do que em todas as demais amostragens, refletindo, segundo os autores, uma

tendência temporal para a poluição de HPA no ar na região urbana de Nápoles. Além disso, as concentrações de HPA nas folhas de carvalho mostraram em todos os sítios urbanos uma diminuição no mês de maio de 2002, primavera no hemisfério norte, após o acúmulo no inverno. No sítio de controle, as concentrações de HPA na folha de carvalho apresentaram os menores valores e variações temporais entre todos os sítios avaliados. Os autores concluíram que as folhas de carvalho são adequadas para monitorar as variações temporais na poluição por HPA. As maiores concentrações de HPA nas folhas, durante o período de inverno, ocorreram devido à massa molecular média dos HPAs, pois, neste período, a massa molecular aumentou tanto na fase gasosa quanto na particulada. As massas moleculares médias dos HPAs mostraram a mesma tendência temporal, tanto nos áreas urbanos quanto na área de controle.

Westerdahla *et al.* (2005) constataram que estudos recentes, na área de saúde, têm demonstrado que as partículas ultrafinas de HPA podem ser responsáveis por vários efeitos adversos à saúde da população de Los Angeles. Nas áreas urbanas, os HPAs são produzidos por fontes de combustão, tais como o escapamento de veículo e, também, pela formação secundária na atmosfera. Os autores ressaltam que, enquanto as partículas ultrafinas podem ser monitoradas, existem poucos estudos explorando o impacto de HPA em fontes primárias locais. Neste estudo, os referidos autores verificaram que as concentrações médias de HPA e poluentes variaram fortemente de acordo com a localização, o tipo de estrada e a densidade de tráfego de caminhões, sugerindo uma relação entre níveis de concentrações e a densidade do tráfego de caminhões.

Masih e Taneja (2006) avaliaram as concentrações de HPA em solo de superfície, em uma região semi-árida da Índia, no período de 1 ano, para identificar os níveis de contaminação. As concentrações de HPA foram medidas em quatro locais na cidade de Agra, que abrange áreas industriais, residenciais, agrícolas e estradas. As concentrações máximas de HPA foram verificadas no período de inverno, sendo que as áreas próximas às indústrias apresentaram a concentração total de HPA mais elevada. Estas concentrações mais elevadas podem ser devido à presença de fundições de ferro instaladas na região. A segunda área com concentrações elevadas foi onde se localizavam a estrada; isto pode ser creditado a proximidade das estradas com intenso tráfego veicular, em torno de 100 mil carros

dia. Quanto aos níveis de concentração nas áreas agriculturáveis, foram elevados em relação às concentrações padrões, mas, os autores indagaram se tais níveis de concentração deveriam-se ao transporte atmosférico de HPA a partir de fontes localizadas em locais remotos. Os compostos de HPA predominantes encontrados na área industrial foram, por ordem decrescente: criseno, fluoranteno e benzo(b)fluoranteno; na área próxima as rodovias, apresentou a seguinte ocorrência decrescente: criseno, benzo(b)fluoranteno e fluoranteno; conquanto, a área destinada à agricultura e à área residencial tiveram os níveis de concentração decrescendo na seguinte ordem: criseno, benzo(b)fluoranteno e naftaleno. Todos os sítios apresentaram as maiores concentrações para o criseno e o benzo(b)fluoranteno, indicando como possíveis fontes emissoras a combustão de óleo nas indústrias, combustão de madeira e as emissões dos veículos a diesel.

Motelay-Massei *et al.* (2006) monitoraram, simultaneamente, as concentrações de HPA no ar ambiente, na deposição atmosférica e nas águas de chuva em uma microbacia urbana da bacia do rio Seine, França. Os fluxos de HPA da atmosfera para o escoamento da bacia hidrográfica urbana foram calculados para estabelecer um balanço de massa para HPA. A comparação entre o fluxo de entrada e de saída atmosférico, por meio do escoamento das chuvas, mostrou que a deposição promovida por meio das ruas é a fonte mais importante de HPAs em águas superficiais nas áreas urbanas. As concentrações totais de HPA atmosférico variaram entre 2,83 e 55,2 ng m⁻³ e média de 13,3 ng m⁻³. Todavia, as concentrações para os compostos classificados como carcinogênicos [benzo(a)antraceno, benzo(b)fluorenteno, benzo(k)fluorenteno, benzo(a)pireno, di benzo(ah)antraceno e indeno(1,2,3-cd)pireno] variaram de 0,05 a 2,30 ng m⁻³, apresentando uma concentração média de 0,83 ng m⁻³. Os autores constataram que os perfis de HPA em diversos compartimentos revelaram o destino dos HPAs no sistema ar-água: a proporção de HPA carcinogênicos foi mais significativa nas águas de chuva (35%) do que na deposição atmosférica no solo (22%) e no ar (6%).

Sun *et al.* (2006) analisaram as concentrações atmosféricas de HPA, na fase de vapor e na fase particulada, em sete locais próximos aos Grandes Lagos. HPAs de baixa massa molecular, tais como, fluoreno, fenantreno, fluoranteno e pireno, foram dominantes na fase de vapor; HPAs de maior massa molecular, incluindo criseno, benzo(a)pireno e coroneno, foram dominantes na fase particulada. Foram

observadas tendências sazonais para HPA em fase particulada em maiores concentrações no inverno do que no verão.

Albinet *et al.* (2007) apresentaram um estudo sobre as concentrações de HPA e seus derivados nitrados e oxigenados, a partir de dois tipos diferentes de amostradores, um impactador por cascata e um amostrador de grande volume (Hi-Vol), instalados em paralelo, em diversos campos de amostragem, com diferentes condições ambientais. Para períodos de inverno e de verão, as concentrações de HPA e seus derivados oxigenados foram considerados equivalentes. No verão, as concentrações de nitro-HPA foram semelhantes em ambos os tipos de amostradores; no entanto, no período de inverno, as amostras coletadas por Hi-Vol apresentaram valores de concentração que foram subestimados por um fator 3 a 4 para todos os 17 compostos nitro-HPAs quantificados. Os autores sugerem que pode ter havido um erro analítico, por exemplo, um aumento da temperatura interna do amostrador Hi-Vol que pode ter intensificado a degradação química dos nitro-HPAs subestimando suas concentrações atmosféricas. Desta forma, ponderaram que novas investigações, para confirmar a importância da temperatura na degradação química destes compostos, são necessárias.

Cincinelli *et al.* (2007) analisaram amostras de ar coletadas em uma área urbana e industrializada da cidade de Prato, Itália, no ano de 2002. A concentração total de HPA na fase de gasosa foi bem mais elevada, $45,5 \pm 23,9 \text{ ng m}^{-3}$, do que a em fase particulada, $14,0 \pm 5,58 \text{ ng m}^{-3}$. Entretanto, a concentração média total para ambas as fases foi de $54,9 \pm 26,5 \text{ ng m}^{-3}$. As concentrações de HPA, nessas fases, diminuíram com o aumento da temperatura. O estudo investigou as fontes emissoras, por meio das relações dos marcadores de monitoramento atmosféricos para HPA, e concluiu que as emissões veiculares a diesel foram a principal razão dos níveis das concentrações de HPA na atmosfera.

Esen *et al.* (2007) determinaram as concentrações atmosféricas de HPA em um distrito residencial (Gulbahce) de Bursa, Turquia, no período de agosto de 2004 a abril de 2005. As concentrações medidas de HPA foram classificadas em dois tipos de coleta, amostras coletadas em período climático não quente e coletadas em estação quente. As concentrações de HPA totais das amostras coletadas em estação climática menos quente foram quase dez vezes maiores do que as

coletadas no período mais quente. Segundo os autores, as emissões do tráfego veicular e as emissões devido ao aquecimento residencial influenciaram fortemente nos níveis das concentrações de HPA atmosférico.

Jovanovi *et al.* (2007) apresentaram os resultados de uma análise de HPA em amostras de aerossóis coletadas na atmosfera de Herceg Novi, em 17 de junho e 15 de setembro de 1998 e 1999. A identificação e quantificação das amostras de HPA foram realizadas por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa. A diferença encontrada nas partículas totais em suspensão e nos solventes de extratos orgânicos entre os dois anos pesquisados (antes e depois do bombardeamento da antiga Iugoslávia) foi atribuída às mudanças na intensidade e na origem das emissões de fontes dominantes, específicas para o período de verão da região pesquisada. Os níveis das concentrações de HPA identificados nas amostras de 1998 e 1999 foram diferentes entre si, pois, as concentrações das amostras coletadas em 1999 foram significativamente menores do que as coletadas em 1998. Jovanovi *et al.* (2007) atribuíram esse resultado à redução no fluxo do tráfego veicular, consequência da pequena afluência de turistas na região - foi um período imediatamente após a guerra na região. E, após a realização de análise fatorial, concluíram que, no ano 1999, os parâmetros meteorológicos, principalmente, a temperatura média diária e a direção do vento, foram determinantes para a distribuição de HPA atmosférico. Ainda, segundo os autores, em 1998, o impacto dominante, sobre a distribuição de HPA, foi atribuído ao tráfego, tanto local como de uma vasta região, não havendo uma contribuição impactante das condições meteorológicas.

Lang *et al.* (2007) aplicaram um modelo de fugacidade para simular a variação sazonal de HPA em diferentes massas no Pearl River Delta (PRD), China. As previsões foram validadas a partir de concentrações de HPA observadas mensalmente, na fase de gasosa e na fase particulada, e comparadas à concentração média anual de todas as outras massas. Para minimizar as incertezas das previsões, foi realizada uma avaliação por meio da simulação de Monte Carlo. Os parâmetros influentes foram identificados por intermédio da análise de sensibilidade sobre as concentrações de ambos os meios e as variações sazonais. As concentrações previstas e os padrões de variação sazonal, de modo geral, concordaram com as observações de campo. As concentrações de HPA na fase

gasosa são maiores no verão e menores no inverno, enquanto as concentrações em fase particulada foram menores no verão e maiores no inverno. A variação da temperatura ambiente e a ocorrência de precipitações foram os parâmetros mais importantes na variação sazonal das concentrações de HPA. Outros parâmetros incluíram a taxa de precipitação seca, o fluxo da água a montante, e frações sólidas no ar e na água.

Pereira *et al.* (2007) monitoraram HPAs na área industrializada de Volta Redonda e no Parque Nacional de Itatiaia, Rio de Janeiro. O biomonitoramento foi realizado por meio de uma espécie endêmica de bromélias, medindo as taxas de deposição a granel de HPA. Pereira *et al.* (2007) destacaram que os níveis de HPA nas amostras coletadas em Volta Redonda foram maiores do que nas amostras coletadas no Parque Nacional de Itatiaia, postulando que os perfis de HPA revelaram processos térmicos estacionários como a principal fonte de poluição em Volta Redonda; enquanto, no Parque Nacional de Itatiaia a principal fonte de emissão de HPA pode ser a queima de biomassa.

Ruchirawat *et al.* (2007) avaliaram o potencial risco de câncer em crianças expostas a HPAs na cidade de Bangkok, Tailândia. Os resultados do estudo indicam que crianças, em idade escolar, que vivem na cidade de Bangkok podem ter aumentado o risco de adquirir doenças devido à exposição a diversas substâncias genotóxicas do ar, em comparação com crianças que vivem nos subúrbios da cidade ou em áreas rurais daquele país. Os autores comprovaram que as crianças das escolas de Bangkok foram expostas a níveis de concentrações de HPA de 3 a 5 vezes mais elevadas do que as crianças moradoras de áreas rurais.

Santiago e Cayetano (2007) determinaram as concentrações de HPA no ar ambiente em seis zonas residenciais, nas Filipinas, durante quatro períodos de amostragens simultâneas, utilizando amostras passivas com discos de espuma de poliuretano (PUF). Os autores concluíram que as concentrações dos poluentes orgânicos derivados da amostra passiva apresentaram variabilidade para as seis áreas residenciais, refletindo a influência de possíveis fontes de emissão dos poluentes nos locais em diferentes períodos de amostragem. As condições meteorológicas, incluindo a ocorrência de um ciclone tropical, o aumento da

precipitação e umidade relativa elevada do ar durante a estação chuvosa, teve forte influência sobre as concentrações de HPA extraídos dos amostradores passivos.

Singh *et al.* (2008) analisaram as concentrações de HPAs a partir de amostras extraídas de folhas de vegetações próxima a uma rodovia na área urbana da cidade de Lucknow, Índia. O estudo indicou que as principais fontes de emissões de HPA atmosférico, foram: emissões veiculares, combustão (gás natural, madeira, carvão, coque e biomassa) e emissões veiculares de motores a diesel.

Tham *et al.* (2008) analisaram a influência das condições meteorológicas em partículas de HPA na atmosfera de Higashi Hiroshima, Japão. O estudo revelou que a temperatura ambiente, a intensidade solar e a precipitação semanal influenciaram significativamente a concentração de HPA particulada, quando comparadas com estudos correlatos. As concentrações de HPA particulada apresentaram uma forte correlação negativa com a temperatura ambiente e a intensidade solar. Uma moderada correlação negativa foi verificada em relação à precipitação semanal. Não houve correlação significativa entre os HPAs particulados com velocidade do vento, bem como a umidade relativa. Na cidade de Higashi Hiroshima os HPAs na fase particulada apresentaram maiores concentrações no inverno e menores concentrações no verão. O estudo apontou que a presença de HPA carcinogênico, na concentração total de HPA particulado, foi bastante significativa e constante; representando, aproximadamente, 50% durante todo o ano.

Archibong *et al.* (2008) avaliaram os riscos reprodutivos associados com a exposição de ratos adultos machos a benzo(a)pireno, expostos a um ambiente tóxico constituído por fumaça de cigarro, exaustão de automóvel e emissões industriais. Os resultados sugeriram que após 60 dias de exposição ao BAP, por inalação, houve uma diminuição da função endócrina testicular e na função espermatogênicas das cobaias. O estudo não apresenta dados relacionados aos seres humanos.

Fadzil *et al.* (2008) determinaram a concentração e a distribuição de HPA em solos de Kota Bharu, Kelantan Darul Naim, Malásia. Um total de 20 locais de amostragem foi escolhido, cobrindo o centro da cidade e arredores suburbanos do distrito. Os HPAs na matriz do solo foram extraídos por meio de banho de ultrassom, com agitação e usando diclorometano como solvente extrator. O fracionamento de

HPA realizou-se com a utilização de coluna sílica-alumina e os componentes individuais foram identificados e quantificados por meio de cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massa. Dos 16 HPAs estudados, houve predominância dos compostos com 4 a 6 anéis aromáticos. Os autores aplicaram a relação de marcadores de isômeros moleculares de HPA. Desta forma, concluíram que os HPAs presentes no solo tiveram em geral, combustão como a principal fonte emissora de HPA. Além disso, uma forte correlação entre a concentração de benzo(ghi)perileno com a concentração total de HPA sugeriu que a emissão veicular e a fonte de combustão eram as principais fontes.

Halek *et al.* (2008) mediram as concentrações de 16 HPAs atmosféricos em cinco regiões de Teerã, Irã. As concentrações totais de HPA variaram de 44,1 a 130 ng m⁻³. Os compostos classificados como carcinogênicos em humanos apresentaram o seguinte perfil: benzo(a)antraceno (0,17 – 4,76 ng m⁻³); criseno (1,74 – 3,62 ng m⁻³); benzo(b)fluoranteno (0 – 5,25 ng m⁻³); benzo(k)fluoranteno (0,32 – 1,72 ng m⁻³); benzo(a)pireno (1,41 – 3,82 ng m⁻³); dibenzo(ah)antraceno (0,33 – 2,13 ng m⁻³) e indeno(1,2,3-cd)pireno (0,25 – 11,08 ng m⁻³). Os autores revelaram uma estimativa de 58 casos de câncer nos pulmões para cada milhão de indivíduos residentes em Teerã devido aos compostos de HPA carcinogênicos em 2005. Também, constataram que nas áreas urbanas de Teerã as emissões veiculares são a principal fonte de concentração de HPA, além das emissões industriais existentes na região urbana da cidade.

Meijer *et al.* (2008) investigaram a série temporal (1991 - 2005) das concentrações atmosféricas de 15 HPAs, em seis locais de monitoramento do Reino Unido. A maior parte das séries indica uma diminuição estatisticamente significativa nos níveis de HPA ao longo do tempo no Reino Unido, em que as emissões dos 15 HPAs monitorados decresceram de quase 8 toneladas anual (1999) para atingir o patamar de menos de 2 toneladas anual (2005). Níveis mais elevados de HPA mais pesados foram observados no inverno, na maioria dos locais. Os resultados do estudo sugerem que os níveis de HPA no ar atmosférico são influenciados diretamente por fontes locais.

See e Balasubramanian (2008) afirmam ser o gás de cozinha uma importante fonte de emissão de partículas finas no interior de residências. A característica de

emissão de HPA em 5 diferentes métodos de cocção de alimentos (cozimentos de alimentos no vapor de água, cozimento normal, fritar os alimentos com agitação, fritar em frigideira e fritar os alimentos por imersão) foi investigada em uma cozinha doméstica. Experimentos controlados foram realizados para medir a concentração em massa de HPA, provenientes desses cinco métodos de cocção. Para investigar essas emissões, nos diferentes tipos de cozimentos, a quantidade, o tipo de alimento; a temperatura de chama do fogão à gás foram mantidos constantes durante todo o curso dos experimentos. Os resultados mostraram que fritura por imersão emitiu concentração mais elevada de HPA ($36,5 \text{ ng m}^{-3}$), seguido de fritar em panela ($25,0 \text{ ng m}^{-3}$), fritar os alimentos com agitação ($21,5 \text{ ng m}^{-3}$), cozimento normal ($14,5 \text{ ng m}^{-3}$) e cozimentos de alimentos no vapor de água apresentou o menor valor ($10,5 \text{ ng m}^{-3}$).

Vasconcellos *et al.* (2008) determinaram a quantidade de HPA nitrados em partículas em suspensão, coletadas na cidade de São Paulo e em outras três cidades do Estado de São Paulo (Araraquara, Piracicaba e Paulínia), durante o período de agosto de 2002 e julho de 2003. As amostras de São Paulo apresentaram uma grande diferença entre os dois dias pesquisados, num dia ficou caracterizada a injeção pesada de poluentes liberados por atividades industriais e agrícolas. A maioria dos congêneres nitro-HPA identificados na atmosfera estão associados à exaustão de diesel, com três importantes exceções do 2-nitrofluoranteno e dos 2- e 4-nitropireno. Tendências de NHPA em todos os locais pesquisados parecem estar associadas aos transportes regionais de ar poluído, por intermédio das massas de ar que passam sobre as plantações de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo.

Teixeira (2007) avaliando três fundições de metais não ferrosos encontrou as seguintes condições para naftaleno: na fundição 1, encontrou concentrações de naftaleno de 1.810 ng m^{-3} ; 810 ng m^{-3} e 400 ng m^{-3} ; na fundição 2 os valores encontrados foram: 1.730 ng m^{-3} ; 2.880 ng m^{-3} e 2.020 ng m^{-3} ; na fundição 3 foram obtidos os seguintes valores: 190 ng m^{-3} ; 780 ng m^{-3} ; 100 ng m^{-3} e 590 ng m^{-3} , ou seja, houve uma variação nas concentrações de naftaleno entre 100 ng m^{-3} e 2.880 ng m^{-3} .

Teixeira (2007) para os HPAs carcinogênicos, foi encontrado nas amostras da fundição 1 apenas fluoranteno, com as seguintes concentrações: 110 ng m^{-3} ;

90 ng.m⁻³ e 80 ng m⁻³. Na fundição 2, Teixeira (2007) encontrou fluoranteno (50 ng m⁻³; 80 ng m⁻³ e 50 ng m⁻³) e criseno (20 ng m⁻³ e 50.ng.m⁻³). Na fundição 3 foram encontrados fluoranteno (50.ng.m⁻³), benzo[a]antraceno (20 ng m⁻³), criseno (20 ng m⁻³), benzo[k]fluoranteno (20 ng m⁻³ e 50.ng m⁻³) e benzo[a]pireno (30 ng m⁻³).

Em um estudo desenvolvido com operários que trabalhavam em uma fundição de ferrosos, Hemminki *et al.* (1997) classificaram os trabalhadores em dois grupos, um de baixa e outro de alta exposição. O grupo de baixa exposição foi constituído de trabalhadores expostos a concentrações inferiores a 5 ng m⁻³ de BaP e o grupo de alta exposição foi constituído por trabalhadores expostos a concentrações iguais ou superiores a 5 ng m⁻³. Esse critério de classificação foi adotado devido ao fato de os pesquisadores terem observado aumento de adutos aromáticos do DNA em glóbulos brancos nos trabalhadores da fundição expostos a tais níveis de concentração.

Em síntese, pode-se afirmar que os HPAs e seus derivados nitrados e oxigenados estão associados ao aumento da incidência de diversos tipos de cânceres em seres humanos. Destacam-se como as principais fontes de emissões de HPA as emissões veiculares, processos industriais, queima de biomassa, embora, sejam emitidos durante diversas atividades antropogênicas e naturais. Normalmente, as concentrações de HPA são mais elevadas no inverno do que no verão.

3 OBJETIVO

O principal objetivo desta Tese foi avaliar a concentração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e de elementos traços em uma empresa de fundição de metais ferrosos de médio porte.

Esta Tese teve os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a emissão de HPAs e de elementos traços no interior da fundição de metais ferrosos, em três diferentes estações climáticas do ano;
- Avaliar a emissão de HPA no entorno da fundição;
- Verificar se havia diferença de emissão de HPA e de elementos traços em quatro locais selecionados no interior da fundição para avaliação;
- Avaliar as emissões de HPAs em fase gasosa e em fase particulada no interior da fundição;
- Verificar as possíveis fontes emissoras de HPA ambiental no entorno da fundição;
- Verificar os níveis das concentrações de HPA classificados como carcinogênicos e/ou genotóxicos emitidos tanto no interior da fundição como no seu entorno.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização desta Tese foram nomeadas três diferentes estações climáticas do ano, denominadas de etapas. A primeira etapa correspondeu ao verão; a segunda etapa correspondeu ao outono e, finalmente, a terceira etapa correspondeu no inverno.

4.1 Local do estudo

A empresa avaliada está localizada em uma Área de Proteção de Mananciais (APM) no município de Embu Guaçu, SP. O município apresenta altitude de 763 metros, área territorial de 171 km², clima tropical de altitude e forte influência serrana com índices anuais em torno de 28 °C no verão e 2 °C no inverno, chegando a ocorrer geadas em alguns pontos. Possui topografia acidentada, com predominância de várzea, pequenos relevos variando entre 950 e 850 metros. A característica do solo é de aluvião e a hidrografia da região é acidentada devido ao relevo da encosta, destacando-se a Cachoeira do Funil, com uma queda d'água de 80 metros localizada na divisa com Itanhaém, Rio Embu Guaçu e Rio Santa Rita. Em termos econômicos, o município de Embu Guaçu possui indústrias, onde prevalecem as de transformação e minerais não metálicos (caulim, mica e feldspato), seguindo-se as metalúrgicas em geral. Outra atividade econômica importante é a atividade rural. O município integra o chamado Cinturão Verde na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Possui uma população de 72.160 habitantes, de acordo com o IBGE (2000).

4.2 Características das instalações da fundição

A fusão dos metais é preparada tendo como matéria-prima ferro gusa e sucata. O setor de fundição está instalado em um galpão de 2.167 m², o piso é de terra batido, não havendo a construção de piso ou de contra-piso (o que pode facilitar a penetração dos poluentes no solo).

4.3 Etapas de avaliação

Esta Tese avaliou os HPAs e os elementos traços em três etapas, verão, outono e inverno. Cada etapa foi realizada com a coleta de amostras em três dias consecutivos, nas terças-feiras, nas quartas-feiras e nas quintas-feiras. A primeira etapa (verão) foi realizada nos dias 25, 26 e 27 de fevereiro de 2008. Esse mês foi escolhido por ser um período de estação de tempo climático quente e apresentar alta umidade relativa; a segunda etapa (outono) foi realizada nos dias 27, 28 e 29 de maio de 2008, esse período foi selecionado por apresentar níveis de poluição mais críticos na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) (CETESB, 2007); finalmente, terceira etapa (inverno) de avaliação foi realizada nos dias 15, 16 e 17 de julho de 2008, considerado um período climático mais seco e com temperaturas atmosféricas mais baixas.

4.4 Avaliação no interior da fundição

Esta Tese avaliou dois tipos de emissões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs). Uma foi a avaliação no interior do setor de fundição, denominado com amostragem ocupacional ou *indoor* e a outra avaliação foi no exterior da empresa, sendo denominado de amostragem ambiental externa ou *outdoor*. Os seguintes HPAs foram pesquisados: *naftaleno (Naf)*, *acenaftileno (Aci)*, *acenafteno (Ace)*, *fluoreno (Flu)*, *antraceno (Ant)*, *fenantreno (Fen)*, *fluoranteno (Flt)*, *pireno (Pir)*, *benzo[a]antraceno (BaA)*, *criseno (Cri)*, *benzo[b]fluoranteno (BbF)*, *benzo[k]fluoranteno (BkF)*, *benzo[a]pireno (BaP)*, *indeno[1,2,3cd]pireno (IP)*, *dibenzo[ah]antraceno (DBahA)* e *benzo[ghi]perileno (BghiP)*.

O outro tipo de poluente avaliado nesta Tese foram os elementos traços no interior da fundição, emitidos na forma de fumo metálico. Os seguintes elementos traços foram avaliados: alumínio (Al), arsênio (As), berílio (Be), cádmio (Cd), chumbo (Pb), cromo (Cr), ferro (Fe), manganês (Mn), níquel (Ni), vanádio (V) e zinco (Zn). As amostras no interior da fundição foram coletadas em quatro pontos estacionários selecionados, tanto para os HPAs quanto para os elementos traços e as amostras

no exterior da fundição foram coletadas em um único ponto estacionário a mais de 100 metros de distância do galpão de fundição.

Os locais de amostragem foram denominados P1, localizado próximo ao forno de fusão; P2, área de vazamento do metal fundido nos moldes de areia; P3, área de preparação e montagem dos moldes de areia base, tendo resina fenólica com aglutinante e, finalmente, P4, área de preparação dos moldes de areia verde, tendo bentonita com aglutinante e onde ocorre também o vazamento do metal fundido nos moldes de areia verde.

4.4.1 Avaliação de elementos traços

A seguir serão apresentadas as metodologias que foram usadas para amostragem e análises dos metais.

4.4.1.1 Equipamentos e materiais utilizados na avaliação dos elementos traços

Equipamentos do Laboratório de Química Inorgânica da FUNDACENTRO:

- Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) da Spectroflame Espectrômetro de emissão atômica com tocha em posição axial CIROS[®] da Spectro Analytical Instruments;
- Balança analítica Sartorius[®] – modelo R200D;
- Forno de micro-ondas CEM[®] MDS 2000;
- Capela de segurança química, Comtec[®] Engenharia de Laboratório;
- Freezer – 20°C (Eletrolux[®]);
- Freezer – 80°C (Revco mod. ULT1386-7D9);
- Refrigerador (Eletrolux[®]);
- Sistema de água Mili-Q[®];
- Termômetros digitais Fisher Scientific[®] – Accumet mod. 15);
- Banho de ultrassom, Unique[®];
- Bomba amostradoras portátil de fluxo contínuo, marca Buck Genie[®] série VSS 5;
- Calibrador de vazão das bombas de fluxo contínuo, marca Gillian;
- Manômetro de coluna de água para realização do teste de perda de carga;

Materiais:

- Balões volumétricos de 10,0 mL; 25,0 mL; 50,0 mL; 100,0 mL; 500,0 mL;
- Pipetas automáticas mLine Biohit[®] (0,5 – 1,0; 10,0 – 100,0; 100,0 – 1.000,0 µL);
- Béqueres;
- Tubos de ensaio;
- Funis;
- Filtros de éster de celulose, Millipore[®] 37 mm de e 0,8 µm de porosidade;
- Porta-filtros, Millipore[®];
- Fita isolante de Teflon[®];
- Gás Argônio Ultra Puro (>99,98 %), adquirido da Air Liquide[®];
- Gás O₂, ar comprimido Ultra Puro (>99,98 %), adquirido da Air Liquide[®];
- Gás N₂ Ultra Puro (>99,98 %), adquirido da Air Liquide[®];
- Luvas cirúrgicas;
- Luvas nitrílicas;
- Papel Filtro Whatman[®] 40, 70 mm;
- Tubos Spin-X[®] (Coring[®]);
- Pinças;
- Pipetas plásticas descartáveis.
- Ácido nítrico 65% (Máx. 0,0000005% Hg) RS ISO para análise ambiental, adquirido da Carlo Erba[®];
- Soluções padrões multielementares para ICP/OES de Al, As, Be, Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, V, Zn e em concentrações variáveis de 10 - 40 mg L⁻¹, adquiridas da Fluka.

4.4.1.2 Limpeza dos materiais

O material de vidraria (béquer, erlrmayer, pipeta, funil, tubo de ensaio, vidro de relógio) utilizado foi descontaminado em autoclave a 120 °C por um período de 30 minutos. Após esta etapa, foi realizada lavagem com detergente neutro a 5% (Detran[®]) e, em seguida, enxaguado diversas vezes. Logo após, foi mantido imerso em solução de ácido nítrico a 10% por 24 horas. Na etapa seguinte, o material foi enxaguado 10 vezes com água corrente e na última lavagem com água ultrapura Milli-Q (18,2 Ω.cm).

4.4.1.3 Tamanho da amostragem dos elementos traços

As amostras dos elementos traços, na forma de fumo metálico, foram coletadas em quatro pontos estacionários no interior do setor de fusão de metal da fundição. Esses pontos selecionados foram os mesmos em que foram coletadas as amostras de HPA. Em cada etapa foram coletadas 12 amostras, durante as três etapas foram coletadas 36 amostras de fumo metálico. O tempo médio de coleta de cada amostra foi de seis horas. As amostras foram adsorvidas em filtros de éster de celulose montados em porta-filtros de três estágios (Figura 11), sendo aspiradas através de bombas amostradoras portáteis (Figura 12), programadas para trabalharem com uma vazão de 2 L min^{-1} . Dessa forma, foram aspirados cerca de 720 L de ar ambiente em cada amostra. A estratégia de amostragem e de análise seguiu os procedimentos do método NIOSH 5515. Essas bombas amostradoras trabalharam com baterias recarregáveis e blindadas e sistema de fluxo que regula as variações de ar captado, com uma precisão de 5%. As bombas amostradoras de fluxo contínuo (marca Buck[®], modelo VSS 5) foram calibradas antes e após cada dia de avaliação, de acordo com os procedimentos técnicos recomendados pela Norma de Higiene Ocupacional 07 (NHO 07) da FUNDACENTRO. A calibração foi realizada com a utilização de calibrador primário, modelo Gilbrator[™], do tipo bolhometro com célula fotoelétrica da marca Giulian (Figura 13). As bombas amostradoras foram conectadas por dutos flexíveis de PVC a cassetes triplos transparentes (Figura 14), tendo em seu interior porta-filtro de policarbonato da Millipore e o fumo metálico foi adsorvido em filtro de éster de celulose com diâmetro de 37 mm e porosidade de $0,8 \mu\text{m}$ (Figura 15). Após a montagem do sistema, os cassetes foram isolados com fita Teflon[®] (Figura 16). Durante a etapa de montagem do sistema de cassete triplo, foi realizado teste de perda de carga dos filtros. Esse teste foi realizado no laboratório de Instrumentação da FUNDACENTRO com a utilização de um manômetro de coluna de água e uma bomba amostradora portátil (Figura 17), admitindo um desvio de $\pm 3 \%$ para ser aprovada no teste, os filtros, que apresentaram variação superior a esse limite foram rejeitados, de acordo com procedimento técnico recomendado pela NHO 07. Após a coleta, os cassetes triplos foram acondicionados em maleta de alumínio (Figura 18) revestida internamente de espuma e transportados ao laboratório de Química Inorgânica da FUNDACENTRO.



Figura 11. Montagem dos porta filtros



Figura 12. Bombas de fluxo



Figura 13. Calibrador de vazão das bombas amostradoras

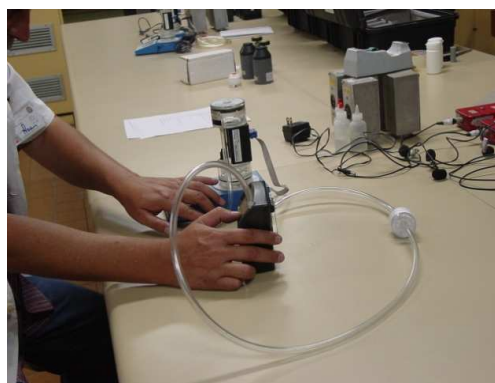


Figura 14. Bomba conectada a cassete triplo com filtro de éster de celulose



Figura 15. Filtros de éster de celulose e fita de Teflon[®]



Figura 16. Cassete triplo montado

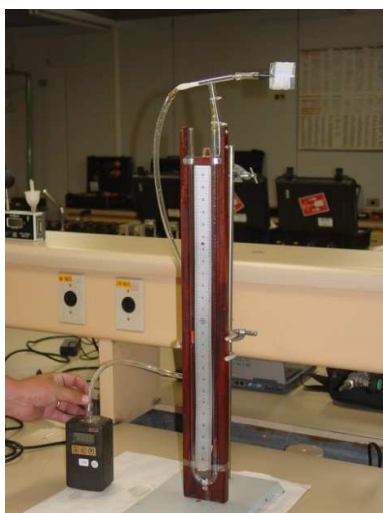


Figura 17. Operação de medição de perda de carga por meio de manômetro de coluna de água



Figura 18. Acondicionamento dos cassetes de amostragem

4.4.1.4 Procedimento analítico para análises dos elementos traços

As amostras foram solubilizadas em forno de micro-ondas (Figura 19), programado para decomposição ácida de óxidos metálicos numa plataforma giratória de seis vasos de solubilização. Os sinais analíticos para os metais analisados foram

obtidos pela utilização de espectrômetro de emissão óptico com plasma acoplado indutivamente – ICP OES (Figura 20), da Spectroflame no Laboratório de Química Inorgânica da FUNDACENTRO.



Figura 19. Forno de micro-ondas



Figura 20. ICP OES

Os filtros de éster de celulose com as amostras adsorvidas foram solubilizados em forno de micro-ondas fechado, marca CEM[®] MARS programado para decomposição ácida de óxidos metálicos numa plataforma giratória de seis vasos de digestão. Foram adicionados 2,0 mL de ácido nítrico a 65%; 1,0 mL de peróxido de hidrogênio e 4,0 água ultra puro do sistema Milli-Q[®] (Figura 21). Após a digestão, a solução foi filtrada através de filtro Whatman[®] 40 μm , 70 mm e transferida para um tubo de poliestireno. Em seguida, o volume foi acertado para 25,0 mL com água deionizada Milli-Q[®] (18,2 m Ω). A presença dos elementos traços foi determinada por meio de ICP/OES. O equipamento operou a tocha em posição axial e o modo de leitura simultâneo e utilizou os seguintes parâmetros instrumentais: potência 1450 W, frequência 27,12 MHz, fluxo de ar refrigerante 12 L min⁻¹, fluxo de gás de ar auxiliar de 1,0 L min⁻¹, fluxo de gás de ar de arraste de 0,95 mL min⁻¹, 1,5 mL de amostra injetado e os elementos traços com os seguintes comprimentos de onda (nm): Al 167,08; As 189,04; Be 313,04; Pb 220,35; Cd 214,44; Cr 267,72; Fe 259,94; Mn 257,61; Ni 231,60; V 292,46 e Zn 213,86.



Figura 21. Sistema Milli-Q de água

Figura 22. Amostras padrão estocadas

A partir de soluções-padrão, armazenadas em refrigerador (Figura 22), foram traçadas curvas de calibração e determinados os limites de detecção (LD), os limites de quantificação (LQ) e linearidade, com as respectivas equações de regressão linear e os coeficientes de correlação (r^2), como pode ser visto na Tabela 6.

O valor de Limite de Detecção (LD) foi obtido utilizando-se a equação 1 (EPA, 1999) e valor encontrado equação em $\mu\text{g L}^{-1}$;

$$LD = 3 Sb/m \quad (1)$$

O valor de Limite de Quantificação (LQ) foi obtido utilizando-se a equação 2 (EPA, 1999): calculado a partir da equação e o valor calculado em $\mu\text{g L}^{-1}$;

$$LQ = 10 Sb/m \quad (2)$$

em que: S_b - é desvio padrão do branco; m - é a inclinação da curva analítica

Tabela 6. Limite de detecção e limite de quantificação dos elementos traços

Elemento traço	LD	LQ	Equação de regressão Linear (y)	Coeficiente correlação (r ²)
	$\mu\text{g m}^{-3}$			
Al	4,372	14,373	58795x + 11671	0,9965
As	0,141	0,471	98232x + 1027,1	0,999
Be			7 10 ⁶ x + 165735	0,9993
Cd	0,022	0,073	150135x + 1634,2	0,9998
Cr	0,035	0,117	93851x + 1636,6	0,9999
Pb	0,354	1,179	15146x + 1221	0,999
Fe			93851x + 16463	0,9996
Mn	0,005	0,015	495519x + 7276,4	0,9997
Ni	0,013	0,044	71029x + 1988,2	0,9997
V	0,118	0,393	12404x + 4326	0,999
Zn	0,009	0,030	217109x + 47632	0,9992

LD – limite de detecção; LQ – limite de quantificação.

4.5 Avaliação de HPA no interior da fundição

Nesta parte, serão apresentados os procedimentos adotados no estudo dos HPAs avaliados no interior da fundição.

4.5.1 Material e equipamentos utilizados na avaliação de HPA

Materiais:

- Filtros de Teflon[®], adquirido da SKC, porosidade 2,0 μm e diâmetro 37 mm;
- Filtro Bulk Acrodisc[®], 25 mm Syringe filter, with 0,45 μm Teflon[®] Membrane, HPLC Certified;
- Frascos *vial* de cor âmbar rosqueados de 2 mL com septos de silicone, adquiridos da SUN SRI 200 252, *vial* 12x32, Screw Thread, Ambar w/grad (EUA);
- Tubos de resina XAD-2 (Supelco, EUA), 100/50 mg.
- Seringa de 1 mL, 200 °C CE (Itália);

- Manômetro de coluna de água; calibrador de vazão (Gilian Instrument Corp), modelo Gilbrator-2, Range 20 cc – 6 LPM;
- Solução *Buble Generator Soap Solution* usada no calibrador, adquirido da Gilian Gilbrator.
- Acetona, frasco de 4,0 L, adquirido da Mallinckrodt Chemicals, EUA;
- n-Hexano (95%), adquirida da Mallinckrodt Chemicals;
- Ciclo-hexano (99,9 %), adquirido da Merck, Alemanha;
- Éter etílico (99,5 %), adquirido da Mallinckrodt chemical, EUA;
- Tolueno, adquirido da Merck, Alemanha;
- Diclorometano, adquirido da Merck, Alemanha;
- Dissulfeto de carbono (99,9 %), adquirido da Alfa-AESAN;
- Padrão Interno de HPA, adquirido da Accu Standard, EUA, 4,0 mg mL⁻¹ em CH₂Cl₂;
- Sulfato de sódio anídrico granulado (≥ 99,0 %), adquirido da Sigma-Aldrich.

Equipamentos do Laboratório de Química Orgânica da FUNDACENTRO e do Laboratório de Qualidade do Ar da FSP/USP:

- Banho de ultrassom, adquirido da Fisher Scientific, VL fabricação de laboratório Ltda, modelo N°FS-110, Série N°949370 8, 120 V, 3.3 A, 400 W;
- Freezer, marca: Brastemp 240L;
- Bomba amostradora de baixa vazão (Buck, EUA) – VSS-5 série: VU50;
- Carregador de bombas amostradoras BUCK Fast Five Changer; adquirido da A. P. BUCK inc;
- Coluna do CG/EM - DB5 (HP-5 MS), 30 m x 250 µm x 0,2 µm;
- Cromatógrafo em fase gasosa, modelo Agilent 6890N;
- Espectrômetro de massa, modelo Agilent 5973 inert;
- Amostrador PS 1 PUF (*PolyUrethane Foam - sampling system*), marca Anderson;
- Injetor automático Agilent modelo 7683B.

4.5.2 Limpeza dos materiais

O material de vidraria utilizado foi descontaminado em autoclave a 120 °C por um período de 30 minutos. Após esta etapa, foi realizada lavagem com detergente neutro a 5% (Detran[®]) e, em seguida, enxaguado diversas vezes. Logo após, foi mantido imerso em solução de ácido nítrico a 10% por 24 horas. Na etapa seguinte,

o material foi enxaguado 10 vezes com água corrente e na última lavagem com água ultrapura Milli-Q® (18,2 Ω .cm).

4.5.3 Coleta da amostras de HPA no interior da fundição

O procedimento para coleta e análises das amostras de HPAs ocupacionais seguiu o método NIOSH 5515. As amostras coletadas em filtros de Teflon® foram extraídas com ciclo hexano, por um período de 30 minutos em um sistema de banho de ultrassom programado para operar por um tempo de 30 minutos e sob temperatura controlada. Depois, foram filtradas com filtros *Bulk Acrodisc*® e seringas 25 mm *Syringe filter with 0,45 μ m Teflon*®.

As amostras de HPA foram coletadas em tubos de resina XAD-2, contendo duas camadas (100/50mg) marca SKC, conectados a cassetes duplo de cor âmbar ligados a bombas amostradoras portáteis, vazão de 2 L min⁻¹, por meio de dutos de PVC flexíveis, os HPAs em fase gasosa foram adsorvidos nas camadas dos tubos de resina XAD-2 e os HPAs em fase particulada foram adsorvidos em filtros de Teflon® adquiridos da Gelman, com 2 μ m de porosidade e 37 mm de diâmetro. Os filtros foram colocados em cassetes duplos de cor âmbar de poliestireno, e, os tubos de vidro, em porta-tubos com corpo de poliestireno. As bombas amostradoras de fluxo contínuo portáteis (marca Buck - série VSS-5) foram calibradas no próprio local antes e após as coletas, utilizando calibrador primário, Gilbrator 2™, do tipo bolhometro com célula fotoelétrica da marca Giulian.

As análises qualitativa e quantitativa dos HPAs foram realizadas em um cromatógrafo em fase gasosa, acoplado a um espectrômetro de massa. Os dados foram obtidos pelo sistema *ChemStation* da Agilent. As amostras foram injetadas duas vezes, através de um injetor automático Agilent, modelo 7683B. A coluna utilizada no cromatógrafo foi uma HP 5MS J&M Scientific (5% fenil metil silicone) com 30 m de comprimento, 25 μ m de diâmetro e 50 μ m de espessura de filme. Foi utilizado como gás de arraste, a um fluxo constante de 1 mL min⁻¹, o gás hélio Bip (99,9999%) da Air Products.

4.5.4 Localização dos pontos de amostragem

As amostras de HPA foram coletadas no interior do setor de fundição em quatro locais selecionados previamente. Os locais selecionados (Figura 23) onde as amostras foram coletadas foram as denominados: P1, localizado próximo ao forno de fusão de metal; P2, localizado na área de vazamento do metal fundido nos moldes de areia base; P3, localizado na área de preparação e montagem dos moldes de areia base resinada com resinas fenólicas e P4, localizado na área de preparação e montagem dos moldes de areia verde, onde, também, era vazado o metal fundido nesses moldes.

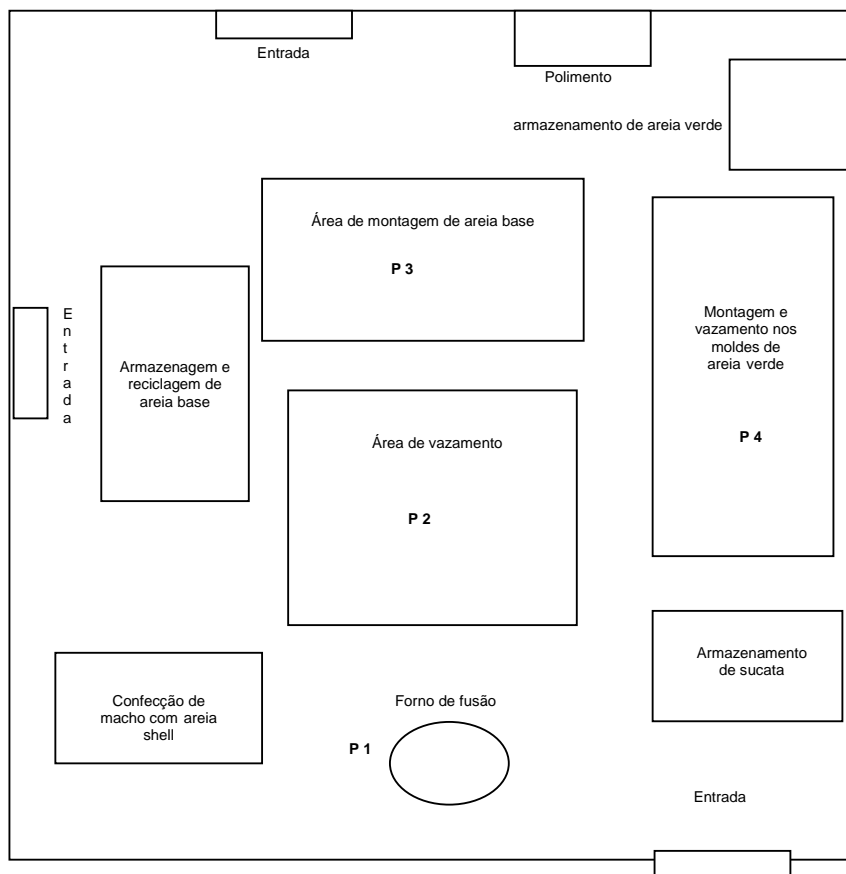


Figura 23. Planta simplificada da área de fundição

4.5.5 Procedimentos para coleta de amostras de HPA no interior da fundição

As amostras foram coletadas em três etapas, denominadas de verão, outono e inverno. Em cada etapa de avaliação, as amostras foram coletadas em três dias consecutivos, às terças-feiras, às quartas-feiras e às quintas-feiras. Assim, foram coletadas 12 amostras estacionárias em cada etapa de avaliação. Cada amostra foi coletada em fase particulada e em fase gasosa. As amostras, em fase particulada, foram coletadas em cassetes de cor âmbar duplo, contendo um filtro de Teflon[®], onde o material particulado ficava retido. O material gasoso ficou adsorvido em tubos de resina XAD-2, sendo estes tubos constituídos de duas camadas, uma camada controle e outra camada analito.

Os quatro pontos estacionários selecionados foram denominados de P1, P2, P3 e P4, e foram assim distribuídos: P1 ficou localizado próximo ao forno de fusão dos metais; P2 ficou localizado na área de vazamento do metal fundido dentro dos moldes; P3 ficou localizado na área de montagem e preparação dos moldes de areia base, usando resina fenólica como aglutinante; finalmente, P4 ficou localizado na área de montagem, preparação e vazamento do metal fundido nos moldes de areia verde, tendo bentonita como aglutinante.

Para a coleta das amostras foram seguidos os mesmos procedimentos utilizados na avaliação dos elementos traços, tais como: tempo de amostragem de 6 horas, as vazões das bombas amostradoras de fluxo contínuo (2 L m^{-1}), períodos de avaliação, locais selecionados para coleta das amostras. Além dos mesmos procedimentos de montagem dos cassetes para a avaliação dos HPAs no interior da fundição, foram utilizados cassetes duplos de cor âmbar, pois, os HPAs sofrem processo de degradação por radiação. Foi feito teste de perda de carga e calibração das bombas amostradoras de fluxo contínuo antes e depois da amostragem de campo.

4.5.6 Tamanho da amostragem

Cada etapa de coleta de amostra foi realizada em três dias consecutivos. Em cada ponto de amostragem, foram coletadas amostras de HPA em fase gasosa por

meio de tubos de resina XAD-2 e em fase particulada, onde o material coletada foi adsorvido em filtros de Teflon®. As amostras coletadas em tubo XAD-2 foram adsorvidas em duas camadas, a camada controle e a camada do analito (50/100 mg). Em cada dia de avaliação foram coletadas quatro amostras de material em fase particulada e oito amostras em fase gasosa, sendo quatro na camada controle e quatro na camada de analito. Assim, durante cada etapa, foram 12 amostras de material em fase particulada e 24 amostras de material em fase gasosa, totalizando 36 amostras que foram analisadas por etapa de avaliação. Ao longo das três etapas de avaliação foram coletadas e analisadas 36 amostras de material em fase particulada e 72 amostras de material em fase gasosa, totalizando 108 amostras coletadas e analisadas de HPA no interior da fundição estudada.

4.5.7 Extração dos HPAs coletados no interior da fundição

Os filtros adsorventes das amostras coletadas em fase particulada foram extraídos com solvente extrator, ciclo-hexano, em banho de ultrassom por 30 minutos, à temperatura ambiente com agitação esporádica. Em seguida foi filtrada em filtro de Teflon® de 0,45 µm de porosidade. Os tubos de resina XAD-2 (fase gasosa) foram também extraídos com o mesmo solvente extrator, ciclo-hexano, porém, sem a utilização de banho de ultrassom (NIOSH, 1994).

4.6 Avaliação da concentração de HPA ambiental no entorno da fundição

As amostras de HPA ambiental foram coletadas em um local dentro da empresa, mas sem sofrerem interferências diretas das fontes emissoras existentes no processo de fundição. Este ponto selecionado localizava-se próximo ao portão de entrada da empresa.

4.6.1 Avaliação de HPA ambiental

As amostras de compostos de HPAs foram coletadas em um ponto estacionário selecionado levando-se em consideração as variáveis meteorológicas: umidade relativa, velocidade de deslocamento do vento e temperatura ambiente. Foi levado em conta também o fato de o local selecionado estava livre de obstáculos. Foram coletadas amostras, simultaneamente, tanto em fase gasosa como na forma de particulado.

Os procedimentos de coleta e de análise das amostras atmosféricas seguiram o método TO-13a da Agência de proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, 1999). Para esses procedimento, foi utilizado um amostrador PS 1 PUF (*PolyUrethane Foam Sampling System*). Esse equipamento possui um módulo de amostragem com duas câmaras de alumínio, dispostas de dois sistemas de filtragem. A câmara da parte superior, responsável pelo mecanismo de filtração das partículas, é constituída de um porta-filtro circular, onde foi instalado o filtro de micro fibra de quartzo, marca Whatman. A câmara da parte inferior é responsável pela coleta dos compostos em fase gasosa. Este é constituído de suporte de vidro, onde é colocado o cartucho de espuma de poliuretano (PUF). Esses PUFs foram adquiridos da Supelco já pré-lavados. Em cada etapa foram coletadas três amostras, uma a cada dia de avaliação. Durante as três etapas foram coletadas nove amostras, usando sempre um cartucho de PUF como branco de amostra em cada etapa. Assim, nesta Tese foram usados três cartuchos de PUF como branco de amostras.

O amostrador de grande volume de PUF foi programado para funcionar durante um período de 24 horas, iniciando as coletas em torno das oito horas de um dia e desligando-se às oito horas do dia seguinte. Foram avaliados 16 compostos de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), os quais são recomendados como prioritários pela Agência de Proteção ao Meio Ambiente dos Estados Unidos da América do Norte (EPA).

Antes de serem transportados para campo, aos cartuchos de PUF, foram injetados 40 µL de solução *surrogate* de campo contendo 25 µg mL, benzo[a]pireno- d_{12} e fluoranteno- d_{10} (*Absolute Standards*). Ao término de cada coleta, os cartuchos

de PUF foram colocados em seus frascos de vidro originais e embrulhados em papel de alumínio, sendo estocados e mantidos sob refrigeração até o laboratório. O sistema refrigeração foi constituído de recipiente de isopor com forma de gelo gel, mantendo a temperatura em torno de -4 °C. Assim, foram transportadas para o Laboratório de Química Orgânica da FUNDACENTRO. Ao chegar ao laboratório, as amostras foram transferidas para um freezer com temperatura controlada e mantida a -18 °C até o momento da realização da extração. Antes da realização da extração, foi adicionada aos cartuchos de PUF solução-padrão de *surrogate* de laboratório de HPA deuterado, contendo fluoreno-d₁₀ e pireno-d₁₀ (EPA, 1999)

4.6.1.1 Extração dos HPA ambiental

Para evitar interpretações erradas dos dados, o procedimento de extração do filtro e do cartucho de PUF foi realizado em conjunto. Ambos foram colocados em sistema extrator *Soxhlet* em uma mistura com 700 mL n-hexano/éter dietílico (9:1 v/v). Durante todo o processo de extração, o sistema foi coberto com folha de papel de alumínio. Este procedimento teve como finalidade evitar a degradação da amostra por incidência de luz fluorescente. Ao término da extração, o extrato passou por uma etapa de *secagem* com adição de 10 g de sulfato de sódio anidro, com pureza mínima de 99,0 %. Por um período de 1 minuto, o sistema foi mantido sobre agitação manual. Ao fim de procedimento, o extrato foi transferido quantitativamente para o evaporador Kuderna Danish (K-D) para ser concentrado. Antes, a coluna por sistema de evaporação foi umedecida com 1 mL do solvente de extração, n-hexano. O sistema K-D foi colocado em banho de água quente, com temperatura controlada entre 60-65 °C. Dessa forma, o tubo concentrador permaneceu parcialmente imerso no banho. Todo o sistema foi coberto com folha de papel alumínio, para evitar a degradação através da incidência da luz. Quando o volume aparente do líquido alcançou um volume de aproximadamente de 5 mL, o sistema foi retirado do banho de água e resfriado por pelo menos 5 minutos. A coluna foi removida e o frasco e as juntas internas do tubo concentrador foram lavadas com 2 mL de solvente n-hexano. Para isso foi utilizada uma micro-seringa de 1.000 µL. Após esta etapa, o extrato foi submetido a um fluxo suave de gás nitrogênio, com pureza de 99,999 %, reduzindo

o volume abaixo de 1 mL. Depois, o extrato foi transferido para um frasco de cor âmbar, *minivial*, de 2 mL, com tampa rosqueada e septo de Teflon® e o volume foi ajustado para 1 mL. Por fim, foram adicionados 10 µL de solução-padrão interna, contendo 5 padrões de HPAs deuterados, já mencionados anteriormente. As amostras foram armazenadas sob refrigeração, com temperatura controlada para permanecer abaixo de -4 °C, e analisadas, pela técnica de cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM), dentro de um período de 40 dias, como recomendado pelo método TO 13a (EPA, 1999).

4.6.2 Análise de HPA ambiental

Após a etapa de extração e concentração do extrato, as amostras foram quantificadas e identificadas pela técnica de cromatografia em fase gasosa (Agilent modelo 6890N) acoplada a espectrometria de massa (Agilent modelo 5973 inert) – CG/EM. O sistema de dados utilizado foi ChemStation da Agilent. As amostras foram injetadas com o auxílio de um injetor automático Agilent modelo 7683B. Foi utilizada coluna HP-5MS J&W Scientific (5% fenil metil silicone) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,50 µm de espessura de filme. Como gás de arraste, foi utilizado o gás Helio Bip (99,9999%) adquirido da Air Products, operando com fluxo constante de 1 mL min⁻¹. A identificação ocorreu por comparação dos espectros de massa e os tempos de retenção com os padrões e a quantificação por meio do método do padrão interno com uma curva de calibração construída com 5 pontos de diferentes concentrações (0,10; 0,25; 0,50; 1,25; 2,50) µg mL⁻¹.

O sistema CG/EM operou simultaneamente nos modos SIM (*Selected Ion Monitoring*) e Full SCAN. Cada padrão foi injetado duas vezes e a curva de calibração foi construída pela média das duas análises. Da mesma forma, as análises das amostras foram realizadas em duplicatas.

Os padrões da curva de calibração e as amostras foram analisados por espectrometria em fase gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG/EM) nos modos SIM (*Selected Ion Monitoring*) e Full SCAN simultaneamente. Foram injetados volumes de 2 µL de amostra, tanto para os extratos quanto para as soluções de padrões internos em duplicata. A injeção das amostras foi realizada pelo

modo *Splitless* pulsado com tempo de amostragem de 0,75 minuto, quando o injetor atingiu a temperatura de 300 °C. Este processo foi programado para operar com as seguintes condições: temperatura inicial do forno 70 °C, tempo de espera inicial de 4 min, taxa de rampa 10 °C min⁻¹ até temperatura final de 300 °C e tempo de espera final 15 min até que todos os compostos de interesse tenham eluidos (EPA, 1999).

O espectrômetro de massa operou com energia de ionização de 70 eV, temperatura da interface de 290 °C, temperatura do quadrupolo de 150 °C, temperatura da fonte de 200°C. O faixa de varredura do modo SCAN foi de 35 a 500 *uma*. Os íons selecionados para a quantificação no modo SCAN e a aquisição no modo SIM foram o M e M⁺¹ (Tabela 7). Para a calibração do espectrômetro de massa foi usado perfluorotributilamina (PFTBA) com ajuste de massas m/z: 50, 69, 131, 219, 414, 502, 800.

Os HPAs foram quantificados por meio da construção de uma curva analítica com cinco pontos distintos de concentrações: 0,1; 0,25; 0,5; 1,25 e 2,5 µg mL⁻¹, preparada a partir da mistura diluída da solução do padrão interno contendo os 16 HPAs (Supelco), do padrão de *surrogate* de campo (*Absolute Standard*[®]) e do padrão de *surrogate* de laboratório (*Absolute Standard*[®]). A solução dos padrões foi preparada em balões volumétricos de 5 mL usando como eluente n-hexano. Depois de preparados, os padrões foram transferidos para frascos (mini *vials*) de 2 mL com tampas rosqueadas contendo septos de silicone faceados de Teflon[®] e estocados em freezer, com temperatura controlada a -18 °C. Antes das análises cromatográficas, a cada 1mL desses padrões foram adicionados 10 µL da solução de padrões internos. Essa solução estoque contendo 5 padrões internos foi preparada a partir de mistura padrão (*AccuStandard*[®]) e a concentração final foi de 50,µg mL⁻¹.

Tabela 7. HPAs identificados e quantificados de acordo com o tempo de retenção

Grupo	Início do grupo (min)	Pico	Tipo	Composto	Íons Monitorados
1	4,00	1	PI	Naftaleno-d8	136,137
		2	A	Naftaleno	128,129
2	13,97	3	A	Acenaftileno	152,153
		4	PI	Acenafteno-d10	164,165
		5	A	Acenafteno	154,155
3	16,98	6	SL	Fluoreno-d10	176,177
		7	A	Fluoreno	166,167
4	18,77	8	PI	Fenantreno-d10	188,189
		9	A	Fenantreno	178,179
		10	A	Antraceno	178,179
5	21,48	11	SC	Fluoranteno-d10	212,213
		12	A	Fluoranteno	202,203
		13	SL	Pireno-d10	212,213
		14	A	Pireno	202,203
6	24,93	15	A	Benzo(a)antraceno	228,229
		16	PI	Criseno-d12	240,241
		17	A	Criseno	228,229
7	27,85	18	A	Benzo(b)fluoranteno	252,253
		19	A	Benzo(k)fluoranteno	252,253
		20	SC	Benzo(a)pireno-d12	264,264
		21	A	Benzo(a)pireno	252,253
		22	PI	Perileno-d12	264,265
8	32,68	23	A	Indeno(1,2,3 cd)pireno	276,277
		24	A	Dibenzo(ah)antraceno	278,279
		25	A	Benzo(ghi)perileno	276,277

PI- Padrão interno, SC – *surrogate* campo, SL *Surrogate* Laboratório, A- Analito

Para o estudo da linearidade dos HPAs e dos HPAs deuterados (*surrogates*), foram preparadas 10 concentrações diferentes dos HPAs: 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1.250, 2.500, 5.000 e 10.000 ng mL⁻¹ e 8 concentrações dos *surrogates*: 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1.250, 2.500 ng mL⁻¹. Cada solução padrão foi injetada 3 vezes e calculado o Fator de Resposta Relativo (RRFs) para cada composto, em cada nível de concentração. Os cálculos foram feitos pelo *software* do CG/EM, utilizando a equação 3 (EPA, 1999)

$$RRF = \frac{A_x C_{is}}{A_{is} C_x} \quad (3)$$

Em que:

A_x = Área dos íons dos compostos avaliados, em contagem de área

A_{is} = Área dos íons do padrão interno, em contagem de área

C_{is} = Concentração do padrão interno, em $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$

C_x = Concentração do composto a ser medido, em $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$

Com RRFs calculados para cada nível de concentração, foi determinado o desvio padrão relativo em porcentagem (%RSD) para cada composto alvo e surrogates utilizando as equações 4 e 5 (EPA, 1999):

$$\%RSD = \frac{SD_{RRF}}{\bar{x}} \times 100 \quad (4)$$

e

$$SD_{RRF} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \quad (5)$$

Em que:

SD_{RRF} = desvio padrão do fator de resposta inicial por composto

\bar{x} = média do fator de resposta relativo (por composto)

x_i = fator de resposta relativo

N = número de determinações

A porcentagem do desvio padrão relativo (%RSD) deve ser menor ou igual a 30%, de acordo com o método TO 13-A, para cada composto alvo e *surrogates* dentro do intervalo de calibração. Os valores de %RSD calculados para cada composto são mostrados na Tabela 11.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) instrumental foram calculados pela relação sinal/ruído das curvas de calibração do CG/EM. O LD foi estabelecido como três vezes a relação sinal/ruído e o LQ como dez vezes e estão mostrados na assim como os valores de %RSD calculados para cada composto.

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) instrumental, mostrados na Tabela 8, foram calculados pela relação sinal/ruído das curvas de calibração do CG/EM. O LD foi estabelecido como três vezes a relação sinal/ruído e o LQ como dez vezes.

Para verificação da repetibilidade dos procedimentos de coleta e extração, foram utilizados os resultados de recuperação dos padrões de HPAs deuterados adicionados para as análises das amostras de atmosfera urbana. O limite de repetibilidade (r) foi calculado para um nível de confiança de 95% pela equação 6 (EPA, 1999):

$$r = 3,92 * \times Sr \quad * = 1,96\sqrt{4} \quad t_{\infty} = 1,96 \quad (6)$$

Em que Sr é o desvio padrão dos resultados obtidos, calculado por $Sr = \frac{R_m}{d_2}$,

sendo R_m a média das amplitudes, e $d_2 = 2,059$, pelo fato de se utilizar quatro observações de cada amostra (3 amostras e um branco por lote). Por isto, para cada lote de amostras foram calculadas 6 amplitudes, totalizando 18 amplitudes (R) em 3 lotes (Equação 7 - EPA, 1999):

$$R_m = \frac{\sum R}{18} \quad (7)$$

Os resultados de repetibilidade para o método inteiro (coleta + extração) foram: 0,34 e 0,43 calculados com os resultados do d_{10} -fluoranteno e d_{12} -benzo[a]pireno- d_{12} , respectivamente. E para o procedimento de extração foram 0,30 e 0,17, calculados com o d_{10} -pireno- d_{10} e d_{10} -fluoreno (EPA, 1999).

Tabela 8. Limite de detecção e limite de quantificação instrumental dos HPAs, listados por ordem de tempo de retenção

Composto	LD (ng mL ⁻¹)	LQ (ng mL ⁻¹)	% RSDR	R ²
Naftaleno	0,0015	0,005	6,91	0,9915
Acenaftileno	0,0009	0,003	9,18	0,9903
Acenafteno	0,0018	0,006	5,46	0,9906
Fluoreno-d10	0,0036	0,012	7,63	0,9989
Fluoreno	0,0027	0,009	5,60	0,9916
Fenantreno	0,0015	0,005	4,02	0,9911
Antraceno	0,0015	0,005	9,15	0,9889
Fluoranteno-d10	0,0018	0,006	6,67	0,9989
Fluoranteno	0,0009	0,003	4,94	0,9923
Pireno-d10	0,0039	0,013	7,28	0,9995
Pireno	0,0009	0,003	5,11	0,9946
Benzo[a]antraceno	0,0009	0,003	10,25	0,9870
Criseno	0,0018	0,006	5,69	0,9921
Benzo[b]fluoranteno	0,0021	0,007	8,89	0,9798
Benzo[k]fluoranteno	0,0021	0,007	9,24	0,9858
Benzo[a]pireno-d12	0,0048	0,016	14,34	0,9917
Benzo[a]pireno	0,0003	0,001	15,48	0,9841
Indeno(1,2,3-cd)pireno	0,0120	0,040	19,52	0,9796
Dibenzo[ah]antraceno	0,0057	0,019	18,61	0,9824
Benzo[ghi]perileno	0,012	0,040	11,45	0,9889

LD – limite de detecção; LQ – limite de quantificação; RSDR – desvio padrão relativo; R² – coeficiente de correlação.

4.6.3 Preparação da solução estoque de padrão interno

Em um balão volumétrico de 10 mL foi adicionado 125 µL de uma solução padrão interna de 4 mg mL⁻¹, contendo 5 padrões de HPAs deuterados

AccuStandard (naftaleno-d₈, acenafteno-d₁₀, fenantreno-d₁₀, criseno-d₁₂, perileno-d₁₂). O volume do balão foi completado com n-hexano, obtendo-se assim uma solução final com concentração de 50 µg mL⁻¹. Ao término de sua preparação, essa solução foi dividida e transferida para 5 frascos de cor âmbar de 2 mL cada (*vials*), que foram fechados com tampas rosqueadas e revestidas com Teflon[®]. Por fim, foram armazenados em freezer, com temperatura controlada a -20 °C, até o momento de serem usados em trabalho de campo.

4.6.4 Preparação da solução estoque de padrão misto de *surrogate* de campo

Antes de cada coleta de amostra em campo, aos cartuchos de PUF foi adicionado 1 µg da solução padrão misto de *surrogate* de campo, contendo os compostos deuterados de benzo[a]pireno-d₁₂ e de fluoranteno-d₁₀, adquiridos da Absolute Standards. Para isso, foi adicionado 40 µL de uma solução com concentração de 25 µg mL⁻¹ preparada a partir do padrão misto de *surrogate* de campo a 2 mg mL⁻¹. Em um balão volumétrico de 10 mL, foram adicionados 125 µL da solução padrão misto e o volume completado com n-hexano. Depois, esta solução foi dividida em 5 frascos de cor âmbar de 2 mL (fechados com tampas rosqueadas revestidas de Teflon[®]) e armazenada em freezer, com temperatura controlada a -20 °C, até o momento de ser usada.

4.6.5 Preparação da solução estoque de padrão misto de *surrogate*³ de laboratório

Antes de cada análise, aos cartuchos de PUF foi adicionado 1 µg de *surrogate* de laboratório, com os compostos deuterados de HPAs, contendo fluoreno-d₁₀ e pireno-d₁₀, adquirido da Supelco. Para isso, foram adicionados 40 µL de uma solução concentrada a 25 µg mL⁻¹ preparada a partir do padrão misto de *surrogate* de laboratório com concentração de 1mg mL⁻¹. Em um balão volumétrico de 10 mL foram adicionados 250 µL do padrão misto de *surrogate* de laboratório e o volume completado com n-hexano. Depois, a solução foi dividida em 5 frascos de

³ *Surrogate* – substância química que não se espera encontrar no ambiente

cor âmbar de 2 mL (fechados com tampas rosqueadas revestidas de Teflon[®]) e armazenadas em freezer, com temperatura controlada a -20 °C, até o momento de ser usada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta parte, inicialmente, serão apresentados resultados encontrados na avaliação dos elementos traços e dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos avaliados no interior da fundição. Posteriormente, serão apresentados os resultados dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos avaliados/coletados externamente no entorno da fundição.

5.1 Avaliação dos elementos traços no interior da fundição

Neste item, serão apresentados os resultados e as discussões dos elementos traços encontrados nas avaliações de verão, de outono e de inverno no interior do setor da fundição.

5.1.1 Análises de elementos traços na avaliação de verão

A Tabela 9 apresenta os valores médios dos elementos traços em $\mu\text{g m}^{-3}$ coletados nos filtros de éster de celulose. Na avaliação de verão, o alumínio foi detectado nos quatro pontos estáticos amostrados, porém, só foi quantificado na área próxima ao forno de fusão (P1) e na área de vazamento do metal fundido (P2). Esse fato deve a proximidade das fontes emissoras, no caso o forno de fusão e a área de vazamento do metal fundido. Nas outras duas áreas amostradas o alumínio foi detectado, mas foram encontrados valores abaixo do limite de quantificação. As duas concentrações médias encontradas em P1 ($24,06 \mu\text{g m}^{-3}$) e P2 ($23,71 \mu\text{g m}^{-3}$) foram estatisticamente iguais. Esses valores encontrados estão muito abaixo dos limites de tolerância estabelecidos em diversos países, como pode ser observado na Tabela 10, em que o limite para o alumínio varia de 2 mg m^{-3} na Suécia e 15 mg m^{-3} na OSHA, EUA. Dessa forma, o alumínio não constitui problemas de exposição aos operários que trabalhavam na área de fundição, na avaliação de verão.

O ferro foi encontrado nos quatro pontos amostrados. A concentração média mais alta foi encontrada na área próxima ao forno de fusão (P1), porém, esse valor

não foi diferente da concentração média encontrada na área de vazamento do metal fundido (P2).

Tabela 9. Concentrações médias dos elementos traços encontradas no verão

Elemento traço	n	Local de amostragem	Conc. média		Conc. mín.	Conc. max.
Al	3	P1	24,06	± 8,52	8,51	32,37
	2	P2	23,71	± 6,07	19,42	28,01
	4	P3	nd			
	2	P4	nd			
Fe	4	P1	69,48	± 38,11	31,44	104,89
	2	P2	53,93	± 4,21	50,96	56,90
	4	P3	36,69	± 16,03	26,05	60,47
	1	P4	342,03			
Mn	2	P1	5,96	± 2,30	4,33	7,59
	2	P2	0,77	± 0,16	0,66	0,89
	4	P3	0,28	± 0,16	0,10	0,49
Pb	1	P1	1,06			
Zn	2	P1	0,11	± 0,0007	0,10	0,11
	1	P2	0,10			
	3	P3	0,07	± 0,06	nd	0,11

nd - abaixo do limite de quantificação; n – número de amostras analisadas; dp - desvio padrão; conc. mín. - concentração mínima; conc. máx - concentração máxima; P1 - ponto de amostragem próximo ao forno de fusão dos metais; P2 - área de vazamento do metal fundido nos moldes de areia base; P3 - área de preparação dos moldes de areia base com resina fenólica; P4 - área de preparação dos moldes com areia verde e vazamento do metal fundidos nos moldes de areia verde e aglutinada com bentonita.

Na área de preparação dos moldes de areia base foi encontrada a menor concentração média. Todavia, a concentração máxima foi encontrada na área de preparação dos moldes de areia verde e vazamento do metal fundido, sendo o fumo metálico de ferro detectado apenas em uma única amostra. Entretanto, essa foi a concentração mais elevada encontrada ($342,03 \mu\text{g m}^{-3}$). Os valores encontrados na avaliação de verão foram abaixo dos limites de tolerância estabelecidos mundialmente (Tabela 10).

Tabela 10. Limites de tolerância estabelecidos em diversos países

Países	Al	As	Be	Cd	Pb	Cr	Fe	Mn	Ni	V	Zn
	Número de registro CAS										
	7429-90-5	7440-38-2	7440-41-7	7440-43-9	7439-92-1	7440-47-3	1309-37-1	7439-96-5	7440-02-0	1314-62-1	1314-13-2
Africa do Sul	5		0,0020			0,5	5	1	0,05	0,05	
Alemanha						2		0,1	0,05	0,2	5
Argentina	5	0,01	0,0020	0,010	0,050	0,5	5	0,2	1,5	0,05	5
Austrália	5	0,05	0,0020	0,010	0,150	0,01	5	1	1	0,05	5
Brasil	10				0,100						
Bélgica	5	0,1	0,0020	0,010		0,5	5	0,2	1	0,05	5
Bulgária	10			0,050	0,050	0,5				0,05	
Canadá	5	0,2	0,0020	0,050	0,050	0,5	5	1	1	0,05	5
Dinamarca	5	0,01	0,0010	0,005	0,050	0,5	3,5	0,1	0,05	0,03	4
Eslôvênia								0,5	0,5	0,05	1
Espanha	5	0,01		0,010		2		0,2	1	0,05	5
EUA, HIOSH	10	0,002	0,0005		0,050	0,5	5	1	0,15	0,05	5
EUA, OSHA	15	0,01	0,0020	0,005	0,050	1	10	5	1	0,5	5
EUA, ACGIH	5	0,01	0,0200	0,010	0,050	0,5	5	0,2	1,5	0,05	2
Filândia		0,01	0,0010	0,020		0,5	5	0,5	1	0,05	5
França	5	0,1	0,002	0,002	0,5	5	0,15	0,2	1	0,05	5
Hungria	6	0,01	0,0020	0,015	0,15	0,05		6	5	0,1	5
Japão			0,0020	0,050	0,100	0,5		0,2	1	0,05	
Noruega	5	0,01	0,0010					0,1	0,05	0,2	5
Nova Zelândia	5	0,05		0,002	0,100	0,5	5	1	1	0,05	5
Reino Unido	4	0,1	0,0020	0,025		0,5	5	0,5	0,5	0,05	4
Suécia	2	0,01	0,002	0,005	0,100	0,5	3,5	0,2	0,2	0,05	

Obs.: Tabela construída a partir da legislação existentes nos países listados.

Fumo metálico de manganês foi encontrado em três dos quatro pontos amostrados. O único ponto de amostragem onde não foi detectada a presença de manganês foi a área de moldes de areia verde. A área próxima ao forno de fusão (P1) apresentou uma concentração média ($5,97 \mu\text{g m}^{-3}$) muito acima dos outros dois pontos de amostragem P2 ($0,77 \mu\text{g m}^{-3}$) e P3 ($0,28 \mu\text{g m}^{-3}$). Todavia, a concentração média encontrada em P1 não alcançou nem 3% dos limites de tolerância de $0,2 \text{ mg m}^{-3}$ estabelecidos pela ACGIH (2008) nos Estados Unidos, pelas legislações do Japão (JAPÃO, 2008), da Suécia (SUÉCIA, 2005), da Espanha (ESPANHA, 2008), da Argentina (ARGENTINA, 2003); da Bélgica; e de 6% do limite estabelecido na Alemanha, na Dinamarca e na Noruega que é de $0,1 \text{ mg m}^{-3}$; em P1 e P2 os percentuais foram ainda mais insignificantes.

A presença de fumo metálico de chumbo foi detectada, apenas, em P1, em somente uma amostra. A concentração encontrada representou 2% dos limites nos EUA, Japão, Suécia, Espanha, Argentina e Bélgica que é $50 \mu\text{g m}^{-3}$.

Fumo metálico de zinco foi encontrado em três dos quatro pontos amostrados, porém, a concentração média mais elevada encontrada em P1 não alcançou nem 0,1% do limite estabelecido pela ACGIH (2008) dos EUA.

Pode-se considerar que os cinco elementos traços encontrados na avaliação de verão ficaram muito abaixo dos limites estabelecidos nos principais países, como pode ser visto na Tabela 10. Assim, a presença dos elementos traços na avaliação de verão não exige maiores preocupações.

5.1.2 Avaliação de elementos traços encontrados no outono

Na avaliação realizada no outono foram encontradas as presenças de fumo metálico de alumínio, arsênio, cromo, ferro, manganês e zinco (Tabela 11). Destes seis elementos, apenas, o arsênio apresentou concentrações superiores aos limites de tolerância estabelecidos em diversos países. As concentrações médias encontradas em P1 e P2 ficaram em torno de 100% e a concentração média em P3 ficou em 160% acima dos limites estabelecidos pelo OSHA e a ACGIH, nos Estados

Unidos e também pela Dinamarca, Finlândia, Suécia, Noruega, Espanha, Hungria e Argentina (Tabela 10). Se comparadas com o limite estabelecido pelo NIOSH, P1 e P2 apresentaram concentrações médias em torno de 900% mais elevadas, enquanto, P3 apresentou concentração média mais de 1.200% superior. Dessa forma, verificamos que arsênio foi o elemento traço que apresentou concentrações preocupantes em relação à exposição dos trabalhadores. Assim, devem ser implantadas medidas que protejam os trabalhadores tais como instalação de sistema de ventilação local exaustora, quando for viável tecnicamente, programa de proteção respiratório etc. já que a inalação de arsênio pode causar dermatite, ulceração nasal, ou mesmo, ruptura do septo nasal (WHO, 1981). Estudos epidemiológicos têm relatado aumento da incidência de câncer de pulmão em trabalhadores expostos a arsênio por inalação (ATSDR, 2007; MANDAL *et al.*, 2002; LUBIN *et al.*, 2000, AXELSON *et al.*, 1978).

Tabela 11. Concentrações médias dos elementos traços encontrados no outono

Elemento traço	n	Local de amostragem	Conc. média e desvio padrão	Conc. mín.	Conc. máx.
Al	3	P1	76,76 ± 27,11	8,51	46,66
	3	P2	94,27 ± 40,58	63,71	140,32
	3	P3	41,79 ± 29,19	23,60	75,46
	3	P4	87,29 ± 10,17	75,56	93,77
As	2	P1	19,68 ± 19,35	6,00	33,36
	2	P2	21,09 ± 4,28	18,07	24,12
	2	P3	26,39 ± 7,68	20,96	31,82
Cr	3	P1	0,99 ± 1,01	0,39	2,06
	3	P2	0,78 ± 0,72	0,06	1,49
	3	P3	0,44 ± 0,46	0,01	0,92
	3	P4	1,72 ± 0,25	1,46	1,98
Fe	3	P1	197,48 ± 110,46	114,62	322,66
	3	P2	189,52 ± 32,15	165,14	225,95
	3	P3	49,73 ± 20,64	37,59	73,57
	3	P4	329,71 ± 124,08	229,01	468,33
Mn	3	P1	4,59 ± 0,16	4,42	4,72
	2	P2	3,28 ± 0,47	2,74	3,56
	3	P3	0,55 ± 0,73	0,03	1,39
	3	P4	5,16 ± 1,22	4,08	6,48
Zn	2	P1	15,76 ± 11,60	7,56	23,96
	1	P2	10,22 ±		
	2	P3	6,93 ± 6,12	2,59	11,26

n – número de amostras avaliadas

Silvera e Rohan (2007) encontraram associação positiva entre exposição a altas concentrações de arsênio e câncer de pulmões e de bexiga, enquanto, que trabalhadores expostos às baixas concentrações de arsênio tiveram associação positiva somente a câncer de pulmão. Embora a presença de arsênio tenha ocorrido, apenas, na avaliação realizada no outono, arsênio foi detectado nos três dias de avaliação e as concentrações médias foram de 9 a 13 vezes superiores à concentração média de arsênio encontrada por Silvera e Rohan (2007). A presença dos elementos avaliados depende da procedência da matéria-prima usada na fundição, assim, trata-se de uma poluição sazonal. Dessa forma, deve-se monitorar e implantar medidas de controle nas fontes de emissão como forma de assegurar melhores condições de trabalho aos operários expostos em fundições de ferrosos.

5.1.3 Avaliação de elementos traços encontrados no inverno

Na avaliação realizada no inverno, foram encontrados seis dos onze elementos traços estudados e esses apresentaram, sempre, concentrações muito abaixo dos limites de tolerância estabelecidos em diversos países. Por ser uma fundição de ferrosos, as concentrações médias de ferro foram as mais elevadas (Tabela 12), mas foram muito abaixo dos limites de tolerância. Em P4, onde foi detectada a concentração média mais elevada, o valor encontrado alcançou um pouco mais de 20% do limite estabelecido na Suécia e na Dinamarca, que estabelecem limite de exposição ocupacional de $3,5 \text{ mg m}^{-3}$ para fumo metálico de ferro. Os outros três pontos amostrados apresentaram concentrações médias entre 3% e 4,7% desses limites. Nessa etapa de avaliação, foi detectada a presença de níquel na forma de fumo metálico, sendo encontrado em uma única amostra e o valor esteve muito abaixo dos limites de tolerâncias estabelecidos (Tabela 10).

Tabela 12. Concentrações médias dos elementos traços encontrados no inverno

Elemento traço	n	Local de amostragem	Conc. média e desvio padrão	Conc. mín.	Conc. máx.
Al	3	P1	76,76 ± 27,11	8,51	46,66
	3	P2	94,27 ± 40,58	63,71	140,32
	3	P3	41,79 ± 29,19	23,60	75,46
	3	P4	87,29 ± 10,17	75,56	93,77
Cr	1	P1	0,03		
	2	P2	0,03 ± 0,04	0,01	0,06
	3	P4	5,09 ± 8,14	0,25	14,49
Fe	3	P1	159,83 ± 76,41	113,64	248,02
	3	P2	106,82 ± 41,65	61,67	143,74
	3	P3	160,30 ± 61,12	89,65	199,15
	3	P4	802,50 ± 891,52	281,76	1831,92
Mn	3	P1	3,16 ± 1,04	2,01	4,03
	2	P2	2,49 ± 1,14	1,17	3,16
	3	P3	1,52 ± 0,77	0,69	2,21
	3	P4	11,40 ± 12,83	3,27	26,18
Ni	1	P4	1,15		
Zn	2	P1	15,76 ± 11,60	7,56	23,96
	1	P2	10,22		
	2	P3	6,93 ± 6,12	2,59	11,26

n – número de anéis aromáticos

Apenas quatro elementos traços foram encontrados em todas as três etapas de avaliação (verão, outono e inverno): alumínio, ferro, manganês e zinco. Todavia, suas concentrações ficaram abaixo dos limites de tolerância estabelecidos. A literatura científica relata diversos casos de danos à saúde em indivíduos expostos a esses elementos, mesmo em baixas concentrações. É recomendável que sejam tomadas medidas para minimizar exposição diária dos trabalhadores. Por exemplo, pode-se citar o caso do ferro e do manganês que parecem compartilhar vários mecanismos de transporte. Além disso, várias doenças neurológicas como doença de Alzheimer, mal de Parkinson e doença de Huntington são todas associadas à ação de ferro no cérebro. No caso do manganês, este se acumula no cérebro, agindo nessa região. Assim, é importante evitar a penetração desses elementos no sistema cerebral de forma contínua (MALECKI *et al.*, 1999).

5.2 Avaliação de HPA no interior da fundição

A avaliação no interior da fundição de ferrosos teve o objetivo de verificar se os trabalhadores estavam expostos aos compostos de HPA, em que níveis de concentrações ocorriam estas exposições e se havia alguma diferença de exposição nos diferentes locais selecionados para a realização da amostragem ou durante os três períodos de avaliação. O tempo de amostragem médio foi de seis horas para cada amostra coletada, podendo haver pequenas oscilações nesse tempo de amostragem.

5.2.1 Avaliação realizada no verão

A Tabela 13 mostra os resultados da avaliação de HPA realizada no verão em P1, área próxima ao forno de fusão. Na fase particulada quase todos os HPAs estavam presentes a exceção foi o pireno (Pir). Porém, na fase gasosa os compostos com massa molecular mais elevada, com 4 a 6 anéis aromáticos, estiveram ausentes, com exceções de benzo[a]antraceno (BaA), de criseno (Cri) e de benzo[b]fluoranteno (BbF). Além disso, pireno (Pir) não foi detectado também nessa fase. Na fase gasosa o composto predominante foi o naftaleno (Naf), mais de 50% da concentração total de HPA nessa fase. O segundo composto mais abundante foi o fluoreno (Flu), responsável por mais de 12% do total em fase gasosa; antraceno (Ant), acenaftileno (Aci) e o fenantreno (Fen) completaram a sequência dos mais abundantes. Em P1, os compostos em fase gasosa representaram quase 80% da concentração total de HPA presente em ambas as fases e em torno de 20% dos compostos estavam presentes na fase particulada.

Em P2, área de vazamento do metal fundido, os resultados encontrados foram semelhantes aos de P1. Todavia, a concentração de naftaleno (Naf) sozinho representou quase 70% do total dos compostos em fase gasosa e 4 % foi o percentual de naftaleno presente em fase particulada. A presença de naftaleno (Naf) em ambas as fases representou mais de 65% da soma de todos os compostos

presentes nas duas fases. A concentração média muito elevada encontrada nesse ponto de amostragem, provavelmente, deveu-se à intensa demanda de vazamento de metal fundido nos moldes de areia. Provavelmente, a elevada concentração de naftaleno foi gerada devido aos aglutinantes usados na confecção dos moldes.

Depois do naftaleno, o antraceno (Ant), o fluoreno (Flu) e o fenantreno (Fen) foram os compostos com as concentrações mais elevadas na fase gasosa. Do benzo[b]fluoranteno (BbF) ao benzo[ghi]perileno (BghiP), nenhum composto foi detectado em fase gasosa. Na fase particulada, todos os 16 compostos estiveram presentes. Quase 94% do total de HPA foram encontrados na fase gasosa, e apenas, 6% foram detectados em fase particulada (Tabela 13).

Em P3, área de preparação dos moldes feitos com areia base e resina fenólica, houve predominância do naftaleno, também na fase gasosa, mas em valores mais baixos do que os encontrado em P1 e P2. Não foram detectados nesse ponto de amostragem, pireno e benzo[a]pireno na fase gasosa. Contudo, na fase particulada, todos os 16 compostos foram encontrados. Os compostos com 2 e 4 anéis aromáticos foram responsáveis por 95% do total de HPA presente na fase gasosa, exceção do pireno que não foi detectado neste ponto de amostragem. Considerando o total de HPA presente em ambas as fases, a fase gasosa representou 80% e outros 20% foram detectados na fase particulada. Com exceção do naftaleno e do pireno, os demais compostos com 3 e 4 anéis aromáticos tiveram concentrações próximas entre si. O naftaleno teve concentração mais elevada, todavia, muito abaixo de P1 e P2 (Tabela 13).

Como em P1, P2 e P3, a concentração de naftaleno em P4 foi a mais elevada. Porém, o valor encontrado foi o mais baixo entre os quatro pontos amostrados e ficou muito próximo ao encontrado em P3. Nesse ponto, naftaleno representou 39% do total dos HPAs presentes na fase gasosa e 29% do total dos HPAs presentes em ambas as fases. Os compostos de HPA com 2 e 3 anéis aromáticos apresentaram na fase gasosa, novamente, as concentrações mais elevadas, enquanto que nenhum dos compostos com 5 e 6 anéis aromáticos foi detectado. Apenas, pireno não foi detectado nessa fase, dos compostos com 4 anéis aromáticos. Todavia, na fase particulada, com exceções do pireno e do

benzo[a]pireno, os demais 14 HPAs foram detectados. O perfil das concentrações encontradas nos quatro pontos amostrados foi semelhante. A fase gasosa representou mais de 70% do total de HPA presentes em ambas as fases (Tabela 13).

Como pode ser observado na Figura 24, os compostos de HPA foram predominantes na fase gasosa, independentemente do local onde as amostras foram coletadas na avaliação. O naftaleno foi o HPA mais abundante em todos os pontos amostrados, sendo que em P2, área de vazamento do metal fundido, apresentou valores muito elevados (Figura 25). Este resultado foi relatado também por Teixeira (2007) em avaliações de fundições de metais não ferrosos.

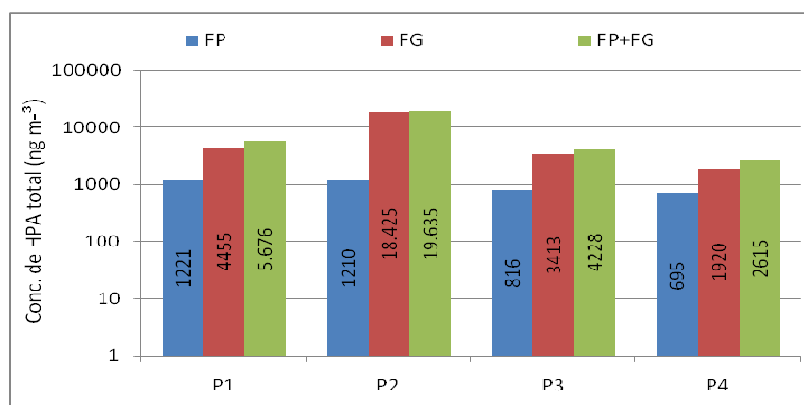


Figura 24. Concentrações médias de HPA total encontradas no verão no interior da fundição

FP – Concentrações médias de naftaleno na fase particulada encontradas no verão; FG – Concentrações médias de naftaleno na fase gasosa encontradas no verão.

Tabela 13. Avaliação de HPA realizada no verão em quatro pontos estacionários no interior da fundição

Composto	P1			P2			P3			P4		
	FP	FG	(FP+FG)	FP	FG	(FP+FG)	FP	FG	(FP+FG)	FP	FG	(FP+FG)
	(ng m ⁻³)											
Naf	50,00	2502,50	2.552,50	35,00	12.745,00	12.780,00	30,00	822,50	852,50	25,00	745,00	770,00
Ace	nd	175,00	270,00	40,00	390,00	430,00	37,50	318,75	356,25	25,00	80,00	105,00
Aci	160,00	300,00	460,00	55,00	345,00	400,00	20,00	310,00	330,00	40,00	100,00	140,00
Flu	75,00	567,50	642,50	60,00	1.420,00	1.480,00	30,00	377,50	407,50	60,00	135,00	195,00
Fen	25,00	225,00	250,00	45,00	1.235,00	1.280,00	40,00	305,00	345,00	10,00	530,00	540,00
Ant	135,00	430,00	565,00	125,00	1.950,00	2.075,00	90,00	430,00	520,00	75,00	155,00	230,00
Flt [*]	75,00	75,00	150,00	80,00	125,00	205,00	60,00	75,00	135,00	40,00	45,00	85,00
Pir	0,00	0,00	0,00	25,00	15,00	40,00	10,00	0,00	10,00	0,00	0,00	0,00
BaA [*]	127,50	5,00	132,50	115,00	140,00	255,00	93,33	335,00	428,33	75,00	95,00	170,00
Cri [*]	72,50	175,00	247,50	80,00	60,00	140,00	52,50	258,75	311,25	40,00	35,00	75,00
BbF ^{**}	46,67	75,00	121,67	80,00	0,00	80,00	43,33	20,00	63,33	55,00	0,00	55,00
BkF ^{**}	26,67	0,00	26,67	45,00	0,00	45,00	26,67	10,00	36,67	40,00	0,00	40,00
BaP [*]	105,00	0,00	105,00	100,00	0,00	100,00	70,00	0,00	70,00	0,00	0,00	0,00
IP [*]	62,50	0,00	62,50	125,00	0,00	125,00	60,00	55,00	115,00	60,00	0,00	60,00
DBahA [*]	130,00	0,00	130,00	130,00	0,00	130,00	120,00	55,00	175,00	120,00	0,00	120,00
BghiP ^{**}	*35,00	0,00	35,00	70,00	0,00	70,00	32,50	40,00	72,50	30,00	0,00	30,00
Soma HPA	1220,83	4455,00	5.675,83	1210,00	18.425,00	19.635,00	815,83	3.412,50	4.228,33	695,00	1.920,00	2.615,00
Soma HPA _{Carc}	645,84	255,00	975,84	755,00	325,00	1080,00	525,83	808,75	1334,58	430,00	175,00	605,00
Soma HPA _{Genot.}	680,84	255,00	1010,84	825,00	325,00	1150,00	558,33	848,75	1407,08	460,00	175,00	635,00

P1 – amostras coletada próximas ao forno de fusão de metal; P2 – área de vazamento do metal fundido nos moldes de areia; P3 – área de preparação e confecção dos moldes de areia com resina fenólica; P4 – área de montagem, confecção e vazamento de moldes de areia verde com bentonita com aglutinante; FP – amostras presente em fase particulada; FG – amostras presentes em fase gasosa; HPA_{Carc.} - HPA carcinogênico e genotóxico; HPA_{Genot.} - HPA genotóxico; nd – não detectada.

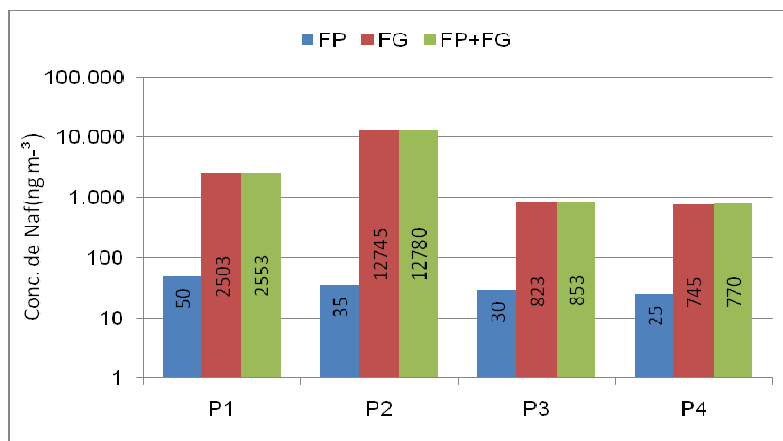


Figura 25. Concentrações médias de naftaleno encontradas na avaliação de verão no interior da fundição

5.2.1.1 Compostos de HPA carcinogênicos no verão

Nesta parte, será analisada o comportamento dos compostos de HPA classificados como carcinogênicos (Flt, BaA, Cri, BbF, BkF, BaP, IP e DBahA) entre os 16 HPAs estudados, segundo critério adotado pela WHO (1998), na avaliação de verão. Como mostra a Tabela 14, nos quatro pontos de amostragem (P1, P2, P3 e P4), os HPAs carcinogênicos foram predominantes na fase particulada. Em quase todos os pontos amostrados, a porcentagem de compostos em fase particulada ficou acima de 60%. Em P1, em torno de 7% dos HPAs carcinogênicos foram encontrados em fase gasosa. Considerando os HPAs presentes nas duas fases somadas, verificamos na Tabela 14 que quase 16% são classificados como carcinogênicos. Em P2, a porcentagem de HPA carcinogênicos presentes na fase particulada representou mais de 62%, porém a presença destes compostos na fase gasosa foi de apenas 1%. Assim, estes HPAs representaram 5,8% considerando as duas fases.

Em P3 o nível das concentrações de HPA carcinogênicos presentes na fase particulada semelhantemente ao encontrado em P2, representou um pouco menos de 65% da soma dos HPAs carcinogênicos encontrados nessa fase. Por outro lado, na fase gasosa, nesse ponto de amostragem, houve o percentual mais elevado de HPAs classificados como carcinogênicos com quase 24% do total nesta fase. Nesse

ponto de amostragem, quase um terço dos HPAs presentes em ambas as fases foi de HPAs classificados com carcinogênicos (Tabela 14).

P4 apresentou o mesmo perfil, como mais de 60% de HPA na fase particulada, constituído por carcinogênicos e a fase gasosa representou quase 10% do total presente nesta fase. Por outro lado, os HPAs presentes nas duas fases foram representados por quase 25% de compostos classificados como carcinogênicos.

Na avaliação de verão desta Tese, todos os HPAs carcinogênicos foram encontrados e os valores máximos encontrados no presente estudo foram superiores aos valores máximos encontrado por Teixeira (2007), exceção para benzo[k]fluoranteno.

Tabela 14. Percentagem de HPA carcinogênicos no verão no interior da fundição

	P1	P2	P3	P4
FP	52,90	62,40	64,35	61,87
FG	7,41	1,76	23,70	9,11
FP + FG	17,19	5,50	31,56	23,13

FP – fase particulada; FG – fase gasosa; (FP + FG) – HPAs presentes na fase particulada mais os presentes na fase gasosa.

5.2.1.2 Compostos de HPA genotóxicos no verão

A Tabela 15 mostra o comportamento dos compostos de HPA classificados como genotóxicos (Flt, BaA, Cri, BbF, BkF, BaP, IP, DBahA e BghiP), segundo critérios adotados pela WHO (1998), encontrados na avaliação de verão. Como a diferença do grupo dos genotóxicos para o grupo dos carcinogênicos é a inclusão do benzo[ghi]perileno, (BghiP) o comportamento deste grupo foi semelhante aos carcinogênicos.

Tabela 15. Percentagem de HPA genotóxicos no verão no inteiro da fundição

	P1	P2	P3	P4
FP	55,77	68,18	68,44	66,19
FG	7,41	1,76	24,87	9,11
FP + FG	17,81	5,86	33,28	24,27

FP – fase particulada; FG – fase gasosa.

5.2.1.3 Concentrações médias de benzo[a]pireno no verão

O benzo[a]pireno (BaP) é o HPA mais estudado devido ao fato de ser um forte agente carcinogênico para o ser humano, sendo utilizado também como indicador de exposição a HPA. Na avaliação de verão, BaP foi encontrado apenas em P1, P2 e P3, na fase particulada. No entanto, nos três pontos onde BaP foi encontrado, na fase particulada, as concentrações médias variaram entre 70 ng m⁻³ e 105 ng m⁻³ (Figura 26). Nesta Tese, foram observados concentrações médias de BaP muito acima do nível, considerado por Hemminki *et al.* (1997) como grupo altamente exposto a BaP, ou seja, as concentrações médias encontradas na avaliação de verão ficaram entre 14 e 21 vezes acima desse valor, como pode ser visto na Figura 26.

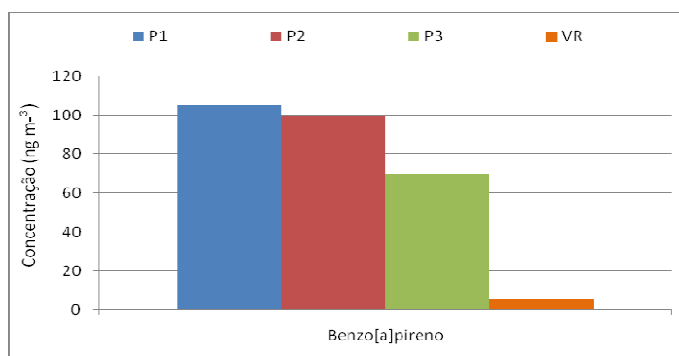


Figura 26. Concentrações médias de BaP encontradas em fase particulada no verão no interior da fundição

P1 – amostras coletada próximas ao forno de fusão de metal; P2 – área de vazamento do metal fundido nos moldes de areia; P2 – área de preparação e confecção dos moldes de areia com resina fenólica; VR – valor de referência adotado por HEMMINKI *et al.* (1997).

5.2.2 Avaliação realizada no outono

Na avaliação realizada no outono, em P1, com exceção do benzo[a]antraceno (BaA), nenhum dos demais compostos com 2 e 4 anéis aromáticos foram encontrados na fase particulada. Foram detectados apenas os compostos com 5 e 6 anéis aromáticos, além do benzo[a]antraceno (BaA). Por outro lado, nenhum composto de HPA com 5 e 6 anéis aromáticos, além do benzo[a]antraceno, foi encontrado na fase gasosa, como mostra a Tabela 16. Em P2, os mesmos HPAs não encontrados, na fase gasosa, em P1, também não foram detectados. Contudo, em P2, apenas fluoranteno e pireno não foram detectados na fase particulada. Em P3 e P4 nenhum dos 16 compostos de HPA foi encontrado na fase particulada. No entanto, em P3 todos os 16 HPAs foram encontrados na fase gasosa. Em P4 apenas os compostos constituídos com 2 e 3 anéis aromáticos, além, de fluoranteno e de pireno, que possuem 4 anéis aromáticos, foram encontrados. Portanto, os compostos com 5 a 6 anéis aromáticos, o benzo[a]antraceno e o criseno não foram detectados na fase gasosa.

As concentrações médias mais elevadas foram de compostos presentes em fase gasosa. Quase que 95% do total de HPA presente em ambas as fases foram encontrados em fase gasosa, em P1. O naftaleno (Naf) representou quase 57% de todos os compostos em fase gasosa e quase 54% se considerarmos o total em ambas as fases (Tabela 16).

Em P2, como pode ser observado na Tabela 16, resultado semelhante foi encontrado, quase 95% de todos os 16 HPAs estavam presentes em fase gasosa. O naftaleno, sozinho, representou quase 60% do total dos compostos presentes em fase gasosa. Depois da presença do naftaleno, destacaram-se antraceno (Ant), fluranteno (Flt) e o fenantreno (Fen), com concentrações médias bem mais elevadas que os demais compostos encontrados. Comportamento desses quatro compostos predominantes foi semelhante em P1 e P2. Em P2, quase todos os HPAs estudados foram encontrados na fase particulada, com exceção de fluoranteno (Flt), pireno (pireno (Pir) e criseno (Cri) que não foram detectados. Os 13 HPAs encontrados na fase particulada tinham concentrações médias baixas e a diferença entre um e outro foi pequena. Em P1, apenas os HPAs carcinogênicos e/ou genotóxicos foram

encontrados em fase particulada, com exceção de fluoranteno e criseno que não foram detectados.

Semelhantemente ao encontrado em P3, no ponto de amostragem P4 não foi encontrado nenhum HPA na fase particulada. Todos os HPAs com 2 e 3 anéis aromáticos encontrados. Além desses, apenas fluoranteno (Flt) e pireno (Pir), com 4 anéis aromáticos em sua estrutura, foram encontrados (Tabela 16).

O naftaleno (Naf) foi o composto de HPA mais abundante em todos os quatro pontos de amostragem. As concentrações médias de naftaleno foram sempre superiores a 50% do total de HPA presente na fase gasosa, como pode ser visto na Tabela 16, sendo que naftaleno só foi detectado na fase particulada em P2.

As concentrações encontradas para naftaleno na avaliação de outono foram bem mais elevadas do que as obtidas por Teixeira (2007), sendo até 600% superior nessa Tese.

5.2.2.1 Compostos de HPA carcinogênicos na avaliação de outono

Nesta parte, será analisado o comportamento dos HPAs classificados como carcinogênicos (Flt, BaA, Cri, BbF, BkF, BaP, IP e DBahA), segundo critério adotado pela WHO (1998) e na avaliação realizada no outono. Em P1, como pode ser observado na Tabela 17, somente, os HPAs carcinogênicos foram detectados. Na fase gasosa, foram encontrados apenas o fluoranteno (Flt) e o criseno (Cri). A soma das concentrações médias de ambos representou menos de 2% do total presente na fase gasosa. Considerando o total dos HPAs classificados como carcinogênicos presentes em ambas as fases, representaram mais de 6%.

Em P2, a percentagem dos HPAs carcinogênicos presentes na fase particulada representou mais de 60% do total de HPA presente nessa fase. Contudo, na fase gasosa, só foi detectada presença de fluoranteno (Flt), que representou menos de 1% do total de HPA nessa fase. Por outro lado, no somatório de HPA presentes em ambas as fases, os HPAs em fase gasosa representaram menos de 4% do total (Tabela 17).

Em P3 nenhum HPA em fase particulada foi encontrado, mas na fase gasosa foram encontrados HPAs, representando um pouco mais de 8% do total de HPAs encontrados nessa fase (Tabela 17).

Em P4, semelhantemente às amostras coletadas em P3, nenhum HPA carcinogênico foi encontrado presente na fase particulada. Na fase gasosa, apenas o fluoranteno (Flt) foi encontrado, representando menos de 2% do total de HPAs nesse local de amostragem. No entanto, considerando a presença total de HPA carcinogênicos presentes em ambas as fases, foram encontrados quase 13% (Tabela 17).

Tabela 16. Avaliação de HPA realizada no outono em quatro pontos estacionários no interior da fundição

Composto	P1			P2			P3			P4		
	FP	FG	(FP+FG)	FP	FG	(FP+FG)	FP	FG	(FP+FG)	FP	FG	(FP+FG)
	(ng m ⁻³)											
Naf	0,00	3.307,50	3.307,50	24,00	6.280,00	6.304,00	0,00	1.300,00	1.300,00	0,00	2.350,00	2.350,00
Ace	0,00	182,50	182,50	40,00	270,00	310,00	0,00	100,00	100,00	0,00	130,00	130,00
Aci	0,00	260,00	260,00	60,00	355,00	415,00	0,00	190,00	190,00	0,00	210,00	210,00
Flu	0,00	607,50	607,50	50,00	1.050,00	1.100,00	0,00	242,50	242,50	0,00	370,00	370,00
Fen	0,00	545,00	545,00	10,00	1.040,00	1.050,00	0,00	185,00	185,00	0,00	335,00	335,00
Art	0,00	795,00	795,00	0,08	1.550,00	1.550,08	0,00	285,00	285,00	0,00	520,00	520,00
Flt	0,00	82,50	82,50	0,00	45,00	45,00	0,00	50,00	50,00	0,00	55,00	55,00
Pir	0,00	25,00	25,00	0,00	15,00	15,00	0,00	2,50	2,50	0,00	30,00	30,00
BaA	10,00	0,00	10,00	50,00	0,00	50,00	0,00	20,00	20,00	0,00	0,00	0,00
Cri	0,00	7,50	7,50	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	10,00	0,00	0,00	0,00
BbF	40,00	0,00	40,00	40,00	0,00	40,00	0,00	17,50	17,50	0,00	0,00	0,00
BkF	10,00	0,00	10,00	10,00	0,00	10,00	0,00	12,50	12,50	0,00	0,00	0,00
BaP	60,00	0,00	60,00	80,00	0,00	80,00	0,00	27,50	27,50	0,00	0,00	0,00
IP	90,00	0,00	90,00	90,00	0,00	90,00	0,00	35,00	35,00	0,00	0,00	0,00
DBahA	90,00	0,00	90,00	90,00	0,00	90,00	0,00	37,50	37,50	0,00	0,00	0,00
BghiP	40,00	0,00	40,00	40,00	0,00	40,00	0,00	45,00	45,00	0,00	0,00	0,00
Soma HPA	340,00	5.812,50	6.152,50	584,08	10.605,00	11.189,08	0,00	2.560,00	2.560,00	0,00	4.000,00	4.000,00
Soma HPA _{Carc.}	300	90	390	360	45	405	0	210	210	0	55	55
Soma HPA _{Genot.}	340	90	430	400	45	445	0	255	255	0	55	55

P1 – amostras coletada próximas ao forno de fusão de metal; P2 – área de vazamento do metal fundido nos moldes de areia; P3 – área de preparação e confecção dos moldes de areia com resina fenólica; P4 – área de montagem, confecção e vazamento de moldes de areia verde com bentonita com aglutinante; FP – amostras presente em fase particulada; FG – amostras presentes em fase gasosa; Total – soma da fase particulada mais fase gasosa; HPA_{Carc.} – HPA carcinogênico; HPA_{Genot.} – HPA genotóxicos.

Tabela 17. Percentagem de HPAs carcinogênicos no outono no interior da fundição

	P1	P2	P3	P4
FP	100,00	68,48	0,00	0,00
FG	1,55	0,42	9,96	1,38
FP + FG	6,99	3,98	9,96	1,38

FP – fase particulada; FG – fase gasosa.

5.2.3 Compostos de HPA genotóxicos na avaliação de outono

A presença de HPAs genotóxicos (Flt, BaA, Cri, BbF, BkF, BaP, IP, DBahA e BghiP) foi equivalente a quase 90% em P1 e mais de 60% em P2 na fase particulada, enquanto que em P3 e P4 não foi detectado HPA. Na fase gasosa, foram encontrados HPAs em todos os quatro pontos de amostragem, mas as percentagens foram muito baixas, como pode ser observado na Tabela 18.

Tabela 18. Percentagem de HPAs genotóxicos no outono no interior da fundição

	P1	P2	P3	P4
FP	88,24	61,64	nd	nd
FG	1,55	0,42	8,20	1,38
FP + FG	6,34	3,62	8,20	1,38

FP – fase particulada; FG – fase gasosa; (FP + FG) – HPAs presentes na fase particulada junto com os HPAs em fase gasosa.

Os HPAs carcinogênicos e/ou genotóxicos foram encontrados em baixos níveis de concentrações. P1, próximo ao forno, apresentou os valores mais elevados. Muito provavelmente, esse resultado deve as impurezas orgânicas (óleos e graxas) contidas na sucata, porém, essa concentração foi de menos de 10% do total de HPAs. P3, área de preparação dos moldes de areia resinadas com fenol, apresentou o segundo valor mais elevado, mas encontrada em valor pouco superior

a 6% do total de HPAs. Os pontos de amostragem P2 e P3 apresentaram concentrações mais baixas. Tais resultados podem ser explicados pela pequena distância existente entre os pontos amostrados e devido ao deslocamento de ar dentro da área de fundição, pois as três entradas permanecem constantemente abertas.

5.2.3.1 Concentrações médias de benzo[a]pireno no outono

Na avaliação de outono, BaP foi encontrado em P1 e em P2 apenas na fase particulada e, em P3, foi detectado apenas na fase gasosa. No entanto, em P4, não foi encontrado em nenhuma fase. As concentrações médias foram de 60 ng m^{-3} e 80 ng m^{-3} , respectivamente, em P1 e P2. Em P3, foi encontrada uma concentração média de $27,5 \text{ ng m}^{-3}$. A Figura 27 mostra uma comparação entre as concentrações médias encontradas de BaP nesta Tese e o valor de referência adotado por HAMMINKI *et al.* (1997). As concentrações médias encontradas nesta Tese foram mais elevadas em 1.100%, 1.500% e 400%, em P1, P2 e P3, respectivamente.

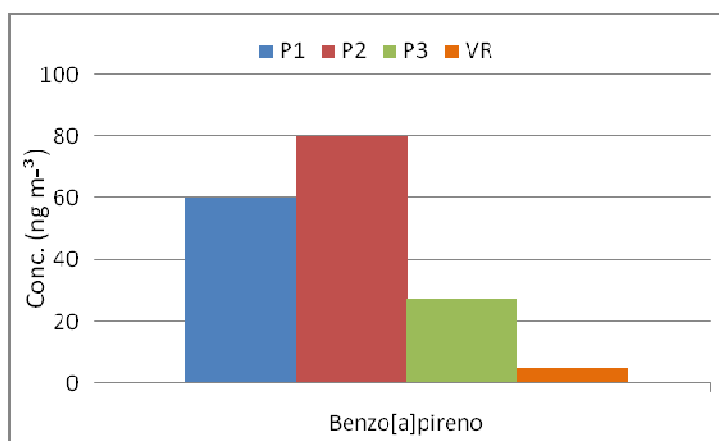


Figura 27. Concentrações médias de BaP encontradas no outono no interior fundição

P1 – área próxima ao forno de fusão de metal; P2 – área de vazamento do metal fundido nos moldes de areia; P3 – área de preparação e confecção dos moldes de areia com resina fenólica; VR – valor de referência adotado por HEMMINKI *et al.* (1997).

5.2.4 Avaliação realizada no inverno

O comportamento encontrado no inverno, nos quatro pontos de amostragem, foi semelhante ao verificado na avaliação realizada de verão, pois os compostos de HPA mais leves com 2 e 3 anéis aromáticos, na fase gasosa, apresentaram as concentrações mais elevadas. As concentrações encontradas em fase gasosa predominaram em todas as amostras analisadas, permaneceram em torno de 80% em P1, P2 e P4 e em P3 ficou em torno de 70%, como mostra a Tabela 19. O naftaleno, adsorvido em fase gasosa, foi o composto dominante nos quatro pontos de amostragem. As concentrações em fase gasosa ficaram em torno de 99% de todo o naftaleno encontrado em todas as fases. Apenas o naftaleno representou de 53% a 65% da soma dos HPAs encontrados em fase gasosa, de 34% a 49% em ambas as fases e na fase particulada permaneceu sempre abaixo de 3%, como pode ser visto na Tabela 19. O naftaleno, por ser o HPA mais leve e possuir a maior pressão de vapor, é esperado a sua presença predominante na fase gasosa, conforme observado nesta avaliação.

O comportamento das concentrações totais de HPA na avaliação de inverno foi predominantemente de compostos presentes na fase gasosa. Como pode ser visto na Figura 28, em nenhum dos quatro pontos de amostragem a soma de todos os HPA, em fase particulada, alcançou o nível de 1.000 (ng m⁻³). Porém, as concentrações médias dos HPAs presentes em fase gasosa variaram com 3 e 6 vezes mais elevadas do que as concentrações presentes em fase particulada. Em P3, a concentração média dos HPAs em fase particulada foi ligeiramente mais elevada do que as demais. Contudo, este ponto de amostragem apresentou a concentração média mais baixa para os compostos presentes em fase gasosa.

Em P1, somente o acenafteno não foi encontrado na fase particulada, enquanto que na fase gasosa todos os 16 HPAs foram encontrados (Tabela 19). As concentrações mais elevadas de naftaleno foram encontradas em P2 e em P4. A concentração média de naftaleno em P2 presente nas duas fases foi mais de 120% superior a presente em P3, que apresentou a concentração média mais baixa. Entre P2 e P4, a diferença foi de apenas 16% a mais para P2, como mostra a Figura 29. Possivelmente, a emissão de naftaleno deve-se aos agentes aglutinantes empregados na preparação dos moldes de areia.

Tabela 19. Avaliação de HPA realizada no inverno em quatro pontos estacionários no interior da fundição

Composto	P1			P2			P3			P4		
	FP	PG	Total	FP	PG	Total	FP	PG	Total	FP	PG	Total
(ng m⁻³)												
Naf	20,00	1972,50	1.992,50	20,00	2875,00	2.895,00	20,00	1285,00	1.305,00	25,00	2455,00	2.480,00
Ace	40,00	102,50	142,50	0,00	135,00	135,00	40,00	102,50	142,50	0,00	115,00	115,00
Aci	0,00	300,00	300,00	60,00	205,00	265,00	60,00	175,00	235,00	60,00	240,00	300,00
Flu	46,67	290,00	336,67	50,00	405,00	455,00	50,00	290,00	340,00	50,00	450,00	500,00
Fen	25,00	58,00	83,00	20,00	330,00	350,00	0,00	217,50	217,50	30,00	365,00	395,00
Ant	70,00	337,50	407,50	70,00	430,00	500,00	75,00	332,50	407,50	85,00	475,00	560,00
Flt	46,67	37,50	84,17	50,00	50,00	100,00	50,00	22,50	72,50	55,00	50,00	105,00
Pir	10,00	5,00	15,00	0,00	5,00	5,00	10,00	2,50	12,50	20,00	5,00	25,00
BaA	70,00	15,00	85,00	80,00	0,00	80,00	90,00	0,00	90,00	90,00	0,00	90,00
Cri	53,33	10,00	63,33	50,00	0,00	50,00	57,50	0,00	57,50	45,00	0,00	45,00
BbF	57,50	15,00	72,50	50,00	0,00	50,00	67,50	0,00	67,50	60,00	0,00	60,00
BkF	35,00	10,00	45,00	40,00	0,00	40,00	42,50	0,00	42,50	40,00		40,00
BaP	92,50	0,00	92,50	90,00	0,00	90,00	100,00	0,00	100,00	90,00	0,00	90,00
IP	107,50	0,00	107,50	110,00	0,00	110,00	115,00	0,00	115,00	110,00	0,00	110,00
DBahA	85,00	30,00	115,00	55,00	0,00	55,00	117,50	0,00	117,50	110,00	0,00	110,00
BghiP	55,00	15,00	70,00	60,00	0,00	60,00	65,00	0,00	65,00	60,00	0,00	60,00
Soma HPA	814,17	3198,00	4.012,17	805,00	4435,00	5.240,00	960,00	2427,50	3.387,50	930,00	4155,00	5.085,00
Soma HPA_{Carc.}	557,50	122,50	680,00	525,00	55,00	580,00	650,00	25,00	675,00	620,00	55,00	675,00
Soma HPA_{Genot.}	612,50	137,50	750,00	585,00	55,00	640,00	715,00	25,00	740,00	680,00	55,00	735,00

P1 – amostras coletada próximas ao forno de fusão de metal; P2 – área de vazamento do metal fundido nos moldes de areia; P2 – área de preparação e confecção dos moldes de areia com resina fenólica; P4 – área de montagem, confecção e vazamento de moldes de areia verde com bentonita com aglutinante; FP – amostras presente em fase particulada; FG – amostras presentes em fase gasosa; Total – soma da fase particulada mais fase gasosa; HPA_{Carc.} – HPA carcinogênico; HPA_{Genot.} – HPA genotóxicos

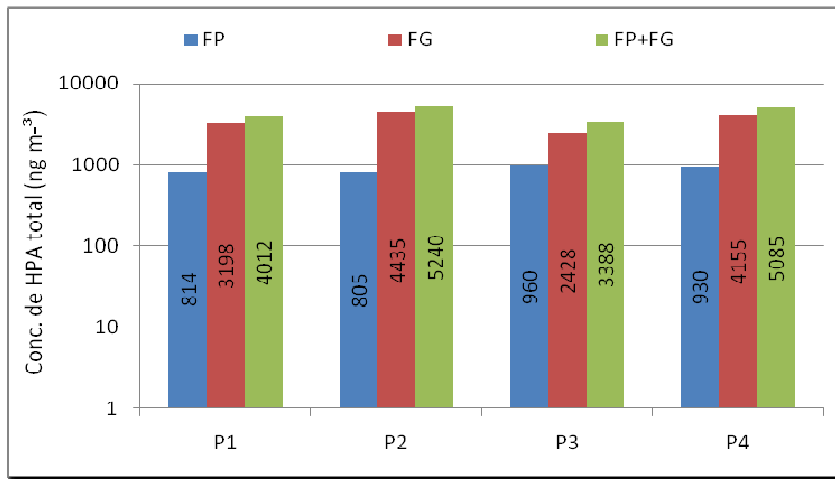


Figura 28. Concentrações médias de HPA total encontradas na avaliação de inverno no interior da fundição

Gráfico construído em escala logarítmica; P1 – amostras coletada próximas ao forno de fusão de metal; P2 – área de vazamento do metal fundido nos moldes de areia; P2 – área de preparação e confecção dos moldes de areia com resina fenólica; P4 – área de montagem, confecção e vazamento de moldes de areia verde com bentonita com aglutinante; FP – naftaleno encontrado em fase particulada; FG – naftaleno encontrado em fase gasosa. O gráfico está em escala logarítmica.

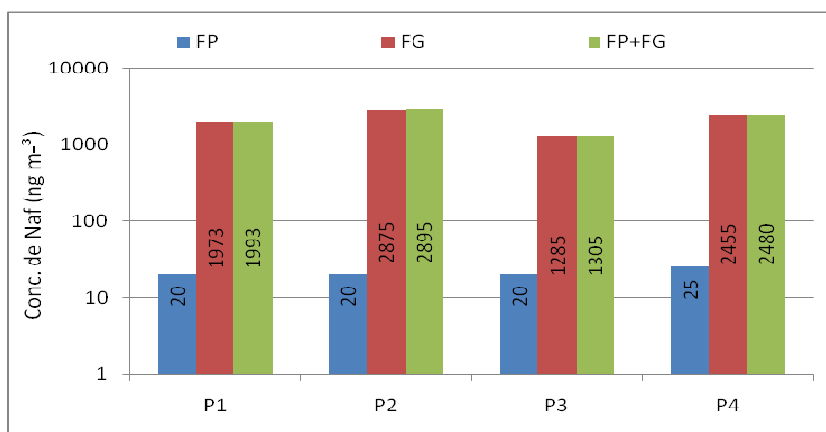


Figura 29: Concentrações médias de naftaleno encontradas na avaliação de inverno no interior da fundição

P1 – amostras coletada próximas ao forno de fusão de metal; P2 – área de vazamento do metal fundido nos moldes de areia; P2 – área de preparação e confecção dos moldes de areia com resina fenólica; P4 – área de montagem, confecção e vazamento de moldes de areia verde com bentonita com aglutinante; FP – HPA total encontrado em fase particulada; FG – HPA total encontrado em fase gasosa.

As concentrações médias encontradas para naftaleno, na avaliação no inverno foram sempre mais elevadas do que a concentração média máxima encontrada por Teixeira (2007). Os valores encontrados nesta Tese, no inverno foram quase 40% mais elevada em P1, 80% mais elevada em P2, em P3 foi registrada a menor diferença, mas ficou 17% mais elevada e de 76% mais elevada em P4 (Figura 29).

5.2.4.1 Percentagem de compostos de HPA carcinogênicos encontrados no inverno

Uma análise do comportamento dos compostos de HPA classificados como carcinogênicos (Flt, BaA, Cri, BbF, BkF, BaP, IP e DBahA)(WHO, 1998) mostra que no inverno, em P1, os HPAs carcinogênicos foram predominantes na fase particulada, representando mais de 67% do total de HPA presente nessa fase (Tabela 20). Todavia, os HPAs carcinogênicos presentes na fase gasosa foram inferiores a 4% do total de HPA nessa fase. Os outros três pontos de amostragem tiveram um perfil semelhante, pois, em todos os quatro pontos a presença de HPA carcinogênicos em fase particulada foi sempre superior a 60%, enquanto que, os HPAs carcinogênicos presentes em fase gasosa nunca atingiram a 4%. Por outro lado, as concentrações médias da soma dos HPAs totais presentes nas duas fases oscilou em torno de 10% a 20%.

Tabela 20. Percentagem de HPA carcinogênicos no inverno no interior da fundição

	P1	P2	P3	P4
FP	67,25	65,22	66,67	64,52
FG	3,67	1,13	0,93	1,20
FP + FG	16,57	10,97	19,56	12,78

FP – fase particulada; FG – fase gasosa; (FP + FG) – HPAs presentes na fase particulada junto com os HPAs em fase gasosa.

5.2.4.2 Percentagem de concentrações médias de HPA genotóxicos no inverno

A Tabela 21 mostra o comportamento dos compostos de HPA classificados como genotóxicos (Flt, BaA, Cri, BbF, BkF, BaP, IP, DBahA e BghiP), segundo critérios adotados pela WHO (1998), encontrados na avaliação de inverno. As concentrações médias totais dos HPAs genotóxicos presentes em fase particulada permaneceram em torno de 70%. Por sua vez, os HPAs presentes em fase gasosa e a soma das duas fases tiveram perfis de concentrações semelhantes às encontradas na avaliação de verão. Esse comportamento era previsível, pois, a única diferença do grupo dos genotóxicos para o grupo dos carcinogênicos é a inclusão do benzo[ghi]perileno (BghiP).

Tabela 21. Percentagem de HPA genotóxicos no inverno no interior da fundição

	P1	P2	P3	P4
FP	74,00	72,67	73,44	70,97
FG	4,14	1,13	0,93	1,20
FP + FG	18,32	12,12	21,42	13,96

FP – fase particulada; FG – fase gasosa; (FP + FG) – HPAs presentes na fase particulada junto com os HPAs em fase gasosa.

5.2.4.3 Concentrações médias de benzo[a]pireno

Como já foi dito, o benzo[a]pireno (BaP) é o HPA mais conhecido, sendo um agente carcinogênico muito perigoso ao ser humano e utilizado também é como indicador de exposição a HPA. Na avaliação de inverno, BaP esteve presente apenas na fase particulada. Em nenhum dos quatro pontos de amostragem, foi detectado a presença de BaP em fase gasosa. Na fase particulada, as concentrações médias de BaP variaram entre 90 ng m⁻³ e 100 ng m⁻³. Assim, podemos constatar que os níveis das concentrações médias de BaP, nos quatro pontos de amostragem, ficaram muito acima do nível, adotado por Hemminki

et al. (1997) que classificou grupo de alta exposição, isto é, as concentrações médias encontradas nesta Tese foram 18 a 20 vezes superiores na avaliação de inverno (Figura 30).

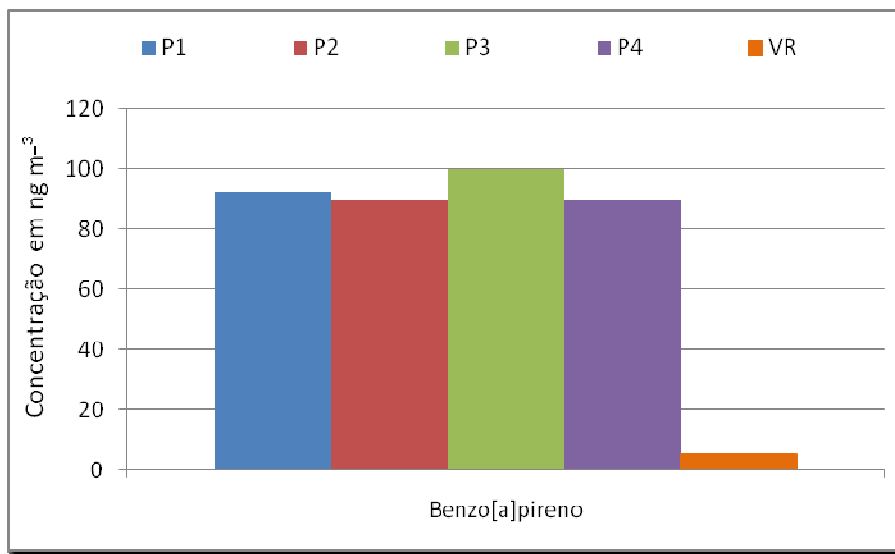


Figura 30. Concentrações médias na avaliação de inverno no interior da fundição

P1 – amostras coletada próximas ao forno de fusão de metal; P2 – área de vazamento do metal fundido nos moldes de areia; P2 – área de preparação e confecção dos moldes de areia com resina fenólica; P4 – área de montagem, confecção e vazamento de moldes de areia verde com bentonita com aglutinante; VR – valor de referência adotado por HEMMINKI *et al.* (1997).

5.2.5 Concentrações médias de HPAs no verão, no outono e no inverno

A análise das concentrações médias de cada etapa de avaliação, verão, outono e inverno, agora sem levar em consideração os diferentes pontos de amostragem em cada etapa, pode ser vista na Tabela 22. Os quatro HPAs individuais com as maiores concentrações médias foram sempre o naftaleno, antraceno, fluoreno e fenantreno, em ordem decrescente, nas avaliações de verão, outono e inverno. O naftaleno possui dois anéis aromáticos em sua estrutura molecular e foi responsável por 52,61% da concentração média do total de HPA no verão, de 55,48% no outono e de 48,93% no inverno, sendo a concentração média

geral do estudo, em termos percentuais, de 52,66%. Praticamente a metade da concentração média geral, do total de HPAs na média geral e em cada etapa de avaliação. A concentração média muito mais elevada registrada em P2, na avaliação de verão, foi determinante para superar os valores encontrados no outono e no inverno. Os compostos de HPA com três anéis aromáticos foram, depois do naftaleno, os que apresentaram as maiores concentrações. Este comportamento foi observado nas três etapas de avaliação, sempre, mais elevada no verão, seguindo pela concentração média no outono e a concentração média no inverno foi a mais baixa de todas. Os HPAs com 4 e 6 anéis aromáticos apresentaram no verão a concentração média mais elevada, a segunda mais alta no inverno e mais baixa no outono. Esse fato deveu-se a intenso ritmo de produção na avaliação de verão, ao contrário da avaliação de outono, em que o ritmo de produção esteve mais espaçado. As duas exceções foram o pireno, que no verão apresentou a concentração média mais elevada, a segunda mais alta no inverno e no outono foi encontrada a concentração média mais baixa; e benzo[k]fluoranteno, em que a concentração média mais elevada foi no inverno, a segunda mais alta no verão e mais baixa no outono, como pode ser visto na Tabela 22.

Tabela 22. Concentrações médias de HPA em cada etapa de avaliação no inteiro da fundição

Composto	NAA	Verão	Outono	Inverno	Média
		(ng m ³)			
Naf	2	4.238,75	3.315,38	2.168,13	3.240,75
Ace	3	290,31	180,63	133,75	201,56
Aci	3	332,50	268,75	275,00	292,08
Flu	3	681,25	580,00	407,92	556,39
Fen	3	603,75	528,75	261,38	464,63
Art	3	847,50	787,52	468,75	701,26
Flt	4	143,75	58,13	90,42	97,43
Pir	4	12,50	18,13	14,38	15,00
BaA	4	246,75	20,00	86,25	117,67
Cri	4	193,44	4,38	53,96	83,93
BbF	5	80,00	24,38	62,50	55,63
BkF	5	37,09	8,13	41,88	29,03
BaP	5	68,75	41,88	93,13	67,92
IP	6	90,63	53,75	110,63	85,00
DBahA	5	138,75	54,38	99,38	97,50
BghiP	6	51,88	31,25	63,75	48,96
Soma Total HPA		8.057,29	5.975,40	4.431,17	6.154,62
Soma HPA Carc.		999,16	266,03	638,15	634,45
Soma HPA Genot.		1.051,04	296,28	701,90	683,07

NAA - número de anéis aromáticos; HPA_{Carc.} – HPAs carcinogênicos; HPA_{Genot.} – HPAs genotóxicos

A Figura 31 mostra que naftaleno foi o HPA predominante nas três etapas de avaliação, apresentou concentrações médias, sempre, acima de 50% do total de HPA encontrado em cada etapa. Os HPAs carcinogênicos apresentaram concentrações médias de 12,40%; 4,44% e 14,40%, nas três avaliações verão, outono e inverno, respectivamente (Figura 30). Quanto aos HPAs genotóxicos, foi observado o mesmo perfil, com os seguintes índices: 13,04%; 4,95%; 15,84% e 11,10%, nas avaliações de verão, outono e inverno, respectivamente (Figura 30).

Outras observações importantes são as concentrações médias encontradas de benzo[a]pireno (BaP) em relação ao valor considerado por Hemminki *et al.* (1997). Nesta Tese, a concentração média de BaP no verão foi 1.280% mais elevada do que o valor de Hemminki *et al.* (1997), na avaliação de outono esse

índice foi 740% mais elevado e na avaliação no inverno o valor encontrado foi 1.820% mais elevado.

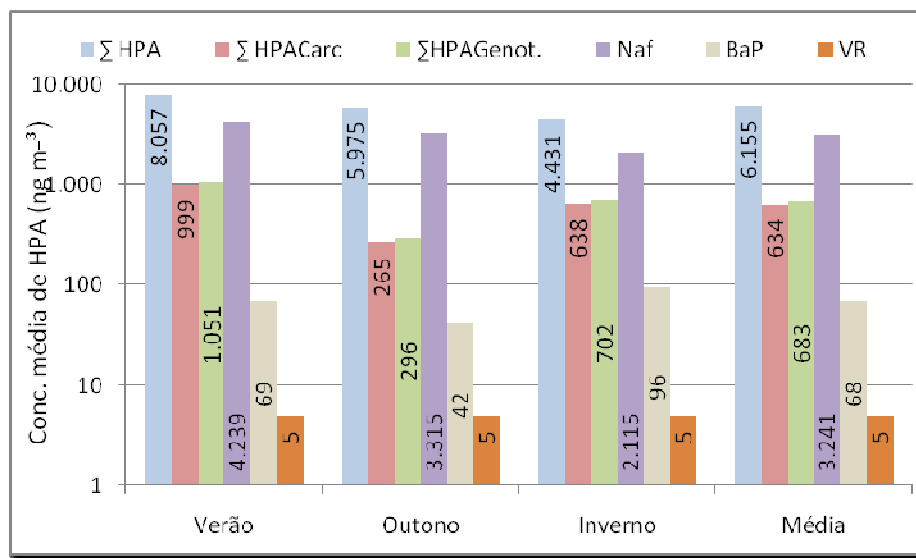


Figura 31. Concentrações médias de HPAs encontradas no verão, outono e inverno e média geral e valor BaP de Hemminki *et al.* 1997

Σ HPA – concentração média total dos HPAs; Σ HPA_{carc.} – concentração média dos HPAs carcinogênicos; Σ HPA_{genot.} – concentração média dos HPAs genotóxicos; Média – concentração média das três etapas de avaliação.

Mais de 10% dos compostos de HPA encontrados na avaliação de verão foram de compostos de HPA classificados com carcinogênicos e/ou genotóxicos (WHO, 1998). Não é possível garantir limites de exposição seguros para substâncias reconhecidamente carcinogênicas e/ou genotóxicas, assim os limites de exposição ocupacional devem ser mantidos o mais baixo possível (ACGIH, 2008).

5.2.6 Análise estatística do nível de HPA no interior da fundição

Foi realizado um teste de normalidade de Shapiro e Wilk para a distribuição das concentrações médias das amostras coletadas. O teste indicou que houve uma distribuição normal para as amostras coletadas em fase particulada, enquanto, as concentrações médias coletadas em fase gasosa e as concentrações médias da

fase particulada somada às concentrações médias da fase gasosa não apresentaram distribuição normal. Como as concentrações médias determinadas em fase particulada tiveram uma distribuição normal, foi possível aplicar um teste de análise de variância (ANOVA) para dois fatores. Para as outras duas concentrações médias foi aplicado teste não paramétrico de Kruskal e Wallis. O teste de variância (ANOVA) identifica se houve diferença estatisticamente significativa, mas não indica onde ocorreu esta diferença. Então, para identificar onde houve a diferença, foi aplicado teste de Scheffe's. Por outro lado, para as concentrações médias que não tiveram distribuição normal, foi aplicado teste não paramétrico de Kruskal e Wallis. Os dois fatores analisados foram: local de amostragem e período de coleta de amostras.

5.2.6.1 Análise estatística das concentrações de HPA individuais coletadas em fase gasosa e em fase particulada

A análise do comportamento estatístico das concentrações médias encontradas em fase particulada somada às presentes em fase gasosa (FP+FG) foi realizada por meio da aplicação do teste não paramétrico de Kruskal e Wallis. Primeiramente, em relação ao fator local de amostragem (P1, P2, P3 e P4), foi identificada diferença significativa para naftaleno (Naf), acenafteno (Ace) e antraceno (Ant), sendo identificado P2 como o local onde houve a diferença significativa. Quanto ao fator período de avaliação (verão, outono e inverno), o teste identificou diferença significativa em todos os compostos carcinogênicos e/ou genotóxicos (Flt, BaA, Cri, BbF, BkF, BaP, IP, DBahA e BghiP) e a diferença ocorreu no verão, a exceção foi indeno[1,2,3-cd]pireno (IP), em que a diferença ocorreu no inverno, como pode ser visto na Tabela 23.

Naftaleno foi o composto de HPA mais abundante durante toda a avaliação. Contudo, as concentrações mais elevadas foram sempre verificadas em P2, área de vazamento do metal fundido nos moldes de areia aglutinada com resina fenólica. Muito provavelmente, as concentrações de naftaleno mais altas deveram-se aos seguintes fatores: a formação desse composto durante o processo de combustão dos aglutinantes dos moldes de areia resinada; a combustão incompleta do gás

liquefeito de petróleo (GLP) usado para o aquecimento dos cadinhos, onde era vazado o metal fundido, após término do processo de fusão no forno de indução. No processo de fundição de ferro, o metal é fundido a temperaturas que podem variar de 1.400 °C a 1.700 °C, pois os compostos de HPA podem ser formados devido à combustão incompleta dos aglutinantes dos moldes de areia (KNECHT, 1986).

Tabela 23. Análise estatística de Kruskal e Wallis das concentrações médias de HPA fase particulada junto com a fase gasosa (FP+FG) com respectivos valores de p encontrados

Composto	Valor de p		Conclusão
	Local amostrado	Período avaliado	
Naf	0,0024	0,4861	P2
Aci	0,1544	0,9931	
Ace	0,0524	0,1941	
Flu	0,0415	0,9651	P2
Ant	0,0456	0,7354	P2
Fen	0,0915	0,8642	
Flt	0,9085	0,0003	Verão
Pir	0,8519	0,2824	
BaA	0,9251	<0,001	Verão
Cri	0,8009	0,0001	Verão
BbF	0,7399	0,0009	Verão
BkF	0,9782	0,0003	Verão
BaP	0,7278	0,0006	Verão
IP	0,4888	0,0143	Inverno
DBahA	0,6885	0,0075	Verão
BghiP	0,4574	0,0066	Verão

O contato do metal fundido com os aglutinantes, usados na preparação dos moldes de areia, causou a reação de combustão incompleta dessas substâncias orgânicas, formando os HPAs. E o naftaleno foi o principal HPA formado. Assim, P2 (área de vazamento do metal fundido nos moldes) foi a principal fonte de emissão de HPA, apresentando os maiores níveis de concentração dentre os 4 pontos de amostrados. Os outros três pontos amostrados estavam mais afastados da principal fonte, logo apresentaram concentrações mais baixas, pois receberam influências do deslocamento do vento, uma vez que a área de produção tem três amplas portas de entrada que permanecem abertas durante todo o processo de produção. P4 registrou a menor concentração média na avaliação de verão. Para isso contribuíram o fato de os moldes vazados em P4 eram menores do que os moldes de areia vazados em P2, o arranjo físico da área de produção favoreceu uma melhor

circulação do ar no local. Essa condição foi promovida pela existência de duas amplas portas instaladas em frente a esse setor. Quanto à diferença registrada no verão deveu-se ao ritmo intenso na produção da empresa e não a fatores climáticos, pois, tratava-se de uma área semi fechada, a qual sofria menor influência das variações atmosféricas externas.

5.2.6.2 Análise estatística das concentrações médias dos HPAs individuais coletadas em fase gasosa

Aplicando o teste estatístico não paramétrico de Kruskal e Wallis nas concentrações médias dos HPAs encontradas em fase gasosa (FG), foi identificada diferença significativa, em relação ao fator local de amostragem, para naftaleno ($p = 0,0021$) e acenafteno ($p = 0,162$). Quando analisado o fator período de avaliação, o teste identificou diferença significativa em três HPAs classificados como carcinogênicos e/ou genotóxicos, que foram os seguintes: fluoranteno ($p = 0,421$), benzo[a]antraceno ($p < 0,0001$) e criseno ($p < 0,0001$). O teste identificou também que a diferença ocorreu no verão para os três, como mostrado na Tabela 24.

Tabela 24. Análise estatística de Kruskal e Wallis das concentrações médias de HPA coletadas em fase gasosa (FG) com respectivos valores de p encontrados

Composto	Valor de p		Conclusão
	Local amostrado	Período avaliado	
Naf	0,0021	0.4375	P2
Aci	0,1260	0.7880	
Ace	0,0162	0.4227	P2
Flu	0,0528	0.6215	
Ant	0,0550	0.4008	
Fen	0,0789	0.6514	
Flt	0,4289	0.0421	verão
Pir	0,1854	0.2824	
BaA	0,9469	<0.0001	verão
Cri	0,7410	<0.0001	verão
BbF	0,5368	0.6889	
BkF	0,5716	0.7698	
BaP	0,5486	0.3471	
IP	0,0956	0.3667	
DBahA	0,5240	0.9967	
BghiP	0,2721	0.7612	

5.2.6.3 Análise estatística das concentrações de HPA individuais coletadas em fase particulada (FP)

As concentrações médias dos compostos de HPA em fase particulada obedeceram a uma distribuição normal, identificada por meio do teste de normalidade de Shapiro e Wilk. Sendo assim, foi possível realizar um teste de análise de variância (ANOVA) para dois fatores: local de amostragem e período de avaliação. O teste de análise de variância (ANOVA) identificou que houve diferença estatisticamente significativa para naftaleno (F Snedecor = 0,0192), acenaftileno (F Snedecor = 0,0413) e acenafteno (F Snedecor = 0,0019). Posteriormente, foi aplicado teste de Scheffe's para identificar se houve diferença quanto ao fator local de amostragem, sendo identificada diferença significativa no verão para naftaleno ($p = 0,0064$). O teste de Scheffe's, para o fator período de avaliação, identificou que houve diferença estatisticamente significativa em P1 para acenaftileno ($p = 0,0119$) e para acenafteno ($p = 0,0010$), como pode ser visto na Tabela 25.

Tabela 25. Análise estatística de variação (ANOVA) das concentrações médias de HPA coletadas em fase particulada (FP) com os respectivos valores de p encontrados

Composto	Valor de F Snedecor	Valor de p			Conclusão
		Local amostrado	Período avaliado	Interação local e período	
Naf	0,0192	0,1912	0,0064		verão
Aci	0,0413	0,0119	0,2160	0,3992	P1
Ace	0,0019	0,0010	0,4664	0,0039	P1
Flu	0,2695		ns		
Ant	0,4806		ns		
Fen	0,7575		ns		
Flt	0,2133		ns		
Pir	0,6858		ns		
BaA	0,1622		ns		
Cri	0,6863		ns		
BbF	0,9147		ns		
BkF	0,4841		ns		
BaP	0,2520		ns		
IP	0,7074		ns		
DBahA	0,6380		ns		
BghiP	0,6554		ns		

ns – não houve diferença estatisticamente significativa

Os resultados encontrados podem ser explicados pelo fato de o acenafteno, em fase particulada, ter sido encontrado, apenas, em P1, na avaliação de inverno, ficando ausente das amostras de verão e de outono, neste local de amostragem. Com relação ao acenaftileno, este HPA foi encontrado em P1 apenas na amostra de verão e em fase particulada. Ambos apresentaram baixas concentrações. Quanto ao naftaleno, as concentrações médias encontradas em fase particulada foram muito baixas, esteve quase que exclusivamente presente em fase gasosa.

5.3 Avaliação de HPA no exterior da fundição

Em todas as amostras analisadas foram pesquisados 16 HPAs: naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoranteno, benzo[k]fluranteno, benzo[a]pireno, indeno[1,2,3-cd]pireno, benzo[ghi]perileno e dibenzo[ah]antraceno.

A Tabela 26 mostra os níveis de concentrações totais para os 16 HPAs avaliados no verão, no outono e no inverno. No período de verão, em que as temperaturas atmosféricas, a incidência da radiação solar e a umidade relativa são mais elevadas, as concentrações foram as mais baixas, variando entre uma faixa de 3,91 e 6,96 ng m⁻³, apresentando uma concentração média de 5,56 ng m⁻³. No outono, segunda etapa de avaliação, e no inverno, terceira etapa de avaliação, os níveis de concentrações totais foram semelhantes, com uma leve predominância para a avaliação realizada no inverno. Os níveis de concentrações totais no outono variaram entre 11,17 ng m⁻³ e 25,39 ng m⁻³, sendo a concentração média total de 18,21 ng m⁻³. No segundo dia de avaliação no outono (18,08 ng m⁻³), houve um aumento superior a 60% em relação ao primeiro dia, enquanto que no terceiro dia avaliado, esse aumento foi de quase 130%. Na avaliação de inverno, os níveis de concentrações atmosféricas tiveram comportamento semelhante à avaliação de outono, com algumas poucas diferenças. A amostra coletada no primeiro dia de avaliação apresentou a concentração total mais baixa, com 14,82 ng m⁻³; a concentração total máxima foi encontrada no terceiro dia de avaliação (29,57 ng m⁻³) e a concentração no segundo dia (25,84 ng m⁻³) foi muito próxima da avaliação do terceiro dia. Os valores encontrados nesta Tese foram semelhantes aos divulgados

na literatura, em que nos períodos mais frios as concentrações de HPA atmosféricos são mais elevadas (CARICCHIA *et al.*, 1999; SIENRA *et al.*, 2001; KENDALL *et al.*, 2001; SMITH e HARRISON, 1996).

A Tabela 26 mostra também que o acenafteno (Ace) foi sempre o composto de HPA que apresentou o menor nível de concentração atmosférica em todas as amostras. Além disso, este HPA não foi detectado em nenhuma das três amostras analisadas no verão e também no inverno. Todavia, o fenantreno (Fen) apresentou os níveis de concentração mais elevados em todas as amostras analisadas. No verão, a concentração média do Fen foi de 2,18 ng m⁻³; no outono a concentração média atmosférica foi de 6,12 ng m⁻³, representando quase 180% de elevação em comparação com o encontrado no verão. No inverno, a concentração média total foi de 6,73 ng m⁻³, representando um valor superior a 200% em relação à média encontrada no verão.

O benzo[a]pireno (BaP) é reconhecido como o carcinogênico mais agressivo entre os HPAs, sendo utilizado como indicador de risco de carcinogenicidade. Esse HPA apresentou concentrações, em todas as três etapas de avaliação (verão, outono e inverno), em torno de 10% dos compostos classificados como carcinogênicos (11,84%; 8,46% e 9,25%, verão, outono e inverno, respectivamente). Em relação aos compostos classificados como genotóxicos, o BaP teve comportamento semelhante (10,78%; 7,55% e 8,25%, verão, outono e inverno, respectivamente).

Analisando a soma dos 16 compostos de HPA avaliados, pode-se verificar que no verão a soma dos compostos classificados como carcinogênicos representou 27,14% dos HPAs. No outono, este índice foi elevado para 33,57%. Esta tendência foi confirmada no inverno em que o percentual atingiu quase 38%. Quanto aos compostos classificados como genotóxicos, os índices foram 29,85%, 37,97% e 42,48%, nos períodos de verão, outono e inverno, respectivamente.

Tabela 26: Concentrações de HPA no exterior da fundição encontradas nas três etapas de avaliação

Composto	NAA	Verão				Outono				Inverno			
		Am 1	Am 2	Am 3	Média	Am 1	Am 2	Am 3	Média	Am 1	Am 2	Am 3	Média
(ng m ⁻³)													
Naf	2	0,08	0,25	0,97	0,43	1,15	0,56	0,21	0,64	0,59	1,88	0,35	0,94
Aci	3	ND	0,06	0,38	0,15	1,35	0,62	0,23	0,73	0,49	1,11	0,10	0,57
Ace	3	ND	ND	ND	ND	0,32	0,19	0,09	0,20	0,15	0,31	ND	0,15
Flu	3	0,20	0,46	0,73	0,46	1,88	1,21	0,47	1,19	1,13	2,04	1,87	1,68
Fen	3	2,47	1,64	2,44	2,18	8,62	6,19	3,55	6,12	4,56	6,78	8,86	6,73
Ant	3	0,22	0,07	0,38	0,22	0,70	0,65	2,08	1,14	0,56	3,69	0,61	1,62
Flt	4	0,84	0,20	0,38	0,47	2,39	1,61	1,06	1,69	1,36	2,09	2,56	2,00
Pir	4	0,64	0,27	0,36	0,42	1,81	1,39	0,65	1,28	1,21	1,65	2,46	1,77
BaA	4	0,12	0,06	0,09	0,09	0,64	0,46	0,26	0,45	0,44	0,59	1,04	0,69
Cri	4	0,18	0,03	0,12	0,11	1,02	0,62	0,44	0,69	0,62	1,06	2,58	1,42
BbF	5	0,17	0,11	0,17	0,15	1,27	0,84	0,53	0,88	0,77	1,29	3,04	1,70
BkF	5	0,08	0,06	0,09	0,08	0,86	0,59	0,23	0,56	0,59	0,72	1,37	0,89
BaP	5	0,18	0,17	0,20	0,18	0,73	0,68	0,29	0,57	0,59	0,54	1,11	0,75
IP	6	0,22	0,20	0,25	0,22	1,15	1,02	0,44	0,87	0,79	0,88	1,37	1,01
DBahA	5	0,24	0,20	0,23	0,22	0,45	0,43	0,32	0,40	0,33	0,41	0,48	0,41
BghiP	6	0,16	0,13	0,17	0,15	1,05	1,02	0,32	0,80	0,64	0,80	1,77	1,07
Σ HPAs		5,80	3,91	6,96	5,56	25,39	18,08	11,17	18,21	14,82	25,84	29,57	23,41
Σ HPA Carc.		2,03	1,03	1,53	1,53	8,51	6,25	3,57	6,11	5,49	7,58	13,55	8,87
Σ HPA Genot.		2,19	1,16	1,70	1,68	9,56	7,27	3,89	6,91	6,13	8,38	15,32	9,94

NAA – número de anéis aromáticos; nd - não detectado; Am1 – amostra coleta no primeiro dia de avaliação em cada uma das três etapas avaliadas; Am2 – amostra coleta no segundo dia de avaliação em cada uma das três etapas avaliadas; Am3 – amostra coleta no terceiro dia de avaliação em cada uma das três etapas avaliadas.

Nas três amostras avaliadas no verão não foi encontrada, em nenhuma delas, a presença de acenafteno (Ace). No entanto, o acenaftileno (Aci) só foi detectado em duas amostras. Estes dois compostos representaram exceções, apenas na avaliação realizada no verão, pois, os demais 14 compostos de HPA foram encontrados em todas as amostras analisadas. O fenantreno (Fen) foi o composto predominante em todas as amostras analisadas e apresentou sempre as maiores concentrações, como pode ser visto na Figura 32. A amostra 2 apresentou uma concentração de fenantreno (Fen) superior a $1,5 \text{ ng m}^{-3}$. Entretanto, as amostras 1 e 3 apresentaram concentrações muito próximas entre si, em que atingiram quase $2,5 \text{ ng m}^{-3}$. A variação do nível de concentrações de naftaleno (Naf) foi mais ampla, variou de $0,08 \text{ ng m}^{-3}$ a $0,97 \text{ ng m}^{-3}$.

O comportamento das concentrações encontradas no verão, no outono e no inverno mostrou-se semelhante, como pode ser visto nas Figuras 32, 33 e 34. Contudo, o patamar da avaliação no verão, Figura 32, foi mais baixo do que os patamares no outono e no inverno, Figuras 33 e 34. Nas avaliações realizadas no outono todos os 16 compostos de HPA foram detectados, mas, no inverno, o acenaftaleno não foi detectado nas amostras coletadas.

Não apenas no verão, mas em todas as três etapas avaliadas, o fenantreno foi o composto mais abundante, nas quais as concentrações atmosféricas oscilaram entre $1,64$ e $2,47 \text{ ng m}^{-3}$ no verão; entre $3,55$ e $6,1 \text{ ng m}^{-3}$ no outono e entre $4,56$ e $8,86 \text{ ng m}^{-3}$ no inverno. Depois do fenantreno, no verão, as amostras de naftaleno (Naf) e de fluoreno (Flu), ambas coletadas no terceiro dia de avaliação, e as amostras de fluoranteno (Flt) e de pireno (Pir) ambas coletadas no primeiro dia de avaliação, apresentaram as concentrações mais elevadas, com níveis de concentrações superiores a $0,5 \text{ ng m}^{-3}$. As demais foram encontradas em níveis de concentrações inferiores.

A Figura 33 mostra que, na avaliação de outono, todas as amostras de fluoranteno (Flt) apresentaram níveis de concentrações superior a 1 ng m^{-3} , sendo que a amostra coletada no primeiro dia foi superior a 2 ng m^{-3} . Além do fluoranteno (Flt), em pelo menos uma das amostras analisadas de criseno (Cri), benzo[b]fluoranteno (BbF) e indeno[1,2,3-cd]pireno (IP) foi ultrapassado o nível de concentração de 1 ng m^{-3} .

No inverno, como mostra a Figura 34, o nível de 2 ng m^{-3} foi ultrapassado em pelo menos uma das amostras para antraceno (Ant), fluoranteno (Flt),pireno (Pir), criseno (Cri) e benzo[b]fluoranteno (BbF). As concentrações do fenantreno (Fen) variaram de 4,56 a $8,86 \text{ ng m}^{-3}$, comportamento muito semelhante ao verificado na avaliação de outono, em que as concentrações variaram de 3,55 a $8,62 \text{ ng m}^{-3}$. Porém, a variação ocorreu em um patamar superior ao encontrado na avaliação de verão. A Tabela 26 mostra que do fenantreno ao benzo[ghi]perileno as concentrações de HPA foram as mais elevadas. Esta observação foi para as amostras coletadas no terceiro dia de avaliação no inverno.

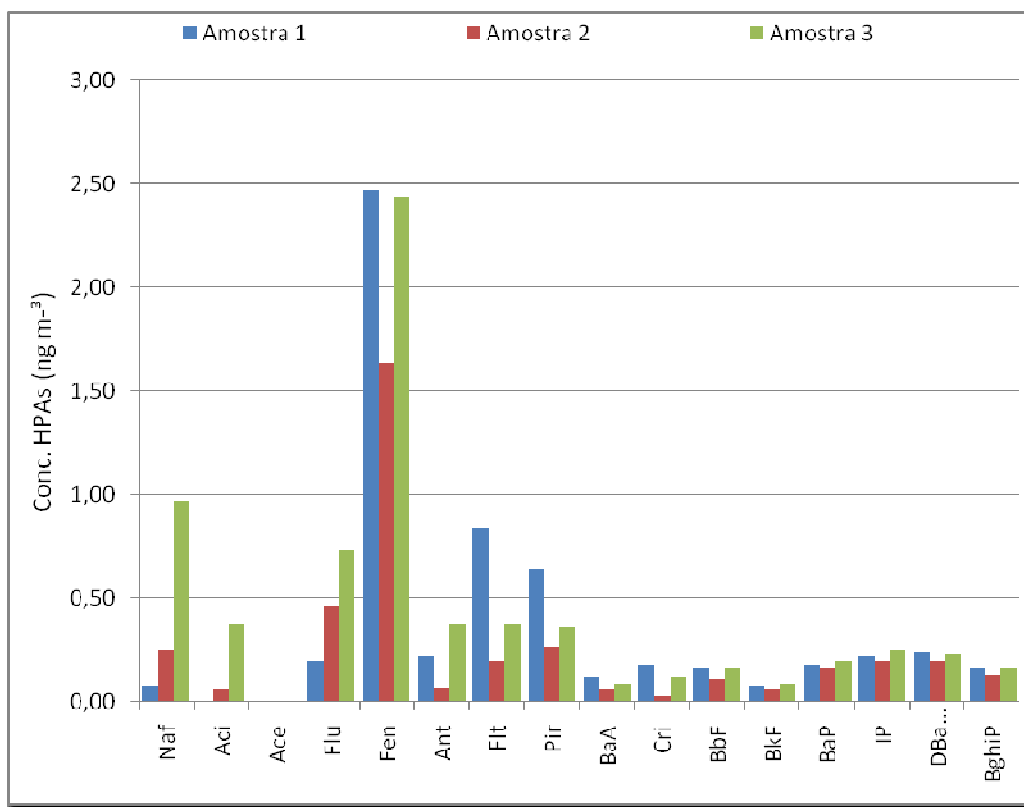


Figura 32: Variação das concentrações das três amostras coletadas no verão no entorno da fundição

Amostra 1 – amostra coleta no primeiro dia na avaliação de verão; Amostra 2 - amostra coleta no segundo dia na avaliação de verão; Amostra 3 - amostra coleta no terceiro dia na avaliação de verão.

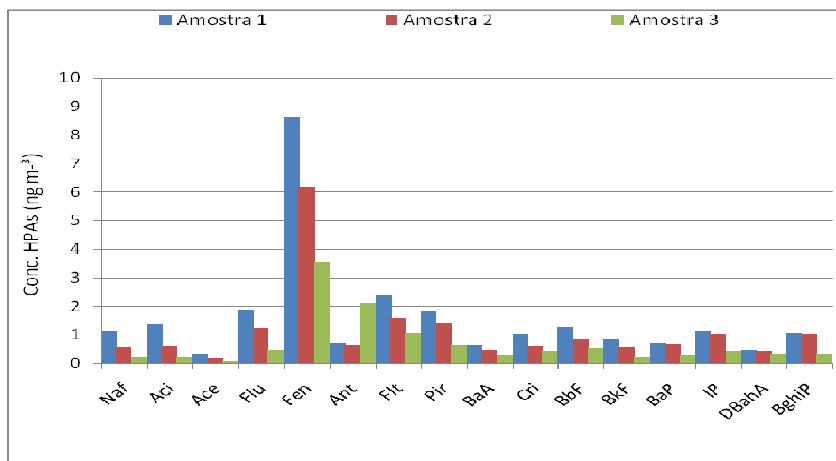


Figura 33: Variação das concentrações das três amostras coletadas no outono no entorno da fundição

Amostra 1 – amostra coleta no primeiro dia na avaliação de outono; Amostra 2 - amostra coleta no segundo dia na avaliação de outono; Amostra 3 - amostra coleta no terceiro dia na avaliação de outono.

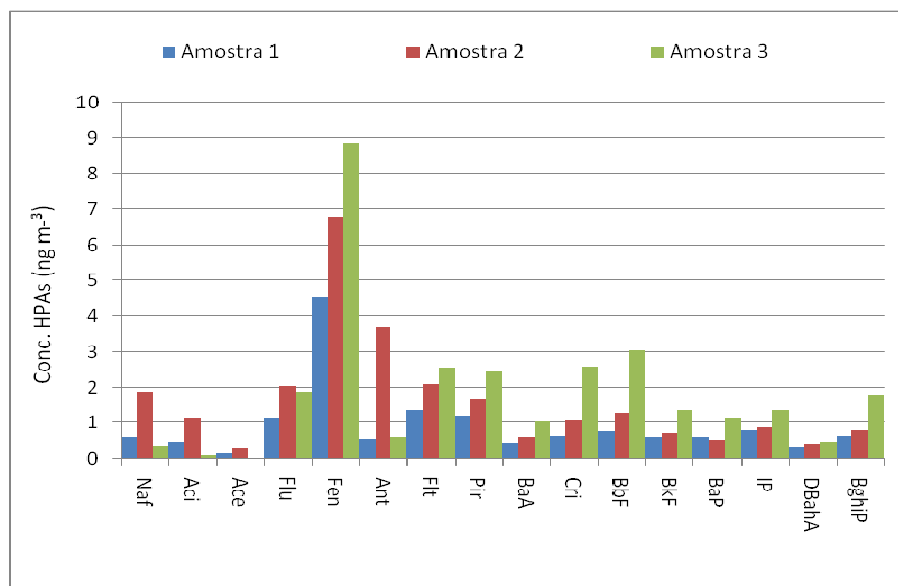


Figura 34. Variação das concentrações das três amostras coletadas no inverno no entorno da fundição

Amostra 1 – amostra coleta no primeiro dia na avaliação de inverno; Amostra 2 - amostra coleta no segundo dia na avaliação de inverno; Amostra 3 - amostra coleta no terceiro dia na avaliação de inverno.

As concentrações médias de todos os 16 compostos de HPA avaliados apresentaram níveis mais baixos no verão. As concentrações médias encontradas no outono e no inverno foram sempre superiores às encontradas no verão e iguais entre si (Tabela 26). De uma forma geral, não houve diferença estatisticamente significativa entre as concentrações encontradas no outono e no inverno.

5.3.1 Perfil da variação das concentrações médias entre os HPAs não carcinogênicos coletados nas três etapas de avaliação

Analisando apenas os compostos classificados como não carcinogênicos (Naf, Aci, Ace, Flu, Fen, Ant, Pir e BghiP), segundo critérios adotados pela (WHO, 1998), as concentrações de fenantreno (Fen) foram sempre mais elevadas, independentemente do período em que foram avaliadas. No verão, fenantreno alcançou nível de 2 ng m^{-3} ; no outono e no inverno estas médias foram superiores a 6 ng m^{-3} (Tabela 27). Os demais compostos permaneceram abaixo de 2 ng m^{-3} .

O benzo[ghi]perileno (BghiP) não é classificado como carcinogênico, mas é classificado como genotóxico, segundo critério adotado pela WHO (1998). Este HPA apresentou no outono ($0,80 \text{ ng m}^{-3}$) uma concentração média superior a 400% em relação à concentração média encontrada no verão ($0,15 \text{ ng m}^{-3}$). Essa percentagem foi mais elevada na comparação do verão com o inverno, em que a concentração média no inverno ($1,07 \text{ ng m}^{-3}$) foi mais de 600% superior. Os valores encontrados nesta Tese estão de acordo com os encontrados na literatura, sendo que nos dois períodos mais frios avaliados apresentaram concentrações até superiores aos encontrados por Vasconcellos *et al.* (2003). Estes autores encontraram concentrações de $0,15 \text{ ng m}^{-3}$, $0,33 \text{ ng m}^{-3}$ e $0,43 \text{ ng m}^{-3}$ em três locais distintos do Estado de São Paulo. Os valores encontrados nesta Tese são superiores também aos encontrados por Netto *et al.* (2001). Esses autores encontraram $0,99 \text{ ng m}^{-3}$ na cidade de Niterói e $2,78 \text{ ng m}^{-3}$ na cidade do Rio de Janeiro, ambas com intenso tráfego veicular.

A concentração média de naftaleno (Naf) no outono foi quase 50% superior à encontrada no verão. No inverno, a concentração de Naf foi quase 120% mais elevada em relação ao verão. Os valores encontrados neste estudo para o Naf foram

superiores aos encontrados por Kendall *et al.* (2001), em estudo desenvolvido em 2001 na cidade de Londres, Grã-Bretanha, em que as concentrações médias anual, avaliadas em dois locais diferentes, foram $0,03 \text{ ng m}^{-3}$ e $0,04 \text{ ng m}^{-3}$. Embora nesta Tese, o naftaleno tenha sido classificado como não carcinogênico (WHO, 1998), há resultados de estudos com animais que consideram o naftaleno como provavelmente carcinogênico para o homem. A Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC) classifica também o naftaleno como possivelmente carcinogênico humano. Além disso, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América do Norte (EPA) alerta que, quando inalado cronicamente, o naftaleno pode causar danos ao sistema nervoso central, danificar ou destruir células sanguíneas, causando anemia hemolítica, causar também danos nos rins e ao fígado; causar alergia de pele, irritação nos olhos, na pele e no trato respiratório (LU *et al.*, 2005).

Tabela 27. Concentrações médias gerais de HPA no entorno da fundição nas três etapas de avaliação

Composto	Concentrações média (ng m ³)		
	Verão	Outono	Inverno
Naf	0,43	0,64	0,94
Aci	0,22	0,73	0,57
Ace	nd	0,20	0,15
Flu	0,46	1,19	1,68
Fen	2,18	6,12	6,73
Ant	0,22	1,14	1,62
Flt	0,47	1,69	2,00
Pir	0,42	1,28	1,77
BaA	0,09	0,45	0,69
Cri	0,11	0,69	1,42
BbF	0,15	0,88	1,70
BkF	0,08	0,56	0,89
BaP	0,18	0,57	0,75
IP	0,22	0,87	1,01
DBahA	0,22	0,40	0,41
BghiP	0,15	0,80	1,07
Σ HPA total	5,60	18,21	23,40
Σ Carcinogênicos	1,68	6,91	9,94
Σ Genotóxicos	1,83	7,71	11,01

nd – não detectado

5.3.2 Concentrações médias gerais dos HPAs classificados como carcinogênicos nas três etapas avaliadas

As concentrações médias dos compostos classificados como carcinogênicos (Flt, BaA, Cri, BbF, BkF, BaP, IP e DBahA) (WHO, 1998) foram sempre mais elevadas na avaliação de inverno em relação às avaliações realizadas no outono e no verão. Embora as concentrações no inverno tenham apresentado valores aparentemente superiores aos encontrados no outono, são estatisticamente iguais. No caso do fluoranteno que apresentou a média mais elevada, a concentração média no inverno ($2,00 \text{ ng m}^{-3}$) foi superior em mais de 300% a concentração média avaliada no verão ($0,47 \text{ ng m}^{-3}$). Por outro lado, a concentração média avaliada no outono ($1,69 \text{ ng m}^{-3}$) foi quase 85% da avaliada no inverno, mas comparando os valores encontrados no outono e no verão, verifica-se que a concentração média no outono foi quase 260% superior, como pode ser visto na Tabela 28.

No inverno, a concentração média encontrada para BaA foi de $0,69 \text{ ng m}^{-3}$. Este valor foi de 660% superior ao encontrado no verão ($0,09 \text{ ng m}^{-3}$) e 400% superior ao encontrado no outono ($0,45 \text{ g m}^{-3}$)

Os resultados encontrados para o BaA nesta Tese são compatíveis com os encontrados na literatura para diferentes cidades: Nápoles, Itália (CARICCHIA *et al.*, 1999), Niterói e Rio de Janeiro, Brasil (NETTO *et al.*, 2001), São Paulo, Brasil (VASCONCELLOS *et al.* 2001), Londres, Grã Bretanha (KENDALL *et al.*, 2001), Birmingham, Grã-Bretanha (BAEK *et al.* 1991), Birmingham, Grã-Bretanha (SMITH e HARRISON, 1996); Los Angeles, EUA (FERNANDEZ *et al.* 2004).

Na análise do criseno (Cri), a concentração média encontrada no inverno foi de $1,42 \text{ ng m}^{-3}$. Este valor foi 1200% maior do que a concentração encontrada no verão ($0,11 \text{ ng m}^{-3}$) e 500% superior a encontrada no outono ($0,69 \text{ ng m}^{-3}$).

Comparando as concentrações nos dois períodos mais críticos, outono e inverno, verifica-se que a concentração média no inverno foi superior em mais de 100% a encontrada no outono. Comparando com os resultados encontrados por Fernandez *et al.* (2004) em Los Angeles, Califórnia, EUA ($0,38 \text{ ng m}^{-3}$), a concentração média encontrada no inverno nesta Tese foi superior em mais de 250%. Foi observado que os resultados encontrados nesta Tese estão de acordo com os encontrados por Schnelle-Kreis *et al.* (2001) na cidade de Munique,

Alemanha. Resultados semelhantes foram encontrados também por outros autores, como por exemplo, Vasconcellos *et al.* (2003) na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), Brasil; Rajput e Lakhani (2008) na cidade de Agra, Índia; Bhargava *et al.* (2004), na cidade de Lucknow, Índia; Wingfors *et al.* (2001) na cidade de Gothenburg, Suécia.

O benzo[b]fluoranteno (BbF) apresentou uma concentração média no inverno de $0,75 \text{ ng m}^{-3}$. Este valor foi 300% superior ao valor observado no verão ($0,18 \text{ ng m}^{-3}$) e 200% superior ao valor encontrado no outono ($0,25 \text{ ng m}^{-3}$).

Os resultados aqui apresentados estão de acordo com os valores encontrados na literatura para diferentes cidades: Paris e Toulouse, França (DEJEAN *et al.*, 2009), São Paulo, Brasil (BOUROTTE *et al.*, 2005), Hung Hom, China (GUO *et al.*, 2003).

O benzo[k]fluoranteno (BkF) apresentou em cada período avaliado quase a metade das concentrações encontradas para o BbF, porém, ambos apresentaram perfis semelhantes. Ao se analisar o percentual entre os períodos avaliados verifica-se um valor proporcional. No verão, foi observada a concentração média mais baixa ($0,08 \text{ ng m}^{-3}$). Em comparação com outono, o valor encontrado ($0,56 \text{ ng m}^{-3}$) foi 700% superior ao encontrado no verão. No inverno, o valor encontrado ($0,89 \text{ ng m}^{-3}$) foi mais de 1.100% superior em relação ao valor encontrado no verão e quase 60% ao valor médio encontrado no outono. A variação encontrada nesta Tese está de acordo com os valores encontrados por Bourotte *et al.* (2005), que encontraram respectivamente concentrações de $1,23 \text{ ng m}^{-3}$ e $1,64 \text{ ng m}^{-3}$ para o BbF e BkF. Nesta Tese, a relação BbF/BkF foi de 2,25; 1,57 e 1,91 no verão, outono e inverno, respectivamente. No estudo de Bourotte *et al.*, 2005, estas relações foram de 1,62 e 1,80, respectivamente. Portanto, os resultados desta Tese estão de acordo com os valores de Bourotte *et al.* (2005) em estudo realizado na cidade de São Paulo.

Relações semelhantes foram encontradas também em outros estudos, como os relatados por Dejean (2009) nas cidades de Paris e de Toulouse, França; Guo *et al.* (2003) nas cidades de Hung Hom e de Kwun Tong, China; Netto *et al.* (2001) nas cidades de Niterói e do Rio de Janeiro, Brasil; Baek *et al.* (1992) na cidade de Londres, Grã-Bretanha e Smith e Harrison (1996) na cidade de Birmingham, Grã-Bretanha.

O benzo[a]pireno (BaP) apresentou uma concentração média no inverno de $0,75 \text{ ng m}^{-3}$. Este valor foi 300% superior ao valor observado no verão ($0,18 \text{ ng m}^{-3}$) e 200% superior ao valor encontrado no outono ($0,57 \text{ ng m}^{-3}$)

Os valores encontrados nesta Tese para o BaP estão de acordo com os encontrados na literatura: São Paulo (VAZ, 2003); Londres (BAEK *et al.*, 1992), Londres (BAEK *et al.*, 1991), Niterói e Rio de Janeiro (NETTO *et al.*, 2001), São Paulo (VASCONCELLOS *et al.*, 2001), Londres (KENDALL *et al.*, 2001), Birmingham, Grã-Bretanha (SMITH e HARRISON, 1996) e Atenas, Grécia (MANDALAKIS *et al.*, 2002).

O indeno[1,2,3-cd]pireno (IP) apresentou um perfil semelhante aos encontrados para Cri, BbF, BkF e BaP, ou seja, no verão a concentração média foi de $0,22 \text{ ng m}^{-3}$ e no outono o valor encontrado foi de $0,87 \text{ ng m}^{-3}$; representando um acréscimo, em relação ao verão, de quase 200%. A tendência de alta foi observada, também, no inverno, em que foi encontrada concentração média de $1,01 \text{ ng m}^{-3}$, significando uma elevação em torno de 16%, em relação aos valores de outono. Todavia, ao compararmos a concentração média no verão com a encontrada no inverno, verificamos que houve um aumento de quase 360%. Esses resultados são semelhantes aos relatados por Baek *et al.* (1991), que encontraram concentrações de IP entre $0,94$ e $2,12 \text{ ng m}^{-3}$ em estudo realizado em Londres. Assemelham-se também aos encontrados por Netto *et al.* (2001) que avaliaram as concentrações de HPA atmosféricos nas cidades de Niterói e do Rio de Janeiro (Brasil) e obtiveram valores entre $0,86 \text{ ng m}^{-3}$ e de $1,75 \text{ ng m}^{-3}$ respectivamente; aos de Vasconcellos *et al.* (2001), em estudo realizado em três cidades na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), inclusive a capital, e encontraram concentrações de $0,22 \text{ ng m}^{-3}$; $0,44 \text{ ng m}^{-3}$ e $0,49 \text{ ng m}^{-3}$, para o indeno[1,2,3-cd]pireno (IP); aos de Motelay-Massei *et al.* (2006), em estudo realizado em Le Havre (França) em área industrializada, encontrando concentração média de $0,19 \text{ g m}^{-3}$ após terem analisados 25 amostras de HPA atmosféricos. Todavia, Bourotte *et al.* (2005) encontraram concentrações mais elevadas, que variaram entre $2,47$ e $4,71 \text{ ng m}^{-3}$.

O dibenzo[ah]antraceno (DBahA) no verão apresentou o mesmo nível de concentração do IP, em que o valor encontrado foi de $0,22 \text{ ng m}^{-3}$. Contudo, no outono a concentração média encontrada foi de $0,40 \text{ ng m}^{-3}$, representando um

aumento maior de 80% em relação ao verão e no inverno a concentração média permaneceu no mesmo patamar, ou seja, foi encontrado um valor de 0,41 ng m⁻³. Portanto, houve variação no nível de concentração apenas entre a avaliação realizada no verão e as realizadas no outono e no inverno. Comparando com dados disponíveis na literatura no Brasil, verificamos que Vaz (2003) não detectou a presença de DBahA, em estudo realizado em área urbana na cidade de São Paulo; Vasconcellos *et al.* (2003) encontraram concentrações médias, em três sítios estudos na RMSP, entre 0,062 e 0,76 ng m⁻³; Netto *et al.* (2001) encontraram concentrações médias entre 0,061 e 0,21 ng m⁻³.

A Tabela 28 mostra as concentrações individuais dos compostos de HPA classificados como carcinogênicos e/ou genotóxicos encontrados nesta Tese e os resultados de alguns estudos relatados na literatura. Pode-se observar que os resultados apresentados nesta Tese estão de acordo com os encontrados em diversas outras pesquisas.

Por questões metodológicas, o amostrador PUF (equipamento de coleta de amostras de HPA de grande volume) foi colocado dentro da área industrial da empresa avaliada, porém sem receber interferência direta das emissões geradas na fundição. Dessa forma, os valores de concentração de HPA encontrados no entorno da fundição foram diferentes dos encontrados no interior, como esperado. Contudo, os níveis encontrados nesta Tese são semelhantes a diversos estudos realizados em todas as partes do Mundo, seja em áreas urbanas com intenso tráfego veicular, em áreas industriais, regiões costeiras e áreas rurais. A área estudada nesta Tese é um misto de área rural mesclada a algumas indústrias instaladas na região há mais de 30 anos, período em que não havia restrições ambientais para exercer tais atividades. Porém, no momento atual, o município tem 100% de seu território pertencente a uma Área de Proteção de Manancial (APM), responsável por abastecer uma boa parte das águas da represa Guarapiranga, uma das duas mais importantes da Região Metropolitana de São Paulo.

Tabela 28: Comparação entre com as concentrações de HPA carcinogênicos e/ou genotóxicos observados nesta Tese e os relatados da literatura

Compostos	Esta Tese			Netto et al., 2001; Niterói e Rio de Janeiro		Vasconcellos et al., 2003; São Paulo			Bourotte et al., 2003; São Paulo,		Caricchia et al., 1999; Nápoles, Itália			Motelay-Massei et al., 2006; Le Havre, França		Monoli et al., 2004; Thessaloniki, Grécia			Kendall et al., 1996; Londres		
	V	O	I	V		I			O		V	O	I	Méd. anual			Méd. anual			Méd. anual	
				A1	A2	A1	A2	A3	A1	A2	A1	A2	A3				A1	A2	A3	A1	A2
Fit	0,47	1,69	2,00	0,30	1,34	0,15	0,07	0,09	0,68	0,14	0,16	1,03	1,03	2,01	1,11	1,70	1,44	0,06	0,09		
BaA	0,09	0,45	0,69	0,13	1,71	0,26	0,40	0,13	0,46	0,59	0,14	0,91	0,91	0,10	1,12	1,54	1,12	0,73	0,16		
Cri	0,11	0,69	1,42	0,24	2,72	0,43	0,40	0,29	0,51	0,43	0,34	1,58	1,58	0,46	1,50	1,98	1,83	0,65	0,97		
BbF	0,15	0,88	1,70	1,34	4,01	0,30	0,40	0,38	1,23	1,64	-	-	-	0,34	2,10	2,44	2,34	0,33	0,63		
BkF	0,08	0,56	0,89	0,21	0,67	*	*	*	0,76	0,91	-	-	-	0,10	0,89	1,03	0,95	0,36	0,59		
BaP	0,18	0,57	0,75	0,33	1,23	0,17	0,28	0,13	0,52	1,32	0,20	1,08	1,08	0,08	1,44	1,91	1,23	0,27	0,55		
IP	0,22	0,87	1,01	0,86	1,75	0,44	0,49	0,22	2,47	4,71	0,92	2,12	2,12	0,19	2,05	2,51	2,54	0,20	0,44		
DBahA	0,22	0,40	0,41	0,06	0,21	0,76	0,06	0,11	-	-	0,07	0,16	0,16	0,02	0,43	0,52	0,45	0,01	0,03		
BghiP	0,15	0,80	1,07	0,99	2,78	0,33	0,43	0,15	2,36	1,73	1,97	4,66	4,66	0,20	2,78	4,68	4,25	0,93	1,78		
SomaHPA carc.	1,52	6,11	8,87	3,47	13,64	2,51	2,11	1,35	6,63	9,74	1,83	6,88	6,88	3,30	10,64	13,63	11,90	2,61	3,46		
Soma HPA genot.	1,67	6,91	9,94	4,46	16,42	2,84	2,54	1,50	8,99	11,47	3,80	11,54	11,54	3,50	13,42	18,31	16,15	3,54	5,24		

V – avaliação realizada no verão; O – avaliação realizada no outono; I – avaliação realizada no inverno; A1 – área 1 estudada; A2 – área 2 estudada; A3 – área 3 estudada; anual – média anual; Méd. - média

5.3.3 Perfil das concentrações totais de HPA carcinogênicos nas três etapas de avaliação

Na Figura 35, pode-se ver que as concentrações médias de HPA total das amostras coletadas no verão, classificados como carcinogênicos (WHO, 1998), variaram de uma concentração média mínima de $1,03 \text{ ng m}^{-3}$, no segundo dia de avaliação (este foi o dia com maior umidade relativa na avaliação de verão) a uma concentração média máxima de $2,03 \text{ ng m}^{-3}$, no primeiro dia de avaliação; o terceiro dia de avaliação apresentou uma concentração média intermediária de $1,53 \text{ ng m}^{-3}$. Nesse dia de avaliação, foi registrada a temperatura média mais elevada e a umidade relativa mais baixa, como pode ser visto na Tabela 29. A concentração obtida no terceiro dia de amostragem foi igual à concentração média encontrada na avaliação do verão.

No outono, a concentração média total de HPA nas três amostras coletadas foi de $6,11 \text{ ng m}^{-3}$, muito semelhante à concentração encontrada na amostra 2, que foi de $6,25 \text{ ng m}^{-3}$. A amostra 1 apresentou o maior valor encontrado, que foi de $8,51 \text{ ng m}^{-3}$, representando um valor de quase 140% acima do valor médio encontrado no outono. A amostra 3 representou o valor mínimo encontrado na avaliação de outono, ou seja, $3,57 \text{ ng m}^{-3}$, representando um valor de quase 60% da média do período, mas a diferença entre a concentração mais elevada e a mais baixa encontrada foi de quase 240%. Nesse dia de amostragem, foi registrada a umidade relativa mais elevada dos três dias de avaliação no outono, embora a temperatura ambiente registrada tenha sido a mais baixa, como mostra a Tabela 29. *Comparando com os valores encontrados no verão com os encontrados no outono, podemos verificar que no outono a concentração média ($6,11 \text{ ng m}^{-3}$) dos compostos de HPA, classificados como carcinogênicos, foi quase 300% mais elevada ($1,53 \text{ ng m}^{-3}$) do que a concentração média do verão.*

No inverno, a concentração média total de HPA foi de $8,87 \text{ ng m}^{-3}$. A amostra 3 apresentou o valor mais elevado, em que foi encontrado um valor de $13,55 \text{ ng m}^{-3}$, representando um valor 50% superior à concentração média do inverno. Se comparada com a amostra 1, que apresentou a menor concentração total de HPA no inverno ($5,49 \text{ ng m}^{-3}$), verificamos que a amostra 3 foi quase 150% mais elevada. A concentração média no inverno foi quase 6 vezes superior à concentração média encontrada no verão, com um valor de 480% mais elevado. Em

relação à concentração média encontrada no outono, o valor médio no inverno foi 45% superior.

Comparando o maior e o menor valor de concentração de HPA encontrados nesta Tese, verifica-se que entre a amostra 3 (13,55 ng m⁻³), coletada no inverno, e a amostra 2 (1,03 ng m⁻³), coletada no verão, encontrou-se um valor 13 vezes mais elevado na amostra coletada no inverno.

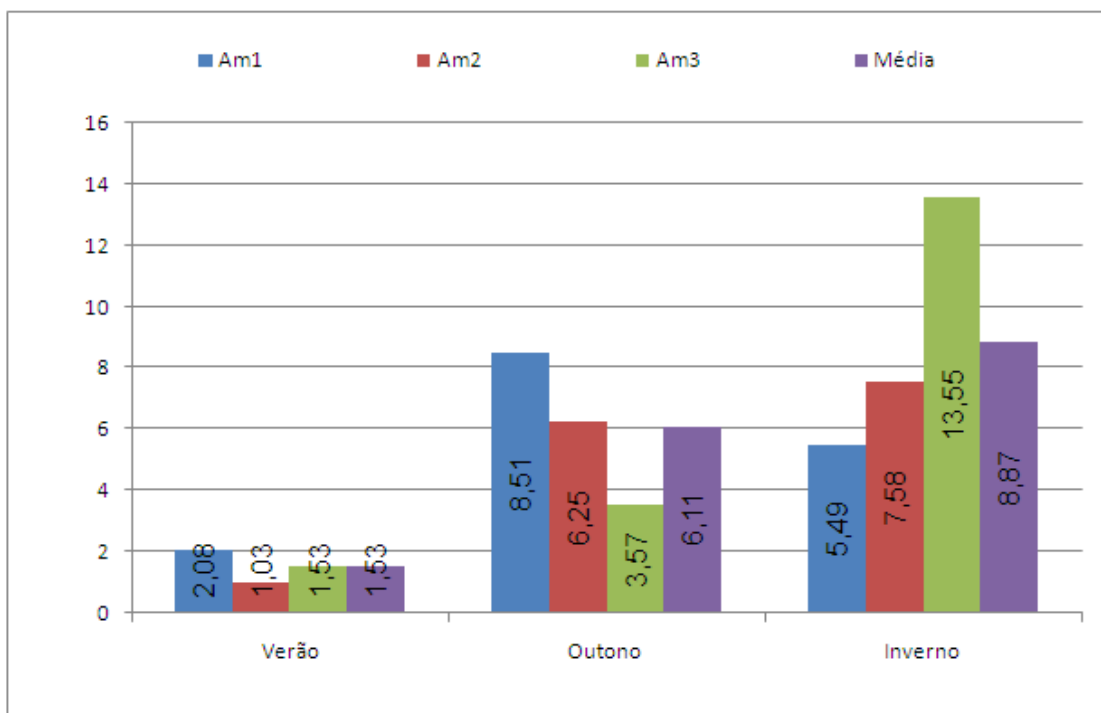


Figura 35. Perfil das concentrações totais de HPA carcinogênicos nas três etapas de avaliação

Am1 – amostra coletada no primeiro dia de cada etapa de avaliação; Am2 – amostra coletada no segundo dia de cada etapa de avaliação; Am3 – amostra coletada, no terceiro dia de cada etapa de avaliação; Média – concentração média em cada etapa de avaliação (verão, outono e inverno).

Tabela 29: Condições meteorológicas durante os períodos de avaliação

Etapa de avaliação	Data de avaliação	T. ambiente (°C)	P (mm Hg)	UR (%)
Verão	25/02/08	26,9	697,6	63,7
	26/02/08	24,6	697,1	71,0
	27/02/08	27,3	704,7	57,0
Outono	27/05/08	24,6	697,1	71,0
	28/05/08	21,0	699,2	69,0
	29/05/08	20,3	698,4	75,0
Inverno	15/07/08	27,3	704,7	57,0
	16/07/08	21,0	705,1	41,0
	17/07/08	22,7	700,3	41,3

P – pressão atmosférica; UR – umidade relativa; T – temperatura.

5.3.4 Relação entre os compostos de HPA carcinogênicos e não carcinogênicos encontrados no verão, outono e inverno

A Figura 36 mostra que mais de 20% da concentração média do total de HPA analisado no verão eram de compostos classificados como carcinogênico (WHO, 1998) enquanto que no outono e no inverno estes HPAs representavam 1/3. A Figura 37 mostra que o BaP foi responsável por 10% do total de HPAs carcinogênicos encontrados nesta Tese.

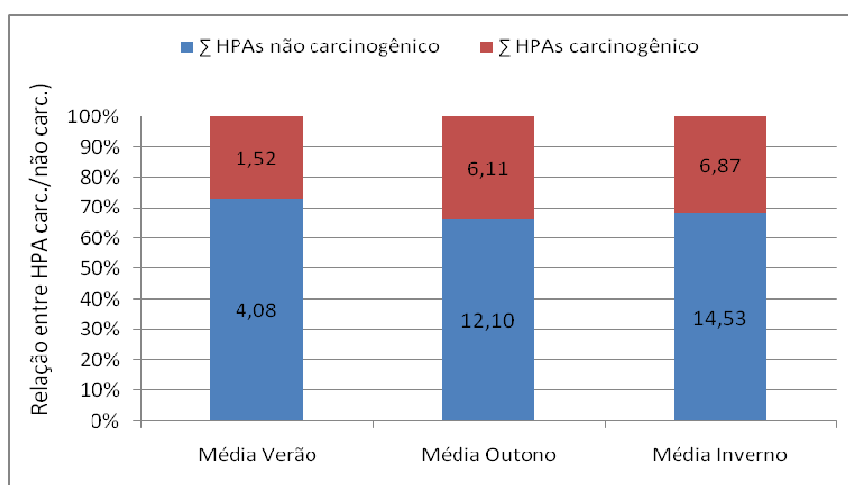


Figura 36. Relação entre os compostos de HPA carcinogênicos e não carcinogênicos analisados nas três estações climáticas

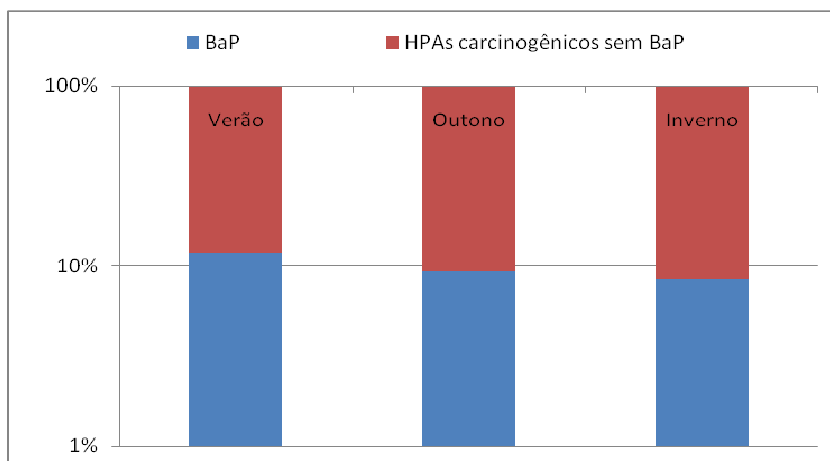


Figura 37. Percentagem de BaP entre os HPAs carcinogênicos

Gráfico construído em escala logarítmica

5.4 Análise estatística da carcinogenicidade e genotoxicidade

Utilizando-se o teste ANOVA com dois fatores [etapa de avaliação (verão, outono e inverno) e genotoxicidade], obteve-se F de Snededor ($F = 10,81$ e $p < 0,001$) indicando que houve diferença estatisticamente significativa.

5.5 Análise estatística para verificação das interferências climáticas nos níveis de concentrações de HPAs encontrados

Foi aplicado o teste ANOVA com dois fatores, concentração de HPA e estação climática (verão, outono e inverno) nas avaliações ambientais realizadas. O resultado obtido mostrou que houve diferenças estatisticamente significativas para seis dos 16 HPAs estudados: fluoranteno (Flt), pireno (Pir), benzo[a]antraceno (BaA), benzo[b]fluoranteno (BbF), indeno[1,2,3-cd]pireno (IP) e dibenzo[ah]antraceno (DBahA). Desses seis compostos, apenas o pireno não é classificado como carcinogênico (WHO, 1998).

Posteriormente, foram realizados testes de Scheffe's para cada composto de HPA que apresentou diferença estatisticamente significativa, com a finalidade de

verificar onde houve essa diferença significativa. Assim, o teste Scheffe's indicou que houve diferença estatisticamente significativa entre a variável verão e as variáveis outono e inverno, para todos os seis HPAs. Todavia, o teste Scheffe's, também, indicou que os níveis de concentrações encontrados no outono são estatisticamente semelhantes aos encontrados no inverno.

5.6 Relação entre as concentrações de HPAs encontrados nas avaliações de verão, outono e inverno

As relações dos HPAs avaliados nos três períodos podem ser vistas na Tabela 30. Analisando a relação inverno/verão, podemos verificar que em todas as relações o índice foi sempre superior a 1, o que salienta mais um vez a predominância dos HPAs no inverno. O composto que apresentou a menor relação foi o dibenzo[ah]antraceno (DBahA), um pouco abaixo de 2. Os compostos mais leves, com dois e três anéis aromáticos tiveram as menores relações entre inverno e verão. Do grupo dos mais leves, ou seja, com 2 e 3 anéis aromáticos, apenas o antraceno ultrapassou a relação de três (7,36). Os compostos que apresentaram as maiores relações foram os classificados como carcinogênicos, tendo sido obtido os maiores índices para o criseno (Cri), benzo[b]fluoranteno (BbF) e o benzo[k]fluoranteno (BkF). A relação do benzo[a]pireno (BaP) foi superior a quatro. Considerando a soma dos HPAs na relação inverno/verão, a Tabela 30 mostra que o índice de compostos de HPA encontrado no inverno foi mais de 320% superior ao encontrado no verão. Porém, ao analisarmos apenas os compostos classificados como carcinogênicos podemos verificar uma elevação nessa relação, em que os compostos carcinogênicos encontrados no inverno foram 480% mais elevados do que os encontrados no verão.

Porém, estes índices sempre foram menores do que a relação inverno/verão. Nesta etapa de avaliação, o perfil das relações foi mantido. Os HPAs mais leves, de dois e três anéis, apresentaram as menores taxas, também, nesta etapa, o antraceno foi o composto com três anéis em que foi encontrada a maior relação outono/verão, mas inferior a relação inverno/verão. Também os compostos mais pesados apresentaram as maiores relações. Na relação outono/verão, a soma dos

compostos de HPA foi mais de 200% superior a soma dos HPAs encontrados no verão. Por outro lado, a somatória dos HPAs carcinogênicos encontrados no outono foi quase 300% mais elevado do que os encontrados no verão.

As relações entre o inverno, período mais frio e mais seco, e outono, período mesmo frio e úmido, variaram em um intervalo de 1 a 2, com exceção do criseno, em que o índice foi superior a 2, mas o BkF atingiu valor muito próxima a 2. As únicas relações abaixo da unidade foram a do acenaftileno e acenafteno. A soma dos compostos de HPA total encontrados no inverno foi superior em quase 30% a soma dos HPAs encontrados no outono. Todavia, ao analisarmos apenas os compostos classificados como carcinogênicos podemos ver na Tabela 30 que este índice aumenta para 45%.

Tabela 30. Relação dos HPAs avaliados nos períodos de verão, outono e inverno.

	Inverno/Verão	Outono/Verão	Inverno/Outono
Naf	2,19	1,49	1,47
Aci	2,59	3,32	0,78
Ace	-	-	0,75
Flu	3,65	2,59	1,41
Fen	3,09	2,81	1,10
Ant	7,36	5,18	1,42
Flt	4,26	3,60	1,18
Pir	4,21	3,05	1,38
BaA	7,67	5,00	1,53
Cri	12,91	6,27	2,06
BbF	11,33	5,87	1,93
BkF	11,13	7,00	1,59
BaP	4,17	3,17	1,32
IP	4,59	3,95	1,16
DBahA	1,86	1,82	1,03
BghiP	7,13	5,33	1,34
Soma HPA	4,21	3,27	1,29
Soma HPA _{carc.}	5,80	3,99	1,45

Estes valores encontrados estão de acordo com os apresentados na literatura, porém, para os compostos mais pesados e que causam mais danos à saúde humana estas relações se apresentaram bem elevadas. Esta diferença de comportamento das concentrações encontradas demonstra o quanto pode a

população estar exposta, em geral, nos períodos mais frios e mais secos. Os resultados encontrados nesta Tese estão de acordo com os relatos encontrados na literatura internacional, em que concentrações mais elevadas de HPA são encontradas nos períodos climáticos de temperaturas mais baixas (GAGA, 2004; MANOLI *et al.*, 2000; CARICCHIA *et al.*, 1999)

5.7 Identificação da fonte de emissão de HPA

A literatura mundial relata que a identificação da origem das fontes emissoras de HPA pode ser realizada por meio das relações das concentrações de HPA encontradas nas amostras. Todavia, RÉ-POPPI (2000) alerta que esses resultados podem sofrer variações nessas relações, pois estas dependem das condições de combustão, das procedências do combustível e da metodologia analítica empregada.

No relato dos estudos que buscaram identificar as fontes emissoras de HPA, a literatura científica mostra alguns autores relacionando compostos, que apresentam massas moleculares iguais como característica para realizar tais relações, como por exemplo: MM 178 – Fen/(Fen+Ant); MM 202 – Flt/(Flt+Pir); MM 228 – BaA/(BaA+Cri); MM 228 – BaA/Cri; MM 276 – IP/BghiP.

Bourette *et al.* (2005) relatam diversos estudos em que os compostos de HPA são caracterizados de acordo com as fontes de emissão, por exemplo, compostos de HPA com 3 e 4 anéis aromáticos são considerados indicadores de exaustão de combustão de diesel e fluoranteno (Flt), pireno (Pir), criseno (Cri) e indeno[1,2,3-cd]pireno (IP) são característicos de emissão veicular, tais como, exaustão de motor a gasolina ou a diesel. Por outro lado, fluorano (Flu) e pireno (Pir), assim como, antraceno (Ant) e fenantreno (Fen) são característicos das seguintes emissões: combustão industrial de óleo, sistema de incineração industrial e queima de biomassa. Bourette *et al.* (2005) citam, também, que criseno (Cri), benzo[a]pireno (BaP), fluoranteno (Flt) e pireno (Pir) são característicos de combustão de carvão. Finalmente, a presença de benzo[a]antraceno (BaA), criseno (Cri), pireno (Pir), fenantreno (Fen) e fluoranteno (Flt) caracteriza emissões de combustão de gás natural.

Na Tabela 31 são mostradas algumas relações de concentrações de HPA encontrados na literatura e nesta Tese para identificar possíveis fontes de emissão de HPA.

A relação entre fluorante e pireno [$FIt/(Flt+Pir)$] nesta Tese ficou próxima da emissão de gasolina por meio de combustão nas três etapas de avaliação: verão, outono e inverno, como pode ser visto na Tabela 31. A relação $BghiP/IP$ se assemelha à emissão veicular e ficou próxima da emissão de fonte de diesel. As relações $BaA/(BaA+Cri)$ e $IP/(IP+BghiP)$, nos três períodos de amostragem, sugerem mais uma vez a possibilidade da fonte emissora ser a combustão de diesel a responsável predominante na região, talvez não sendo, contudo, exclusiva, já que há fontes de combustão de carvão ou de madeira. A relação BaA/BaP na avaliação de verão sugere a dominância de emissão de gasolina e as relações de HPA de outono e de inverno se aproximam da emissão de combustão de diesel, ou mesmo, de combustão de madeira. A relação BaA/Cri sugere emissão veicular, com fortes indícios de emissão a partir de combustão de gasolina, notadamente, no verão. A relação $IP/BghiP$ aproxima-se muito de emissão de combustão de diesel. Finalmente, a relação $BaP/BghiP$ indica, mais precisamente no verão, ser a emissão oriunda da combustão de gasolina foi predominante na região.

Os resultados desta Tese surgem que a emissão veicular foi a principal fonte emissora dos compostos de HPA encontrados na região avaliada. Muito provavelmente esta situação foi devido ao fato de o município de Embu Guaçu pertencer a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), além de ser circundado por rodovias importantes como a Regis Bittercourt. Contudo, uma das características dos HPAs é alcançar longas distâncias depois de liberados para a atmosfera. Tal situação deverá se agravar substancialmente após a conclusão do Rodoanel, que está sendo construído a poucos quilômetros de distância do local onde foi realizada a avaliação ambiental. Esse Rodoanel é uma auto-estrada de 177 km com duas pistas e seis faixas de rodagem que está sendo construído em torno do centro da RMSP para aliviar o intenso tráfego de veículos pesados (diesel) oriundos do norte e sul do país e que atualmente circulam pelas duas vias urbanas marginais da cidade de São Paulo (Tiête e Pinheiros).

Tabela 31. Identificação das fontes de emissão por meio das relações entre as concentrações de HPA

		BghiP/IP	Flt/(Flt+Pir)	BaA/(BaA+Cri)	IP/(IP+BghiP)	BaA/BaP	BaA/Cri	IP/BghiP	BaP/BghiP
	V	0,69	0,53	0,45	0,59	0,49	0,82	1,46	1,20
Este estudo	O	0,92	0,57	0,40	0,52	0,80	0,65	1,09	0,71
	I	1,06	0,53	0,33	0,49	0,92	0,49	0,95	0,70
		3,5-3,8 ^a	0,43±0,08 ^c		0,18±0,03 ^f	0,5 ^a	0,28-1,2 ^{h,j}	0,42-0,47 ^k	1,25 ^l
Diesel		0,81±0,87 ^a		0,45 ^a	0,46 ^a	1 ^a	0,17-0,36 ^{g,h,j}	0,73-0,76 ^k ~1 ^k	
Tráfego veicular		0,9 ^b	0,36±0,08 ^{c,d}				0,4-0,58 ^l 0,63 ^j		1,3 ^m
									0,4 ^l
Comb. carvão				0,39 ^e	0,55 ^e				
Comb. madeira		0,8 ^a		0,40±0,02 ^f	0,47±0,09 ^f	1 ^a	0,93 ^j		
						0,1 ^g			

a – Li and kamens, 1993; b – De Martinis *et al.*, 2002; c – Gaga, 2004; d - Sicre *et al.*, 1987; e - Grimmer *et al.*, 1985; f - Grimmer *et al.*, 1975; g - Khalili *et al.*, 1995; h – Rogge *et al.*, 1993; Vasconcellos *et al.*, 2003; j – Simcik *et al.*, 1999; k – Caricchia *et al.*, 1999; l – Masclet *et al.*, 1986; m – Lee *et al.*, 1995; Comb. – combustão; V – avaliação de verão; O – avaliação de outono; I – avaliação de inverno.

6 CONCLUSÕES

Os HPAs foram encontrados predominantemente em fase gasosa, nas três estações climáticas do ano avaliadas, no interior da fundição de metais ferrosos. Os HPAs com dois e três anéis aromáticos apresentaram as concentrações mais elevadas, sendo o naftaleno o HPA mais abundante dentre os 16 HPAs estudados. As concentrações de naftaleno oscilaram na faixa de 770 - 12.780 ng m⁻³.

A área de vazamento do metal fundido nos moldes apresentou as concentrações de HPAs mais elevadas durante as três estações climáticas avaliadas.

Os HPAs carcinogênicos e/ou genotóxicos avaliados no interior da fundição foram encontrados predominantemente em fase particulada e foram responsáveis pela presença de 4,44% a 14,40% do total de HPAs encontrados. Na estação climática do inverno foi encontrada a maior percentagem e no outono encontrou-se a menor percentagem. As concentrações de benzo[a]pireno (BaP) foram encontradas em uma faixa de concentração que variou entre 80 ng m⁻³ e 100 ng m⁻³ nas três estações climáticas. Desta forma, BaP representou 5% a 11% do total de HPA carcinogênico encontrado no verão, de 13% a 20% do total de HPA encontrado no outono e de 14% a 16% do total encontrado no verão.

O arsênio foi o único elemento traço encontrado no interior da fundição que ultrapassou a maioria dos limites de tolerância internacionais. Foi encontrado em uma faixa de concentração entre 6,00 e 33,36 ng m⁻³. Conforme esperado, ferro foi o elemento traço com as maiores concentrações no interior da fundição. A presença de elemento traço encontrado no interior da fundição depende muito do tipo de sucata usado pela empresa.

Na avaliação do ambiente externo à fundição, as concentrações de HPA no verão foram mais baixas do que as encontradas no outono e no inverno. Houve uma diferença estatisticamente significativa entre o verão e as estações climáticas outono e inverno.

Fenantreno foi o HPA mais abundante no ambiente externo à fundição nas três estações climáticas avaliadas.

Na avaliação no ambiente externo, os HPAs carcinogênicos e/ou genotóxicos representaram de 30% a 47% do total de HPA encontrado nas três estações climáticas. Benzo[a]pireno representou cerca de 10% dos HPAs carcinogênicos em cada uma das três etapas avaliadas.

As avaliações realizadas no ambiente externo à fundição indicaram que a combustão veicular de diesel e de gasolina são as duas principais fontes emissões na área estudada.

7 REFERÊNCIA

ADZERSEN, K.H.; BECKER, N; STEINDORF, K.; BEYME, R.F. Cancer Mortality in a Cohort of Male German Iron Foundry Workers. *American Journal of Industrial Medicine*. 2003; 43: 295-305.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR) Toxicological Profile for Aluminum. 2008. Disponível em: <www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp22.html>. Acesso em: 22 jan.2010.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological profile for lead. 2007. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf>>. Acesso em: 6 mai. 2008.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological profile for manganese. 2008. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp151.pdf>>. Acesso em: 7 mai. 2008.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR) Toxicological Profile for Arsenic. 2007. Disponível em: <www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.html>. Acesso em: 10 set. 2009.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR) Toxicological Profile for Cadmium. 2008. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp5.pdf>>. Acesso em: 8 nov. 2009.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR) Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. 1995. Disponível em: <www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.html>. Acesso em: 22 out. 2006.

AMERICAN CONFERENCE OF GOVERNMENTAL INDUSTRIAL HYGIENIST (ACGIH). Threshold Limit Values (TLVs) for Chemical Substances and Physical Agents Biological Exposure Indices for 2008. Cincinnati, OH: ACGIH, 2008.

ARCHIBONG, A.E.; RAMESH, A.; NIAZ, M.S.; BROOKS, C.M.; ROBERSON, S.I.; LUNSTRA, D.D. Effects of Benzo(a)pyrene on Intra-testicular Function in F-344 Rats. *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2008; 5(1): 32-40.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO (ABIFA). Disponível em: <http://www.abifa.com.br/noticias_do.php?id=418>. Acesso em: 7 ago. 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO. 2004. Disponível em: <www.abmbrasil.com.br/cim/download/Joao_de_Deus.pps> . Acesso: 24 jan. 2006.

ALBINET, A.; LEOZ-GARZIANDIA, E.; BUDZINSKI, H.; VILLENAVE, E. Sampling precautions for the measurement of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air. *Atmospheric Environment*. 2007; 41: 4988-4994.

ALTEKAR, R.V. Desenvolvendo a Estratégia de Gerenciamento da Cadeia de Suprimentos (GCS) para o setor de Fundição na Índia – Desafios e Temas. <http://www.abifa.com.br/adm/upload/cadernos_tecnicos/21_arq.pdf> Acessado em: [2006 jan 24]

ASSUNÇÃO, J.V.; Pesquero, C.R. Dioxinas e Furanos: Origens e Riscos. *Revista de Saúde Pública, São Paulo*. 1999; 33 (5).

AXELSON, O.; DAHLGREN, E.; JANSSON, C.D.; REHNLUND, S.O. Arsenic exposure and mortality: a case-referent study from a Swedish copper smelter. *British Journal of Industrial Medicine*. 1978; 35: 8-15.

AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.M. *As Bases Toxicológicas da Ecotoxicologia*. São Carlos: RiMa, 2003. São Paulo: InterTox. 2003; 340 p.

AZEVEDO, D.A.; SANTOS, C.Y.M.; AQUINO NETO, F.R. Identification and Seasonal Variation of Atmospheric Organic Pollutants in Campos dos Goytacazes, Brazil. *Atmospheric Environment*. 2002; 36: 2383-2395.

AZEVEDO, D.A.; MOREIRA, L.S.; SIQUEIRA, D.S. Composition of extrac tabela organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. *Atmospheric Environment*. 1999; 33:4987-5001.

BENCKO, V; SLÁMOVÁ, A. Best practices for promoting farmers' health: the case of arsenic history. *J Public Health*. 2007; 15: 279-288.

BAEK, S.O.; GOLDSTONE, M.E.; KIRK, P.W.W.; LESTER, J.N.; PERRY, R. Concentrations of particulate and gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in London air following a reduction in the lead content of petrol in the United Kingdom. *The Science of the Total Environment*. 1992; 111: 169-199.

BAEK, S.O.; GOLDSTONE, M.E.; KIRK, P.W.W.; LESTER, J.N.; PERRY, R. Phase distribution and particle size dependency of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere. *Chemosphere*. 1991; 22(5-6): 503-520.

BANJOO, D.R.; NELSON, P.K. Improved Ultrasonic Extraction Procedure for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Sediments. *Journal of Chromatography A*. 2005; 1066: 9-18.

BHARGAVA, A.; KHANNA, R.N.; BHARGAVA, S.K.; KUMAR, S. Exposure risk to carcinogenic PAHs in indoor-air during biomass combustion whilst cooking in rural India. *Atmospheric Environment*. 2004; 38: 4761-4767.

BIRKETT, J.W.; LESTER, J.N. *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*, Lewis Publishers, Boca Raton, 2003.

BOFFETTA, P.; JOURENKOVA, N.; GUSTAVSSON, P. Cancer risk from occupational and environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons. *Cancer Causes and Control*. 1997; 8:444-472.

BOSETTI, C.; BOFFETTA, P.; VECCHIA, C.L. Occupational Exposures to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Respiratory and Urinary Tract Cancers: A Quantitative Review to 2005. *Annals of Oncology*. 2007; 18: 431-446.

BOUROTTE, C.; FORTIC, M.C.; TANIGUCHID, S.; BÍCEGO, M.C.; LOTUFO, P.A. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment*. 2005; 39: 3799-3811.

BOWLER, R.M.; CONE, J.E. *Segredos em Medicina do Trabalho*. Porto Alegre: Artmed Editora. 2001; 396 p.

CARDOSO, L.M.N.; CHASIN, A.A.M. *Ecotoxicologia do Cádmio e seus Compostos*. Centro de Recursos Ambientais, Salvador. 2001; p.122.

CARICCHIA, A.M.; CHIAVARINI, S.; PEZZA, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment*. 1999; 33: 3731-3738.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/publicacoes.asp>>. Acesso em: 4 dez. 2007

CHANG, K.F.; FANG, G.C.; CHEN, J.C.; WU, Y.S. Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Asia: A review from 1999 to 2004. *Environmental Pollution*. 2006; 142: 388-396.

CIGANEK, M.; NECA, J.; ADAMEC, V.; JANOSEK, J.E.; MACHALA, M. A combined chemical and bioassay analysis of traffic-emitted polycyclic aromatic hydrocarbons. *Science of the Total Environment*. 2004; (334-335): 141-148.

CINCINELLI, A.; BUBBA, M.D.; MARTELLINI, T.; GAMBARO, A.; LEPRI, L. Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy). *Chemosphere*. 2007; 68; 472-478.

COLBORN, T. *et al.* *O futuro roubado*. Porto Alegre: L&PM, 2002, 354 p.

CRIMMINS, B.S.; BAKER, J.E. Improved GC/MS Methods for Measuring Hourly PAH and Nitro-PAH Concentrations in Urban Particulate Matter. *Atmospheric Environment*. 2006; 40: 6764-6779.

DE NICOLA, F.; MAISTO, G.; PRATI, M.V.; ALFANI, A. Temporal variations in PAH concentrations in *Quercus ilex* L. (holm oak) leaves in an urban area. *Chemosphere*. 2005; (61):432-440.

DEPARTMENT FOR ENVIRONMENT, FOOD AND RURAL AFFAIRS (DEFRA). Guidelines for metals and metalloids in ambient air for the protection of human health. Expert Panel on Air Quality Standards. 2009. Disponível em: <<http://www.defra.gov.uk/environment/quality/air/airquality/panels/aqs/documents/metals-and-metalloids.pdf>>. Acesso em: 17 out. 2009.

DEPARTMENT FOR ENVIRONMENT, FOOD AND RURAL AFFAIRS (DEFRA). Consultation on guidelines for metals and metalloids in ambient air for the protection of human health. 2008. Disponível em: <<http://www.defra.gov.uk/corporate/consult/metals-metalloids/>>. Acesso em: 15 out. 2008.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO Mineral (DNPM) / Ministério de Minas e Energia (MME). www.dnpm.gov.br/suma2001/CROMO-Revisado.doc. p. 51-52.

DEJEAN, S.; RAYNAUD, C.; MEYBECK, M.; MASSA, J.P.D.; SIMON, V. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric urban area: monitoring on various types of sites. *Environ Monit Assess*. 2009, 148:27-37.

EMMENEGGER, C.; KALBERER, M.; SAMBUROVA, V.; ZENOBI, R. High Time Resolution and Size-Segregated Analysis of Aerosol-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol*. 2005; (39):4213-4219.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA): Method 610-Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, In: Federal Register, Rules and Regulations. 49, 209, 1984.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA): Method TO-13A - Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS). 1999. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-13arr.pdf>> . Acesso em: 6 jun 2006.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Economic Impact Analysis of Final Iron and Steel Foundries NESHAP. Final Report - EPA 452/R-03-012. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/atw/ifoundry/ifoundrypg.html>> Acesso em 25 ago. 2007.

ESEN, F.; TASDEMIR, Y.; VARDAR, N. Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey. *Atmospheric Research*. 2008; (88):243-255.

- UNISINOS. Ferros fundidos. Disponível em <http://www.exatec.unisinos.br/~fortis/arquivos/Capitulo10-Ferros_Fundidos.pdf>, acesso em dezembro, 2009.
- FADZIL, M.F.; TAHIR, N.M.; KHAIRUL, W.M.; ZIN, W.M.K.W.M. Concentration and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the town of Kota Bharu, Kelantan Darul Naim. *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*. 2008, 12(3):609-618.
- FATTA, D.; MARNERI, M.; PAPADOPOULOS, A.; SAVVIDES, C.H.; MENTZIS, A.; NIKOLAIDES, L.E.; LOIZIDOU, M. Industrial pollution and control measures for a foundry in Cyprus. *Journal of Cleaner Production*. 2004; 12: 29–36.
- FEISTE KL, REIMCHE W, BACH W, MARQUES PF E REBELLO JMA. Caracterização das propriedades mecânicas de ferro fundido nodular por análise harmônica dos sinais das correntes parasitas. Hannover/Rio de Janeiro, maio, 2002.
- FERNANDEZ, A.E.; MIGUEL, A.H.; FROINES, J.R.; THURAIRATNAM, S.; AVOL, E.D. Seasonal and spatial variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in vapor-phase and pm2.5 in southern California urban and rural communities. *Aerosol Science and Technology*. 2004, (38):447–455.
- FEILBERG, A.; TORBEN NIELSEN, T.; BINDERUP, M.; SKOV, H.; POULSEN, M.W.B. Observations of the effect of atmospheric processes on the genotoxic potency of airborne particulate matter. *Atmospheric Environment*. 2002; 36: 617-4625.
- GAGA, Eftade O. Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition in Ankara. 2004. 254 f. Tese (Doctor of philosophy) - The Middle East Technical University, Ankara, Turquia, 2004. Disponível em: <<http://etd.lib.metu.edu.tr/upload/3/12604857/index.pdf>> . Acesso em: 8 mar. 2008.
- GOMES, M.; DAEMON, I.; AYRES, M.; FERNANDES, P.S. Indústria brasileira de fundição: segmento de peças para o setor automotivo. 09/1996. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/bndes/bndes_pt/Institucional/Publicacoes/Consulta_Expressa/Setor/Mineracao_e_Metalurgia/199609_2.html>. Acesso em: 12 dez. 2009.
- GRIMMER, G.; JACOB, K.W.; NAUJACKE, K.W.; DETTBARN, G. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, azaarenes and thiaarenes emitted from coal-fired residential furnaces by gas chromatography/mass spectrometry. *Analytical Chemistry*. 1985; (322):595-602.
- GUESSER, W.L.; GUEDES, L.C. Desenvolvimentos recentes em ferros fundidos aplicados à indústria automobilística. Trabalho apresentado no Seminário da Associação de Engenharia Automotiva – AEA, São Paulo, 1997.

- GUO, H.; LEE, S.C.; HO, K.F.; WANG, X.M.; ZOU, S.C. Particle-associated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air of Hong Kong. *Atmospheric Environment*. 2003; 37:5307–5317.
- HALEK, F.; NABI, G.H.; KAVOUSHI, A. Polycyclic aromatic hydrocarbons study and toxic equivalency factor (TEFs) in Tehran, IRAN. *Environ. Monit. Assess.* 2008; 143:303-311.
- HANSEN, E.S. A cohort mortality study of foundry workers. *American Journal of Industrial Medicine*. 1997; 32:223–233.
- HEMMINKI, K. *et al.* Aromatic DNA adducts in foundry workers in relation to exposure, life style and CYP1A1 and glutathione transferase M1 genotype. *Carcinogenesis*. 1997; 18(2):345–350.
- HOFFMAN, D.J.; FRANSON, J.C.; PATTEE, O.H.; BUNCK, C.M.; ANDERSON, A. Survival, growth, and accumulation of ingested lead in nestling American Kestrels (*Falco sparverius*). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 1985; 14(1): 89-94.
- INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). Monographs on Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Overall Evaluation of Carcinogenicity: An Updating of Monographs, IARC Monogr. Eval. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/suppl7/suppl7.pdf>>. Acesso em: 15 nov. 2009.
- JOVANOVIĆ, V.Z.; PFENDT, P.A.; JOVANOVIĆ, A.J. Summertime PAH assembly in Mediterranean air: the Herceg Novi sampling station as an example. *J. Serb. Chem. Soc.* 2007; 72(2): 193-204.
- KANASHIRO, M.Y. *et al.* Contaminação do leite humano por organoclorados. Jaboticabal: FUNEP. 1990: 99 p.
- HEMMINKI, K. *et al.* Aromatic DNA adducts in foundry workers in relation to exposure, life style and CYP1A1 and glutathione transferase M1 genotype. *Carcinogenesis*. 1997; 18(2): 345-350.
- KENDALL, M.; HAMILTON, R.S.; WATT, J.; WILLIAMS, I.D. Characterisation of selected speciated organic compounds associated with particulate matter in London. *Atmospheric Environment*. 2001, (35): 2483-2495.
- KNECHT, U.; ELLIEHAUSEN, H.J.; WOITOWITZ, H.J. Gaseous and adsorbed PAH in an iron foundry. *British Journal of Industrial Medicine*. 1986; 43: 834-838.
- LOPES, W.A.; ANDRADE, J.B. Fontes, formação e reatividade e quantificação de hidrocarbonetos (HPA) na atmosfera. *Química Nova*. 1996; 16(5): 497-516.
- LU, R. *et al.* Naphthalene distributions and human exposure in Southern Califórnia. *Atmospheric Environment*. 2005; 39: 489-507.

KRAUSS, M.; WILCKE, W.; MARTIUS, C.; BANDEIRA, A.G.; GARCIA, M.V.B.; AMELUNG, W. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. *Environmental Pollution*. 2005; 135: 143-154.

LANG, C.; TAO, S.; WANG, X.; ZHANG, G.; LI, J.; FU, J. Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Pearl River Delta region, China. *Atmospheric Environment*. 2007; 41: 8370-8379.

LI, C.S.A.; RO, Y.S. Indoor characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere of Taipei. *Atmospheric Environment* 2000; 34: 611-620.

LU, R.*et al.* A Naphthalene distributions and human exposure in Southern California. *Atmospheric Environment*. 2005, 39: 489–507.

LUBIN, J.H.; POTTERN, L.M.; STONE, B.J.; JOSEPH, F.; FRAUMENI Jr, J.F. Respiratory Cancer in a Cohort of Copper Smelter Workers: Results from More Than 50 Years of Follow-up. *American Journal of Epidemiology*. 2000; 151(6).

LUCCHINI, R. et al. Long-term exposure to “low levels” of manganese oxides and neurofunctional changes in ferroalloy workers. *Neurotoxicology*. 1999; 20: 287-97.

MACHADO, I. Processos de fundição e sinterização (Metalurgia do pó). POLI/USP.

Disponível em:

<http://www.poli.usp.br/d/pmr2202/arquivos/Processos%20de%20Fundição%20e%20Sinterização.pdf>. Acesso em: 4 set 2008.

MACIEJJCZYK, P.B.; OFFENBERG, J.H.; CLEMENTE, J.; BLAUSTEIN, M.; THURSTON, G.D.; CHEN, L.C. Ambient pollutant concentrations measured by a mobile laboratory in South Bronx, NY. *Atmospheric Environment*. 2004; 38: 5283-5294.

MALECKI, E.A.; DEVENYI, A.G.; BEARD, J.L.; CONNOR, J.R. Existing and emerging mechanisms for transport of iron and manganese to the brain. *Journal of Neuroscience Research*. 1999; 56: 113-122.

MANDAL, B.K.; KAZUO T. SUZUKI, K.T Arsenic round the world: a review. *Talanta*. 2002; 58: 201-235.

MANDALAKIS, M.; TSAPAKIS, M.; TSOGA, A.; STEPHANOU, E.G. Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece). *Atmospheric Environment*. 2002, 36: 4023-4035.

- MANOLI, E.; KOURAS, A.; SAMARA, C. Profile analysis of ambient and source emitted particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons from three sites in northern Greece. *Chemosphere*. 2004, 56: 867-878.
- MAO, F.; CHEN, C. LIN, Y.; CHEN, M. Airborne particle PM_{2.5}/PM₁₀ mass distribution and particle-bound PAH concentrations near a medical waste incinerator. *Atmospheric Environment*. 2007; 41(11): 2467-2475.
- MARTIN, C.J. *et al.* Zinc Exposure in Chinese Foundry Workers. *American Journal of Industrial Medicine*. 1999; 35: 574-580.
- MARTINS, A.; ALMEIDA, D.A. Gestão da produção em empresas de fundição. Disponível em: <http://www.abepro.org.br/biblioteca/ENECEP2001_TR12_0586.pdf>. Acesso em: 8 dez. 2009.
- MARTINS, I.; LIMA, I.V. Ecotoxicologia do Manganês e seus Compostos. Centro de Recursos Ambientais, Salvador: 2001; 121 p.
- MASIH, A.; TANEJA, A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentrations and related carcinogenic potencies in soil at a semi-arid region of India. *Chemosphere*. 2006; 65: 449-456.
- MATS; HOLMGREN. Produção Sustentável de Fundidos nas Fundições da Suécia. *Revista Fundição e Matérias-Primas* Edição 61, setembro/outubro de 2004.
- MATUO, Y.K. *et al.* Contaminação do Leite Humano por Organoclorados. Jaboticabal: FUNEP. 1990: 99 p.
- McBRIDE, T.J. Metal exposure and effects in American kestrel (*falco sparverius*) nestlings Raised on a smelter-impacted superfund site. 141 f. 2002. Dissertação (Mestrado em environmental toxicology). Faculty of Texas Tech University in Disponível em: <<http://etd.lib.ttu.edu/theses/available/etd-06272008-31295017083592/unrestricted/31295017083592.pdf>>. Acesso em: 18 out 2008.
- MEIJER, S.N.; SWEETMAN, A.J.; HALSALL, C.; JONES, K. Temporal Trends of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the U.K. Atmosphere: 1991–2005. *Environ. Sci. Technol.* 2008; 42: 3213-3218.
- MENDES, R (Org.). *Patologia do Trabalho*. Rio de Janeiro: Atheneu. 1997; 643 p.
- MENICHINI, M.; MONFREDINI, F.; MERLI, F. The temporal variability of the profile of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air: a study in a medium traffic area in Rome, 1993-1998. *Atmospheric Environment*. 1999; 33: 3739-3750.
- MERGLER, D. *et al.* Manganese neurotoxicity, a continuum of dysfunction: Results from a community based study. *Neurotoxicology*. 1999; 20: 327-42.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria 1.339 de 18 de novembro de 1999. In: Doenças relacionadas ao trabalho. Brasília: Ministério da Saúde do Brasil. 2001; 580 p.

MOREIRA, F.R.; MOREIRA, J.C. Os efeitos do chumbo sobre o Organismo Humano e seu Significado para a Saúde. Rev Panam Salud Publica. 2004,15(2): 119-29.

MOREIRA, M.F.; SUSANA, M.G. Ferros fundidos. Disponível em <<http://www.dalmolim.com.br/EDUCACAO/MATERIAIS/Biblimat/fofo.pdf>>. Acesso em: 2 dez. 2009.

MOTELAY-MASSEIA, A.; GARBAN, B.; TIPHAGNE-LARCHER, K.; CHEVREUIL, M.E. Ollivon D. Mass balance for polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban watershed of Le Havre (France): Transport and fate of PAHs from the atmosphere to the outlet. Water Research. 2006; 40: 1995-2006.

MSPC – Informações Técnicas. Ferros e aços II-40: Ferros fundidos. Disponível em <<http://www.mspc.eng.br/ciemat/aco240.shtml>>, acesso em dezembro, 2009.

MYERS, J.E. et al. 2003. The utility of biological monitoring for manganese in Ferroally smelter workers in South Africa. Neurotoxicology 24: 875-883.

NETTO, A.D.P.; BARRETO, R.P.; MOREIRA, J.C.; ARBILLA, G. Preliminary Comparison of PAH in Total Suspended Particulate Samples Taken at Niterói and Rio de Janeiro Cities, Brazil. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2001; 66: 36-43.

NETTO, A.D.P.; MOREIRA, J.C.; DIAS, A.E.X.O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L.F.V.; OLIVEIRA, A.S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): uma revisão metodológica. Química Nova. 2000; 23(6)765-773.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH) - Manual of Analytical Methods. 4th ed., Cincinnati, 1994. Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by GC, Method 5515.: Disponível em: <<http://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/5515.pdf>>. Acesso em: 25 jun. 2006.

NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH (NIOSH) - Manual of Analytical Methods. Method 7300, v. 3 – Elements by ICP. 3. ed. Washington. Disponível em : <<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7300.pdf>>. Acesso em: 15 abr. 2006.

NEVES, F.L. Caracterização de compostos orgânicos voláteis e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como indicadores da qualidade do ar no Rio de Janeiro, 2002. 99 f. (Dissertação de mestrado) - Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz,- 2002.

OANH, N.T.K.; REUTERGARGH, B. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Airborne Particulate Matter at a Location 40 km North of Bangkok, Thailand. *Atmospheric Environment*. 2000; 34: 4557-4563.

OHURA, T.; AMAGAIA, T.; SUGIYAMAB, T.; FUSAYAC, M.; MATSUSHITAC, H. Characteristics of Particle Matter and Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Indoor and Outdoor Air in Two Cities in Shizuoka, Japan. *Atmospheric Environment* 2004; 38: 2045-2054.

OKADA, S. Iron and Carcinogenesis in Laboratory Animals and Humans: A Mechanistic Consideration and A Review of Literature. *Int J Clin Oncol* 1998; 3: 191-203.

OMAR, N.Y.M.J.; ABAS, M.R.B.; KETULY, K.A.; TAHIR, N.Y.M. Concentrations of PAHs in atmospheric particles (PM-10) and roadside soil particles collected in Kuala Lumpur, Malaysia. *Atmospheric Environment*. 2002; 36: 247-254.

PANTHER, B.C.; HOOPER, M.A.; TAPPER, N.J. A comparison of air Particulate Matter and Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Some Tropical and Temperate Urban Environments. *Atmospheric Environment*. 1999; 33: 4087-4099.

PATNAIK, P. Guia geral: propriedades nocivas das substâncias químicas. Belo Horizonte: Ergo. 2002; 1: 546 p.

PEREIRA, M.S.*et al.* Persistent organic pollutants in atmospheric deposition and biomonitoring with *Tillandsia usneoides* (L.) in an industrialized area in Rio de Janeiro state, southeast Brazil – Part II: PCB and PAH. *Chemosphere*. 2007; 67: 1736-1745.

PERES, R.M. Exposição a Contaminantes Ambientais Durante a Gestação e seus Efeitos sobre a Saúde Fetal: Uma Revisão de Literatura. *Revista do Hospital das Clínicas de Porto Alegre*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001; 21(3): 368-378.

PESQUERO, C.R. Avalia o ambiental de compostos orgânicos aromáticos presentes em atmosferas industriais. 2000. 163 f. Tese (Doutorado em ciências) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2000.

RAJPUT, N.; LAKHANI, A. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons at an industrial site in India. *Environ Monit Assess*. 2008, 150(1-4): 273-284.

R -POPPI, Nilva. Hidrocarboneto policíclico aromático e outras substâncias orgânicas na combustão de madeira para produ o de carvão e em particulados atmosférico da cidade de Campo Grande. 2000. Tese (Doutorado em ciências). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Brasil.

RUCHIRAWAT, M.; SETTACHAN, D.; NAVASUMRIT, P.; TUNTAWIROON, J.; AUTRUP, H. Assessment of potential cancer risk in children exposed to urban air pollution in Bangkok, Thailand. *Toxicology Letters*. 2007; 168: 200-209.

- SANDERSON, E.G.; RAQBI, A.; VYSKOCIL, A.; FARANT, J.P. Comparison of particulate polycyclic aromatic hydrocarbon profiles in different regions of Canada. *Atmospheric Environment*. 2004; 38: 3417-3429.
- SANTAMARIA, A.B. Manganese exposure, essentiality e toxicity. *Indian J Med Res*. 2008, 128: 484-500.
- SANTAMARTA, J. A Ameaça dos Disruptores Endócrinos. *Revista Agroecologia e Desenvolvimento Rural Sustentável*, Porto Alegre. 2001; 2: (3).
- SANTIAGO, E.C.; CAYETANO, M.G. Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in the Philippines derived from passive sampler with polyurethane foam disk. *Atmospheric Environment*. 2007; 41: 4138-4147.
- SANTOS, E.L. Parecer Técnico – Formulação de Micronutrientes com Resíduos Tóxicos Perigosos. Ministério da Saúde do Brasil. Secretaria de Atenção à Saúde. Departamento de Ações Programáticas Estratégicas. Área Técnica de Saúde do Trabalhador. Brasília: Fev. 2004, 57 p.
- SCHNELLE-KREIS, J.; GEBEFÜGI, I.; WELZL, G.; JAENSCH, T.; KETTRUP, A. Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. *Atmospheric Environment*. 2001; 35(1): S71-S81.
- SEE, S.W.; BALASUBRAMANIAN, R. Chemical characteristics of fine particles emitted from different gas cooking methods. *Atmospheric Environment*. 2008; 42: 8852-8862.
- SHANNIGRAHI, A.S.; FUKUSHIMA, T.; OZAK, N. Comparison of Different Methods for Measuring Dry Deposition Fluxes of Particulate Matter and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in the Ambient Air. *Atmospheric Environment*. 2005; 39: 653-662.
- SIENRA, M.D.R.; ROSAZZA, N.G.; PRÉNDEZ, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter. *Atmospheric Research*. 2005; 75: 267-281.
- SILVERA, S.A.N.; ROHAN, T.E. Trace elements and cancer risk: a review of the epidemiologic evidence. *Cancer Causes Control*. 2007; 18: 7-27.
- SINGH, K.P.; MALIK, A.; KUMAR, R.; SAXENA, P.; SINHA, S. Receptor modeling for source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere. *Environ. Monit. Assess*. 2008; 136: 183-196.
- SMITH, D.J.T.; HARRISON, R.M. Concentrations, trends and vehicle source Profile of polynuclear aromatic hydrocarbons In the U.K. Atmosphere. *Atmospheric Environment*. 1996; 30(14): 2513-2525.
- SMITH, K.E.C.; NORTHCOTT, G.L.; JONES, K.C. Influence of the Extraction Methodology on the Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Pasture Vegetation. *Journal of Chromatography A*. 2006; 1116: 20-30.

SÖDERSTRÖM, H. *et al.* PAHs and nitrated PAHs in air of five European countries determined using SPMDs as passive samplers. *Atmospheric Environment*. 2005; 39: 1627-1640.

SROGI, K. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environ Chem Lett*. 2007; 5: 169-195.

SUN P, Blanchard P, Brice KA, Hites RA. Trends in polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in the great lakes atmosphere. *Environ. Sci. Technol*. 2006; 40: 6221-6227.

TASDEMIR, Y.; ESEN, F. Dry deposition Fluxes and Deposition Velocities of PAHs at an Urban Site in Turkey. *Atmospheric Environment*. 2007; 41: 1288-1301.

TEIXEIRA, P.J. Avaliação ambiental e biológica da exposição ocupacional aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) gerados em processos produtivos onde ocorre a combustão de matéria orgânica. 2001.110 f. Tese (Dourado em ciências) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, 2007.

TEVES, M.L.U. Lixo Urbano –Contaminação por Resíduos de Tintas e Vernizes. São Paulo: FUNDACENTRO, 2001; 124 p.

THAM, Y.W.F.; TAKEDA, K.; SAKUGAWA, H. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) associated with atmospheric particles in Higashi Hiroshima, Japan: Influence of meteorological conditions and seasonal variations. *Atmospheric Research*. 2008; 88: 224-233.

TSAPAKIS, M.; STEPHANOU, E.G. Occurrence of gaseous and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: study of sources and ambient temperature effect on the gas/particle concentration and distribution. *Environmental Pollution*. 2005; 133:147-156.

VASCONCELLOS, P.C.; ZACARIAS, D.; PIRES, M.A.F.; POOL, C.S.; CARVALHO, L.R.F. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo City, Brazil. *Atmospheric Environment*. 2003; 37: 3009-3018.

VASCONCELLOS, P.C.; SANCHEZ-CCOYLLO, O.; BALDUCCI, C.; MABILIA, R.; CECINATO, A. Occurrence and Concentration Levels of Nitro-PAH in the Air of Three Brazilian Cities Experiencing Different Emission Impacts. *Water Air Soil Pollut*. 2008; 190: 87-94.

VAZ, J.M. Screening direct analysis of PAHs in atmospheric particulate matter with SPME. *Talanta*. 2003; 60: 687-693.

VILLALOBOS-PIETRINI, R. *et al.* A. Mutagenicity and polycyclic aromatic hydrocarbons associated with extractable organic matter from airborne particles $\leq 10 \mu\text{m}$ in southwest Mexico City. *Atmospheric Environment*. 2006; 40: 5845-5857.

WANG, Z.; LI, K.; LAMBERT, P.; YANG, C. Identification, characterization and quantitation of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons and other organic compounds in tire fire products. *Journal of Chromatography A*. 2007; 1139: 14-26.

WESTERDAHL, D.; FRUIN, S.; SAX, T.; FINE, P.M.; SIOUTAS, C. Mobile platform measurements of ultrafine particles and associated pollutant concentrations on freeways and residential streets in Los Angeles. *Atmospheric Environment*. 2005; 39: 3597-3610.

WINGFORSA, H.; SJÖDIN, A.; HAGLUND, P.; BRORSTRÖM-LUNDÉN, E. Characterisation and determination of profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in a traffic tunnel in Gothenburg, Sweden. *Atmospheric Environment*. 2001; 35: 6361-6369.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Principles for Evaluating Health Risks to Reproduction Associated with Exposure to Chemicals. Geneva: 2001. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc225.htm>>. Acesso em: 11 out. 2008.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). 2001. Arsenic and arsenic compounds. Environmental Health Criteria 224. Geneva: United Nations Environment Programme. International Labour Organisation. World Health Organization. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc224.htm>>. Acesso em: 5 ago 2007.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Air Quality Guidelines for Europe, Second Edition. Copenhagen, WHO, Regional Office for Europe (WHO Regional Publications, European Series, No. 91). 2000. Disponível em: <<http://www.euro.who.int/document/e71922.pdf>> Acesso em: 4 ago. 2008.

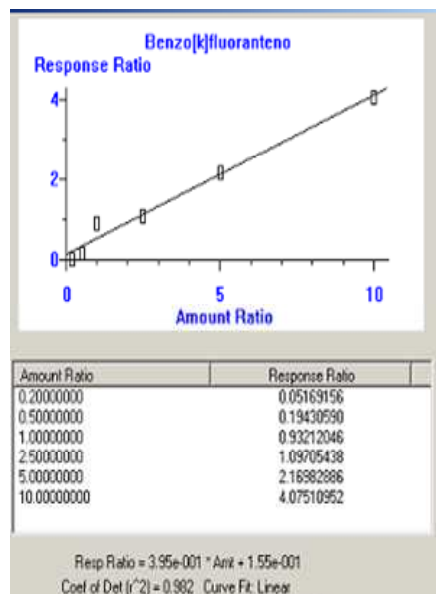
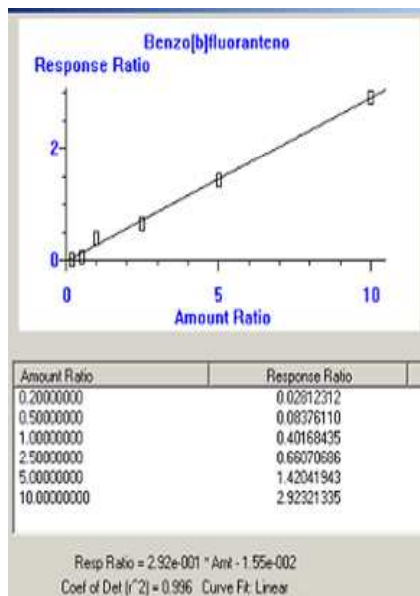
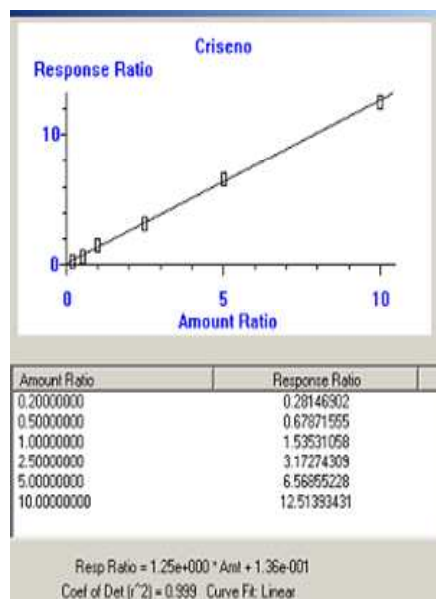
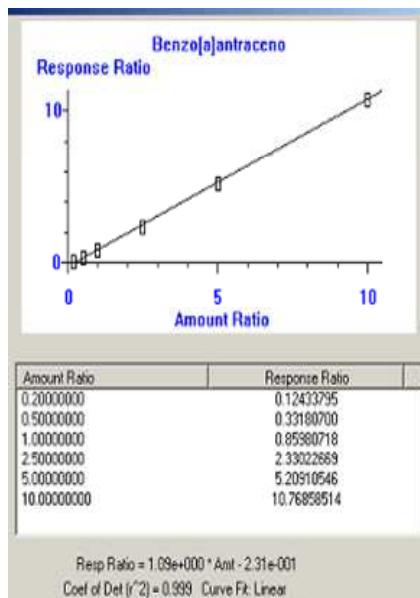
WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Environmental Health Criteria, 202. Selected non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons, 1998. Disponível em: <<http://www.who.int/pes/ehc/corrigenda/202.html>> Acesso em: 10 nov. 2006.

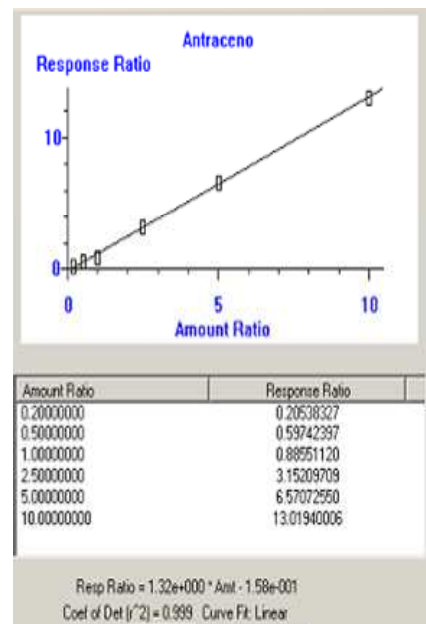
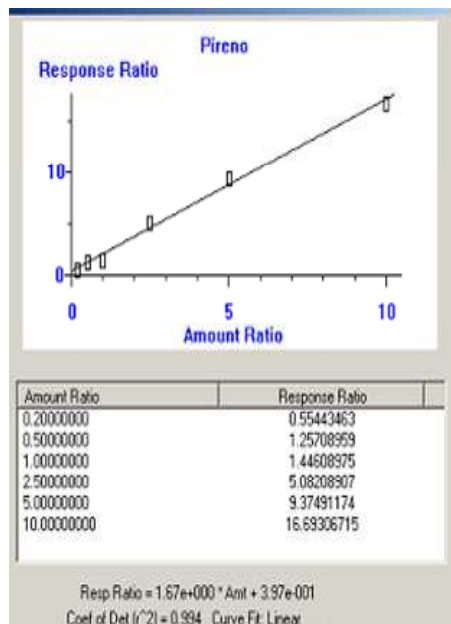
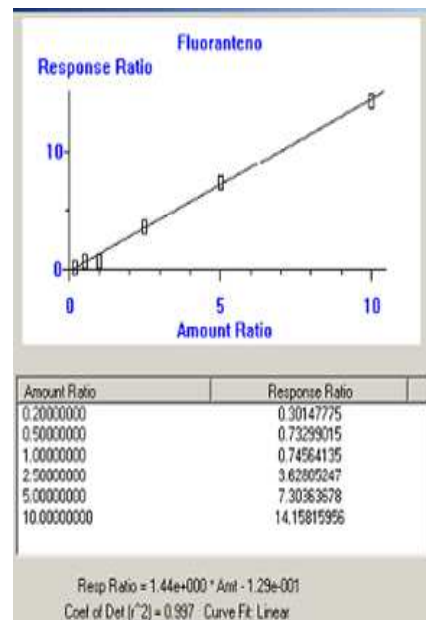
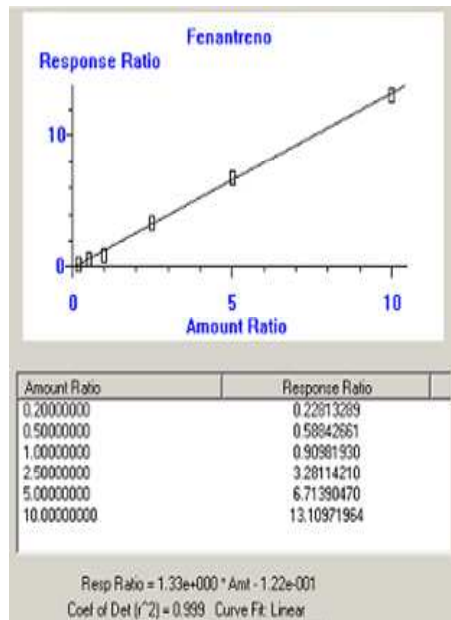
YRJANHEIKKI, E. *et al.* Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in a new coking plant. *AIHAJ*. 1995; 56(8): 782-786.

ZEQUINI, A. Técnica e mineradores: a produção do ferro no Brasil nos séculos XVII-XVIII. Disponível em: <<http://www.preac.unicamp.br/memoria/textos/Anicleide%20Zequini%20-%20completo.pdf>>. Acesso em: 13 dez. 2009.

ANEXO 1

Curvas de calibração dos 16 HPAs





ANEXO 2

Curvas de dos 11 elementos analisados

