

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
CENTRO ESTADUAL DE PESQUISA EM SENSORIAMENTO REMOTO E
METEOROLOGIA - CEPSRM
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SENSORIAMENTO REMOTO

**ESTUDO DE NITRO-HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM
PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS ULTRAFINAS ASSOCIADAS A TÉCNICAS
ANALÍTICAS DE CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECÇÃO POR
CAPTURA DE ELÉTRONS E SENSORIAMENTO REMOTO**

KARINE OLIVEIRA GARCIA

PORTO ALEGRE – RS
2014

KARINE OLIVEIRA GARCIA

ESTUDO DE NITRO-HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EM
PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS ULTRAFINAS ASSOCIADAS A TÉCNICAS
ANALÍTICAS DE CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECÇÃO POR CAPTURA DE
ELÉTRONS E SENSORIAMENTO REMOTO

Dissertação apresentada como um dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Sensoriamento Remoto, área de concentração em Sensoriamento Remoto aplicado a Meteorologia.

Orientadora: Prof^ª. Dra Elba Calesso Teixeira

Porto Alegre – RS
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Carlos Alexandre Netto

Vice-Reitor: Rui Vicente Oppermann

INSTITUTO DE GEOCÊNCIAS

Diretor: André Sampaio Mexias

Vice-Diretor: Nelson Luiz Sambaqui Gruber

Garcia, Karine Oliveira

Estudo de nitro-hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em partículas atmosféricas ultrafinas associadas a técnicas analíticas de cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons e sensoriamento remoto. / Karine Oliveira Garcia. - Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2014.

[115 f.] il.

Dissertação (Mestrado). - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia. Programa de Pós-Graduação em Sensoriamento Remoto. Porto Alegre, RS - BR, 2014.

Orientadora: Elba Calesso Teixeira

1. Sensoriamento Remoto. 2. NPAHs. 3. PM1.0. 4. FTIR. 5. GC-ECD I. Título.

Catlogação na Publicação
Biblioteca Geociências - UFRGS
Renata Cristina Grun CRB 10/1113

Aos meus pais, Marijane e Elpidio e minha irmã Marcelle pelo incentivo, carinho, compreensão e por acreditarem em mim, podendo juntos alcançar mais uma etapa em minha vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom divino da vida e por todas as coisas que sempre conquistei.

Agradecimento em especial aos meus pais, Elpidio e Marijane, pela educação, amor, carinho, incentivo e apoio que sempre me deram, acreditando em mim e me motivando a nunca desistir dos meus sonhos. Sem dúvida, isto foi e sempre será muito importante em minha vida.

À minha irmã, Marcelle, e meu cunhado, Cristian, pelo amor, carinho e amizade, sempre me fazendo confiar que meus sonhos sempre serão realizados, basta acreditar.

A todos os meus amigos, em especial a Larissa, Vanessa Arruda e Vanessa Marques por toda força, ajuda, e energias positivas para conclusão do meu trabalho.

À minha orientadora, professora Dr^a. Elba Calesso Teixeira, meu agradecimento pelo auxílio e incentivo em todas as etapas do mestrado e pela dedicação nas orientações.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e ao Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia (CEPSRM) pelo ensino e pela estrutura disponibilizada, sem o qual não seria possível a realização dessa pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro.

À Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler (FEPAM) por disponibilizar a oportunidade de realizar a pesquisa, confiando e concedendo o espaço físico para a realização das análises químicas desta pesquisa.

À professora Dr^a. Silvia Beatriz Alves Rolim, pela dedicação, ensinamentos e disponibilizar o equipamento (FTIR) para as análises.

Aos demais professores, pelos ensinamentos e por me proporcionar crescimento intelectual e humano.

Aos colegas e amigos da FEPAM, Dayana, Helenise, Ismael, Priscila e Yourrei, pela amizade, apoio e ajuda durante a realização desta pesquisa, pois sem a ajuda e dedicação de todos seria bastante difícil realizar essa pesquisa.

A todos os colegas de mestrado, pela amizade e incansáveis ajudas com as disciplinas, em especial a Luján, pela ajuda durante as realizações das análises espectroscópicas.

Ao funcionário da FEPAM, Flávio Wiegand, pela ajuda na interpretação dos dados meteorológicos.

A todos, que mesmo não citados, mas que de alguma forma me ajudaram na realização deste trabalho, me acompanhando durante todo o mestrado, fazendo parte deste momento, meus sinceros agradecimentos.

“O saber a gente aprende com os mestres e os livros. A sabedoria, se aprende é com a vida e com os humildes.”
Cora Coralina

RESUMO

Os nitro-hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (NPAHs – *nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons*) são compostos orgânicos constituídos de dois ou mais anéis benzênicos ligados ao grupo nitro (NO₂). Tais compostos são amplamente distribuídos no meio ambiente e associados a partículas atmosféricas. O objetivo do presente estudo foi identificar os grupos funcionais dos NPAHs associados ao PM_{1,0} por espectroscopia de infravermelho termal com transformada de *Fourier* (FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), determinar a concentração de tais compostos e avaliar a sazonalidade em uma área de influência veicular na região Metropolitana de Porto Alegre (MAPA – *Metropolitan Area of Porto Alegre*). Além disso, estudaram-se variáveis meteorológicas e outros poluentes (NO, NO₂, NO_x, O₃) com a finalidade de relacioná-los com os NPAHs. Partículas atmosféricas (PM_{1,0}) foram coletadas usando filtros de PTFE (*polytetrafluorethylene*) no amostrador automático PM162M. Após, o espectrorradiômetro FTIR portátil, da Designs & Prototypes, modelo 102, foi utilizado para realizar medidas espectrais de transmitância e emissividade dos padrões sólidos dos NPAHs: 1-NP e 2-NF e das amostras de partículas atmosféricas. As análises por cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons (GC-ECD - *gas chromatography with electron capture detector*) foram precedidas por isolamento/derivação, sendo essas as técnicas de determinação e extração, respectivamente, de NHPAs (1-NNa, 2-NF, 3-NFl, 1-NP e 6-NChr) associados a PM_{1,0}. Para validar o método analítico foi usado o Material de Referência Padrão – SRM 1649b – do National Institute of Standards and Technology (NIST, USA). As análises espectrais resultantes de transmitância e emissividade apresentaram bons resultados, possibilitando identificar as ligações C-N e grupo NO₂, assim como alguns grupos funcionais orgânicos característicos dos padrões 1-NP e 2-NF, indicando que este método pode ser aplicado no material particulado atmosférico. Com o método empregado foi possível identificar o 1-NP em todas as amostras, enquanto que 2-NF foi identificado apenas em Canoas 1 e Sapucaia do Sul 1 e 2. As concentrações de NPAHs foram mais elevadas no inverno e Sapucaia do Sul foi o local que apresentou maiores níveis destes compostos, exceto o 6-NChr. Os NPAHs associados a PM_{1,0} mostraram correlações com os poluentes óxidos de nitrogênio (NO e NO_x), assim como NPAHs com as variáveis meteorológicas: temperatura e velocidade do vento. Os resultados indicaram a contribuição dos veículos com motores a diesel. Isto foi confirmado pelo estudo das razões NPAHs/PAHs, 1-NP/Py, 6-NChr/Chr.

Palavras Chaves: NPAHs, PM_{1,0}, FTIR, GC-ECD, MAPA.

ABSTRACT

The nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) are organic compounds that consisting of two or more benzene rings linked by a nitro group (NO₂). These compounds are widely distributed in the environment and are mainly found associated with atmospheric particles. The objective of this study was to identify the functional groups of NPAHs associated with PM_{1.0} by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), determine the concentration of these compounds and evaluate the seasonality in an area of vehicular influence in the Metropolitan area of Porto Alegre (MAPA). Summed to that, meteorological variables and other pollutants (NO, NO₂, NO_x, O₃) were studied in order to relate them with the NPAHs. Atmospheric particles (PM_{1.0}) were collected using PTFE (polytetrafluorethylene) filters in autosampler PM162M. After that, the portable spectroradiometer FTIR, model 102 of Designs & Prototypes, was used for spectral measurements of transmittance and emissivity of solid standards of NPAHs: 1-NP and 2-NF and the atmospheric particles samples. Analyses by gas chromatography with electron capture detector (GC-ECD) were preceded by isolation / derivation, those being the determination and extraction techniques, respectively, of NHPAs (1-NNa, 2-NF, 3-NFl, 1-NP and 6-NChr) associated with PM_{1.0}. To validate the analytical method it was used the Standard Reference Material - SRM 1649b - of National Institute of Standards and Technology (NIST, USA). The spectral analysis resulting of transmittance and emissivity showed good results, allowing to identify the CN bands and NO₂ group, as well as some characteristic organic functional groups of 1-NP and 2-NF standards, indicating that this method can be applied in atmospheric particulate matter. With the employed method it was possible to identify the 1-NP in all samples, while the 2-NF was identified only in Canoas 1 and Sapucaia do Sul 1 and 2. The NPAHs concentrations were higher in winter and Sapucaia do Sul was the place that had the highest levels of these compounds, except to 6-NChr. The NPAHs associated with the PM_{1.0} showed correlations with the nitrogen oxides (NO and NO_x) pollutants, as the NPAHs with the meteorological variables: temperature and wind speed. The results indicated the contribution of vehicles with diesel engines. It was confirmed by the reasons study of NPAHs/PAHs, 1-NP/Py, 6-NChr/Chr.

Keywords: NPAHs, PM_{1.0}, FTIR, GC-ECD, MAPA.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1. NPAHs em PM _{1,0}	15
2.2. FTIR.....	15
2.3. GC-ECD.....	16
3. ÁREA DE ESTUDO.....	18
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
4.1 Amostragem.....	20
4.2. Análises por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	21
4.2.1. Equipamento.....	21
4.2.2. A aquisição de espectros de emissividade e transmitância.....	22
4.2.3. Medições em padrões certificados.....	23
4.3. Análise cromatográfica.....	25
4.3.1. Preparação de amostras: extração, <i>clean up</i> e análises químicas.....	25
4.3.2. Calibração e certificação.....	26
4.4. Poluentes atmosféricos.....	28
4.5. Análise estatística.....	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
5.1. Espectro de Transmitância.....	29
5.2. 2-Nitrofluoreno.....	30
5.3. 1-Nitropireno.....	33
5.4. Partículas atmosféricas ultrafinas - PM _{1,0}	36
5.5. Concentração de NPAHs associados a PM _{1,0}	40
5.6. Variação Sazonal.....	41
5.7. Correlações de NPAHs com poluentes atmosféricos.....	45
5.8. Análise das Razões.....	46
6. CONCLUSÕES.....	48
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	50
APÊNDICE A.....	59
APÊNDICE B.....	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Nomes e estruturas dos NHPAs em estudo.....	16
Figura 2. Localização das estações de amostragem em Canoas e Sapucaia do Sul, Região Metropolitana de Porto Alegre, RS (adaptado de AGUDELO-CASTAÑEDA et al., 2011)...	19
Figura 3. Amostrador automático de material particulado (PM162M), Environnement S.A. Foto: Dayana Agudelo-Castañeda, 2011).....	20
Figura 4. Espectrorradiômetro FT-IR, Modelo 102F portátil. (adaptado do Manual de instruções da Designs & Prototypes LTD, 2005).....	22
Figura 5. Cromatógrafo gasoso com detector por captura de elétrons (GC-ECD), Varian CP-3800. Foto: Karine O. Garcia, 2009.	26
Figura 6a,b. Espectros de transmitância do padrão 2-nitrofluoreno.	31
Figura 7a,b. Espectros de emissividade do padrão 2-nitrofluoreno.	32
Figura 8a,b. Espectros de transmitância do padrão 1-nitropireno.....	34
Figura 9a,b. Espectros de emissividade do padrão 1-nitropireno.	35
Figura 10a,b. Espectros de transmitância das amostras: Sapucaia do Sul 1, Canoas 1 and Canoas 2.	37
Figura 11a,b. Espectros de emissividade das amostras: Sapucaia do Sul 1, Canoas 1 and Canoas 2.	38
Figura 12. Concentrações médias de NPAHs em partículas atmosféricas ultrafinas nas estações Canoas e Sapucaia do Sul.....	40
Figura 13a,b. Variação sazonal de NPAHs em partículas atmosféricas ultrafinas nas estações Sapucaia do Sul e Canoas.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros estatísticos da curva analítica e dados de dispersão e quantificação. ...	27
Tabela 2. Valores obtidos e recuperação de NPAHs em relação aos valores certificados para o material de referência SRM-1649b da NIST.....	28
Tabela 3. Coeficientes de correlação de <i>Spearman</i> entre os níveis de NPAHs e PAHs e os valores diários dos parâmetros meteorológicos.....	44
Tabela 4a,b. (a) Correlação de <i>Spearman</i> de NPAHs com poluentes atmosféricos na estação Canoas (b) Correlação de <i>Spearman</i> de NPAHs com poluentes atmosféricos na estação Sapucaia do Sul.. ..	45
Tabela 5. Comparação de razões médias de NPAHs associada a partículas para diferentes cidades do mundo e do presente estudo, para inverno e verão.....	47

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a rápida urbanização, industrialização e o crescente aumento da frota veicular têm influenciado na qualidade do ar, especialmente em relação às partículas atmosféricas. Estas partículas são misturas complexas contendo vários compostos químicos, que servem como catalisadores para muitas reações químicas (FEILBERG; NIELSEN, 2000; TURPIN *et al.*, 2000). Dentre estes compostos citam-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrogenados (NPAHs), que são compostos orgânicos considerados carcinogênicos e/ou mutagênicos (TANG *et al.*, 2005). Estes são um grupo de compostos orgânicos constituídos de dois ou mais anéis benzênicos condensados ligados a um grupo nitro (NO₂) e encontram-se na maioria associados às partículas atmosféricas (TEIXEIRA *et al.*, 2011). A maioria dos PAHs e NPAHs carcinogênicos é encontrada associada às partículas, predominantemente com partículas finas (YANG *et al.*, 2005a; PHAM *et al.*, 2013).

As fontes de NPAHs na atmosfera incluem as emissões diretas geradas pelos processos de combustão incompleta e por meio de reações químicas entre PAHs (ALBINET *et al.*, 2008; FAN *et al.*, 1995; WALGRAEVE *et al.*, 2010, WANG *et al.*, 2010). As reações na fase gasosa entre os PAHs são iniciadas por radicais hidroxila (OH) na presença de NO_x durante o dia e pelos radicais nitrato (NO₃) durante a noite (ATKINSON; AREY, 1994; AREY; ATKINSON, 2003; REISEN; AREY, 2005; SÖDERSTRÖM *et al.*, 2005). Estas reações podem ocorrer somente na fase gasosa, mas, rapidamente os NPAHs produzidos são adsorvidos nas partículas atmosféricas (ATKINSON; AREY, 1994; ATKINSON; ASHCMANN, 1994; KWOK *et al.*, 1994; FEILBERG *et al.*, 2001). Além disso, os NPAHs podem ser produzidos pela reação dos PAHs associados às partículas atmosféricas com N₂O₅ ou HNO₃ (NIELSEN, 1984; KAMENS *et al.*, 1994). Além disso, NPAHs prontamente condensam no material particulado, devido à sua baixa pressão de vapor na atmosfera (BAMFORD; BAKER, 2003; PEDERSEN *et al.*, 2004).

As partículas atmosféricas recebem cada vez mais atenção ao longo dos anos, como resultado de seu ambiente, clima e efeitos na saúde, e processos heterogêneos atmosféricos associados com os comportamentos ambientais complexos de partículas atmosféricas tem sido o foco da pesquisa relatada (ZHAO; CHEN, 2010). A técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) foi utilizada para analisar amostras de

partículas atmosféricas. Tal técnica estuda a interação da radiação eletromagnética na região do infravermelho termal (HAMMES; NETLIBRARY, 2005). Também conhecida como espectroscopia vibracional, mede diferentes tipos de vibrações entre os átomos de acordo com suas ligações atômicas. Devido à complexidade das amostras ambientais e também à necessidade de identificação de diferentes isômeros, técnicas cromatográficas têm sido amplamente utilizadas para a identificação dos NPAHs (JINHUI E LEE, 2001; BARRETO, 2006; TEIXEIRA *et al.*, 2011). Porém a técnica espectroscópica por transformada de *Fourier* (FTIR), apesar de ser pouco usada, quando comparada a técnicas cromatográficas apresenta vantagens devido ser mais econômica, rápida e sem perdas, pois a espectroscopia de infravermelho (IV) tem a capacidade de identificar grupos, em pequenas quantidades, sem extração ou derivação, e a instrumentação pode ser realizada no local de amostragem do material particulado para eliminar as perdas ou transformações durante o congelamento, transporte e armazenamento (YU *et al.*, 1998; REFF *et al.*, 2005; COURY E DILLNER, 2008).

Há poucas referências para a identificação de grupos funcionais de NPAHs pela técnica de FTIR, entre eles estão Carrasco-Flores *et al.*, (2004 e 2007) e Onchoke e Parks (2011). No entanto, a metodologia desenvolvida para a identificação de grupos funcionais de NPAHs por FTIR é recente, permitindo a distinção das bandas relacionadas com os grupos funcionais de interesse nos espectros gerados utilizando os dados da literatura. Contudo, não se tem conhecimento de nenhum estudo que tenha avaliado NPAHs em material particulado, especialmente, em PM_{1.0}.

Neste trabalho foram realizadas medidas de transmitância e emissividade dos padrões sólidos de 2-nitrofluoreno e 1-nitropireno e de amostras de partículas atmosféricas (PM_{1.0}) utilizando FTIR. Os espectros obtidos foram comparados com dados da literatura e os NPAHs presentes nas amostras de PM_{1.0} foram identificados. Em paralelo também foi realizada a quantificação de amostras de partículas atmosféricas (PM_{1.0}) por cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons (GC-ECD).

A resolução temporal de NPAHs na atmosfera é limitada pelos limites de detecção dos métodos analíticos (TEIXEIRA *et al.*, 2011). Aumento do número de amostras ou da sensibilidade analítica é necessário para aumentar a detecção de PAHs e NPAHs na atmosfera (CRIMMINS E BAKER, 2006). Devido à complexidade das matrizes das amostras ambientais, a eficácia dos métodos depende unicamente da fração de NPAH obtido no passo de isolamento dos NPAH (JINHUI E LEE, 2001). As concentrações encontradas para os NPAHs no meio ambiente são normalmente baixas ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) em relação aos seus respectivos

PAHs (FEILBERG *et al.*, 2001); portanto, as técnicas de análise para detecção de NPAHs devem ter alta seletividade e sensibilidade (FEILBERG *et al.*, 2001).

No Brasil poucos estudos foram realizados sobre NPAHs na atmosfera, dentre os quais se podem citar os trabalhos realizados por Pereira Netto *et al.* (2000), Barreto *et al.* (2007), Vasconcellos *et al.* (2008) e Teixeira *et al.* (2011). Estes trabalhos, consistiram em verificar a influência de NPAHs nas emissões de motores a diesel e otimizar a metodologia analítica para determinados compostos em partículas <10 µm e 2.5 µm.

Até agora não houve relatos sobre os níveis NPAH no Rio Grande do Sul em partículas atmosféricas ultrafinas <1 µm (PM_{1.0}). Portanto, estudos com o FTIR foram realizados, gerando dados de transmitância e emissividade, uma medida importante para o sensoriamento remoto, a fim de determinar a melhor técnica a ser utilizada para identificar os grupos funcionais dos NPAHs.

Assim, o objetivo do presente estudo foi identificar os grupos funcionais dos NPAHs associados ao PM_{1.0} por FTIR e avaliar a concentração e a sazonalidade de tais compostos associado ao PM_{1.0} em uma área de influência veicular na região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA). Além disso, estudaram-se variáveis meteorológicas e outros poluentes NO_x (NO₂+ NO), O₃ com a finalidade de relacionar com os compostos de NPAHs.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. NPAHs em PM_{1,0}

A presença de PAHs e NPAHs na atmosfera vem recebendo atenção por causa de seus possíveis efeitos sobre a saúde humana (DING *et al.*, 2012). Muitos PAHs e NPAHs são cancerígenos e/ou mutagênicos (PITTS *et al.*, 1978). Vários NPAHs exibem maior mutagenicidade e carcinogenicidade do que seus PAHs correspondentes (ATKINSON; AREY, 1994, DURANT *et al.*, 1996; SHEN *et al.*, 2012).

Na atmosfera encontra-se um sistema heterogêneo bastante complexo, pois nela contém uma variedade de partículas, incluindo partículas primárias emitidas diretamente da combustão incompleta assim como partículas secundárias formadas através de reações fotoquímicas, isto é, sulfato, nitrato e secundária, aerossol orgânico. Devido eles originar-se de diferentes fontes, existem grandes diferenças na distribuição de tamanho e composição química de várias partículas, que dominam suas vidas atmosféricas e propriedades físico-químicas complexas. É sabido que as partículas de aerossóis desempenham um papel fundamental na atmosfera, afetando não só a deposição ácida atmosférica, participando diretamente na formação de nuvem atmosférica e processos de deposição molhadas, mas também impactando clima local e global através da absorção e espalhamento da radiação solar, bem como atuando como núcleos de condensação de nuvens (ZHAO; CHEN, 2010 apud PENNER; DONG; CHEN, 2004). Além disso, como os portadores de substâncias tóxicas, as partículas atmosféricas, especialmente partículas finas, podem entrar no sistema respiratório humano, produzindo assim um efeito nocivo para a saúde (ZHAO; CHEN, 2010).

2.2. FTIR

Espectroscopia FTIR é uma técnica analítica capaz de fornecer informações detalhadas sobre o nível molecular para partículas atmosféricas e tem desempenhado um papel importante no estudo dos processos heterogêneos atmosféricas. Particularmente, um número de técnicas de transmissão de acessórios. Estes têm expandido as aplicações da espectroscopia FTIR para processos heterogêneos atmosféricas (ZHAO; CHEN, 2010).

Esta técnica espectroscópica de vibração molecular, infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR) proporciona um método não destrutivo e *in situ* de análise com as vantagens de elevada sensibilidade, precisão, e resolução de tempo (ZHAO; CHEN, 2010, GARCIA *et. al.*, 2012).

2.3. GC-ECD

Entre os métodos de separação, a cromatografia tem grande aplicabilidade em áreas tão diversas como ambiental e outras (PENTEADO; MAGALHÃES; MASINI, 2008). A cromatografia permite separar, identificar e quantificar componentes com características físico-químicas muito semelhantes presentes em misturas complexas (PENTEADO; MAGALHÃES; MASINI, 2008).

Para a determinação de NPAHs são utilizados vários métodos cromatográficos (JINHUI E LEE, 2001; BARRETO, 2006; TEIXEIRA *et al.*, 2011), entre os quais a cromatografia gasosa combinada com uma série de detectores sensíveis como o de captura de elétrons (ECD).

No presente trabalho o método de GC-ECD foi empregado para a determinação dos NPAHs: 1-nitronaftaleno, 2-nitrofluoreno, 3-nitrofluoreno, 1-nitropireno e 6-nitrocriseno presentes em material particulado atmosférico. A Figura 1 mostra as estruturas dos NHPAs analisados com seus respectivos nomes.

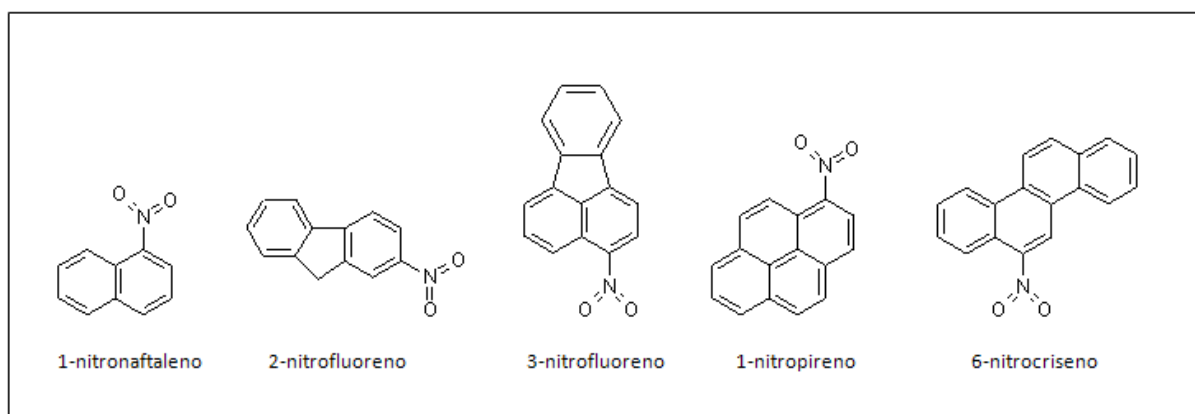


Figura 1. Nomes e estruturas dos NHPAs em estudo.

Este método é aplicado na análise de NPAHs e consiste em separar compostos de misturas complexas, permitindo a identificação e quantificação de compostos puros e desconhecidos (JINHUI E LEE, 2001; BARRETO, 2006; TEIXEIRA *et al.*, 2011). A sua

resolução é excelente, permitindo assim a análise de diversas substâncias na mesma amostra e a sua elevada sensibilidade da cromatografia é largamente utilizada para identificação de moléculas contendo grupos funcionais eletronegativos (CASTELLS *et al.*, 2003; BARBOSA, 2012). Esta técnica, ao permitir acoplar diferentes detectores, possibilita a análise de misturas complexas, com rapidez, elevada resolução e sensibilidade (BARBOSA, 2012).

O detector ECD presente no GC-ECD é utilizado na detecção de componentes altamente eletronegativos, sendo seletivo para grupos halogenados (CASTELLS *et al.*, 2003; BARBOSA, 2012). Possui um emissor, que emite um elétron causando a ionização do gás transportador e consequentemente, um aumento súbito de elétrons. Estes elétrons provocam uma corrente elétrica constante entre os dois eletrodos que constituem o detector, na ausência de substâncias ou espécies que possam capturá-los. Na presença de compostos com grupos funcionais eletronegativos que capturam os elétrons, como os NPAHs, a intensidade da corrente elétrica diminui bruscamente, permitindo assim a identificação de tais substâncias (BARBOSA, 2012 apud PEREIRA, 2007).

3. ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo que consiste a Região Metropolitana de Porto Alegre – MAPA – encontra-se na região centro–leste do Estado do Rio Grande do Sul (Figura 2). Está delimitada pelos paralelos 29.6°S e 30.6°S e os meridianos 50.4°W e 51.9°W. De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2010), esta região compreende uma área de 10.345.45 km², representando 3,67 % do total do estado, e tem uma população 4.032.062 habitantes, isto é 37,70 % do total da população do Rio Grande do Sul.

A Região Metropolitana é o eixo mais urbanizado do Rio Grande do Sul, sendo constituída por trinta e quatro municípios. Esta região é caracterizada por diferentes tipologias industriais, incluindo algumas fontes estacionárias. Além das diferentes tipologias industriais encontradas na RMPA, estima-se que a contribuição mais significativa sejam as fontes móveis devido ao grande número de veículos em circulação na região, que representam 37% do total de 5,59 milhões de carros da frota total no estado (DETRAN, 2013). A distribuição da frota por tipo de combustível na RMPA em 2009 foi de 69 % gasolina (flex), 16 % gasolina (moto), 11 % diesel e 4 % álcool (TEIXEIRA, *et al.*, 2011).

Segundo estatísticas calculadas pelo Departamento Estadual de Trânsito de Rio Grande do Sul - DETRAN/RS -, em agosto de 2013, a frota motorizada da Região Metropolitana de Porto Alegre foi de cerca de 2.054.390 veículos.

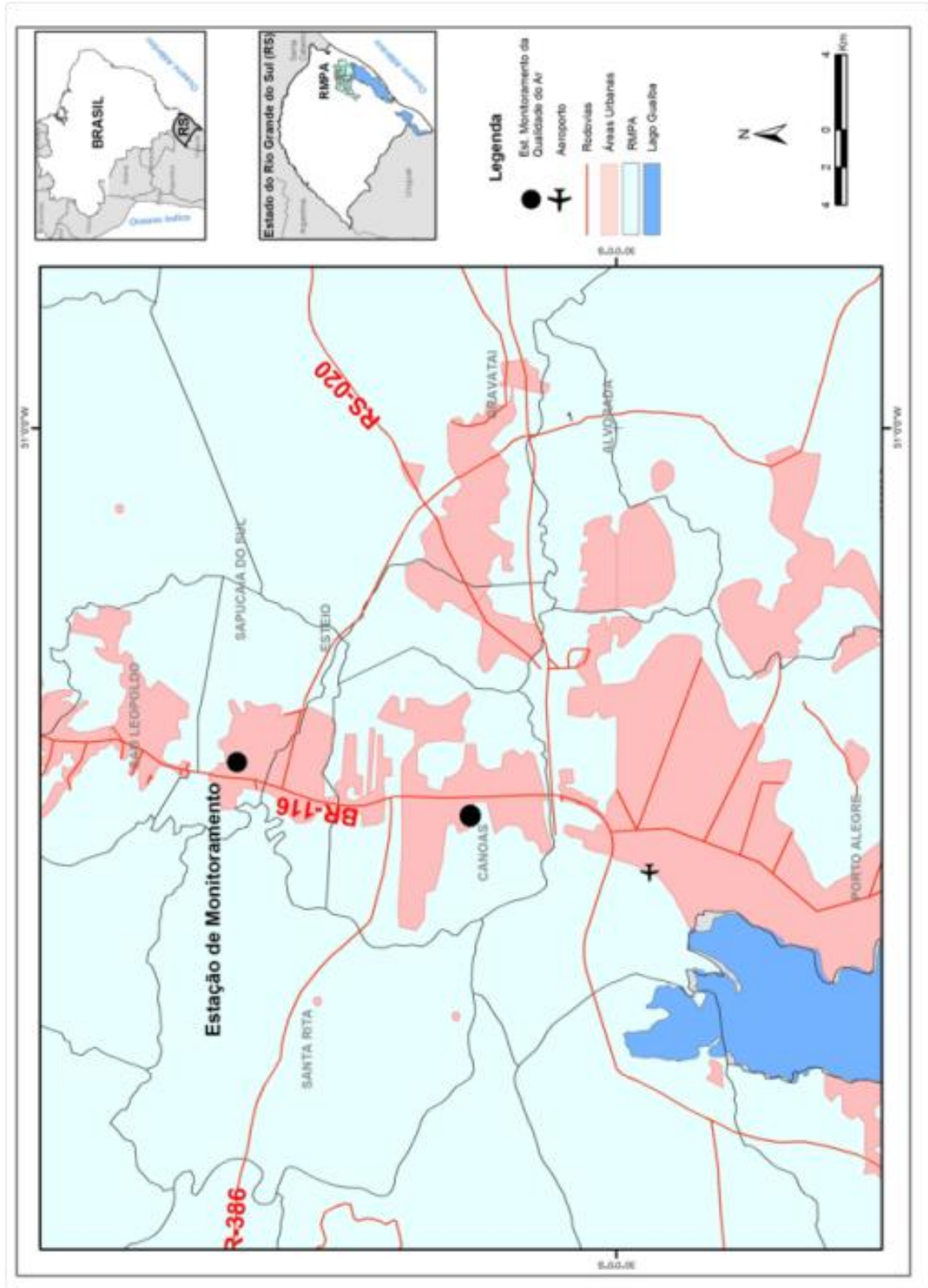


Figura 2. Localização das estações de amostragem em Canoas e Sapucaia do Sul, Região Metropolitana de Porto Alegre, RS (adaptado de AGUDELO-CASTAÑEDA et al., 2011).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostragem

As estações de amostragem para partículas atmosféricas encontram-se situadas no município de Canoas (na Base Aérea Militar) e a outra no município de Sapucaia do Sul, na Região Metropolitana de Porto Alegre, conforme mostrada na Figura 2.

Foi empregado um amostrador automático sequencial de partículas modelo PM162M construído pela Environnement S.A para as amostras de $PM_{1,0}$ (Figura 3). O amostrador de partículas inclui um jogo de dois recipientes (*holders*) que funcionam como suporte para os filtros. O equipamento usa o método EN 12341 (LECES, n° RC/L 9826) e trabalha por impacto com vazão volumétrica de $1,0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. O amostrador tem um tubo de amostragem regulada (RST- *regulated sampling tube*), que compreende um sensor de temperatura localizado no ponto de amostragem e um sensor de umidade ambiente. Utilizando a RST se evita artefatos no filtro, tais como a condensação ou perdas por evaporação. No presente trabalho foram utilizados filtros PTFE (politetrafluoretileno) marca Zefluor™ membrane, específicos para amostragem de orgânicos. Os filtros são embalados em papel alumínio e armazenados em freezer a -20°C para posterior análise. O período de amostragem foi de agosto de 2011 até agosto de 2012.



Figura 3. Amostrador automático de material particulado (PM162M), Environnement S.A. Foto: Dayana Agudelo-Castañeda, 2011).

4.2. Análises por espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* (FTIR)

4.2.1. Equipamento

Para análises das amostras de $PM_{1.0}$ e padrões de NPAHs foi utilizado espectrorradiômetro de infravermelho termal da Designs & Prototypes LTD, o Espectrorradiômetro FTIR modelo 102F portátil (Figura 4). As análises foram realizadas no Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia (CEPSRM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

O espectrorradiômetro possui interferômetro Michelson e detectores ópticos e de infravermelho que registram espectros na faixa espectral de 2 a 16 micrometros e resolução espacial 6 cm^{-1} (HOOK *et al.*, 1996). Consiste em dois componentes principais, sendo constituído de uma cabeça óptica montada em tripé e um conjunto de sistemas em uma maleta de alumínio, onde contém o modelo óptico/eletrônico, o interferômetro de Michelson que é a parte principal do interferômetro e o detector de infravermelho. O detector de infravermelho é um detector padrão tipo sanduíche duplo, composto por um detector de antimônio de índio (InSb) que registram espectros na faixa espectral de 1850 a 2750 cm^{-1} sobre telureto de cádmio mercúrio (HgCdTe, MercadTel ou MCT) que registram espectros na faixa espectral de 1350 a 2250 cm^{-1} . A saída de luz passa através de uma lente de focalização (que também sela a unidade) para um detector infravermelho em nitrogênio líquido (KORB *et al.*, 1996).



Figura 4. Espectrorradiômetro FT-IR, Modelo 102F portátil. (adaptado do Manual de instruções da Designs & Prototypes LTD, 2005).

4.2.2. A aquisição de espectros de emissividade e transmitância

Espectros de transmitância foram obtidos usando o espectrômetro FTIR. A transmissão é o termo utilizado para descrever o processo pelo qual o fluxo radiante incidente deixa uma superfície ou meio de um lado do que o outro lado do incidente, normalmente no lado oposto (PALMER, 2010). A transmitância espectral $\tau(\lambda)$ de um meio é a razão entre o fluxo espectral transmitido $\Phi_{\lambda\tau}$ pelo fluxo espectral incidente $\Phi_{\lambda i}$, ou

$$\tau(\lambda) = \frac{\Phi_{\lambda\tau}}{\Phi_{\lambda i}} \quad (1)$$

A transmitância pode também ser descrita em termos de irradiação (PALMER, 2010), onde $L_{\lambda i}$ representa o brilho espectral incidente e $L_{\lambda\tau}$ representa o brilho espectral transmitida, como se segue:

$$\tau(\lambda) = \frac{L_{\lambda\tau}}{L_{\lambda i}} \quad (2)$$

Leituras da radiância transmitida e incidente foram medidas posicionando a fonte de radiação sob a amostra, estando a amostra entre a fonte e o detector do espectrorradiômetro. Para esta pesquisa foi utilizada uma lâmpada incandescente com temperatura de 2700K.

As medições da emissividade e calibração radiométrica do instrumento encontram-se no trabalho de Hook e Kahle (1996), Korb *et al.* (1996), Salisbury (1998). Conseqüentemente

neste trabalho serão explicadas brevemente as etapas. Primeiro, as temperaturas de corpo negro são selecionadas para reduzir o erro de calibração, com uma temperatura do corpo negro frio abaixo da temperatura ambiente e um corpo negro quente a uma temperatura acima da temperatura mais quente que a amostra (KORB *et al.*, 1996). A calibração consiste em medir a radiação dos dois corpos negros a duas temperaturas conhecidas. Nesta calibração é descontada a emissão própria do instrumento devido a que se encontra dentro das medidas do corpo negro. Além da calibração da amostra é realizada a calibração da radiação *downwelling* do céu. A radiação *downwelling* do hemisfério acima do alvo é medida com um refletor localizado no alvo, uma placa de ouro com emissividade $\varepsilon = 0,040$ no intervalo espectral. Mais detalhes sobre a calibração radiométrica do instrumento encontram-se no trabalho de Hook e Kahle (1996), Korb *et al.* (1996). O algoritmo utilizado pelo *software* do equipamento para calcular a emissividade foi a equação 3, onde $\varepsilon_s(\lambda)$ é a emissividade da superfície da amostra como função do comprimento de onda, $L_s(\lambda)$ a radiância calibrada da amostra, $L_{dwr}(\lambda)$ a radiância calibrada da radiância incidente e $B(\lambda, T_s)$ a função de Planck à temperatura da amostra, como a seguir:

$$\varepsilon_s(\lambda) = \frac{L_s(\lambda) - L_{dwr}(\lambda)}{B(\lambda, T_s) - L_{dwr}(\lambda)} \quad (3)$$

4.2.3. Medições em padrões certificados

Os padrões certificados de NPAHs (2-nitrofluoreno e 1-nitropireno) da marca Aldrich Chemical Company foram analisados no estado sólido (99% de pureza), onde foram controlados parâmetros tais como umidade relativa, temperatura, distância do sensor, ângulo da fonte, quantidade de amostra e diâmetro.

As medições foram realizadas a uma distância menor a 1 metro (50cm) para minimizar a atenuação da atmosfera (KORB *et al.*, 2006). Além disso, todas as medições de emissividade foram realizadas em campo sob condições de céu aberto sem nuvens e umidade relativa de baixa a moderada (<60%). As medidas de transmitância foram realizadas em laboratório sob condições controladas de umidade relativa, com valores também <60%, e de temperatura ambiente de cerca de 19°C. Foi utilizado o telescópio de 2.54cm de diâmetro e uma distância menor de 50 cm para garantir que o tamanho do campo de visão (FOV) fosse menor que o da amostra, que possuía um diâmetro de 47 mm.

Após otimizar os testes com padrões certificados, realizou-se testes com amostras de material particulado atmosférico ($PM_{1,0}$), coletadas em filtros PTFE, em duas estações (Canoas e Sapucaia do Sul), em amostrador sequencial automático PM162M da Environmental S.A.

Diversos testes foram realizados para otimizar as condições operacionais e dos parâmetros tais como umidade relativa, temperatura ambiente, distância do sensor, ângulo do ótico e da fonte. As condições usadas foram: umidade relativa próxima de 50%, temperatura ambiente 20°C, distância entre a amostra e o sensor 50 cm, ângulo da fonte 60°.

4.3. Análise cromatográfica

4.3.1. Preparação de amostras: extração, *clean up* e análises químicas

O material particulado (PM_{1.0}) adsorvido nos filtros, após amostragem, foram levados para a Divisão de Química da Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler (FEPAM), onde foram extraídos em *Soxhlet* com diclorometano por 18 horas (USEPA, 1999) e posteriormente os extratos são separados e pré-concentrados através do procedimento de *clean up* utilizando coluna de sílica gel e três frações de eluentes de diferentes polaridades (ASTM, 2004, modificado; DALLAROSA *et al.*, 2005a, 2005b, 2008; TEIXEIRA *et al.*, 2011, 2012).

Na primeira fração são eluídos os compostos alifáticos usando 20 mL de hexano, que são descartados. Os PAHs são eluídos na segunda fração usando 20 mL de uma mistura de n-hexano:diclorometano (1:1) seguido da adição de 20 mL dos mesmos solventes (n-hexano:diclorometano) na razão 3:1, coletando o volume de ambas eluições em um mesmo frasco. Os NPAHs são eluídos na terceira fração usando 20 mL de diclorometano, coletando o volume eluído em um frasco. Os frascos referentes a segunda e terceira eluição passam por redução de volume para serem analisados. A fase eluída, provenientes do *clean up*, são armazenados em frascos recobertos em papel alumínio e conservados no freezer a -20°C para análises posteriores. Os PAHs são analisados por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (Shimadzu, modelo GCMS-QP5050A), utilizando o modo SIM (monitoramento seletivo de íons). Maiores detalhes analíticos encontram-se em Teixeira, *et al.*, 2012. As amostras de NPAHs primeiramente são isoladas e derivatizadas (JINHUI; LEE, 2001), onde os NPAHs originais são fluoretados com anidrido heptafluorbutírico (HFBA) a partir de reações químicas específicas e posteriormente analisadas por cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons (GC-ECD).

Os mesmos procedimentos de extração, *clean up* e análises químicas foram realizados com filtros brancos apresentando a resposta esperada, sem a presença de contaminantes. De acordo com dados da literatura (CASTELLS *et al.*, 2003), as técnicas mais seletivas para a detecção dos NPAHs são baseadas nos processos de captura de elétrons, em fase gasosa, devido ao caráter eletronegativo dos grupos nitro, conjugados com os anéis aromáticos. Isto permite a detecção de concentrações baixas e um grau mais elevado de seletividade do que em outros tipos de detectores.

Para determinação dos NPAHs (1-nitronaftaleno, 2-nitrofluoreno, 3-nitrofluoranteno, 1-nitropireno e 6-nitrocriseno) utiliza-se um cromatógrafo gasoso com detector por captura de elétrons (GC-ECD – Varian CP-3800) e coluna CP - Sil 19 CB (30m x 0,25 μm x 0,25mm), Figura 5. As condições cromatográficas utilizadas são as seguintes: Temperatura do injetor 280°C; Temperatura do detector: 300°C; Gradiente de temperatura: inicia em 60°C aumenta 6°C·min⁻¹ até 300°C onde permanece por 5 min. Modo de injeção Splitless; com fluxo de 1,5mL·min⁻¹ de nitrogênio (TEIXEIRA *et al.*, 2011). O software utilizado para tratamento dos dados foi o Galaxie Workstation – Varian.



Figura 5. Cromatógrafo gasoso com detector por captura de elétrons (GC-ECD), Varian CP-3800. Foto: Karine O. Garcia, 2009.

4.3.2. Calibração e certificação

A Tabela 1 mostra o coeficiente de determinação, o qual está relacionado com a curva de calibração, dados de dispersão e quantificação. O limite de detecção (LD) foi calculado a partir das especificações do método TO 13-A da USEPA (USEPA 1999), onde $LD = 3.3 \cdot S/a$, onde S= desvio padrão da concentração entre as replicatas do menor ponto da curva (1 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) e a= inclinação da curva de calibração. A quantificação foi realizada por padronização externa, utilizando padrões de NPAHs de 100 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ da marca AccuStandard dos seguintes NPAHs: 1-nitronaftaleno, 2-nitrofluoreno, 3-nitrofluoranteno, 1-nitropireno e 6-nitrocriseno (pureza de 100% – 98%), na preparação das curvas analíticas. Os valores obtidos através da curva de calibração apresentaram coeficientes de determinação superiores a 0.95. LDs obtidos estiveram na faixa de 0.0003 – 0.0010 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ para todos os NPAHs estudados, indicando que

a metodologia é adequada para ser aplicada em amostras de partículas atmosféricas, devido os NPAHs serem encontrados em baixas concentrações.

Tabela 1. Parâmetros estatísticos da curva analítica e dados de dispersão e quantificação.

<i>NPAH</i>	T_R (min)	Faixa de Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	R^2	<i>S</i>	<i>LD</i> ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	<i>LQ</i> ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
<i>1-nitronaftaleno</i>	21,47	1 – 20	0,998	0,13	0,0010	0,010
<i>2-nitrofluoreno</i>	29,38	1 – 20	0,973	0,13	0,0004	0,004
<i>3-nitrofluoranteno</i>	34,45	1 – 20	0,991	0,24	0,0010	0,013
<i>1-nitropireno</i>	35,23	1 – 20	0,948	0,28	0,0010	0,010
<i>6-nitrocriseno</i>	37,98	1 – 20	0,968	0,07	0,0003	0,003

T_R = tempo de retenção; R^2 = coeficiente de determinação; DesvPad = desvio padrão da concentração entre as replicatas; $LD = 3,3 \cdot \text{DesvPad}/a$, onde a = inclinação da curva de calibração; $LQ = \text{limite de quantificação}$ (10 x LD).

Para validar o método analítico foi usado o Material de Referência Padrão – SRM 1649b – do National Institute of Standards and Technology (NIST, USA). A Tabela 2 apresenta os resultados referentes ao Material de Referência Padrão com os respectivos valores de recuperação. Os resultados representam a média de triplicatas, os quais foram consistentes com os valores certificados obtendo-se o valor de recuperação com faixa entre 94.6% e 99.5%, exceto para o 1-nitropireno que apresentou recuperação de 52.8%, o que pode ser explicado devido alguns fatores: a metodologia utilizada no presente estudo ser diferente daquela reportada pelo método analítico SRM 1649b – do National Institute of Standards and Technology (NIST, USA) e devido a artefatos de degradação usando injeções *splitless* quente (CRIMMINS E BAKER, 2006), pois estudos recentes utilizam injeção em coluna a frio para análise de NPAHs em cromatografia gasosa (BAMFORD *et al.*, 2003; BAMFORD E BAKER, 2003).

Tabela 2. Valores obtidos e recuperação de NPAHs em relação aos valores certificados para o material de referência SRM-1649b da NIST.

<i>NPAHs</i>	<i>Valor Certificado</i> ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	<i>Valor Medido</i> ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	<i>% Recuperação</i>
<i>1-nitronaftaleno</i>	7.2 ± 0.1	6.8	94.6
<i>3-nitrofluoranteno</i>	4.6 ± 0.1	4.4	95.1
<i>1-nitropireno</i>	71.8 ± 1.3	37.9	52.8
<i>6-nitrocriseno</i>	3.8 ± 0.1	3.8	99.5

4.4. Poluentes atmosféricos

Os poluentes NO, NO₂, NO_x e O₃ foram medidos durante o período de agosto de 2011 a agosto de 2012 na estação de amostragem de Sapucaia do Sul. O equipamento usado na amostragem inclui um analisador de óxido de nitrogênio (AC31M – utilizando método de quimiluminescência) e um analisador de ozônio (O₃41M – absorção de luz UV com comprimento de onda de 254 nm, LCD/UV Photometry Ozone). Todos os equipamentos foram desenvolvidos pela Environnement S.A.

4.5. Análise estatística

Após a realização das análises químicas quantitativas, através da cromatografia gasosa com detector por captura de elétrons, foi montado um banco de dados contendo as concentrações das amostras de NPAHs e parâmetros como poluentes atmosféricos e as variáveis meteorológicas. Posteriormente, analisou-se a variação dos NPAHs a partir da sazonalidade, utilizando o pacote estatístico *SPSS*, versão 20.0, sendo considerado o nível de significância de $p < 0,05$. Nesta análise foram correlacionados os dados meteorológicos assim como os dados referentes aos poluentes atmosféricos (NO, NO₂, NO_x e O₃), com os NPAHs.

Nesse trabalho foi utilizado o coeficiente de correlação de *Spearman*, pois é uma medida de correlação não paramétrica, isto é, ele avalia uma função monótona arbitrária que pode ser a descrição da relação entre duas variáveis, sem fazer nenhuma suposição sobre a distribuição de frequência das variáveis.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Espectro de Transmitância

Os espectros de transmitância dos padrões 1-nitropireno e 2-nitrofluoreno sólidos (99% de pureza) foram analisados por FTIR e os grupos funcionais de cada um destes NPAHs foram identificados. Foram considerados os mesmos comprimentos de onda para as vibrações moleculares encontradas nos espectros de transmitância, assim como nos espectros de emissividade. Para muitos modos vibracionais, apenas alguns átomos têm grandes deslocamentos e o resto da molécula é quase estacionário (GRIFFITHS E HASEF, 2007). A frequência de tais modos é característico do grupo funcional específico, no qual o movimento é centrado e é minimamente afetado pela natureza dos outros átomos na molécula (GRIFFITHS E HASEF, 2007). Assim, a observação das características espectrais de uma certa região do espectro é muitas vezes indicativo de um grupo químico funcional específico na molécula (GRIFFITHS E HASEF, 2007). Outras bandas envolvem o movimento significativo de apenas alguns átomos, ainda sua frequência varia de uma molécula a outra contendo o grupo funcional particular. Estes modos são úteis para distinguir uma molécula de outro que contém grupos funcionais semelhantes e, portanto, são muitas vezes conhecidos como bandas de impressões digitais, também chamadas de *fingerprint bands* (GRIFFITHS E HASEF, 2007).

A identificação das vibrações das moléculas foi baseada em estudos anteriores que estudaram através de métodos teóricos e métodos de isolamento de matriz, no estado sólido. Estes estudos realizados apresentaram bandas fundamentais simuladas corretamente no nível da teoria B3LYP/6-311 + G(d,p) (ONCHOKE E PARKS, 2011). Carrasco *et al.*, 2005, fez o primeiro estudo abrangente dos espectros vibracionais teórico e experimental de 1 nitropireno (1-NP) e utilizado na otimização de geometria do 1-NP realizada utilizando *Hartree-Fock* (HF) a nível da teoria 6-31G (d) dá um ângulo diedro de de 32 graus com o plano do macrociclo. Teoria funcional da densidade (DFT) ao níveis da teoria B3LYP/6-31G (d) e o B3LYP/6-311G (d, p). Para nitrofluonene, Carrasco *et al.*, 2007 verificou que os cálculos teóricos foram realizados utilizando os programas do conjunto Gaussiano. Cálculos HF e DFT foram realizados utilizando os conjuntos básicos de HF/6-31 (d), B3LYP/6-31G (d) e B3LYP/6-311G (d, p).

5.2. 2-Nitrofluoreno

Nitrofluorenes estão presentes na exaustão do diesel, e também podem ser formados por reações fotoquímicas e formado como um resultado da nitração de fluoreno (BEIJE E MÖLLER, 1988).

O nitrofluoreno é um composto com baixa simetria, e, por isso, possui bandas vibrationais que são ativas no infravermelho (IV). As feições observadas nos espectros de transmitância (Fig. 6a,b) e de emissividade (Fig. 7a,b) em 6,23, 6,25 e 6,45 μm são devido as vibrações *stretching* assimétrico e em 7,53, 12,3 e 12,5 μm são devido as vibrações *stretching* simétrico do grupo nitro (CARRASCO-FLORES *et al.* 2007). As vibrações C-N *stretching* são observadas em 7,53 μm e C-H *out-of plane deformation* em 10,4, 11,7 e 12,0 μm . Bandas que aparecem na região 6,23-6,85 μm são atribuídas às ligações C=C *stretching* (CARRASCO-FLORES *et al.*, 2007). As ligações planares de CH *bending* são observados no espectro de entre 7,45 e 9,80 μm . Em 12,3 e 12,5 μm aparecem a deformação do anel e CH₂ *wagging* (CARRASCO-FLORES *et al.*, 2007).

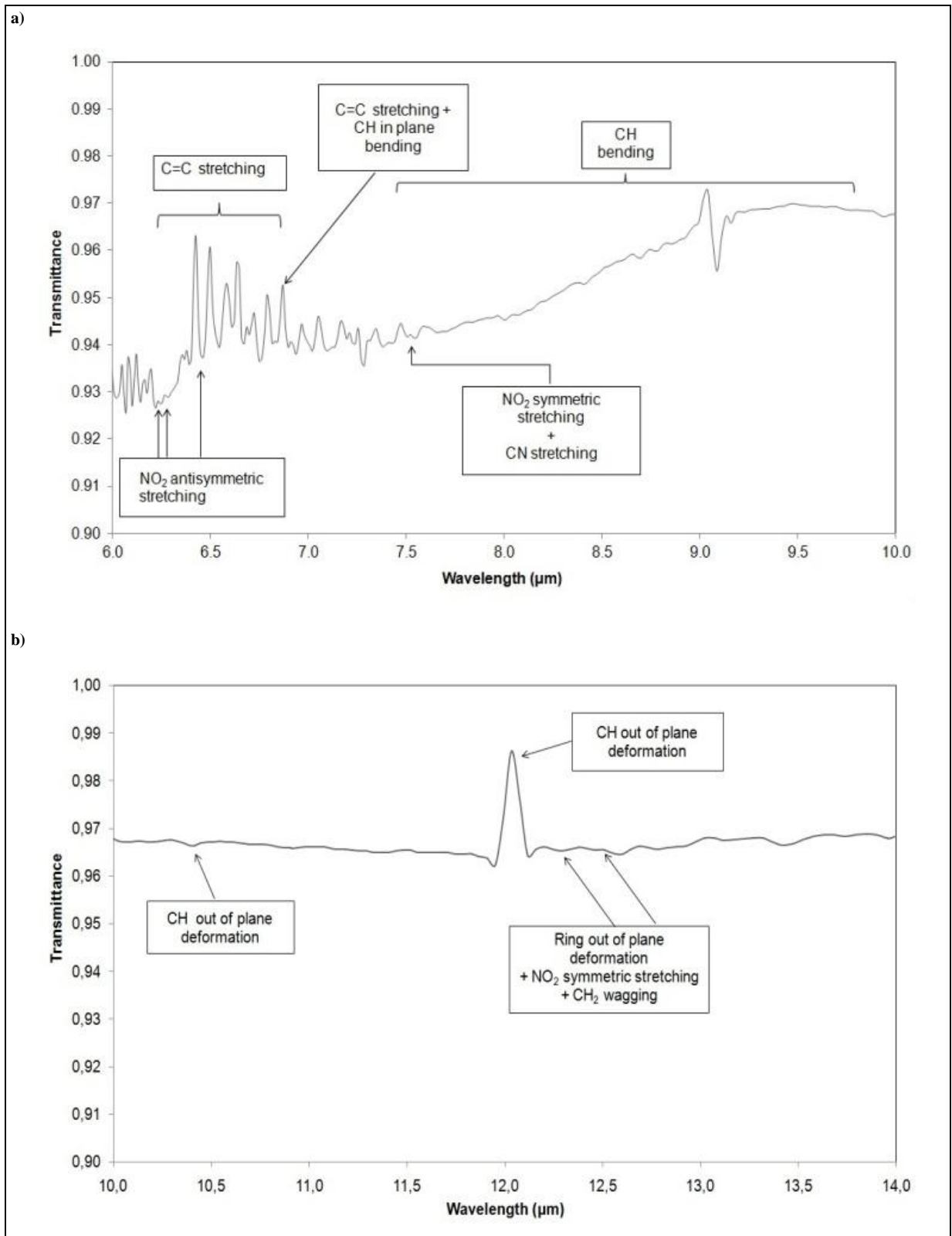
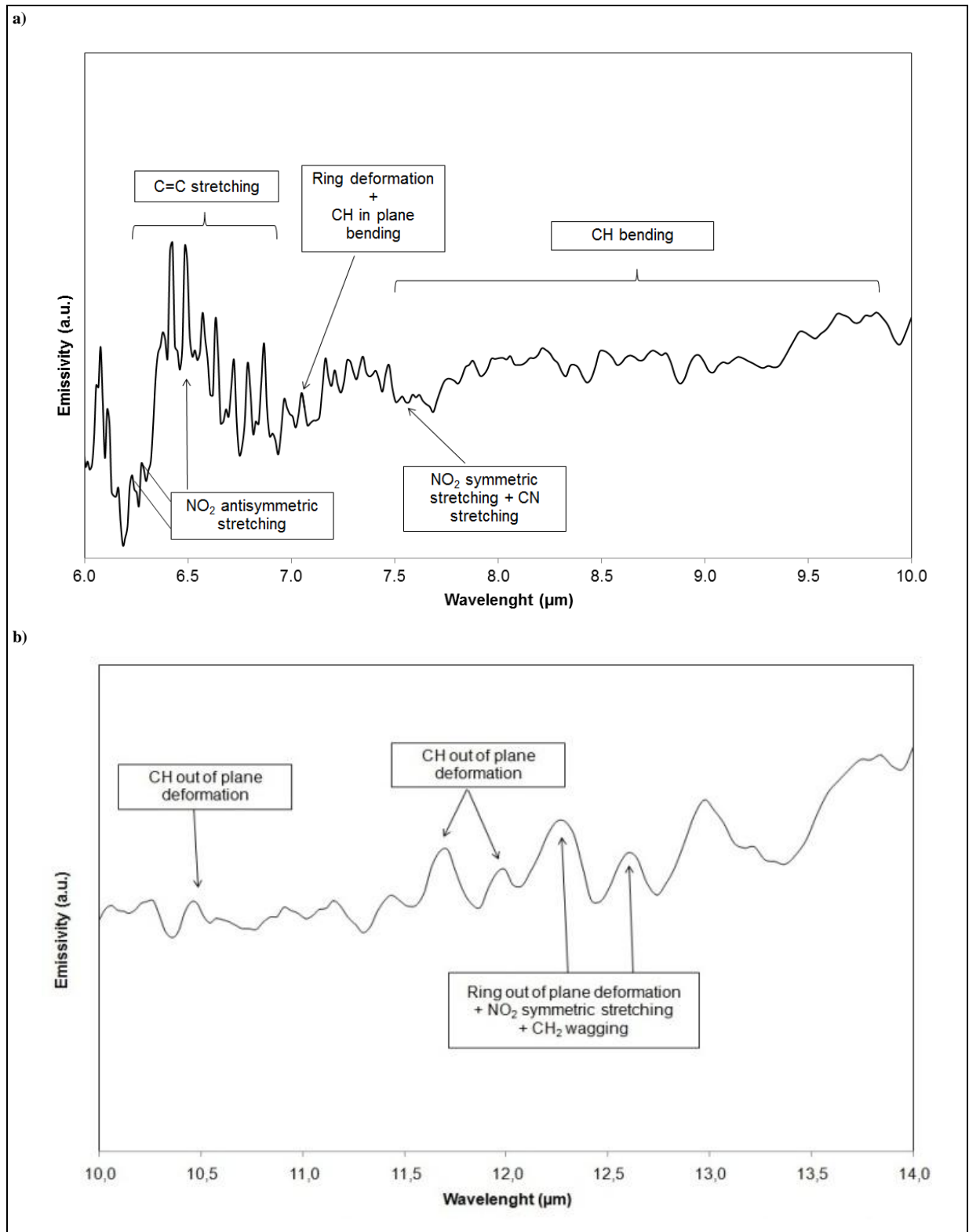


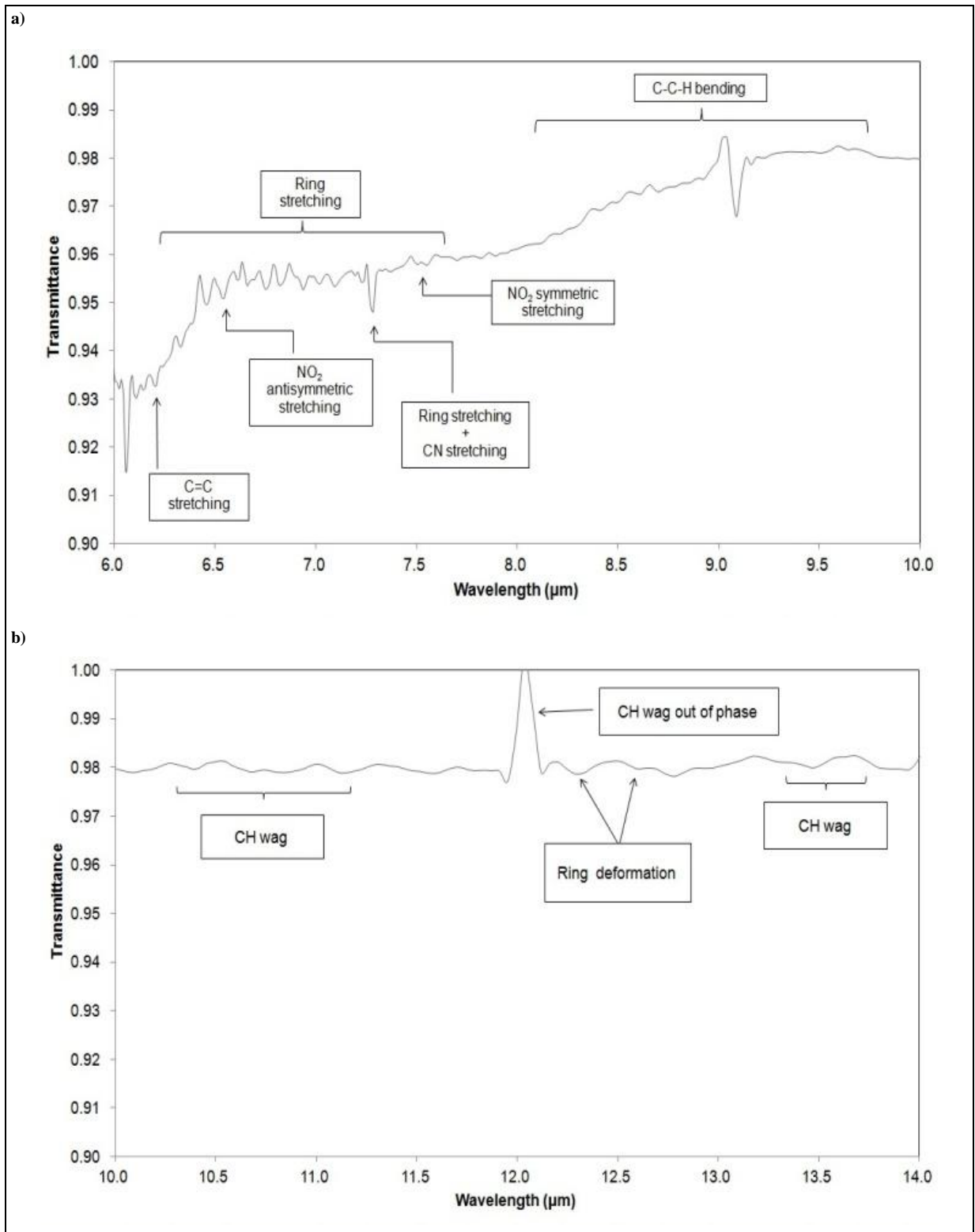
Figura 6a,b. Espectros de transmitância do padrão 2-nitrofluoreno.



5.3. 1-Nitropireno

O 1-nitropireno é um subproduto da combustão e é o nitro-hidrocarbonetos policíclicos aromáticos predominante emitido na exaustão do diesel (ROSENKRANZ, 1982). Tal composto também é encontrado na combustão do carvão, fumaça de cigarro, carnes assadas, queima de gás e emissões de aquecedor a querosene (IARC, 1989a), e de exaustão de avião (MCCARTNEY *et al.*, 1986; ROSENKRANZ E HOWARD, 1986). O 1-nitropireno é formado espontaneamente através da reação atmosférica do óxido de nitrogênio com pireno na presença de uma pequena quantidade de ácido nítrico (PITTS *et al.*, 1978, TOKIWA., *et al.*, 1987) e por oxidação fotoquímica de 1-aminopireno sob irradiação ultravioleta (OKINAKA *et al.*, 1986).

Os espectros de transmitância (Fig. 8a,b) e emissividade do 1-nitropireno (Fig. 9a,b) apresentam ligações de C=C *stretching* em 6,19 μm dos sistemas conjugados e as vibrações do anel na região entre 6,24 e 7,63 μm (CARRASCO-FLORES *et al.* 2005). O C-C-H *bending* aparece entre 8,08 e 9,74 μm . Os modos vibracionais decorrentes do grupo NO₂ são observados em 6,53 μm para o *stretching* assimétrico e em 7,53 μm para o *stretching* simétrico. A vibrações C-N ocorre em 7,28 μm . A C-H *wag* é observada entre 10,3 e 11,2 μm e entre 13,3 e 13,7 μm . Também é possível observar as feições decorrentes de C-H *out of plane deformation* em 12,0 μm e a deformação do anel ocorre em 12,3 e 12,6 μm (CARRASCO-FLORES *et al.* 2005).



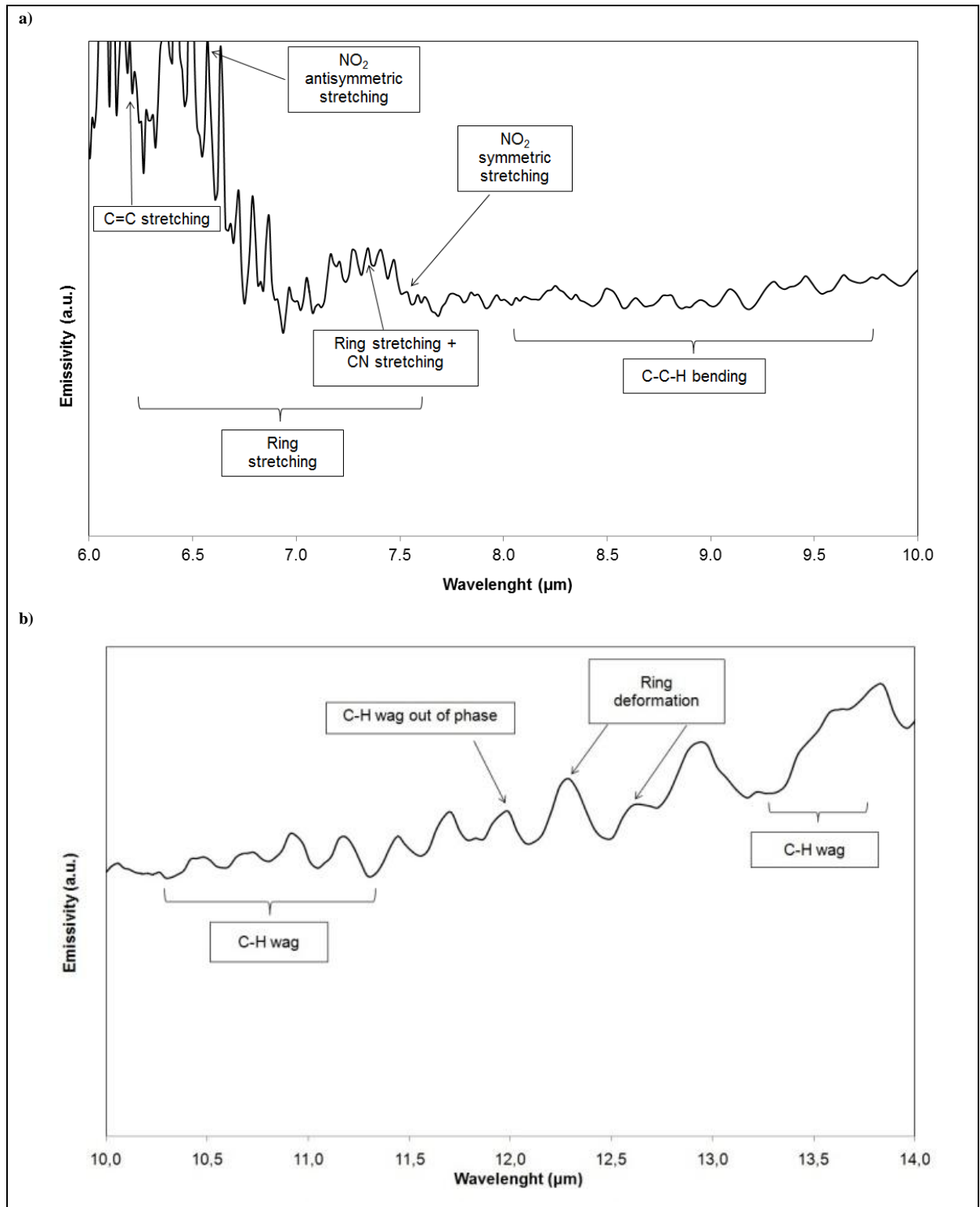


Figura 9a,b. Espectros de emissividade do padrão 1-nitropireno.

5.4. Partículas atmosféricas ultrafinas - PM_{1,0}

A Figura 10a,b apresenta o espectro de transmitância e a Figura 11a,b apresenta o espectro de emissividade das amostras de PM_{1,0}, para as estações de amostragem Canoas e Sapucaia do Sul. Através da espectroscopia de infravermelho é possível analisar diversos poluentes ambientais adsorvidos nas amostras, entretanto, nesse estudo o objetivo foi identificar apenas os NPAHs. Estes compostos são caracterizados, principalmente, pelas bandas do grupo funcional NO₂ e bandas C-N.

Para identificar o 1-nitropireno nas amostras as bandas observadas em 6,53 μm e 7,53 μm, correspondem aos *stretches* assimétrico e simétrico do grupo NO₂, respectivamente e a deformação do anel mais o C-N *stretching* em 7,28 μm (CARRASCO-FLORES et al., 2005). As feições em 6,23 μm, 6,25 μm e 6,45 μm, correspondem ao NO₂ *stretching* assimétrico e 7,53 μm, corresponde ao NO₂ *stretching* simétrico e o C-N *stretching*, apresentando uma *fingerprint bands* referente ao 2-nitrofluoreno (CARRASCO-FLORES et al., 2007). Assim, para diferenciar esses dois compostos é necessário observar as vibrações decorrentes no NO₂ *stretching* assimétrico, já que a do NO₂ *stretching* simétrico ocorre no mesmo comprimento de onda para ambos.

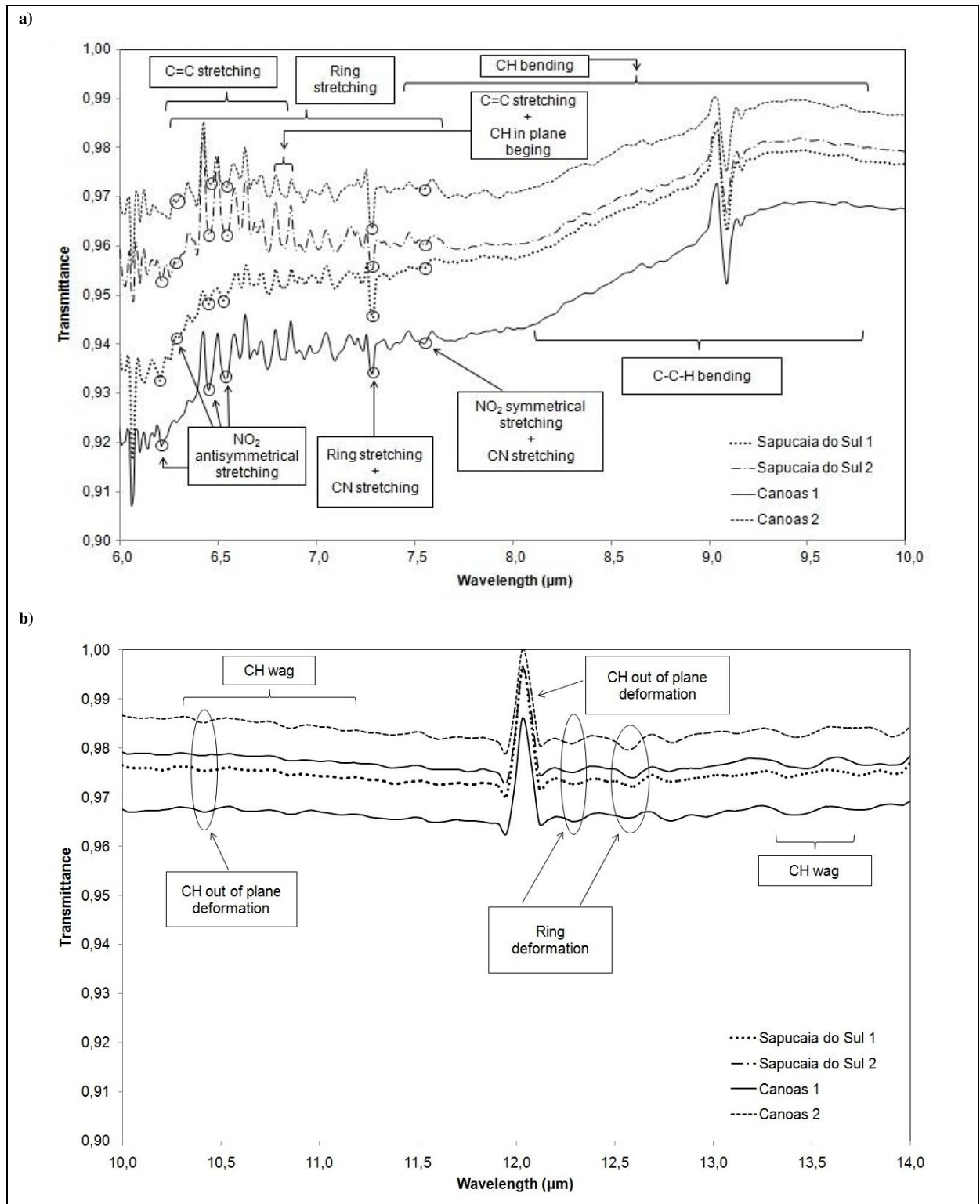


Figura 10a,b. Espectros de transmitância das amostras: Sapucaia do Sul 1, Canoas 1 and Canoas 2.

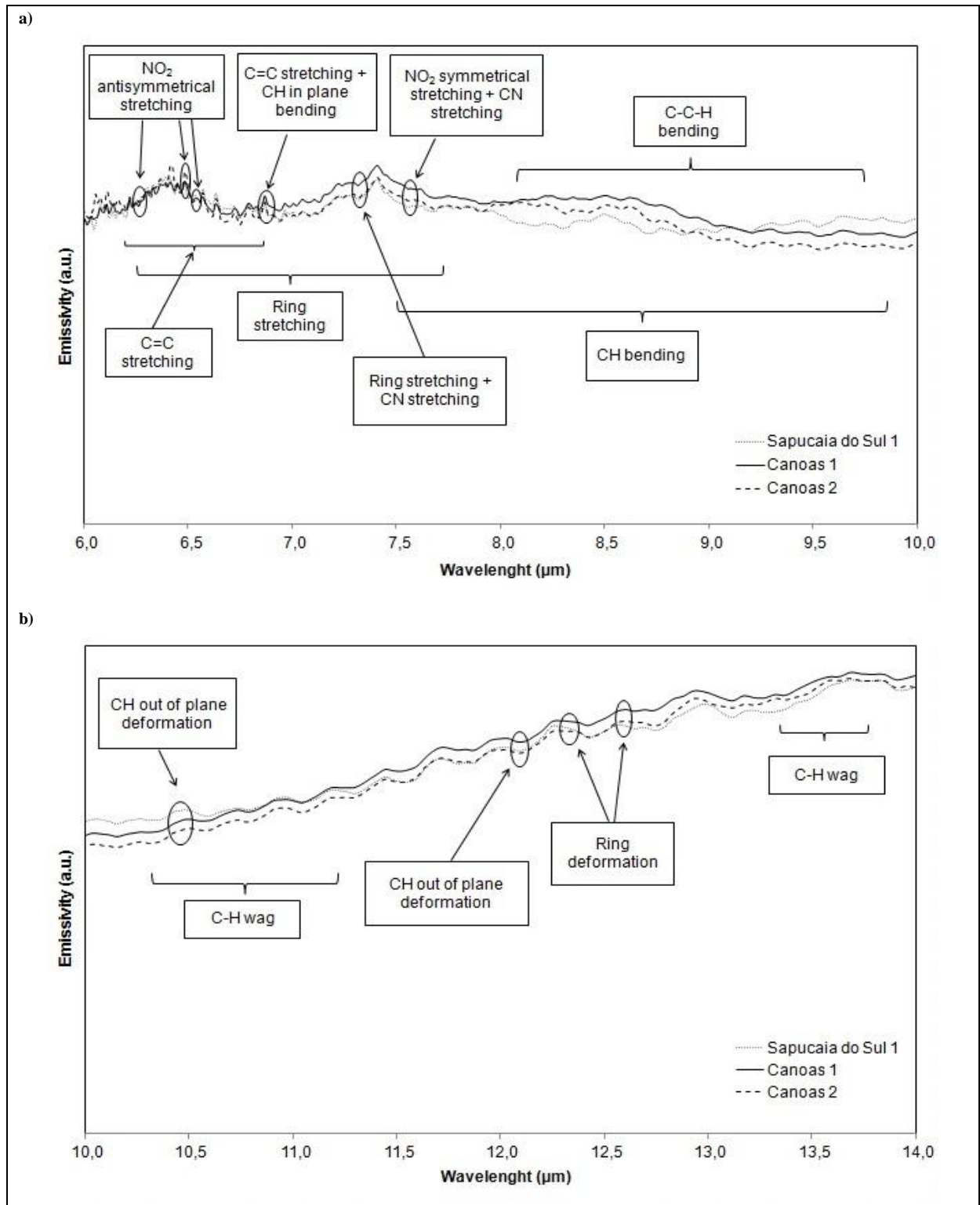


Figura 11a,b. Espectros de emissividade das amostras: Sapucaia do Sul 1, Canoas 1 and Canoas 2.

Ao analisar os espectros de transmitância e emissividade (Fig. 9a,b e Fig. 10a,b) observa-se a presença de 1-nitropireno em todas as amostras analisadas o que é indicado pela vibração NO₂ *stretching* assimétrica em 6,53 μm. Entretanto, quando considerada a análise

do 2-nitrofluoreno observa-se que as vibrações NO_2 *stretching* assimétrica não ocorrem na amostra Canoas 2, cujo espectro não apresenta a ligação em 6,23 μm .

Para as amostras que possuem 2-nitrofluoreno, as bandas entre 6,23 e 6,85 μm correspondem ao $\text{C}=\text{C}$ *stretching*, sendo a banda 6,81 μm correspondente ao $\text{C}=\text{C}$ *stretching* juntamente com o CH *in plane bending*. Estas vibrações são observadas em ambos os espectros de transmitância e emissividade. Já para as amostras que possuem o 1-nitropireno as feições decorrentes do *stretching* do anel aparecem nas bandas entre 6,24 e 7,63 μm . A banda 7,28 μm corresponde ao *stretching* do anel mais o *stretching* da ligação CN .

A feição em 7,53 μm corresponde ao NO_2 *stretching* simétrico em todas as amostras. Para as amostras que possuem 2-nitrofluoreno (Canoas 1 e Sapucaia do Sul 1 e 2) esta feição também é decorrente do CN *stretching*. O 2-nitrofluoreno apresenta vibrações CH *bending* entre 7,45 a 9,80 μm enquanto todas as amostras apresentam vibrações $\text{C}-\text{C}-\text{H}$ *bending* entre 8,08 e 9,74 μm oriundas do 1-nitropireno.

O $\text{C}-\text{H}$ *wagging* é observado em todas as amostras analisadas entre 10,3 e 11,2 μm e entre 13,3 e 13,7 μm , pois são feições decorrentes da presença de 1-nitropireno. Também é possível observar as feições decorrentes do CH *out of plane deformation* em 10,4 e 12,0 μm e a deformação do anel ocorre em 12,3 e 12,6 μm .

Observa-se que os espectros de emissividade das amostras (Fig. 11a,b) apresentam bandas largas, quando comparados aos espectros de emissividade dos padrões de NPAHs (Fig. 7a,b e Fig. 9a,b), provavelmente porque a intensidade e largura das bandas depende da composição e densidade (KUBICKI, 2001). Além disso, o espectro de absorção de PAH e outros compostos semelhantes (por exemplo, NPAHs) em meios heterogêneos (por exemplo, adsorvido num filtro) mostram o alargamento da banda (em comparação com o padrão) como resultado da interação entre os PAHs e a superfície (DABESTANI E IVANOV, 1999). As frequências exatas, formas, intensidades e número de recursos são dependentes das massas relativas, raios, distâncias e ângulos entre os átomos e as suas forças de ligações (HAMILTON, 2010).

Em geral, a transmissão e emissividade apresentaram resposta espectral e resultados significativos quando comparados. É possível identificar as interações vibracionais dos principais grupos funcionais presentes nos padrões 1-nitropirene e 2-nitrofluorene.

5.5. Concentração de NPAHs associados a $PM_{1,0}$

A Figura 12 mostra as concentrações médias de NPAHs de 1-NNa, 2-NF, 3-NFl, 1-NP e 6-NChr para estações Canoas e Sapucaia do Sul. O componente mais abundante é 3-NFl, que atingiu um valor médio de $0,047 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Sapucaia do Sul), seguido por 1-NNa, 1-NP, 2-NF e 6-NChr que atingiu um valor médio de $0,0284 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Canoas). Os dados apresentados de concentrações de NPAHs foram cerca de 10 vezes menos em relação ao resultado reportados por Teixeira *et al.* (2011) para os mesmos locais estudados (Canoas e Sapucaia do Sul). Esta diferença pode ser atribuída às diferentes metodologias de amostragem usadas e os diferentes tamanhos de partículas estudados. Adicionalmente, as concentrações de NPAHs foram mais elevadas no trabalho reportado por Teixeira *et al.* (2011), pelo fato que durante o processo de amostragem pode ter ocorrido a formação de NPAHs devido a deposição de PAHs sobre os filtros, convertendo estes compostos a NPAHs pela passagem de NO_2 (Goriaux *et al.*, 2006). No presente trabalho, apesar do sistema de amostragem ser fechado não se descarta uma possível subestimação das concentrações de NPAHs resultante da volatilização de compostos orgânicos (PAHs e outros) das partículas do filtro, acarretando níveis de NPAHs de compostos mais baixos (GORIAUX *et al.*, 2006; MCMURRY, 2000).

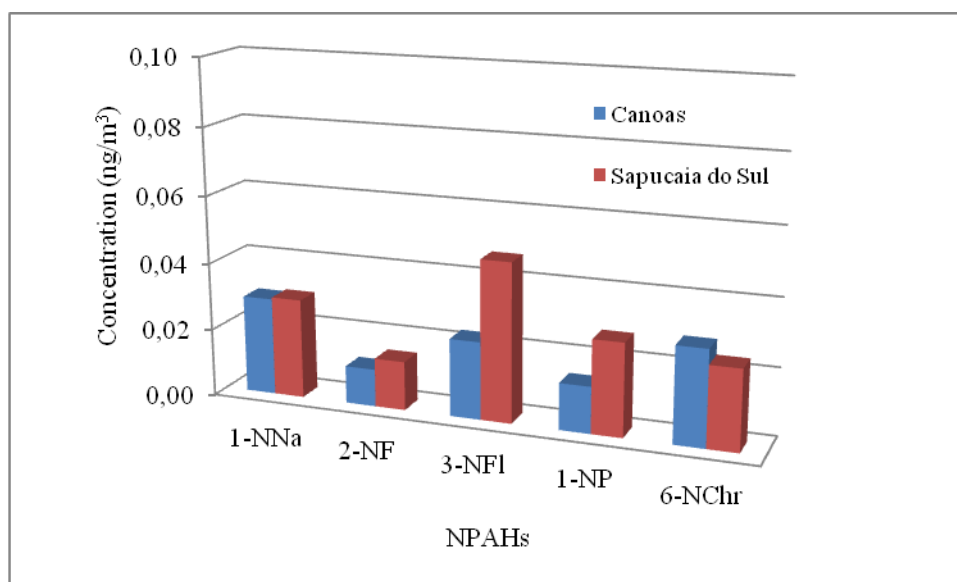


Figura 12. Concentrações médias de NPAHs em partículas atmosféricas ultrafinas nas estações Canoas e Sapucaia do Sul.

O 1-NNa em $PM_{1,0}$, não mostrou diferença na concentração média entre os locais estudados, 0,029 e 0,030 $ng \cdot m^{-3}$ para Canoas e Sapucaia do Sul, respectivamente. Além disso, seus níveis estiveram próximos de outros compostos, 1-NP para Sapucaia do Sul (0,028 $ng \cdot m^{-3}$), 6-NChr para Canoas (0,028 $ng \cdot m^{-3}$). O NNa encontra-se, na maior parte, na fase gasosa do ar ambiente (REINSEN E AREY, 2005), e suas concentrações nos filtros podem ser atribuídas à extratos de material particulado a diesel (ATKINSON, AREY, 1994; AREY, 2010; DIMASHKI *et al.*, 2000; e outros). Estes autores identificaram 1-NNa em níveis baixos, assim como em níveis mais elevados no extrato de partículas a diesel. Como a região de estudo apresenta influência significativa de veículos pesados, antigos e sem catalisadores (TEIXEIRA *et al.*, 2010) os dados mostraram-se em boa concordância com os autores reportados acima.

Em relação aos outros NPAHs, especialmente 1-NP and 3-NFl, estes são originários da mesma emissão e formados pela nitração eletrofílica. Alguns autores tem reportado o domínio de 1-nitropireno no escape dos motores a diesel, que é consistente com o fato de que este isômero é um produto da nitração eletrofílica estabelecida do pireno e com a maior reatividade do pireno para nitração eletrofílica comparado ao fluoranteno (NIELSEN, 1984; AREY 2010). No presente trabalho as concentrações de 3-NFl no ambiente urbano, foram mais elevadas que 1-NP, que pode ser explicado, em partes, pela metodologia empregada para 1-NP não ser tão eficaz, conforme discutido no item calibração.

Existem poucos trabalhos de NPAHs associados a partículas ultrafinas $PM_{1,0}$, dificultando a comparação dos dados. Di Filippo *et al.* (2010) estudaram concentrações de NPAHs associado a partículas atmosféricas com impactador de cascata em varias frações. A concentração de NPAHs em fração ultrafina ($PM_{1,0}$) foi de aproximadamente 0,11 $ng \cdot m^{-3}$. No presente trabalho, a concentração de NPAHs em $PM_{1,0}$ foi entre 0,105 $ng \cdot m^{-3}$ e 0,143 $ng \cdot m^{-3}$ para Canoas e Sapucaia do Sul, respectivamente. Apesar de ter sido realizado com equipamentos diferentes e regiões diferentes, as divergências não foram grandes.

5.6. Variação Sazonal

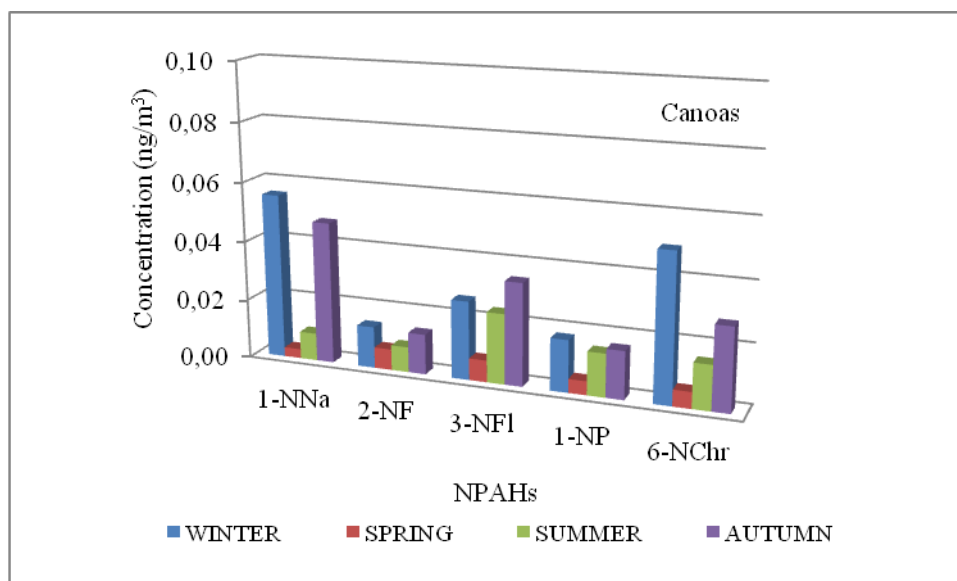
As partículas $PM_{1,0}$ mostraram concentrações mais elevadas em dias frios, variando de 20,26 $ng \cdot m^{-3}$ a 31,1 $ng \cdot m^{-3}$ para Canoas e Sapucaia do Sul, respectivamente. Em dias frios, as emissões primárias e as condições atmosféricas estáveis afetam as concentrações de partículas, pois estas foram tipicamente mais elevadas durante o inverno devido a condições

de inversão prevalentes prendendo os poluentes, conseqüentemente, reduzindo a dispersão de material particulado (BATHMANABHAN E MADANAYAK, 2010).

As concentrações de $PM_{1.0}$ encontradas no presente trabalho, especialmente, para Sapucaia do Sul: $31,1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ foram similares daquelas obtidas por outros autores (BATHMANABHAN E MADANAYAK, 2010), que mostraram concentrações médias no inverno de $34,2 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Estes autores também reportam que as partículas finas estão constituídas pelos modos: núcleos (partículas de combustão de veículos motorizados) e acumulação (de combustão e partículas de nevoeiro fotoquímico).

A Figura 13 a,b mostra as concentrações médias sazonal dos NPAHs: 1-NNa, 2-NF, 3-NFl, 1-NP e 6-NChr para as estações Canoas e Sapucaia. A variação sazonal revela concentrações mais elevadas no inverno, para os NPAHs estudados. Sapucaia do Sul foi o local que apresentou maiores níveis dos compostos de NPAHs estudados, exceto 6-NChr. As concentrações de NPAHs no inverno variaram entre $0,0169 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ and $0,0670 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ para Sapucaia e entre $0,0140 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ e $0,0555 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ para Canoas.

a)



b)

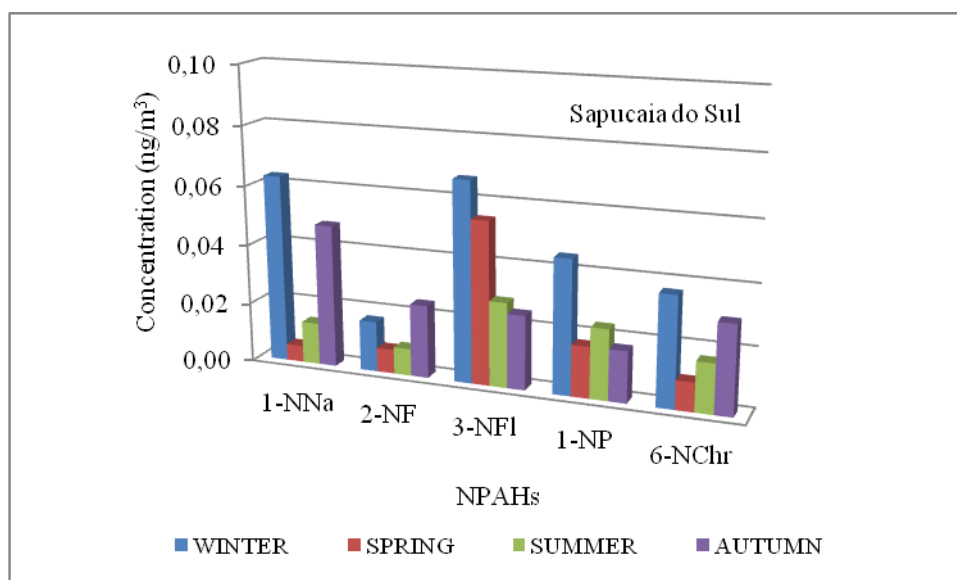


Figura 13. a,b. Variação sazonal de NPAHs em partículas atmosféricas ultrafinas nas estações Sapucaia do Sul e Canoas.

Resultados semelhantes de NPAHs associados a partículas atmosféricas reforçado no inverno têm sido relatados em outras cidades e regiões, tais como, Shenyang (TANG *et al.*, 2005; HATTORI *et al.*, 2007), México (VALLE-HERNÁNDEZ *et al.*, 2010.), Tóquio (KAKIMOTO *et al.*, 2000), Vales Alpinos - França (ALBINET *et al.*, 2008) e China (WO *et al.*, 2012).

Os dados reportados acima estão de acordo com os coeficientes de correlação mostrados na Tabela 3 entre as médias diárias dos dados meteorológicos (temperatura ambiente média ($^{\circ}\text{C}$) e velocidade dos ventos ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)) e NPAHs em $\text{PM}_{1,0}$.

Tabela 3. Coeficientes de correlação de *Spearman* entre os níveis de NPAHs e PAHs e os valores diários dos parâmetros meteorológicos.

	Temperatura Ambiente (°C)	Umidade Relativa (%)	Velocidade dos Ventos (m·s ⁻¹)	Direção dos Ventos (°)	PM _{1,0}	ΣNPAH	ΣPAH
Temperatura Ambiente (°C)	1.000	-0.496**	-0.167	0.015	0.034	-0.350**	-0.405**
Umidade Relativa (%)		1.000	-0.179	0.201	-0.067	0.113	-0.293**
Velocidade dos Ventos (m·s ⁻¹)			1.000	-0.326**	-0.386**	-0.132	-0.227*
Direção dos Ventos (°)				1.000	0.085	0.086	0.169
PM _{1,0}					1.000	0.139	0.343**
ΣNPAH						1.000	0.396**
ΣPAH							1.000

** Correlação é significativa ao nível de 0,01.

* Correlação é significativa ao nível de 0,05.

A temperatura e a concentração de NPAHs estão inversamente correlacionadas (-0,350) confirmando menor dispersão de partículas em dias mais frios (baixa temperatura). Isto está de acordo com os dados reportados anteriormente que apresentaram maiores níveis de NPAHs, durante a estação do inverno. Isso pode ser parcialmente explicado por variações de inversão de temperatura (que são muito comuns na época de inverno, prendendo poluentes ao nível do solo) (LI *et al.*, 2006), conforme explicado anteriormente. Radiação solar reduzida no inverno retarda os processos fotoquímicos e fotólise, o que pode promover o acúmulo de NPAHs, especialmente NPAHs produzido a partir de fontes primárias (KAMEDA *et al.*, 2010).

Uma correlação inversa entre as partículas ultrafinas (PM_{1,0}) e umidade relativa pode ser atribuída ao fato de que as partículas podem ser removidas por sua dissolução em gotículas de água (BAIRD, 2004) ou pela coagulação das gotículas sobre as partículas e, portanto, ser facilmente removidos por processos abaixo da nuvem ou na nuvem (WIEGAND *et al.*, 2011). A correlação inversa entre as partículas atmosféricas e de umidade relativa do ar na mesma região foi reportado por Agudelo-Castañeda *et al.* (2013).

A Tabela 3 mostra os coeficientes de correlação de *Spearman* entre níveis de NPAHs e PAHs e valores diários de parâmetros meteorológicos. A velocidade do vento teve uma correlação negativa com PM_{1,0} (Tabela 3), o que mostra que quanto maior a velocidade do vento, mais profundas alturas de mistura, menor será a concentração de partículas, especialmente aqueles dos modos de acumulação (partículas finas), porque há uma maior dispersão horizontal dos poluentes (SHI *et al.*, 2007; AGUDELO *et al.*, 2013).

5.7. Correlações de NPAHs com poluentes atmosféricos

A Tabela 4a,b mostra as correlações entre os NPAHs e os poluentes para os locais estudados. Observa-se correlação significativa do 1-NNa com óxido de nitrogênio, para Canoas e Sapucaia do Sul, confirmando a presença dos isômeros em $PM_{1,0}$. Os demais NPAHs, especialmente, 1-NP, mostrou correlação significativa com óxidos de nitrogênio nos dois locais, estando de acordo com os dados obtidos pelo trabalho realizado na mesma área por Teixeira *et al.* (2010), evidenciando influência das emissões veiculares na região. 1-NP foi considerado emitido principalmente produzido fontes de combustão primária ou de emissão direta (AREY, 1998;. ALBINET *et al.*, 2007), especialmente a partir de exaustão a diesel. 1-NP tem sido considerada o NPAH indicador de gases de escape dos motores diesel.

Portanto, sua presença em amostras ambientais de ar é um sinal de contaminação devido ao grande volume de veículos (VALLE-HERNÁNDEZ *et al.*, 2010). Outros NPAHs (3-NFl e 6-NChr), também têm sido relatados como compostos emitidos diretamente por motores a diesel, considerando 3-NFl como um dos principais compostos presentes nesses combustíveis e emitido a partir de uma combustão incompleta (FEILBERG *et al.*, 2001;. ALBINET *et al.*, 2007). No entanto, 3-NFl tem sido reportado menos predominante diante o 2-NFl no ar ambiente (BAMFORD E BAKER, 2003; FEILBERG *et al.*, 2001; RINGUET *et al.*, 2012). A presença de 2-NFl é atribuída à formação na atmosfera pelas reações na fase gasosa do fluoranteno com radical hidroxila (OH) durante o dia e com nitrato (NO_3) à noite na presença de óxidos de nitrogênio (NO_x) (SALDARRIAGA *et al.*, 2008).

Tabela 4a. Correlação de Spearman de NPAHs com poluentes atmosféricos na estação Canoas.

	1-NNa	2-NFl	3-NFlt	1-Pyr	6-Cry	NO	NO _x	NO ₂	O ₃
1-NNa	1.000	0.678**	0.313*	0.304*	0.473**	0.591**	0.469**	0.121	0.047
2-NF		1.000	0.392**	0.344*	0.467**	0.550**	0.465**	0.117	-0.046
3-NFl			1.000	0.571**	0.608**	0.302*	0.335*	0.117	0.020
1-NP				1.000	0.584**	0.487**	0.439**	0.217	-0.133
6-NChr					1.000	0.485**	0.409**	0.109	0.004
NO						1.000	0.866**	0.375*	-0.140
NO _x							1.000	0.677**	-0.208
NO ₂								1.000	-0.164
O ₃									1.000

** Correlação é significativa ao nível de 0,01.

* Correlação é significativa ao nível de 0,05.

Tabela 4b. Correlação de Spearman de NPAHs com poluentes atmosféricos na estação Sapucaia do Sul.

	<i>1-NNa</i>	<i>2-NFl</i>	<i>3-NFlt</i>	<i>1-Pyr</i>	<i>6-Cry</i>	<i>NO</i>	<i>NO_x</i>	<i>NO₂</i>	<i>O₃</i>
<i>1-NNa</i>	1.000	0.556**	-0.025	0.561**	0.636**	0.687**	0.550**	0.128	-0.081
<i>2-NF</i>		1.000	0.257	0.652**	0.604**	0.493**	0.287	-0.060	-0.056
<i>3-NFl</i>			1.000	0.304*	0.410**	-0.231	-0.208	-0.082	-0.032
<i>1-NP</i>				1.000	0.825**	0.513**	0.315*	-0.044	0.076
<i>6-NChr</i>					1.000	0.331*	0.221	-0.060	-0.143
<i>NO</i>						1.000	0.856**	0.329*	-0.082
<i>NO_x</i>							1.000	0.653**	-0.156
<i>NO₂</i>								1.000	-0.111
<i>O₃</i>									1.000

** Correlação é significativa ao nível de 0,01.

* Correlação é significativa ao nível de 0,05.

As correlações positivas significativas entre NPAHs com seus PAHs correspondentes e óxidos de nitrogênio podem ser confirmado que NPAHs foram formados através da nitratação de PAHs ou emitidos por fonte semelhante (AREY, 2010; BARRADO *et al.*, 2013)

5.8. Análise das Razões

A Tabela 5 mostra as razões diagnosticas de NPAHs/PAHs associados a $PM_{1,0}$ em Canoas e Sapucaia do Sul para inverno e verão. No inverno a relação 1-NP/Pyr foi de 1,79 e 1,94 para Sapucaia do Sul e Canoas, respectivamente. Nestes locais, o percentual do inverno em relação ao verão foi cerca de 3 vezes menor. A razão 1-NP/Pyr obtida neste estudo foi bem mais elevada que dados reportados por outros autores (TANG *et al.*, 2005a,b; NASSAR *et al.*, 2011; TEIXEIRA *et al.*, 2011), podendo ser atribuído em parte ao tamanho das partículas. Neste trabalho as partículas estudadas foram $<1,0\mu m$, cujo tamanho está mais próximo daquela originária da emissão da combustão incompleta do que os relatados por outros autores que estudaram $PM_{2,5}$ e PM_{10} . Estudos realizados por alguns autores (LEE *et al.*, 2006) concluíram que partículas ultrafinas $PM_{1,0}$ é melhor indicador de emissões veiculares do que $PM_{2,5}$.

As partículas associadas a exaustão do diesel são muito pequenas ($<1,0\mu m$) e estas partículas têm uma grande área de superfície na qual os contaminantes orgânicos presentes no escape dos motores a diesel podem adsorver. Compostos de material orgânico policíclico com cinco ou mais anéis aromáticos ligados são normalmente associados com as partículas a

diesel. Ringuet *et al.* (2012) demonstraram a predominância de um 1-NP nos modelos de ultrafinas e acumulação no local de tráfego. As partículas estudadas encontram-se nesta faixa, apresentando uma concordância da origem do 1-NP ser emitido por fontes móveis.

Tabela 5. Comparação de razões médias de NPAHs associada a partículas para diferentes cidades do mundo e do presente estudo, para inverno e verão

			1-NP/Pyr	6-NChr/Chr	NPAH/PAH
Canoas Presente estudo	PM _{1.0}	Inverno	1.944	1.829	0.599
		Verão	0.759	0.790	0.381
Sapucaia do Sul Presente estudo	PM _{1.0}	Inverno	1.725	1.740	1.406
		Verão	0.685	0.586	0.384
Canoas Teixeira <i>et al.</i> (2011)	PM _{2.5}		1.1	--	0.49
Sapucaia do Sul Teixeira <i>et al.</i> (2011)	PM _{2.5}		0.47	--	0.65
Cairo Nassar <i>et al.</i> (2011)	PTS	Inverno	0.005-0.006	0.001	--
		Verão	0.36	0.01	--
Tokio Tang <i>et al.</i> (2005)	Amostradores de ar de alto volume	Inverno	0.13		0.02
		Verão	0.09		0.01

As razões NPAHs/PAHs diagnosticadas no inverno e verão mostraram dados superiores aos reportados pelos autores Teixeira *et al.* (2011) no PM_{2.5} nos mesmos locais Sapucaia do Sul e Canoas (0,49 e 0.65, respectivamente). Além disso, estes valores são maiores que os encontrados para partículas de exaustão a diesel em outros trabalhos (0,36 ng·m⁻³- 0,03 ng·m⁻³) (TANG *et al.*, 2005; NASSAR *et al.*, 2011).

Como reportado anteriormente, às partículas ultrafinas apresentam maior contribuição de veículos com motores a diesel. Além disso, a razão entre mono-NPAH e seu PAH correspondente pode ser um indicador útil para a contribuição dos veículos com motores a diesel (TANG *et al.*, 2005), o que pode justificar porque as razões foram bem maiores no presente trabalho. A razão 6-NChr/Chr no inverno variou entre 1,8-1,7 para ambos os locais. Estas razões foram maiores que os obtidos em outros locais reportadas por Nassar *et al.* (2011). Isto pode ser explicado pelo grande tráfego pesado e frota antiga da área de estudo.

6. CONCLUSÕES

A análise de material particulado ultrafino ($PM_{1.0}$) da Região Metropolitana de Porto Alegre permite visualizar que o $PM_{1.0}$ e os NPAHs mostraram níveis mais elevados no inverno com predominância no município de Sapucaia do Sul que apresenta maior influência de veículos pesados que utilizam diesel.

O componente mais abundante é o 3-NFL, que atingiu um valor médio de $0,047 \text{ ug}\cdot\text{m}^{-3}$ (Sapucaia do Sul), seguido por 1-NNa, 1-NP, 2-NF e 6-NChr que atingiu um valor médio de $0,0284 \text{ ug}\cdot\text{m}^{-3}$ (Canoas).

As concentrações de NPAHs também são influenciadas pelo tipo de amostrador e o tamanho de partículas, em que o amostrador pode provocar volatilização ou aumento de NPAHs provocado pela formação deste composto e o tamanho da partícula, partículas ultrafinas, mais próximas daquelas originárias da exaustão do diesel, encontram-se mais concentradas nos filtros.

As análises espectrais de transmitância e emissividade das amostras de $PM_{1.0}$ apresentaram interações vibracionais que confirmam a presença dos NPAHs: 1-nitropireno e 2-nitrofluoreno nas amostras analisadas. O método empregado identificou o 1-nitropireno em todas as amostras analisadas e o 2-nitrofluoreno foi identificado nas amostras Canoas 1 e Sapucaia do Sul 1 e 2.

Além disso, as medidas espectrais de transmitância e emissividade geradas a partir da análise com espectrorradiômetro FTIR mostrou bons resultados, que identificou as ligações C-N e grupo NO_2 . Os espectros de transmitância e emissividade também mostraram alguns grupos funcionais orgânicos característicos dos padrões 1-nitropireno e 2-nitrofluoreno. Deste modo, indicam que este método pode ser aplicado no material particulado atmosférico como procedimento de triagem das amostras de modo que apenas as amostras de interesse sejam analisadas detalhadamente.

Contudo, tal estudo pode ser utilizado para esse tipo de matriz, devido à obtenção de resultados qualitativos e quantitativos satisfatório, no qual se identificou os compostos de NPAHs nas amostras de material particulado ultrafino ($PM_{1.0}$).

A aplicação desta técnica nas amostras de material particulado ultrafino ($PM_{1.0}$) mostra utilidade, pois permite identificar a presença de NPAHs no ar atmosférico, bem como verificar a correlação destes com os poluentes atmosféricos (NO , NO_2 , NO_x e O_3).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUDELO-CASTAÑEDA, D. M., TEIXEIRA, E. C, ROLIM, S. B. A, PEREIRA, F. N., WIEGAND, F. Measurement of particle number and related pollutant concentrations in an urban area in South Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 70, p. 254 – 262, 2013.

ALBINET, A., LEOZ-GARZIANDIA, E., BUDZINSKI, H., VILLENAVE, E., Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources. **Science of the Total Environment**, v. 384, p. 280 – 292, 2007.

ALBINET, A., LEOZ-GARZILANDIA, E., BUDZINSKI, H., VILLENAVE, E., JAFFREZO, J.L. Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys — Part 1: concentrations, sources and gas/particle partitioning. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 43 – 54, 2008.

AREY, J. **Atmospheric reactions of PAHs including formation of Nitroarenes in: PAHs and related compounds** (ed. by A. H. Neilson). The Handbook of environmental chemistry, v.3. Part.I., 2010.

AREY, J. AND ATKINSON, R. **Photochemical Reactions of PAHs in the Atmosphere**. In PAHs: An Ecotoxicological Perspective; Douben, P.E.T, Ed. John Wiley & Sons Ltd: Chichester, England, p 47 – 63, 2003.

ASTM. Standard Test Method for Determination of Gaseous and Particulate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air (Collection on Sorbent-Backed Filters with Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Analysis). Designation: D 6209 – 98, **ATSM: West Conshohocken**, 2004.

ATKINSON, R., AREY, J. Atmospheric chemistry of gas phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. **Environmental Health Perspectives**, v. 102, p. 117 – 126, 1994.

ATKINSON, R., ASCHMANN, S., Products of the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons : effect of NO₂ concentration . **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 26, p. 929 – 932, 1994.

BAMFORD, H. A., BAKER, J. E. Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 2077 – 2091, 2003.

BAMFORD, H. A., BEZABEH, D. Z., SCHNTZ, M. M., WIZE, S. A., BAKER, J. E. Determination and comparison of nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons measured in air and diesel particulate reference materials. **Chemosphere**, v. 50, p. 575 – 587, 2003.

BAIRD, C. **Environmental Chemistry**, second ed. W.H. Freeman and Company, New York: USA, 2004. 652 p.

BARRETO, R. P., ALBURQUERQUE, F. C., PEREIRA NETTO, A. D. Optimization of an improved analytical method for the determination of 1-nitropyrene in milligram diesel soot samples by high-performance liquid chromatography-mass spectrometry. **Journal of Chromatography**, v. 1163, p. 219 – 227, 2007.

BATHMANABHAN, S., MADANAYAK, S. N. S. Analysis and interpretation of particulate matter – PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ emissions from the heterogeneous traffic near an urban roadway. **Atmospheric Pollution Research**, v. 1, p. 184 – 194, 2010.

BEIJE, B., MÖLLER, L., 2-Nitrofluorene and related compounds: prevalence and biological effects. **Mutat Res**, v. 196, p. 177 – 209, 1988.

CARRASCO-FLORES, E. A., CLAVIJO, R. E., CAMPOS-VALLETTE, M. M., AROCA, R. F. Vibrational spectra and surface-enhanced vibrational spectra of 1-nitropyrene. **Applied Spectroscopy**, v. 58, n. 5, p. 555 – 561, 2004.

CARRASCO-FLORES, E. A., CAMPOS-VALLETTE, M. M., CLAVIJO, R. E., Surface-enhanced vibrational spectra of 2-nitrofluorene. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 66, p. 474 – 479, 2007.

CRIMMINS, B. S., BAKER, J. E. Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 6764 – 6779, 2006.

COURY, C., DILLNER, A. M. A method to quantify organic functional groups and inorganic compounds in ambient aerosols using attenuated total reflectance FTIR spectroscopy and multivariate chemometric techniques. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 5923 – 5932, 2008.

DALLAROSA, J. B., MONEGO, J. G., TEIXEIRA, E. C., STEFEN S, J. L., WIEGAND, F., Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre – Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 1609 – 1625, 2005a.

DALLAROSA, J. B., TEIXEIRA, E. C., PIRES, M., FACHEL, J. Study of the profile of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles (PM 10) using multivariate methods. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 6587 – 6596, 2005b.

DALLAROSA, J. B., TEIXEIRA, E. C., MEIRA, L., WIEGAND, F. Study of the chemical elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles of PM 10 and PM 2.5 in the urban and rural areas of South Brazil. **Atmospheric Research**, v. 89, p. 76 – 92, 2008.

DETRAN, **Departamento Estadual de Trânsito** - DETRAN/RS, 2013. Disponível em: <<http://www.detran.rs.gov.br/index.php?action=estatistica&codItem=99>>. Acesso em: Fevereiro. 2013.

DI FILIPPO, P., RICCARDI, C., POMATA, D., BUIARELLI, F. Concentrations of PAHs , and nitro- and methyl-derivatives associated with a size segregated urban aerosol. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 2742 – 2749, 2010.

DIMASHKI, M., HARRAD, S., HARRISON, R. M. Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 2459 – 2469, 2000.

DING, J., ZHONG, J., YANG, Y., LI, B., SHEN, G., SU, Y., WANG, C., SHEN, H., WANG, B., WANG, R., HUANG, Y., ZHANG, Y., CAO, H., ZHU, Y., SIMONICH, S. L. M., TAO, S. Occurrence and exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in a rural Chinese Home through biomass fuelled cooking. *Environmental Pollution*, v. 169, p. 160 – 166, 2012.

DURANT, J. L., BUSBY JR., W. F., LAFLEUR, A. L., PENMAN, B. W., CRESPI, C. L., Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. **Mutation Research-Genetic Toxicology**, v. 371, p. 123 – 157, 1996.

FEILBERG, A., NIELSEN, T. Effect of aerosol chemical composition on the photodegradation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons. **Environmental Science and Technology**, v. 34, p. 789 – 797, 2000.

FEILBERG, A. B., POULSEN, M. W., NIELSEN, T., SKOV, H. Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark. **Atmospheric Environment**, v. 66, p. 353 – 366, 2001.

GAFFNEY, J. S., MARLEY, N. A. The impacts of combustion emissions on air quality and climate— from coal to biofuels and beyond. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 23 – 36, 2009.

GARCIA, K. O., ROLIM, S. B. A., TEIXEIRA, E. C., AGUDELO-CATAÑEDA, D. M. Analysis of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons associated to particulate material using infrared spectrometry techniques. *Anais...8th International Conference on Air Quality – Science and Application*. Atenas, Grécia, 2012.

GORIAUX, M., JOURDAIN, B., TEMIME, B., BESOMBES, J.-L., MARCHAND, N., ALBINET, A., LEOZ-GARZIANDIA, E., WORTHAM, H., Field comparison of particulate

PAH measurements using a low flow denuder device and conventional sampling systems. **Environmental Science & Technology**, v. 40, 6398 – 6404, 2006.

HAMILTON, V. E. *Chemie der Erde* Thermal infrared (vibrational) spectroscopy of Mg – Fe olivines : A review and applications to determining the composition of planetary surfaces. **Chemie der Erde - Geochemistry**, v. 70, n. 1, p. 7 – 33, 2010.

HAMMES, G. G.; Netlibrary, I. **Spectroscopy for the biological sciences**. New York: Wiley Online Library, 2005.

IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2010. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br/home/>>. Acesso em: Fevereiro. 2013.

INMET, Instituto Nacional de Meteorologia. 2012. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/>>. Acesso em: Agosto. 2012.

JINHUI, X., LEE, F. S. C. Analysis of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons. **Chemosphere**, v. 42, p. 245 – 250, 2001.

KAMEDA, T., AKIYAMA, A., TORIBA, A., TANG, N., HAYAKAWA, K. Atmospheric Formation of Hydroxynitropyrenes from a Photochemical Reaction of Particle-Associated 1-Nitropyrene. **Environmental Science Technology**, v. 45, n. 8, p. 3325 – 3332, 2011.

KAMENS R. M., ZHI-HUA F., YAO Y., CHEN D., CHEN S., VARTIAINEN M. A methodology for modeling the formation and decay of nitro-PAH in the atmosphere. **Chemosphere**, v. 28, p. 1623 – 1632, 1994.

KAMENS, R. M., GUO, J., GUO, Z., MCDOW, S. R. Polynuclear aromatic hydrocarbon degradation by heterogeneous reactions with N₂O₅ on atmospheric particles. **Atmospheric Environment**, v. 24, p. 1161–1173, 1990.

KORB, A. R; DYBWAD, P.; WADSWORTH, W.; SALISBURY, J. W. Portable Fourier transform infrared spectroradiometer for field measurements of radiance and emissivity. **Applied Optics**, v. 35, n. 10, p. 1679 – 1692, 1996.

KUBICKI, J. D. Interpretation of Vibrational Spectra Using Molecular Orbital Theory Calculations. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 42, n. 1, p. 459 – 483, 2001.

KUMATA, H., UCHIDA, M., SAKUMA, E., UCHIDA, T., FUJIWARA, K., TSUZUKI, M., YONEDA, M., SHIBATA, Y. Compound Class Specific ^{14}C Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with PM_{10} and $\text{PM}_{1.1}$ Aerosols from Residential Areas of Suburban Tokyo. **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 11, p. 3474 – 3480, 2006.

KWOK, E. S. C., ATKINSON, R., AREY, J. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the NO_3 radical with aromatic compounds. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 26, p. 511 – 525, 1994.

MCMURRY, P. A review of atmospheric aerosol measurements. **Atmospheric Environmental**, v. 34, p. 1959 – 1999, 2000.

NIELSEN, T. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons toward nitrating species. **Environmental Science & Technology**, v. 18, p. 157 – 63, 1984.

NIELSEN, T. Isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitroderivates in complex mixtures by liquid chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 55, p. 286 – 290, 1983,

ONCHOKE, K. K., PARKS, M., Experimental and theoretical study of vibrational spectra of 3-nitrofluoranthene. **Journal of Molecular Structure**, v. 999, p. 22 – 28, 2011.

PALMER, **The measurement of transmission, absorption, emission, and reflection.** Chapter 25. In : Michael Bass: Handbook of Optics: Volume II - Design, Fabrication, and Testing; Sources and Detectors; Radiometry and Photometry, Third Edition. Measurement of transmission, absorption, emission, and reflection, Chapter (McGraw-Hill Professional, 2010, AccessEngineering. 2010.

PEDERSEN, D. U., DURANT, J. L., PENMAN, B. W., CRESPI, C. L., HEMOND, H. F., LAFLEUR, A. L., CASS, G. R. Human-cell mutagens in respirable airborne particles in the northeastern United States. 1. Mutagenicity of fractionated samples. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 682 – 689, 2004.

PENTEADO, J. C., MAGALHÃES, D., MASINI, J. C. Experimento didático sobre cromatografia gasosa: uma abordagem analítica e ambiental. *Quím. Nova*, v. 31, n. 8, p. 2190 – 2193, 2008. BARBOSA, S. C. B. Determinação de resíduos de pesticidas em produtos de origem vegetal por GC-ECD. Dissertação (Mestrado). Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2012, 57p.

PEREIRA NETTO, A. D., 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 (PAHs) e seus derivados nitrados (NPAHs) uma revisão metodológica. *Química Nova*, v. 23, n. 6, p. 765 – 773, 2000.

PITTS JR., J. N., VAN CAUWENBERGHE, K. A., GROSJEAN, D., SCHMID, J. P., FITZ, D. R., BELSER, W. L., KNUDSON, G. P., HYND, P. M. Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: facile formation of mutagenic nitro derivatives. *Science*, v. 202, p. 515 – 519, 1978.

PITTS JR., J. N. Nitration of gaseous polycyclic aromatic hydrocarbons in simulated and ambient urban atmospheres: a source of mutagenic nitroarenes. *Atmospheric Environment*, v. 21, p. 2531 – 2547, 1987.

REFF, A., TURPIN, B. J., PORCJA, R. J., GIOVENNETTI, R., CUI, W., WEISEL, C. P., ZHANG, J., KWON, J., ALIMOKHTARI, S., MORANDI, M., STOCK, T., MABERTI, S., COLOME, S., WINER, A., SHENDELL, D., JONES, J., FARRAR, C., Functional group characterization of indoor, outdoor, and personal PM_{2.5}: results from RIOPA. *Indoor Air*, v. 15, p. 53 – 61, 2005.

REISEN F, AREY J. Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH concentrations in the Los Angeles basin. *Environmental Science & Technology*, v. 39, p. 64 – 73, 2005.

RINGUET, J., ALBINET, A., LEOZ-GARZIANDIA, E., BUDZINSKI, H., VILLENAVE, E. Diurnal/nocturnal concentrations and sources of particulate-bound PAHs, OPAHs and

NPAHs at traffic and suburban sites in the region of Paris (France). **Science of the Total Environment**, v. 437, p. 297 – 305, 2012.

SHI, Z., HE, K., YU, X., YAO, Z., YANG, F., MA, Y., MA, R., JIA, Y., ZHANG, J. Diurnal variation of number concentration and size distribution of ultrafine particles in the urban atmosphere of Beijing in winter. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, p. 933 – 938, 2007.

SÖDERSTRÖM, H., HAJŠLOVA, J., KOCOUREK, V., SIEGMUND, B., KOCAN, A., OBIEDZINSKI, M.W., TYŠKLIND, M., BERGQVIST, P. PAHs and nitrated PAHs in air of five European countries determined using SPMDs as passive samplers. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 1627 – 1640, 2005.

TANG, N., HATTORI, T., TAGA, R., IGARASHI, K., YANG, X.Y., TAMURA, K., KAKIMOTO, H., MISHUKOV, V.F., TORIBA, A., KIZU, R., HAYAKAWA, K., Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan sea countries. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 5817 – 5826, 2005a.

TANG, N., TAGA, R., HATTORI, T., TORIBA, A., KIZU, R., HAYAKAWA, K. Simultaneous determination of twenty one mutagenic nitro polycyclic aromatic hydrocarbons by high-performance liquid chromatography with chemiluminescence detection. **Biolumin. Chemilumin. Prog. Perspect World Scientific**, p. 44 – 444, 2005b.

TEIXEIRA, E. C., AGUDELO-CASTAÑEDA, D. M., FACHEL, J. M. G., LEAL, K. A., GARCIA, K. O., WIEGAND, F. Source identification and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with atmospheric fine and coarse particles in the Metropolitan Area of Porto Alegre, RS, Brazil. **Atmospheric Research**, v. 118, p. 390 – 403, 2012.

TEIXEIRA, E. C., GARCIA, K. O., MEINCKE, L., LEAL, K. A. Study of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in fine and coarse atmospheric particles. **Atmospheric Research**, v. 101, p. 631 – 639, 2011.

TEIXEIRA, E. C., SANTANA, R. E., WIEGAND, F. 1º Inventário de emissões atmosféricas das fontes móveis do estado do Rio Grande do Sul – Ano Base: 2009. **Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luís Roessler – FEPAM /RS**. 2010.

TURPIN, B. J., SAXENA, P., ANDREWS, E. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 2983 – 3013, 2000.

USEPA, UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1999. Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air : determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatograph/mass spectrometer (GC/MS). Method TO-13A. **Environmental Protection Agency**. US Government Printing Office, Washington DC, 1999.

VALLE-HERNÁNDEZ, B. L., MUGICA-ÁLVAREZ, V., SALINAS-TALAVERA, E., O. AMADOR-MUÑOZ, O. MURILLO-TOVAR, M. A., VILLALOBOS-PIETRINI, R., DE VIZCAYA-RUIZ, A. Temporal variation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM₁₀ and PM_{2.5} collected in Northern Mexico City. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 5429 – 5438, 2010.

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 and Soil Pollution**, v. 190, p. 87 – 94, 2008.

WANG, F., COSTABILE, F., LI, H., FANG, D., ALLIGRINI, I., Measurements of ultrafine particle size distribution near Rome. **Atmospheric Research**, v. 98, p. 69 – 77, 2010.

WIEGAND, F., PEREIRA, F.N, TEIXEIRA, E. C., Study on wet scavenging of atmospheric pollutants in south Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 4770 – 4776, 2011.

ZHAO, Y., CHEN, Z. Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy in the Study of Atmospheric Heterogeneous Processes. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 45, n. 1, p. 63 – 91, 2010.

APÊNDICE A

Documento comprobatório da submissão do paper intitulado “A STUDY OF PM1.0-BOUND NITRO POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS USING THE FTIR TECHNIQUE” à revista Atmospheric Environment.



Submissions Being Processed for Author Elba Caleoso Teixeira, Pos-doc

Page: 1 of 1 (2 total submissions)

Display results per page.

Action	Manuscript Number	Title	Initial Date Submitted	Status Date	Current Status
View Submission Send E-mail	ATMENV-D-14-00120	Seasonal changes, identification and source apportionment of PAH in PM1.0:a 2-year campaign	27 Jan 2014	29 Jan 2014	With Editor
View Submission Send E-mail	ATMENV-D-13-01847	A STUDY OF PM1.0-BOUND NITRO POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS USING THE FTIR TECHNIQUE	27 Nov 2013	04 Jan 2014	Under Review

Page: 1 of 1 (2 total submissions)

Display results per page.

[<< Author Main Menu](#)

Manuscript Number: ATMENV-D-13-01847

Title: A STUDY OF PM1.0-BOUND NITRO POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS USING THE FTIR TECHNIQUE

Article Type: Research Paper

Keywords: Keywords: NPAHs, FTIR, PM1.0

Corresponding Author: Dr. Elba Calesso Teixeira, Pos-doc

Corresponding Author's Institution: Fundação Estadual de Proteção Ambiental

First Author: Elba Calesso Teixeira, Pos-doc

Order of Authors: Elba Calesso Teixeira, Pos-doc; Karine O Garcia, Master; Dayana M Agudelo-Castañeda, Master; Ismael L Schneider, Master

Abstract: Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (NPAHs) are a group of organic compounds with two or more benzene rings linked to the nitro group (NO₂). These compounds are widely distributed in the environment and are mostly associated with airborne particulates. The Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) technique was used to analyze NPAH standards and samples of airborne particles. FTIR is a powerful spectroscopy technique for remote sensing that can be used to identify organic functional groups in a quick, economical and effective manner. Therefore, the aim of this study was to perform spectral measurements of transmittance and emissivity of solid standards (1-nitropyrene and 2-nitrofluorene) and atmospheric particulate matter <1.0 μm (PM1.0) samples in order to identify organic functional groups. A hand portable FTIR spectrometer (Model 102, Designs & Prototypes) was used for the spectral measurements. The atmospheric particles samples (PM1.0) were collected using PM162M automatic sampler equipped with PTFE filters. Spectral analysis of transmittance and emissivity showed good results. Was possible to identify the C-N bonds and the NO₂ group, as well as some organic functional groups that are characteristic of 1-nitropyrene and 2-nitrofluorene standards. Thus, FTIR analysis can be applied to characterize NPAH in airborne particulate matter. 1-nitropyrene was identified in all the analyzed samples and 2-nitrofluorene in the samples of Canoas and Sapucaia do Sul site.

Dear H.B. Singh, Ph. D.
US Executive Editor
Atmospheric Environment

Porto Alegre, December 12, 2013

Dear Dr. Singh,

We are sending the manuscript entitled ***A STUDY OF PM1.0-BOUND NITRO POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS USING THE FTIR TECHNIQUE*** to be submitted to publications in the Atmospheric Environment.

Yours sincerely

Elba Calessio Teixeira

Identification of functional groups in 1-nPyr and 2-nFlu standards and PM_{1.0} samples.

Hand portable FTIR spectrometer was used for spectral measurements.

Transmittance and emissivity spectra generated from FTIR analysis.

1 **A STUDY OF PM1.0-BOUND NITRO POLYCYCLIC AROMATIC**
2 **HYDROCARBONS USING THE FTIR TECHNIQUE**

3 Karine Oliveira Garcia¹, Elba Calesso Teixeira^{1,2}, Dayana M. Agudelo-Castañeda¹,
4 Ismael Luís Schneider¹, Silvia Alves Rolim¹

5 ¹Post-Graduate Program in Remote Sensing and Meteorology, Federal University of Rio
6 Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brazil

7 ²State Foundation of Environmental Protection-Henrique Luís Roessler, Porto Alegre, RS, Brazil

8 *elbact.ez@terra.com.br; gerpro.pesquisa@fepam.rs.gov.br

9
10 **Abstract**

11 Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (NPAHs) are a group of organic
12 compounds with two or more benzene rings linked to the nitro group (NO₂).
13 These compounds are widely distributed in the environment and are mostly
14 associated with airborne particulates. The Fourier Transform Infrared
15 spectroscopy (FTIR) technique was used to analyze NPAH standards and
16 samples of airborne particles. FTIR is a powerful spectroscopy technique for
17 remote sensing that can be used to identify organic functional groups in a quick,
18 economical and effective manner. Therefore, the aim of this study was to
19 perform spectral measurements of transmittance and emissivity of solid
20 standards (1-nitropyrene and 2-nitrofluorene) and atmospheric particulate
21 matter <1.0 µm (PM_{1.0}) samples in order to identify organic functional groups. A
22 hand portable FTIR spectrometer (Model 102, Designs & Prototypes) was used
23 for the spectral measurements. The atmospheric particles samples (PM_{1.0}) were
24 collected using PM162M automatic sampler equipped with PTFE filters.
25 Spectral analysis of transmittance and emissivity showed good results. Was
26 possible to identify the C-N bonds and the NO₂ group, as well as some organic
27 functional groups that are characteristic of 1-nitropyrene and 2-nitrofluorene
28 standards. Thus, FTIR analysis can be applied to characterize NPAH in
29 airborne particulate matter. 1-nitropyrene was identified in all the analyzed
30 samples and 2-nitrofluorene in the samples of Canoas and Sapucaia do Sul
31 site.

32 **Keywords:** NPAHs, FTIR, PM_{1.0}

33

34 **1. Introduction**

35 Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) are a group of organic
36 compounds comprising two or more condensed benzene rings linked to a nitro
37 group (NO_2). Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) have been
38 reported to be carcinogenic compounds (Ritter et al., 2002; IARC, 2013).
39 Therefore, there is great interest in determining the structure and reactivity of
40 these compounds.

41 Sources of NPAHs include direct emissions from incomplete combustion
42 processes, and they may be produced by chemical reactions between
43 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and nitrogen oxides (Barnford et al.,
44 2003). Reactions between PAHs at the gas phase are initiated by hydroxyl
45 radicals (OH) during the day and nitrate radical (NO_3) overnight (Arey and
46 Atkinson, 2003). PAHs associated with the particulate phase react with N_2O_5 or
47 HNO_3 , producing NPAHs (Nielsen, 1984; Kamens et al., 1990). Thus, the
48 different isomers of NPAHs formed in the atmosphere by direct emissions can
49 be distinguished from those formed from chemical reactions, taking into account
50 their different formation mechanisms.

51 These compounds are widely distributed in the environment and are mainly
52 associated with airborne particles (Arey and Atkinson, 2003; Atkinson and
53 Ashcmann, 1994; Teixeira et al., 2011), especially fine particles (Yang et al.
54 2005; Pham et al. 2013). Fine particles, particularly those $<1\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{1.0}$) are of
55 special concern because they can remain suspended in the air for weeks and
56 penetrate into the deeper part of the respiratory system (Kumata et al., 2006;
57 Slezakova et al., 2007), thus increasing the risks to human health. Airborne
58 particles have been receiving increasing attention over the years as a result of

59 their environment, climate and health effects, and heterogeneous atmospheric
60 processes associated with the complex environmental behaviors of atmospheric
61 particles (Zhao and Chen, 2010).

62 The Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) technique was used to
63 analyze samples of atmospheric particulate matter. This technique studies the
64 interaction of electromagnetic radiation in the thermal infrared region (Hammes
65 and Netlibrary, 2005). Also known as vibrational spectroscopy, it measures
66 different types of vibrations between the atoms according to their atomic bonds.
67 Because of both the complexity of environmental samples and the need for
68 identification of different isomers, chromatographic techniques have been
69 widely used for identifying NPAHs (Jinhui and Lee, 2001; Crimmins and Baker,
70 2006; Teixeira et al., 2011). However, the FTIR technique, although rarely used
71 compared with chromatographic techniques, has many advantages such as it is
72 more economic, quicker and lossless. Also, infrared spectroscopy (IR) can
73 detect small amounts of compounds without extraction or derivatization,
74 instrumentation can be located on the sampling site to eliminate environmental
75 losses or transformations during freezing, transportation and storage (Yu et al.,
76 1998; Reff et al., 2005; Coury and Dillner, 2008).

77 Observation of the spectral characteristics of a certain region of the spectrum is
78 often indicative of a specific functional chemical group in the molecule (Griffiths
79 and Haseth, 2007). Other bands involve significant movement of only a few
80 atoms, although their frequency varies from one molecule to another, containing
81 the particular functional group. These are useful ways to distinguish molecules
82 that contain similar functional groups and they are, thus, often known as
83 fingerprint bands (Griffiths and Haseth, 2007).

84 There are few studies on the identification of functional groups of NPAHs by the
85 FTIR technique, which include Carrasco-Flores et al. (2004, 2007), and
86 Onchoke and Parks (2011). However, the methodology using this type of
87 equipment for the identification of functional groups of NPAHs by FTIR is rather
88 new. Using this model, samples do not have to be adapted, cut, or previously
89 prepared. FTIR technique allows the distinction of the bands associated with
90 the functional groups of interest in the spectra generated by using data from the
91 literature. However, no study, to our knowledge, has evaluated NPAHs in
92 particulate matter, especially for PM_{1.0}.

93 This study performed measurements of transmittance and emissivity of solid
94 standards of 2-nitrofluorene and 1-nitropyrene and samples of atmospheric
95 particles (PM_{1.0}) using FTIR. The spectra obtained were compared with data
96 from the literature, and the NPAHs present in samples of PM_{1.0} were identified.

97 Consequently, were performed studies using FTIR to generate transmittance
98 and emissivity spectra, an important remote sensing measurement. The
99 objective was to identify functional groups of NPAHs in atmospheric particulate
100 matter <1.0 µm (PM_{1.0}) samples in an urban area.

101

102 **2. Study area**

103 The study area is the metropolitan area of the city of Porto Alegre (MAPA) -
104 located in the central-eastern region of the state of Rio Grande do Sul (Figure
105 1). It is bounded by parallels 29°54' and 29°20' S and meridians 51°17' and
106 50°15' W. According to the Brazilian Institute of Geography and Statistics
107 (IBGE, 2010), this region comprises an area of 9,652,54 km², which accounts

108 for 3.76% of the total area of the state, and has a population of 3,979,561
109 inhabitants, i.e. 37.21% of the total population of Rio Grande do Sul.

110 The metropolitan area is the most urbanized area in Rio Grande do Sul, and it
111 consists of thirty-one municipalities. This region is characterized by different
112 types of industry, including some stationary sources. In addition to the different
113 types of industry found in MAPA, it is estimated that the most significant
114 contribution are mobile sources due to the large number of vehicles in
115 circulation in the region, accounting for 37% of the total of 5.37 million cars that
116 comprise the total fleet in the state (DETRAN/RS, 2013). In 2009, the
117 distribution of the fleet by fuel type in MAPA was 69% gasoline (flex-fuel), 16%
118 gasoline (motorcycles), 11% diesel and 4% alcohol (Teixeira et al., 2011).

119 According to statistical data compiled by the State Department of Traffic of Rio
120 Grande do Sul – (DETRAN/RS) - there were about 1.96 million vehicles in the
121 Metropolitan Area of Porto Alegre in January 2013.

122

123 **3. Methodology**

124 *3.1. Sampling and Standards*

125 In the present study, the following NPAH standards were used: 2-nitrofluorene
126 and 1-nitropyrene. These NPAH standards were purchased from Aldrich
127 Chemical Company and used without further purification (99% purity). The
128 sampling of PM_{1.0} followed the criteria established by USEPA (1994), through
129 the PM162M automatic sequential particle sampler model built by
130 Environnement S.A., using a volumetric flow rate of 1 m³·h⁻¹. Airborne
131 particulate matter < 1µm (PM_{1.0}) was collected on Zefluor™ membrane filters,

132 which are specific for the sampling of organic compounds. PM_{1.0} was sampled
133 in two sites: Canoas and Sapucaia do Sul, as shown in Figure 1.

134

135 *3.2. FTIR equipment*

136 The PM_{1.0} samples and NPAH standards were analyzed with a 102F hand
137 portable thermal infrared spectrometer manufactured by Designs & Prototypes
138 LTD. The analyses were performed at the State Center for Research on
139 Remote Sensing and Meteorology (CEPSRM) of the Federal University of Rio
140 Grande do Sul (UFRGS). The FTIR equipment consists of two main
141 components: a tripod-mounted optical head and a system unit including the
142 Michelson interferometer and the infrared detector (Hook and Kahle, 1996). The
143 infrared detector is a standard double (sandwich) detector, comprised of an
144 indium antimonide (InSb) detector which records spectra in the spectral range
145 2-5 μm and a cadmium telluride, mercury detector (HgCdTe, MerCadTel or
146 MCT) which record spectra in the spectral range 5 – 14 μm with a spatial
147 resolution of 6 cm^{-1} (Hook and Kahle, 1996). The light output passes through a
148 focusing lens (which also seals the unit) to an IR detector in liquid nitrogen
149 (Korb et al., 1996).

150

151 *3.3. The acquisition of spectral emissivity and transmittance*

152 Transmission is the term used to describe the process by which the incident
153 radiant flux leaves a surface or medium from a side other than the incident size,
154 usually the opposite side (Palmer, 2010). The spectral transmittance $\tau(\lambda)$ of a

155 medium is the ratio of the transmitted spectral flux $\Phi_{\lambda T}$ to the incident spectral
156 flux $\Phi_{\lambda i}$ or

$$157 \quad \tau(\lambda) = \frac{\phi_{\lambda T}}{\phi_{\lambda i}} \quad (1)$$

158 Transmittance can also be described in terms of irradiation (Palmer, 2010),
159 where $L_{\lambda i}$ represents the incident spectral brightness and $L_{\lambda T}$ represents the
160 transmitted spectral brightness as follows:

$$161 \quad \tau(\lambda) = \frac{L_{\lambda T}}{L_{\lambda i}} \quad (2)$$

162 Readings of transmitted and incident radiance were measured by positioning
163 the radiation source under the sample, with the sample between the source and
164 the spectroradiometer detector. For this research, an incandescent lamp with a
165 temperature of 2700K was used.

166 The methodology of the emissivity measurements and radiometric calibration of
167 the spectrometer are reported in the work of Hook and Kahle (1996), Korb et al.
168 (1996) and Salisbury (1998). Therefore, this study only briefly explains the
169 radiometric calibration activities and the emissivity measurements. First,
170 blackbody temperatures are selected to reduce the calibration error with a cold
171 and hot blackbody temperature below and above ambient temperature (hotter
172 than the sample), respectively (Korb et al., 1996). In this calibration, the
173 emission of the instrument itself is subtracted because it lies within the
174 blackbody measurements. In addition, the downwelling radiance calibration of
175 clear-sky is performed. The downwelling radiance from the hemisphere above
176 the sample is measured with a reflector, a gold plate with emissivity $\epsilon = 0.040$.
177 The algorithm used by the software of the spectrometer to calculate emissivity

178 is equation 4, where $\varepsilon_s(\lambda)$ is the emissivity of the surface of the sample as a
179 function of wavelength, $L_s(\lambda)$ is the calibrated radiance of the sample, $L_{dwr}(\lambda)$ is
180 the calibrated radiance of the incident radiance, and $B(\lambda, T_s)$ is the Planck
181 function at the temperature of the sample, as follows:

$$182 \quad \varepsilon_s(\lambda) = \frac{L_s(\lambda) - L_{dwr}(\lambda)}{B(\lambda, T_s) - L_{dwr}(\lambda)} \quad (3)$$

183 The certified NHPA standards (2-nitrofluorene and 1-nitropyrene) were
184 analyzed in the solid state (99% purity) with control of parameters such as
185 relative humidity, temperature, sensor distance, angle of the source, amount
186 and diameter of the sample.

187 The measurements were taken at a distance below 1 meter (50cm) to minimize
188 the atmospheric attenuation (Korb et al., 2006). In addition, all measurements of
189 emissivity were performed in open field, clear-sky (cloudless) and low to
190 moderate humidity (<60%). Transmittance measurements were performed in
191 the laboratory under controlled conditions of humidity, also with values <60%
192 and ambient temperature of about 19°C. The telescope used had 2.54cm in
193 diameter and a smaller distance of 50cm to ensure that the size of the field of
194 view (FOV) was lower than that of the sample, which had a diameter of 47mm.

195 After optimizing the measurements using certified solid standards,
196 measurements were conducted with samples of airborne particulate matter
197 (PM_{1.0}). Several tests were performed to optimize operating conditions and
198 parameters such as humidity, temperature, sensor distance and angle of the
199 source. The conditions were the following: relative humidity close to 50%,
200 ambient temperature of 20°C, distance between the sample and the sensor of
201 50 cm and angle of the source of 60°.

202

203 **4. Results and Discussion**

204 *4.1. Solid standards transmittance and emissivity spectra*

205 The transmittance spectra of the solid standards 1-nitropyrene and 2-
206 nitrofluorene (99% purity) were analyzed by FTIR and the functional groups of
207 each of these NPAHs were identified. The same wavelengths were considered
208 for the molecular vibrations found in the transmittance spectra, as well as in the
209 emissivity spectra. The identification of the vibrations of the molecules was
210 based on previous studies which investigated them with theoretical methods
211 and matrix isolation methods, in the solid state (Carrasco et al., 2004; Carrasco
212 et al., 2007; Onchoke and Parks, 2011). Since these two compounds have a
213 similar spectral response, with the purpose to differentiate in the transmittance
214 and emissivity spectra, is necessary to observe the features position arising
215 from NO₂ group and the C-N bond of these compounds. These features serve
216 as fingerprint bands and allow the identification of 2-nitrofluorene and 1-
217 nitropyrene in spectra obtained from PM_{1.0} samples. These samples of
218 atmospheric particulate matter have a complex composition and consequently
219 the spectral signature obtained will result from all the compounds in particles.

220

221 *4.1.1. 2-Nitrofluorene*

222 Nitrofluorenes are present in diesel exhaust and can be formed by
223 photochemical reactions, and also formed as a result of nitration of fluorene
224 (Beije and Möller, 1988). 2-nitrofluorene is a compound with low symmetry, and
225 therefore it has vibration bands that are active in the infrared (IR) region.

226 Figures 2a,b and 3a,b shows transmittance and emissivity spectra of the solid
227 standard 2-nitrofluorene. The features observed in the transmittance (Fig. 2a,b)
228 and emissivity (Fig. 3a,b) spectra at 6.23 μm , 6.25 μm and 6.45 μm are due to
229 antisymmetric stretching vibration. Also, were observed features at 7.53 μm ,
230 12.3 μm and 12.5 μm due to symmetric stretching vibrations of the nitro group
231 (Carrasco-Flores et al., 2007). These bands are useful to distinguish 2-
232 nitrofluorene of other NPAHs of complex samples, that is, samples that have a
233 variety of organic compounds.

234 Observing Figures 2a,b and 3 a,b, may be noted that the experimental C-N
235 stretching vibrations are at 7.53 μm , the C-H out-of plane deformations at 10.4
236 μm , 11.7 μm and 12.0 μm . Bands appearing in the region from 6.23 μm to 6.85
237 μm are assigned to C=C stretching bonds; planar bonds of C-H bending are
238 observed in the spectrum between 7.45 μm and 9.80 μm ; also, at 12.3 μm and
239 12.5 μm ring deformation and CH_2 wagging occur (Carrasco-Flores et al.,
240 2007).

241

242 *4.1.2. 1-Nitropyrene*

243 1-Nitropyrene is a by-product of combustion and is the predominant nitrated
244 polycyclic aromatic hydrocarbon emitted in diesel engine exhaust. 1-nitropyrene
245 is strictly formed from direct emissions, and can be used as a tracer of diesel
246 engine in the atmosphere, as reported by Hien et al. (2007). 1-nitropyrene is
247 spontaneously formed through atmospheric reaction of nitrogen oxide with
248 pyrene in the presence of a trace amount of nitric acid and through

249 photochemical oxidation of 1-aminopyrene under ultraviolet irradiation (Chan,
250 1996).

251 The figures 4a,b and 5 a,b present the transmittance spectra and emissivity
252 spectra of 1-nitropyrene standard. The transmittance and emissivity spectra of
253 1-nitropyrene (Fig. 4a,b and Fig. 5a,b) showed C=C stretching bonds of
254 conjugated systems at 6.19 μm and vibration of the ring in the region between
255 6.24 μm and 7.63 μm (Carrasco-Flores et al., 2004). C-C-H bending appeared
256 between 8.08 μm and 9.74 μm . The vibrational modes arising from the NO_2
257 group are observed at 6.53 μm for the antisymmetric stretching and 7.53 μm for
258 the symmetric stretching and C-N vibrations occur at 7.28 μm . These features
259 are characteristic of 1-nitropyrene compound and can be used as fingerprint
260 bands.

261 C-H wagging is observed between 10.3 μm and 11.2 μm and between 13.3 μm
262 and 13.7 μm . The features can also be observed because of C-H out of plane
263 deformation at 12.0 μm , and ring deformation occurs at 12.3 μm and 12.6 μm
264 (Carrasco-Flores et al., 2004).

265

266 *4.2. Atmospheric particulate matter samples ($\text{PM}_{1.0}$)*

267 Using infrared spectroscopy it is possible to analyze diverse environmental
268 pollutants sorbed on the samples. However, this study was conducted to
269 qualitatively identify only NPAHs. These compounds are characterized
270 especially by bands of functional group NO_2 and C-N bands, their fingerprint
271 bands. Figure 6a,b and Figure 7 a,b show the transmittance spectra and

272 emissivity spectra of the samples of PM_{1.0}, respectively, for the Canoas and
273 Sapucaia do Sul sites.

274 The spectrum of the standard 1-nitropyrene was compared with the spectra of
275 PM_{1.0} samples in order to identify the fingerprint bands of this compound. In the
276 samples spectra, the fingerprint bands observed at 6.53 μm and 7.53 μm
277 corresponded to symmetric and antisymmetric stretches of the NO₂ group,
278 respectively, and ring deformation plus the C-N stretching at 7.28 μm
279 (Carrasco-Flores et al., 2004). On the other hand, for the identification of 2-
280 nitrofluorene were considered the fingerprint bands at 6.23 μm , 6.25 μm and
281 6.45 μm , that corresponded to NO₂ antisymmetric and at 7.53 μm due to NO₂
282 symmetric and C-N stretching (Carrasco-Flores et al., 2007). Thus, to
283 distinguish these two compounds, it is necessary to observe the resulting
284 vibrations in the NO₂ antisymmetric stretching, since the NO₂ symmetric
285 stretching occurs at the same wavelength for both of them.

286 The analysis of transmittance and emissivity spectra (Fig. 6a,b and Fig. 7a,b)
287 shows the presence of 1-nitropyrene in all samples, which is indicated by the
288 NO₂ antisymmetric stretching vibration at 6.53 μm . However, when the analysis
289 of 2-nitrofluorene is considered, it is observed that the NO₂ antisymmetric
290 stretching vibration does not occurred in the Canoas 2 sample, that does not
291 showed the feature at 6.23 μm .

292 At Fig. 6a,b and Fig. 7a,b may be observed that samples Sapucaia do Sul 1,
293 Sapucaia do Sul 2 and Canoas 1 has 2-nitrofluorene. For these samples, bands
294 between 6.23 μm and 6.85 μm corresponded to the C=C stretching, also the
295 band at 6.81 μm of C=C stretching with C-H in plane bending. These vibrations
296 were observed in both transmittance and emissivity spectra. 1-nitropyrene,

297 identified in all the samples, presented features arising from ring stretching
298 between 6.24 and 7.63 μm . The band at 7.28 μm corresponded to the ring
299 stretching and the stretching of the C-N bond.

300 The band observed at 7.53 μm in all samples is due to NO_2 symmetric
301 stretching. However, in samples containing 2-nitrofluorene (Canoas 1, Sapucaia
302 1 and 2) this feature also corresponded to C-N stretching.

303 $\text{PM}_{1.0}$ samples with features between 7.45 and 9.80 were due to C-H bending
304 vibrations, as identified in the 1-nitrofluorene standard, while all samples
305 presented C-C-H bending vibrations between 8.08 μm and 9.74 μm derived
306 from 1-nitropyrene. C-H wagging is observed in all samples between 10.3 μm
307 and 11.2 μm and from 13.3 μm to 13.7 μm because they are features that result
308 from the presence of 1-nitropyrene. It is also possible to observe the features
309 arising from the C-H out of plane deformation at 10.4 μm and 12.0 μm , and ring
310 deformation occurs at 12.3 μm and 12.6 μm .

311 May be noted that the emissivity spectra of the samples (Fig. 7a,b) showed
312 broad bands when compared to emissivity spectra of NPAH standards (Fig.
313 3a,b and Fig. 5a,b), probably because the intensity and width of the bands
314 depend on composition and density (Kubicki, 2001). In addition, broadening of
315 the band (in comparison with the solid standard) in the $\text{PM}_{1.0}$ sample spectra,
316 that is in a heterogeneous media (e.g. adsorbed on a filter) had been observed
317 as result of interaction between organic compounds and the surface (Dabestani
318 and Ivanov, 1999). The frequencies, shapes, intensities and number of features
319 are dependent on the relative masses and the forces of their bonds (Hamilton,
320 2010). Also, for many vibrational modes, the frequency is characteristic of the
321 specific functional group in which the motion is centered and is minimally

322 affected by the nature of other atoms in the molecule (Griffiths and Haseth,
323 2007). In general, transmittance and emissivity showed significant spectral
324 response and results when compared. It is possible to identify the vibrational
325 interactions of the main functional groups present in the standards 1-nitropyrene
326 and 2-nitrofluorene.

327

328 **5. Conclusions**

329 Transmittance and emissivity spectra generated from FTIR analysis showed
330 good results that identified C-N bonds and the NO₂ group. These spectra also
331 showed some organic functional groups which are characteristic of solid
332 standards: 1-nitropyrene and 2-nitrofluorene, indicating that this method can be
333 applied to identify these compounds in samples of airborne particulate matter.

334 Spectral emissivity and transmittance analysis of PM_{1.0} samples showed
335 vibrational interactions that confirm the presence of the NPAHs (1-nitropyrene
336 and 2-nitrofluorene) in the analyzed samples.

337 The method identified 1-nitropyrene in all samples due to the presence of the
338 bands at 6.53 μm and 7.53 μm that corresponded to symmetric and asymmetric
339 stretches of the NO₂ group, respectively, and ring deformation and the C-N
340 stretching at 7.28 μm.

341 2-nitrofluorene was identified in samples Canoas 1, Sapucaia 1 and 2,
342 confirmed by the presence of features at 6.23 μm, 6.25 μm and 6.45 μm,
343 corresponding to the asymmetric NO₂ stretching, and 7.53 μm to the symmetric
344 NO₂ stretching and C-N stretching. These features are the fingerprint bands for
345 2-nitrofluorene.

346 Was possible to differentiate between these two compounds: 1-nitropyrene and
347 2-nitrofluorene in the samples of PM_{1.0}.

348 Consequently, this study can be used for this type of matrix because there were
349 satisfactory qualitative results. That is the identification of compounds that
350 characterize the presence of 1-nitropyrene and 2-nitrofluorene in the samples of
351 PM_{1.0}, especially by the bands of functional group NO₂ and C-N bands.

352 Might be indicated the application of the FTIR technique as a screening method
353 for tracking samples with high levels of NPAHs, since it is a qualitative and not a
354 substitute for chromatographic analysis. However, this technique is of great
355 importance since there is economy in the use of chemical reagents, and the
356 chromatographic analysis would be employed only for samples actually
357 impacted.

358

359 **Acknowledgments**

360 We are grateful to CAPES, CNPq and FAPERGS for their financial support.

361

362 **References**

363 Arey, J., Atkinson, R. (2003). Photochemical Reactions of PAHs in the
364 Atmosphere. In P.E.T Douben (Ed.), *PAHs: An Ecotoxicological Perspective*
365 (pp. 47-63). Chichester, England: John Wiley & Sons Ltd.

366 Atkinson, R., Ashcman, S. (1994). Products of the gas-phase reactions of
367 aromatic hydrocarbons: effect of NO₂ concentration. *International Journal of*
368 *Chemical Kinetics*, 26, 929–932.

369 Bamford, H. A., Bezabeh, D. Z., Schantz, M. M., Wise, S. A., Baker, J. E.
370 (2003). Determination and comparison of nitrated-polycyclic aromatic
371 hydrocarbons measured in air and diesel particulate reference materials.
372 *Chemosphere*, 50, 575–587.

373 Beijer, B., Möller, L. (1988). 2-Nitrofluorene and related compounds: prevalence
374 and biological effects. *Mutation Research*, 196, 177–209.

- 375 Carrasco-Flores, E. A., Clavijo, R. E., Campos-Vallette, M. M. Aroca, R. F.
376 (2004). Vibrational spectra and surface-enhanced vibrational spectra of 1-
377 nitropyrene. *Applied Spectroscopy*, 58(5), 555–561.
- 378 Carrasco-Flores, E. A., Campos-Vallette, M. M. Clavijo, R. E. (2007). Surface-
379 enhanced vibrational spectra of 2-nitrofluorene. *Spectrochimica Acta Part A*, 66,
380 474–479.
- 381 Chan, P. C. (1996). Technical Report on Toxicity Studies of 1-Nitropyrene.
382 National Toxicology Program Toxicity, Report Series Number 34. United States
383 Department of Health and Human Services.
- 384 Coury, C., Dillner, A.M. (2008). A method to quantify organic functional groups
385 and inorganic compounds in ambient aerosols using attenuated total reflectance
386 FTIR spectroscopy and multivariate chemometric techniques. *Atmospheric*
387 *Environment*, 42, 5923–5932.
- 388 Crimmins, B. S., Baker, J. E. (2006). Improved GC/MS methods for measuring
389 hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter.
390 *Atmospheric Environment*, 40, 6764–6779.
- 391 Departamento Estadual de Trânsito (DETRAN/RS) (2013).
392 <http://www.detran.rs.gov.br/index.php?action=estatistica&codItem=99>. Accessed
393 in January 2013.
- 394 Griffiths, P. R., Haseth, J. A. (2007). Fourier Transform Infrared Spectrometry
395 (2th ed.). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- 396 Hammes, G. G., Netlibrary, I. (2005). *Spectroscopy for the biological sciences*.
397 New York: Wiley Online Library.
- 398 Hien, T. T., Thanh, L. T., Kameda, T., Takenaka, N. Bandow, H. (2007). Nitro-
399 polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in
400 particulate matter in an urban area of a tropical region: Ho Chi Minh City,
401 Vietnam. *Atmospheric Environment*, 41, 7715–7725
- 402 Hook, S., Kahle, A. B. (1996). The micro Fourier transform interferometer
403 (μ FTIR) — A new field spectrometer for acquisition of infrared data of natural
404 surfaces. *Remote Sensing of Environment*, 56(3), 172–181.
- 405 International Agency for Research on Cancer (IARC) (2013). Air Pollution and
406 Cancer. Scientific Publication No. 161. Geneva: WHO Press.
- 407 Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (2010).
408 <http://www.ibge.gov.br/home/>. Accessed in February 2013.
- 409 Jinhui, X., Lee, F. S. C. (2001). Analysis of nitrated polynuclear aromatic
410 hydrocarbons. *Chemosphere*, 42, 245– 250.
- 411 Kamens, R. M., Guo, J., Guo, Z., Mcdow, S. R. (1990). Polynuclear aromatic
412 hydrocarbon degradation by heterogeneous reactions with N₂O₅ on atmospheric
413 particles. *Atmospheric Environment*, 24, 1161–1173.
- 414 Korb, A. R., Dybwad, P., Wadsworth, W., Salisbury, J. W. (1996). Portable
415 Fourier transform infrared spectroradiometer for field measurements of radiance
416 and emissivity. *Applied Optics*, 35(10), 1679–1692.
- 417 Kumata, H., Uchida, M., Sakuma, E., Uchida, T., Fujiwara, K., Tsuzuki, M.,
418 Yoneda, M., Shibata, Y. (2006). Compound Class Specific ¹⁴C Analysis of

419 Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with PM₁₀ and PM_{1.1} Aerosols
420 from Residential Areas of Suburban Tokyo. *Environmental Science &*
421 *Technology*, 40(11), 3474–3480.

422 Nielsen, T. (1984). Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons toward
423 nitrating species. *Environmental Science & Technology*, 18, 157–63.

424 Onchoke, K. K., Parks, M. (2011). Experimental and theoretical study of
425 vibrational spectra of 3-nitrofluoranthene. *Journal of Molecular Structure*, 999,
426 22–28.

427 Palmer, J. M. (2010). The measurement of transmission, absorption, emission,
428 and reflection. In M. Bass (Ed.), *Handbook of Optics: Volume II - Design,*
429 *Fabrication, and Testing; Sources and Detectors; Radiometry and Photometry.*
430 (3rd ed.). New York: McGraw-Hill Professional, (Chapter 25).

431 Pam, C. T., Kameda, T., Toriba, A., Hayakawa, K. (2013). Polycyclic aromatic
432 hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in particulates emitted
433 by motorcycles. *Environmental Pollution*, 183. 175-183.

434 Reff, A., Turpin, B. J., Porcja, R. J., Giovenetti, R., Cui, W., Weisel, C. P.,
435 Zhang, J., Kwon, J., Alimokhtari, S., Morandi, M., Stock, T., Maberti, S.,
436 Colome, S., Winer, A., Shendell, D., Jones, J. & Farrar, C. (2005). Functional
437 group characterization of indoor, outdoor, and personal PM_{2.5}: results from
438 RIOPA. *Indoor Air*, 15, 53–61.

439 Ritter, C. L., Culp, S. J., Freeman, J. P., Marques, M. M., Beland, F. A.,
440 Malejka-Giganti, D. (2002). DNA adducts from nitroreduction of 2,7-
441 dinitrofluorene, a mammary gland carcinogen, catalyzed by rat liver or
442 mammary gland cytosol. *Chemical Research in Toxicology*, 15(4), 536–44.

443 Salisbury, J. W. (1998) Spectral measurements field guide. Earth Satellite
444 Corporation. Washington D.C.: Defense Technology Information Center. Central
445 Measurement and Signature Intelligence Office.

446 Slezakova, K., Pereira, M. C., Reis, M. A., Alvim-Ferraz, M. C. (2007). Influence
447 of traffic emissions on the composition of atmospheric particles of different sizes
448 - Part 1: concentrations and elemental characterization. *Journal of Atmospheric*
449 *Chemistry*, 58, 55-68.

450 Teixeira, E. C., Garcia, K. O., Meincke, L., Leal, K. A. (2011). Study of nitro-
451 polycyclic aromatic hydrocarbons in fine and coarse atmospheric particles
452 *Atmospheric Research*, 101, 631–639.

453 Yang, H .H., Chien, S. M., Chao, M. R., Lin, C. C. (2005). Particle Size
454 Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motorcycle Exhaust
455 Emissions. *Journal of Hazardous Material*, 125, 154–159.

456 Yu, J., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H. (1998). Identification of products containing
457 –COOH, –OH, AND –C=O in atmospheric oxidation of hydrocarbons.
458 *Environmental Science & Technology*, 32(16), 2357–2370.

459 Zhao, Y., Chen, Z. (2010). Application of Fourier Transform Infrared
460 Spectroscopy in the Study of Atmospheric Heterogeneous Processes. *Applied*
461 *Spectroscopy Reviews*, 45(1), 63–91.

Figure 1. Location of sampling points in Canoas and Sapucaia do Sul, Metropolitan Area of Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

Figure 2a,b. Transmittance spectra of standard 2-nitrofluorene.

Figure 3a,b. Emissivity spectra of standard 2-nitrofluorene.

Figure 4a,b. Transmittance spectra of standard 1-nitropyrene.

Figure 5a,b. Emissivity spectra of standard 1-nitropyrene.

Figure 6a,b. Transmittance spectra of the samples: Sapucaia do Sul 1, Sapucaia do Sul 2, Canoas 1 and Canoas 2.

Figure 7a,b. Emissivity spectra of the samples: Sapucaia do Sul 1, Canoas 1 and Canoas 2.

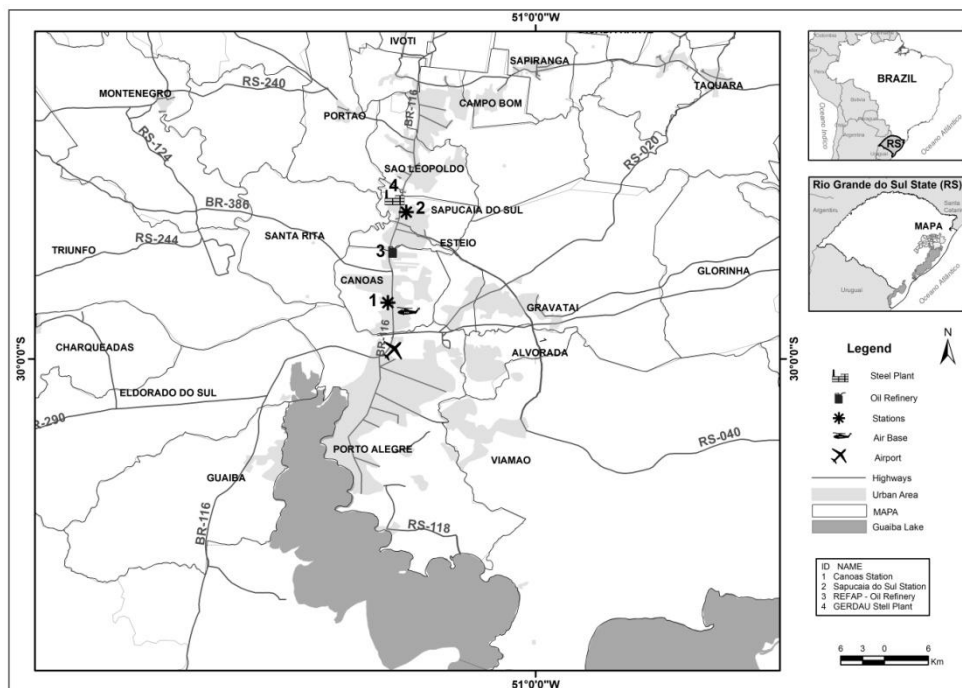
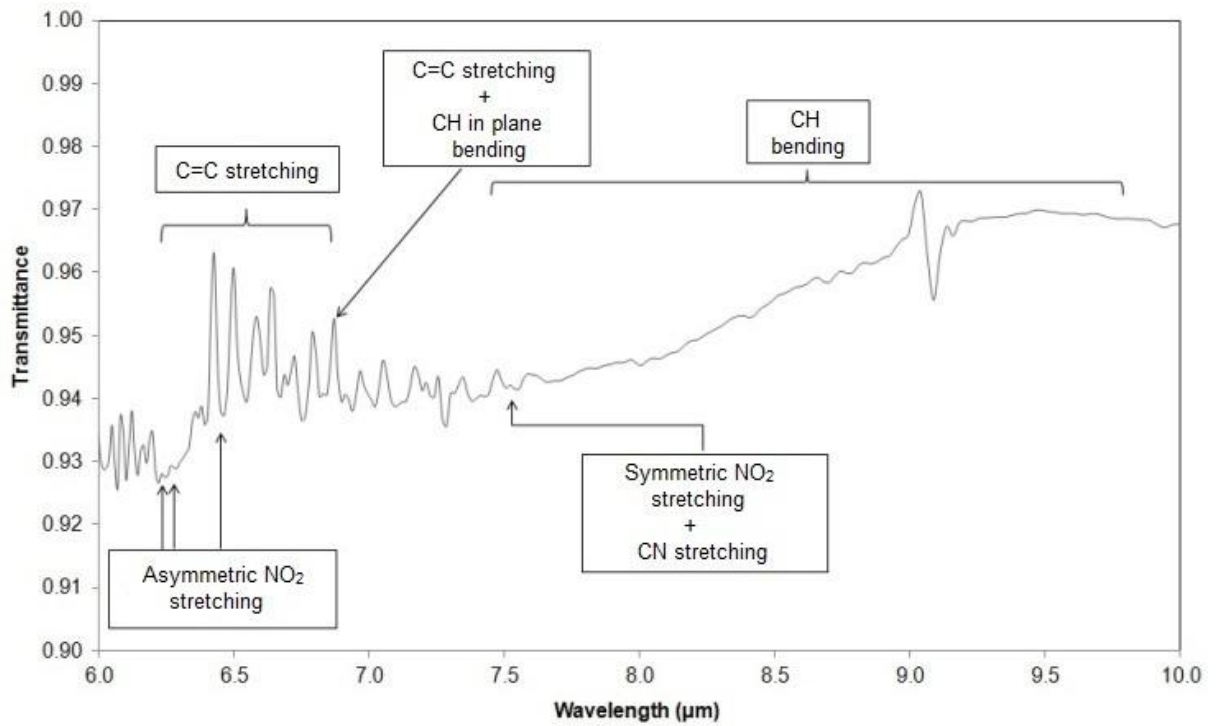
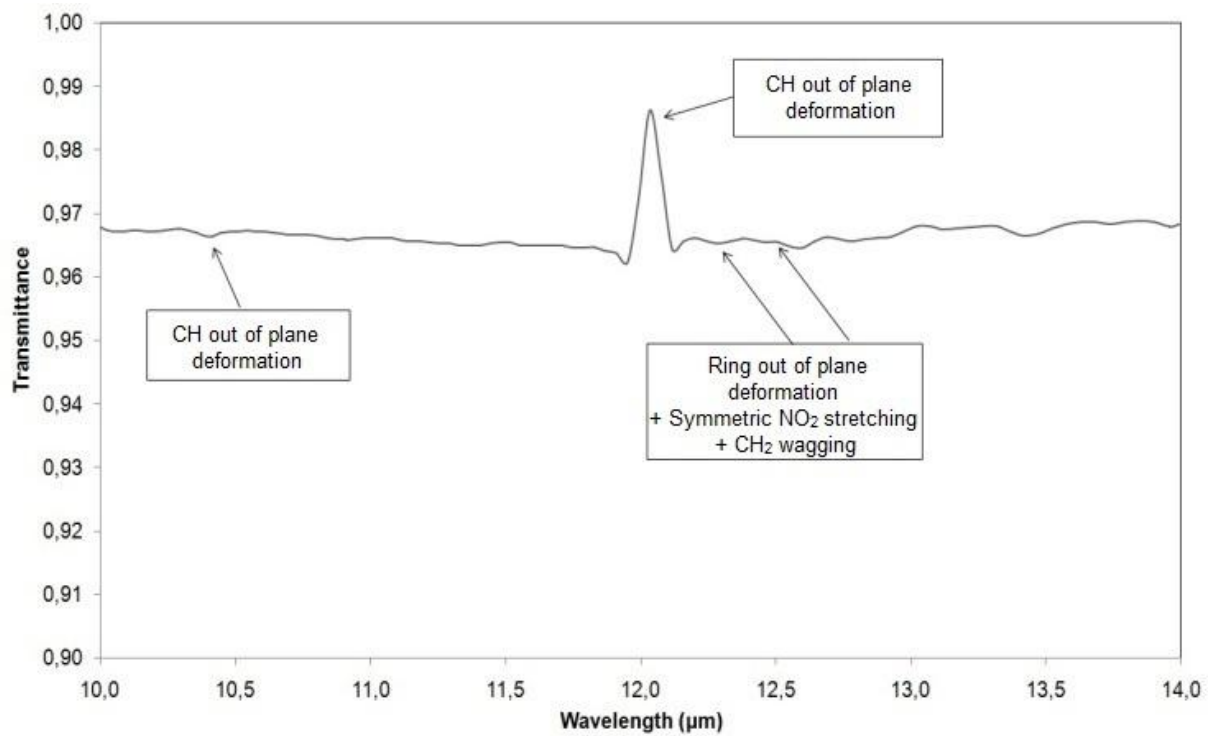


Figure 1.

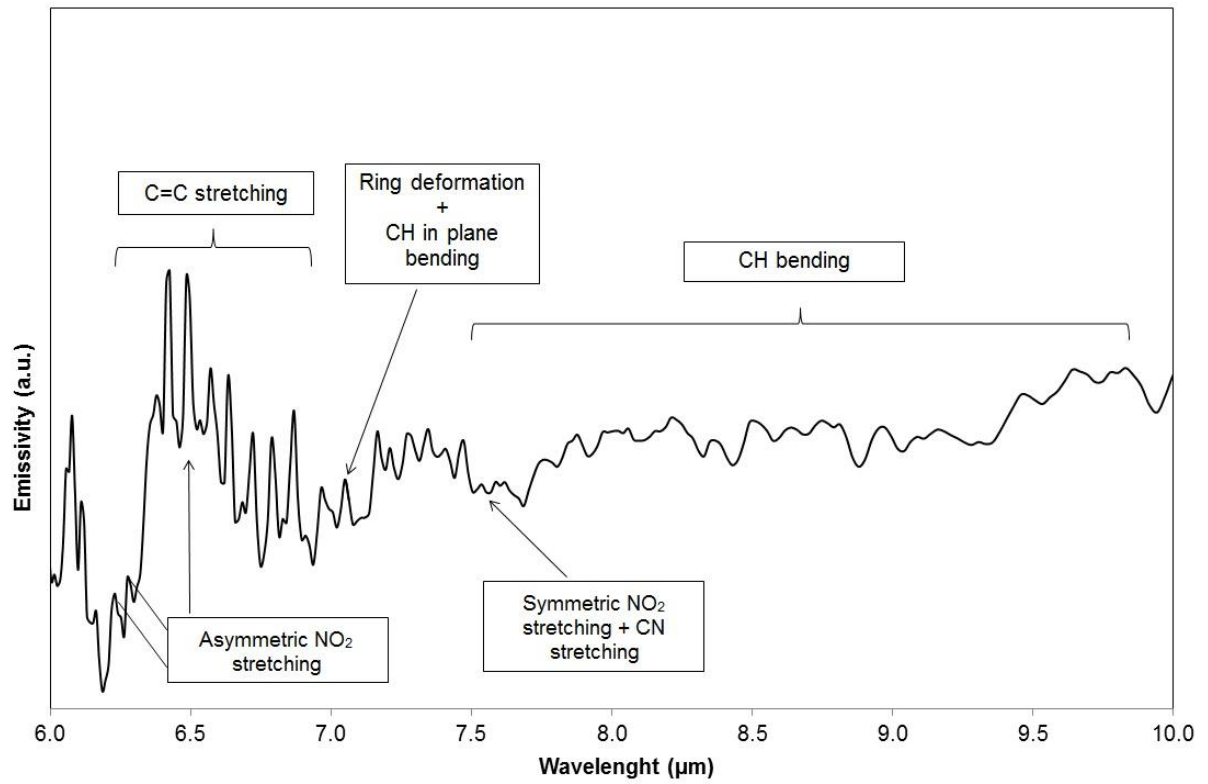


a)

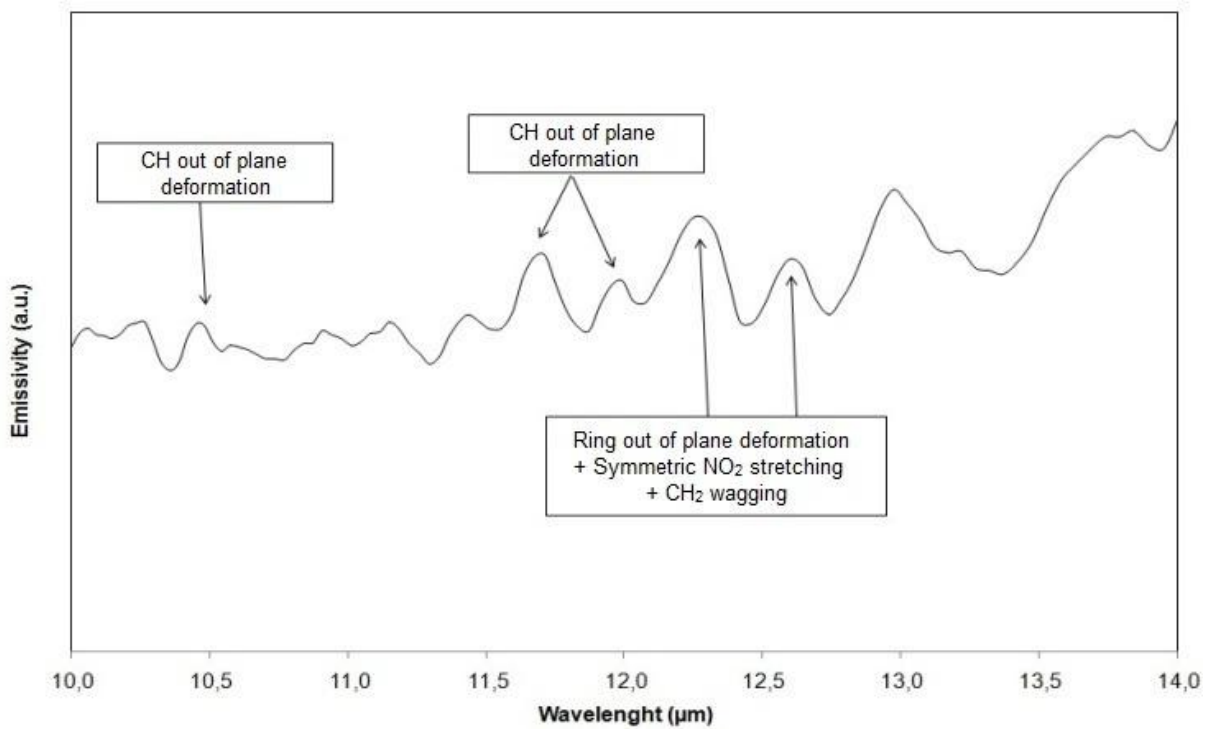


b)

Figure 2a,b.

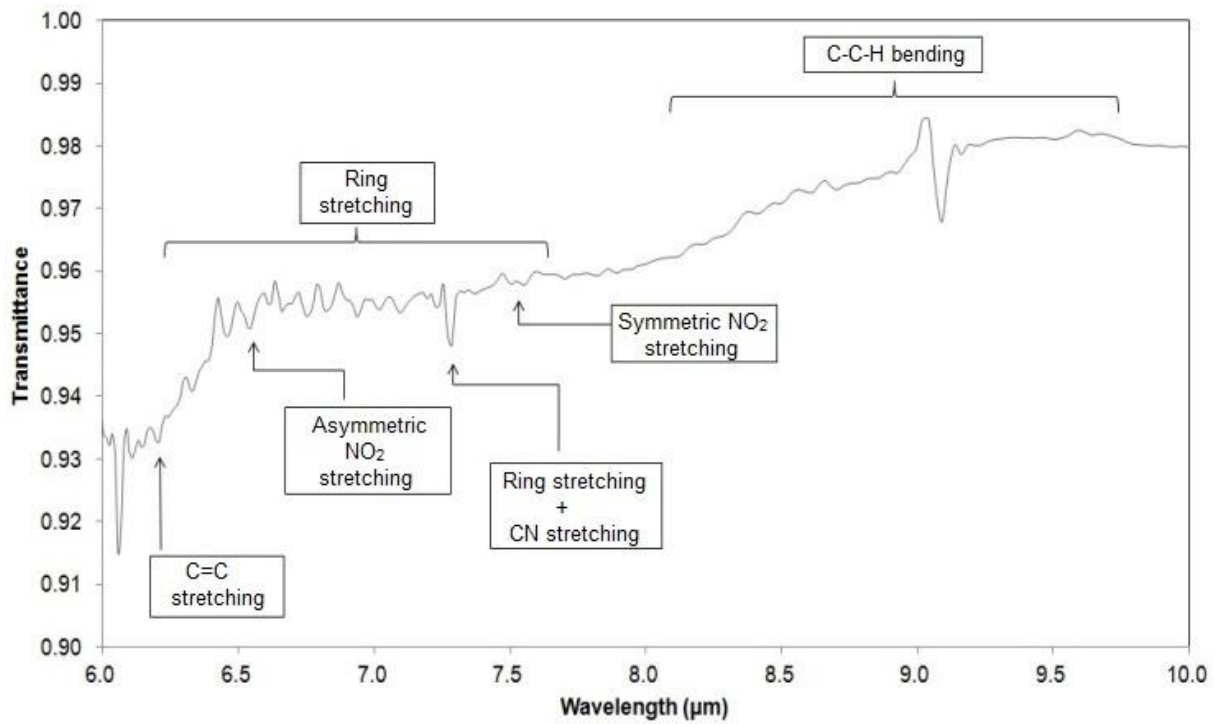


a)

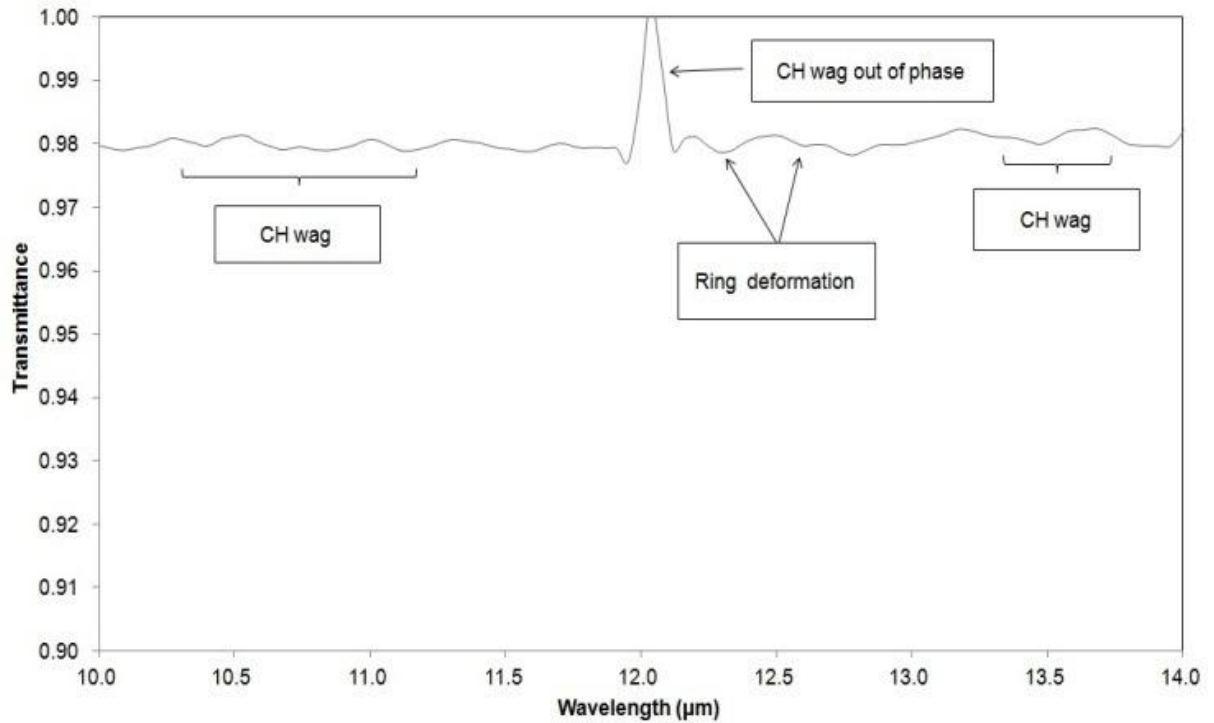


b)

Figure 3a,b.

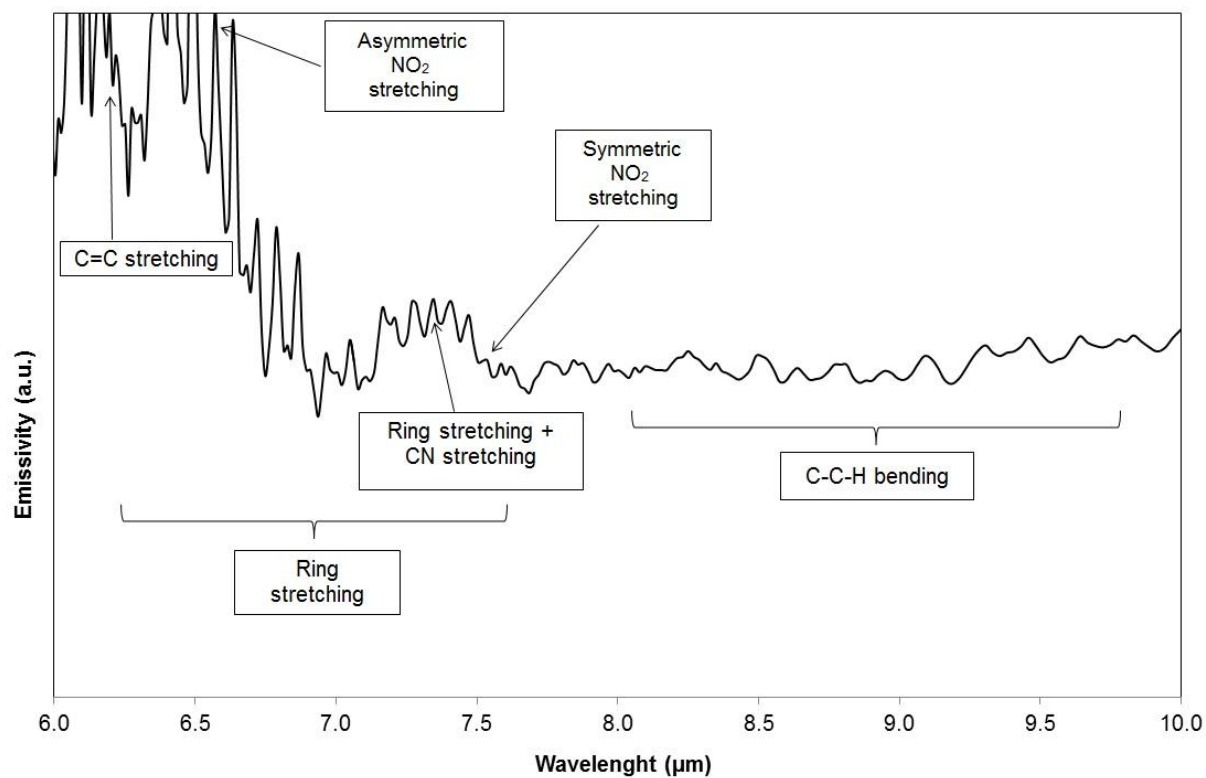


a)

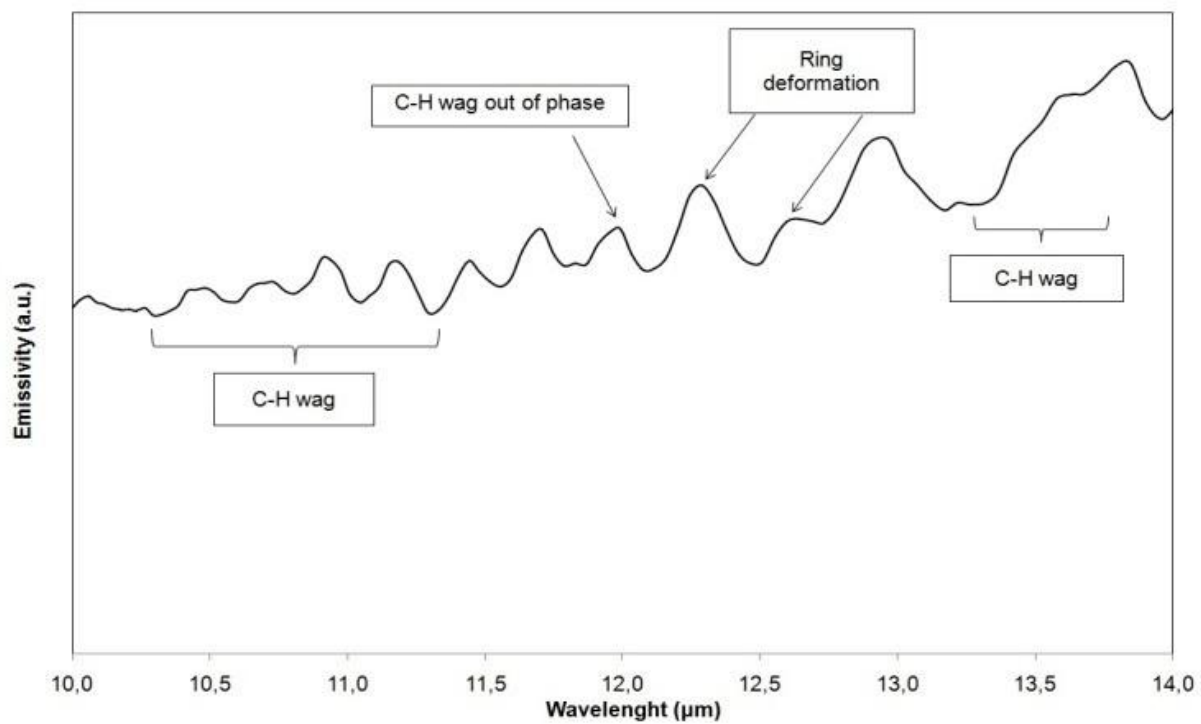


b)

Figure 4a,b.

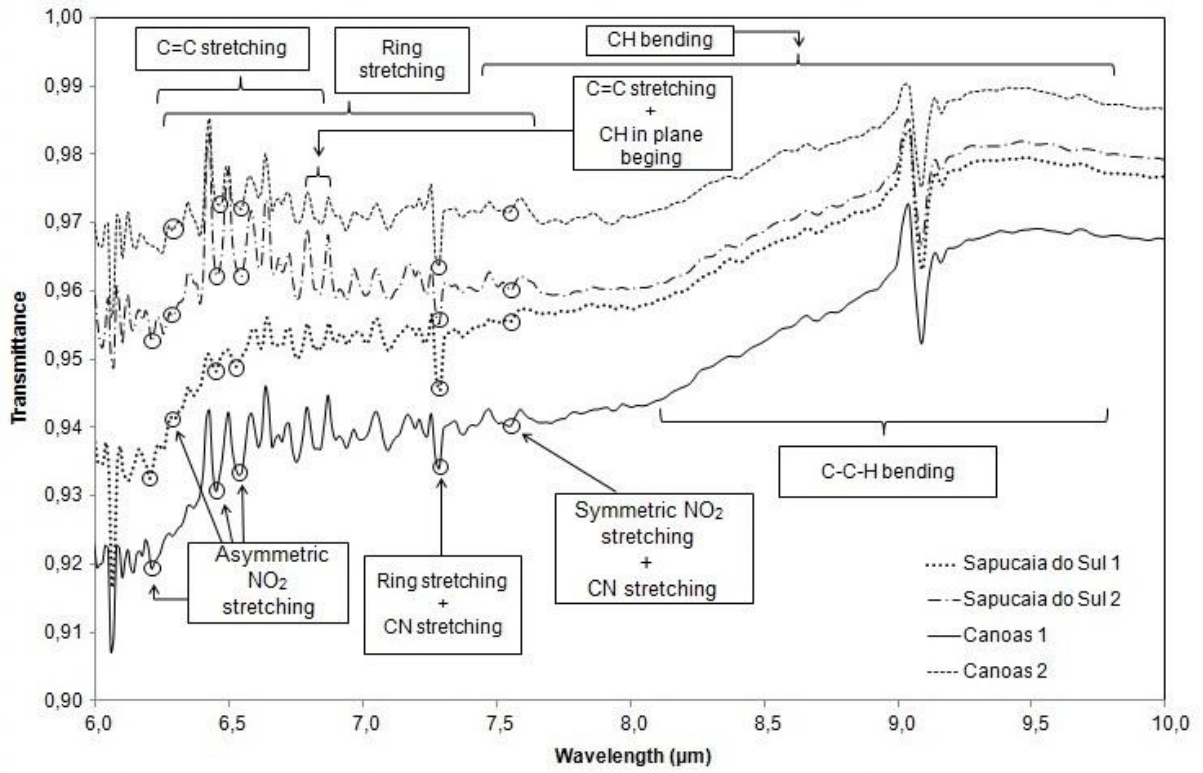


a)

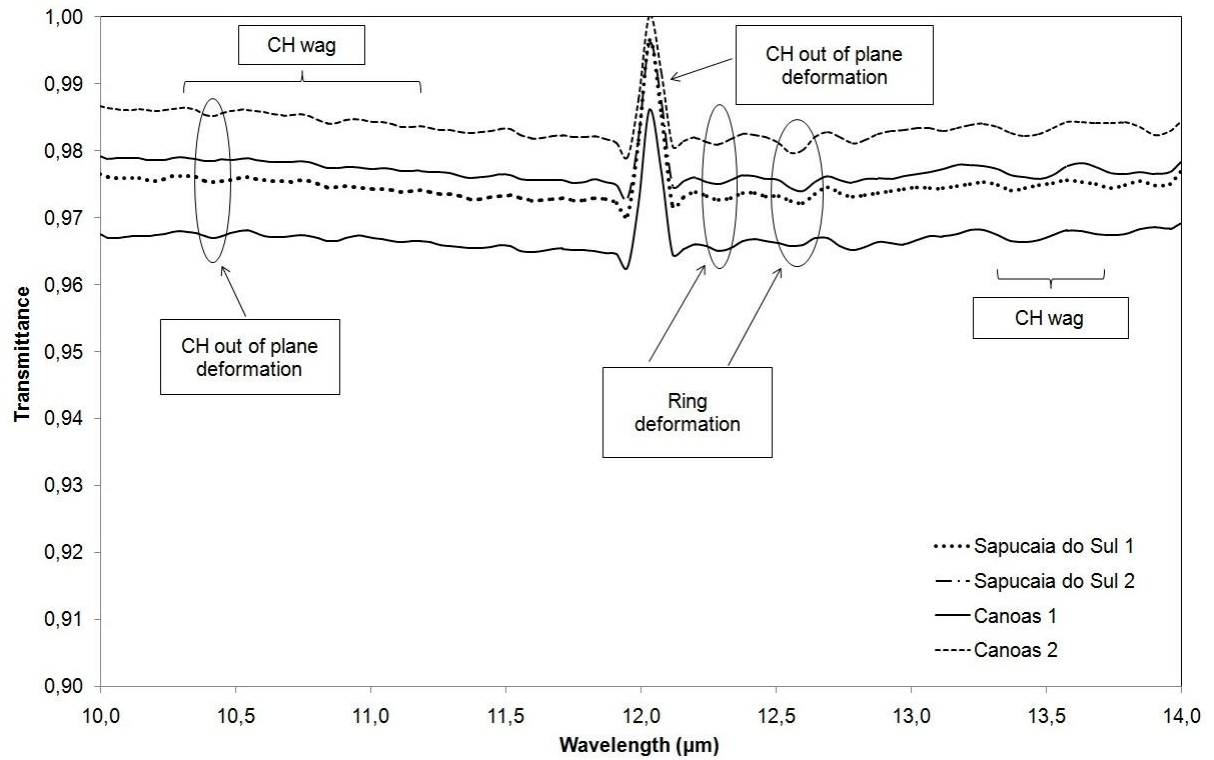


b)

Figure 5a,b. Emissivity spectra of standard 1-nitropyrene.

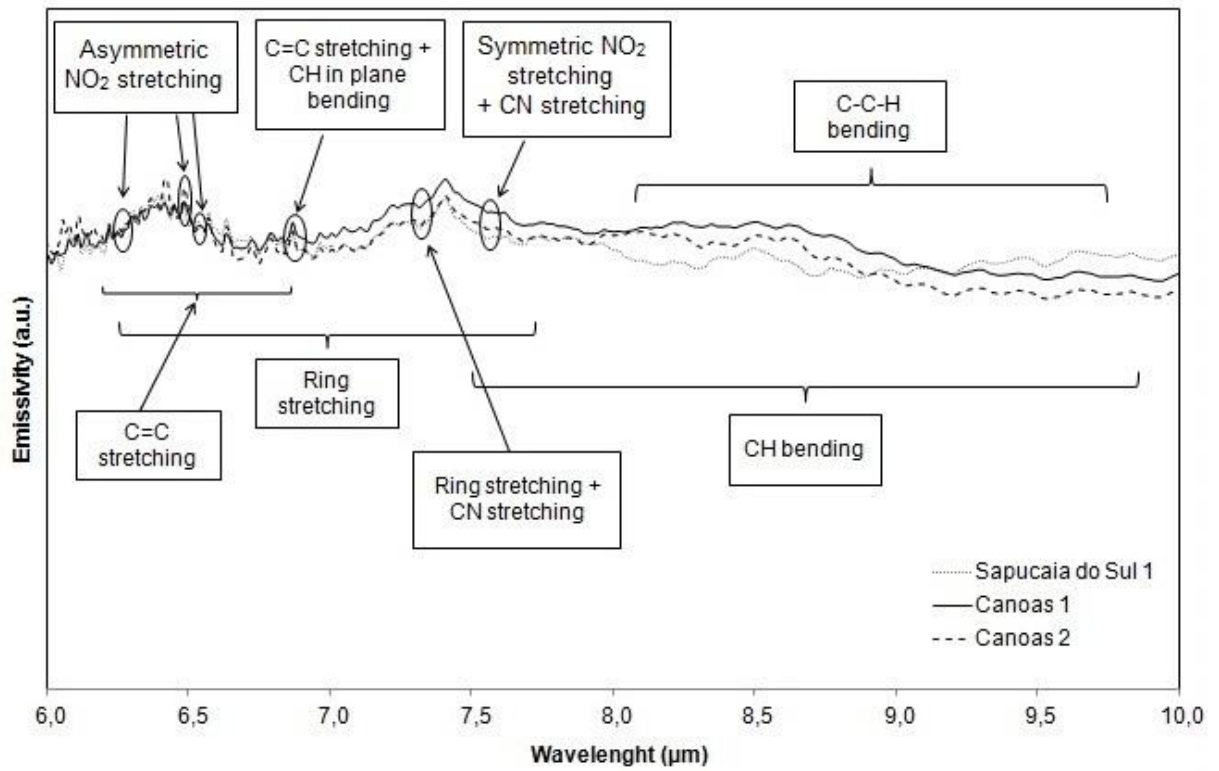


a)

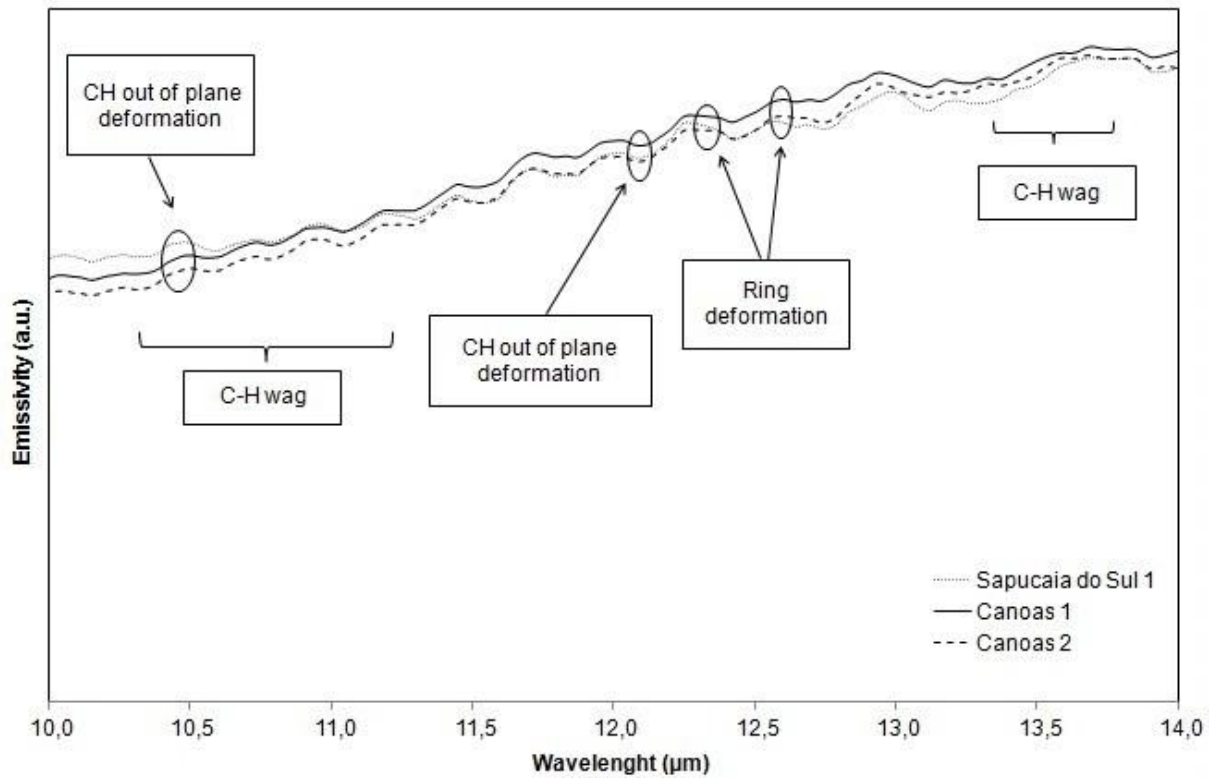


b)

Figure 6a,b.



a)



b)
Figure 7a,b.

APÊNDICE B

Documento comprobatório da submissão do paper intitulado “Assessment of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM1.0 near area of heavy-duty traffic” ao periódico Science of the Total Environment.

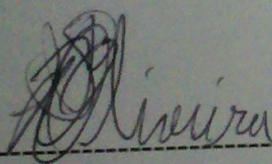


UNILASALLE
CANOAS-RS



DECLARAÇÃO

Eu, prof. Dr. Luis F.O. Silva, membro do Editorial Board do periódico Science of the Total Environment, declaro que o artigo científico: Assessment of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM1.0 near area of heavy-duty traffic, foi aceito para ser publicado tal como documento anexo do editor Pavlos. Declaro ainda que Karine O. Garcia, é a primeira autora de tal manuscrito, devidoq eu é parte do trabalho de mestrado da mesma, da qual tive o prazer de ser banca de avaliação.



Atenciosamente,

Luis F.O. Silva

Assessment of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM_{1.0} near area of heavy-duty traffic

Karine O. Garcia¹, Elba C. Teixeira^{1,2,1}, Dayana M. Agudelo-Castañeda¹, Marcel Braga³; Priscila G. Alabarse², Flavio Wiegand², Rubens M. Kautzmann³; Luis F.O. Silva³

¹ Programa de Pós-Graduação em Sensoriamento Remoto e Meteorologia (UFRGS), Porto Alegre, RS, Brazil

² Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luis Roessler, Porto Alegre, RS, Brazil

³Laboratory of Environmental Researches and Nanotechnology Development, Centro Universitário La Salle, Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais em Mineração. Victor Barreto, 2288 Centro 92010-000, Canoas, RS, Brazil

Abstract

The objective of this study was to evaluate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs) associated with ultrafine airborne particles (PM_{1.0}) in areas affected by vehicles in the Metropolitan Area of Porto Alegre (MAPA), RS, Brazil. Airborne particles (PM_{1.0}) were collected using PTFE filters in a PM162M automatic sampler. Extraction, isolation/derivatization, and subsequently gas chromatography with electron capture detection (GC/ECD), were the techniques used to extract and determine, respectively, NPAHs (1-nitronaphthalene, 2-nitrofluorene, 3-nitrofluoranthene, 1-nitropyrene, and 6-nitrochrysene) associated with PM_{1.0}. The analytical method was validated by the Standard Reference Material - SRM 1649b - from the National Institute of Standards and Technology (NIST, USA). The results were consistent with the certified values. 3-NFlt and 6-NChr reached highest concentrations 0.047 ng·m⁻³ and 0.0284 ng·m⁻³, respectively, in Sapucaia do Sul and Canoas. Seasonal variation showed higher NPAHs concentrations in colds days. The NPAHs associated with PM_{1.0} were correlated with the pollutants nitrogen oxides and NPAHs with meteorological variables: temperature and wind speed. The results indicated that vehicles with diesel engines were influential. This was confirmed by the study of the ratios NPAHs/PAHs, 1-NPyr/Pyr, and 6-NChr/Chr.

Keywords: Nitro-PAHs, PM_{1.0}, GC-ECD and air particulate SRM

*Corresponding author: Elba Teixeira: gerpro.pesquisa@fepam.rs.gov.br; Luis F. O. Silva. E-mail address: felipeqma@hotmail.com.

35

36 **1. Introduction**

37 Rapid urbanization, industrialization, and an increased vehicle fleet in recent
38 decades have influenced air quality, especially airborne particles, which are a
39 worldwide problem. These particles are complex mixtures containing various
40 chemical compounds, which serve as a catalyst for many chemical reactions
41 (Feilberg and Nielsen, 2000; Turpin *et al.*, 2000). These compounds include
42 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitro-polycyclic aromatic
43 hydrocarbons (NPAHs), organic compounds considered to be carcinogenic
44 and/or mutagenic (Tang *et al.*, 2005). The NPAHs may have toxicological
45 significance even if present at much lower concentrations than their parent
46 compound. Some authors report that NPAHs exhibit higher mutagenicity and
47 carcinogenicity than their corresponding PAHs (Shen *et al.*, 2012). Furthermore,
48 since the position of the nitro-group influences the genotoxicity of the
49 compound, isomer-specific identifications are essential (Reisen and Arey, 2005).
50 Photochemical degradation has been suggested in the natural removal of nitro-
51 PAHs from the environment (Yu, 2002; Reichardt *et al.*, 2009) often leading to
52 oxidation products that are more toxic than their parent compounds. However,
53 the photochemistry of nitro-PAHs is still poorly understood (Reichardt *et al.*,
54 2009).

55 The sources of the NPAHs in the atmosphere include direct emissions
56 generated by incomplete combustion processes and by means of chemical
57 reactions between PAHs (Albinet *et al.*, 2008; Fan *et al.*, 1995; Walgraeve *et al.*,
58 2010; Wang *et al.*, 2010). The reactions between PAHs in the gas phase are
59 initiated by hydroxyl radicals (OH) in the presence of NO_x during the day and
60 nitrate radical (NO₃) overnight (Atkinson and Arey, 1994; Arey and Atkinson,
61 2003; Reisen and Arey, 2005; Söderström *et al.*, 2005). These reactions may
62 only occur in the gas phase, but the NPAHs produced are quickly adsorbed on
63 the airborne particles (Atkinson and Arey, 1994; Atkinson and Aschmann, 1994;
64 Kwok *et al.*, 1994; Feilberg *et al.*, 2001). Furthermore, NPAHs can be produced
65 by the reaction of PAHs associated with airborne particles with N₂O₅ or HNO₃
66 (Nielsen, 1984; Kamens *et al.*, 1994). In addition, NPAHs readily condense in

67 the particulate material, given their low vapor pressure in the atmosphere
68 (Bamford and Baker, 2003; Pedersen *et al.*, 2004).

69 Different NPAH isomers formed in the atmosphere through direct emissions can
70 be distinguished from those formed from chemical reactions, in view of their
71 different formation mechanisms. For example, incomplete combustion
72 processes that result in the formation of NPAH isomers are those formed by
73 electrophilic nitration, such as 1-nitropyrene (1-NPyr) and 3-nitrofluoranthene
74 (3-NFlt) from the most abundant PAHs with four benzene rings: Pyr and Flt

75 The temporal resolution of NPAHs in the atmosphere is restricted by the
76 detection limit of analytical methods (Teixeira *et al.*, 2011). An increase in the
77 number of samples or in analytical sensitivity is needed to increase the
78 detection of PAHs and NPAHs in the atmosphere (Crimmins and Baker, 2006).
79 Due to the complexity of the matrices of environmental samples, the
80 effectiveness of the methods critically depends on the fraction of NPAH
81 obtained in the NPAH isolation step (Jinhui and Lee, 2001). NitroPAHs are
82 usually present in the environment in smaller quantities ($\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ - $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$) than
83 their parent PAHs (WHO, 2003), so the analysis techniques for NPAH detection
84 and quantification must be highly selective and sensitive (Jinhui and Lee, 2001).

85 Few studies have been conducted on NPAHs associated with $\text{PM}_{1.0}$ in the
86 atmosphere, among which we note some by Ringuet *et al.* (2012), Di Fillipo *et al.*
87 *al.* (2010), among others.

88 In Brazil, a lack of information about NPAH levels in the atmosphere still exists.
89 However, existing studies have verified the influence of NPAHs on diesel
90 engines emissions and optimized the analytical methodology for certain
91 compounds in particles $<10\ \mu\text{m}$ and $<2.5\ \mu\text{m}$. (Pereira Netto *et al.*, 2000;
92 Barreto *et al.*, 2007; Vasconcellos *et al.*, 2008; Teixeira *et al.*, 2011). So far,
93 there were no reports on levels of NPAH in ultrafine airborne particles $<1\ \mu\text{m}$
94 ($\text{PM}_{1.0}$) in Rio Grande do Sul even considering that many of the NPAHs isomers
95 exhibit direct mutagenic activity and carcinogenicity (Zhang *et al.*, 2011).

96 The objective of this study was to study the concentration of NPAHs associated
97 with $\text{PM}_{1.0}$ and assess seasonality in an area affected by vehicles in the
98 metropolitan area of Porto Alegre (MAPA). In addition, other pollutants and

99 meteorological variables were studied in order to know the relation with NPAH
100 compounds.

101

102 **2. Study area**

103 The study area was the metropolitan area of Porto Alegre (MAPA) located at
104 28°S-31°S/50°W-54°W in the east of the state of Rio Grande do Sul, the
105 southernmost state of Brazil (Fig. 1). According to the Brazilian Institute of
106 Geography and Statistics (IBGE, 2010), this region comprises an area of
107 approximately 10 mil km², and accounts for 3.76% of the total area of the state. It
108 has a population of 3,979,561 inhabitants, i.e. 37.21% of the total population of
109 Rio Grande do Sul.

110 The metropolitan area is the most urbanized area in the state of Rio Grande do
111 Sul, and it has different types of industry, including some stationary sources,
112 such as oil refineries and steel industries (Teixeira *et al.*, 2011). In addition to
113 the different types of industry found in MAPA, it is estimated that the most
114 significant contribution are mobile sources due to the large number of vehicles
115 in circulation in the area, accounting for 36% of the total of 5.37 million cars that
116 comprise the total fleet in the state (DETRAN/RS, 2013).The sampling sites
117 were located in the MAPA: Canoas and Sapucaia do Sul, as shown in Figure 1.

118 This cities were chosen because they have a stronger vehicular influence.
119 Sapucaia do Sul is characterized from a light and heavy-duty vehicles fleet,
120 traffic congestion, and slow vehicle speed. Moreover, it has low industrial
121 influence upstream from the prevailing winds. Canoas has daily traffic
122 congestions by light and heavy-duty vehicles fleet and the influence of a Military
123 airbase, and industries (oil refinery) upstream from the prevailing winds on this
124 sampling site (Teixeira *et al.*,2012).

125 Because of its geographical location, MAPA has well defined seasons, and
126 rainfall is evenly distributed throughout the year. Winter is strongly influenced by
127 cold air masses migrating from Polar Regions, while summer is under the
128 influence of continental, maritime, and tropical air masses (Teixeira *et al.*,
129 2012).

130 The study area is characterized by its proximity to the Atlantic Ocean to the
131 east, Lagoa dos Patos to the south, and mountains to the north. The
132 predominant wind direction is SE, followed by NE (INMET, 2009), although
133 during the cold seasons, the winds predominate SW/W. During the day, the
134 wind reaches its lowest speed at dawn and early in the morning, and the
135 highest speeds in the late afternoon. A climate analysis of the study area was
136 based on meteorological data from the meteorological station Porto Alegre;
137 (National Institute of Meteorology), 15-25 km away from the sampling sites of
138 NPAHs.

139 The study area has humid subtropical climate (Cfa), according to the Köppen
140 classification, with temperatures between 12 and 14 °C in the coldest months
141 (June and July), and higher than 22 °C with no dry season in the warmest
142 months (January and February). Rainfall is uniform throughout the year, with
143 total amounts above 1,200 millimeters. Prevailing winds blow east/southeast (>
144 40%) throughout the year, especially in spring and summer. The westerly wind
145 component is higher during the fall and winter months, around 15-20%, the
146 same rate for calm winds (<0.5 m / s).

147 In the period analyzed in this study, the climate conditions were similar to
148 climate normals, with positive deviations of temperatures during the summer
149 and fall, and negative ones during the winter and spring. Relative air humidity,
150 wind speed, rainfall, and atmospheric pressure showed negative deviations in
151 the whole period.

152 Data of air temperature, relative humidity, solar radiation, and wind speed were
153 obtained from the meteorological station at Esteio, located between the two
154 sampling sites. The average summer temperature was approximately 10 °C
155 higher than average winter temperature. Average solar radiation in the summer
156 was twice as high as radiation in the winter; there was little variation in relative
157 humidity throughout the year, and the average wind speed was higher in the
158 warmer months.

159

160 **3. Methodology**

161 *3.1. Sampling*

162 The sampling stations were located in the city of Canoas (Military Air Base) and
163 in the city of Sapucaia do Sul, in the Metropolitan area of Porto Alegre, as
164 shown in Figure 1. Samples of ultrafine atmospheric particulate matter ($PM_{1.0}$)
165 were collected during the period from August 2011 to August 2012. Samples of
166 $PM_{1.0}$ were collected with a PM162M automatic sequential particle sampler
167 manufactured by Environnement S.A. The airborne particle sampler includes a
168 set of two containers (holders) that support the filters. The equipment is EN
169 12341 certified (Leces, n° RC/L 9826) and impact-based, with a volumetric flow
170 rate of $1.0 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. The sampler has a regulated sampling tube (RST) comprising
171 a temperature sensor - located on the sample point - and a humidity sensor.
172 The use of RST avoids items in the filter such as condensation or evaporation
173 losses. This study used Zefluor™ membrane PTFE (polytetrafluoroethylene)
174 filters, which are specific for sampling of airborne particulate matter for organic
175 compounds analysis. The filters were wrapped in aluminum foil and stored in a
176 freezer ($-20 \text{ }^\circ\text{C}$) for later analysis. The sampling period was from August 2011 to
177 August 2012.

178 Pollutants NO , NO_2 , NO_x , and O_3 were measured in the same study period that
179 ultrafines particles (between August 2011 and August 2012) at the sampling
180 station in Sapucaia do Sul. The equipment used included a nitrogen oxide
181 analyzer (AC31M - using chemiluminescence) and an ozone analyzer (O341M -
182 UV light absorption at a wavelength of 254 nm and LCD/UV Ozone
183 Photometry). All devices were manufactured by Environnement S.A.

184

185 *3.2. Extraction, clean-up, and chemical analyses*

186 PAHs and NPAHs adsorbed in the particulate material ($PM_{1.0}$) contained in the
187 filters were subjected to Soxhlet extraction with dichloromethane (CH_2Cl_2) for 18
188 hours (USEPA, 1999). After that, the extracts were separated and pre-
189 concentrated through the clean-up procedure using a silica gel column and
190 three fractions of eluents of different polarities (ASTM 2004, modified; Dallarosa
191 *et al.*, 2005a, 2005b, 2008; Teixeira *et al.*, 2011, 2012).

192 After isolation for clean up, derivatization of the extracts of the third fraction was
193 performed, and the original NPAHS were fluoridated through specific chemical

194 reactions with heptafluorobutyric anhydride (HFBA) according to the method
195 proposed by Jinhui and Lee (2001).

196 The NPAHs 1-nitronaphthalene (1-NNa), 2-nitrofluorene (2-NFI), 3-
197 nitrofluoranthene (3-NFI), 1-nitropyrene (1-NPyr), and 6-nitrochrysene (6 -
198 NChr) were analyzed by gas chromatography with electron capture detector
199 (GC-ECD - Varian CP-3800) and column CP-Sil 19CB (30m x 0.25 μm x
200 0.25mm). The following chromatographic parameters were used: injector
201 temperature, 280 °C; detector temperature, 300 °C; temperature gradient from
202 60 °C, increasing to °C·min⁻¹ to 300 °C and remaining for 5 minutes. The
203 splitless injection mode was performed with nitrogen gas flow of 1.5 mL·min⁻¹ by
204 injecting a sample volume of 3 mL. The software Galaxie Workstation - Varian
205 was used for data processing (Teixeira *et al.*, 2011).

206 PAHs (second fraction) were analyzed by both gas chromatography and mass
207 spectrometry (GCMS-QP5050A spectrometer, manufactured by Shimadzu),
208 using the SIM mode (ion monitoring). These analytical data will not be
209 presented here because they were the subject of studies submitted for
210 publication elsewhere (Dallarosa *et al.*, 2008; Teixeira *et al.*, 2012).

211

212 3.3. Calibration and Certification

213 Table 1 shows the results for calibration curve, dispersion data, and
214 quantification data. The limit of detection (LD) was calculated from the
215 specifications of the method TO 13-A by USEPA (USEPA,1999), where $LD =$
216 $3.3 \cdot StDev/a$, where StDev = standard deviation of the concentration between
217 replicates of the lowest point of the curve (1 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) and a = slope of the
218 calibration curve. Quantification was performed by external standardization
219 using NPAH standards of 100 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ produced by AccuStandard for the
220 following NPAHs: 1-nitronaphthalene, 2-nitrofluorene, 3-nitrofluoranthene, 1-
221 nitropyrene, and 6-nitrochrysene (100% - 98% purity) in the preparation of
222 analytical curves. The values obtained from the calibration curve showed
223 linearity coefficients greater than 0.95. LDs were obtained in the range of
224 0.0003 - 0.0010 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ for all NPAHs studied, which is indicative that the method

225 is suitable for application on samples of airborne particles because the NPAHs
226 were found in low concentrations.

227 The accuracy of 99.7% was determined by the error obtained between the
228 mean values of triplicates of the standard solution ($1\mu\cdot\text{L}^{-1}$), taken as reference.
229 The accuracy of 10.8% was calculated by averaging the relative percentage
230 standard deviation (RSD%).

231 The analytical method was validated by SRM-1649b, Standard Urban Dust
232 Reference Material of the National Institute of Standards and Technology
233 (NIST).

234 Table 2 shows the results for the Standard Reference Material with their
235 respective recoverable values. Analyses were performed by triplicate. The
236 results were consistent with the certified values and the recovery value obtained
237 ranged between 94.6% and 99.5%, except for 1-nitropyrene, which showed
238 recovery of 52.8%. That can be explained by several factors: the methodology
239 in this study is different from the one reported by the analytical method SRM
240 1649b (National Institute of Standards and Technology - NIST, USA);
241 degradation artifacts use hot splitless injections (Crimmins and Baker, 2006),
242 whereas other studies use cold-on-column injection for NPAH analysis in gas
243 chromatography (Bamford *et al.*, 2003; Bamford and Baker, 2003).

244

245 **4. Results and discussion**

246 *4.1. Concentration of NPAHs associated with PM_{1.0}*

247 Figure 2 shows the average NPAHs 1-NNa, 2-NF, 3-NFlt, 1-NPyr, and 6-NChr
248 concentrations for the stations Canoas and Sapucaia do Sul. 3-
249 Nitrofluoranthene showed the highest average concentration ($0.047\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) · to
250 Sapucaia do Sul, followed by 1-NNa, 1-NPyr, and 2-NFI. However, 6-NChr
251 reached the highest concentration at Canoas with an average value of 0.0284
252 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$.

253 The NPAHs concentrations were about 10-times lower compared to the results
254 reported by Teixeira *et al.*(2011) for the same sites studied (Canoas and
255 Sapucaia do Sul). The variation of NPAHs levels can be attributed to the use of

256 distinct sampling methods. Probably, the sampling procedure used in Teixeira
257 *et al.* (2011) favored the formation of secondary compounds and degradation of
258 some compounds by reaction with atmospheric oxidants. Consequently, the
259 NPAHs levels could be higher using this procedure (Ringuet *et al.*, 2012). In
260 addition, PAH deposition on filters can be converted into NPAHs by NO₂ inflow
261 (Goriaux *et al.*, 2006), thus, contributing to higher NPAHs concentrations in the
262 previous studies. Furthermore, may have occurred road dust resuspension by
263 wind as well as the mass transfer of NPAHs from fine to large particles (Albinet
264 *et al.*, 2008), leading higher levels of NPAHs in PM_{2.5} (Teixeira *et al.*, 2011). In
265 the present study, probably, the positive artifacts explained above were
266 minimized because the sampling system is closed and temperature/humidity is
267 controlled.

268 At PM_{1.0}, there was no difference in the average concentration of 1-NNa,
269 between Canoas and Sapucaia do Sul, respectively: 0.029 and 0.030 ng·m⁻³. In
270 addition, their levels were close to that of other compounds: 1-NPyr for
271 Sapucaia do Sul (0.028 ng·m⁻³) and 6-NChr for Canoas (0.028 ng·m⁻³). 1-NNa
272 is mostly found in the gaseous phase of ambient air (Reinsen and Arey, 2005),
273 and is the nitro-PAH isomer reported in diesel exhausts (Arey, 2010; and
274 others). These authors identified 1-NNa associated with particles at low levels in
275 ambient air and at higher levels in the extract of diesel particles. As the study
276 region is significantly affected by heavy fuel, old vehicles without catalysts as
277 reported by Teixeira *et al.* (2010), the data were in good agreement with these
278 authors.

279 Other NPAHs, especially 1-NPyr and 3-NFlt, originate from the same emission
280 (incomplete combustion) and formed by electrophilic nitration. Some authors
281 have reported the dominance of 1-NPyr in the exhaust of diesel engines, which
282 is consistent with the fact that this isomer is a product of the electrophilic
283 nitration established from Pyr, and with the higher reactivity of pyrene to
284 electrophilic nitration compared to fluoranthene (Nielsen, 1984; Arey, 2010). In
285 the present study, the concentrations of 3-NFlt in the urban environment were
286 higher than those of 1-NPyr, which can be explained, in part, by the fact that the
287 method used for 1-NPyr was not as effective, as discussed previously in the
288 calibration section.

289 There are few studies on NPAHs associated with PM_{1.0}, in which we mention
290 some authors: Ringuet *et al.* (2012); Di Filippo *et al.* (2010); and Kawanaka *et*
291 *al.* (2008) showed that NPAHs can be associated with ultrafine and
292 accumulation modes. These latter authors, along with Di Filippo *et al.*(2010)
293 showed that the content of NPAHs in the ultrafine mode particles is higher than
294 in the accumulation mode. NPAHs associated with particles in the accumulation
295 mode may have a long atmospheric life time and probably have been
296 decomposed by sunlight. Di Filippo *et al.* (2010) studied concentrations of
297 NPAHs associated with airborne particle matter in various fractions using a
298 cascade impactor. The NPAHs concentration in ultrafine fraction (PM_{1.0}) was
299 approximately 0.11 ng·m⁻³. In the present study, the concentration of NPAHs at
300 PM_{1.0} ranged between 0.105 ng·m⁻³ and 0.143 ng·m⁻³ for Canoas and Sapucaia
301 do Sul, respectively. Although the measurements were performed with different
302 equipments, there were no great differences in NPAHs levels.

303

304 4.2. Seasonal Variation

305 The PM_{1.0} particles had higher average concentrations on cold days, ranging
306 from 20.26 ng·m⁻³ to 31.1 ng·m⁻³ for Canoas and Sapucaia do Sul, respectively.
307 On cold days, primary emissions and stable atmospheric conditions affect the
308 concentrations of particles, as these were typically higher during the winter
309 because of the prevailing inversion, thus reducing the dispersion of particulate
310 matter (Bathmanabhan and Madanayak, 2010). PM_{1.0} concentrations in this
311 study, especially for Sapucaia do Sul (31.1 ng·m⁻³), were approximately similar
312 with those obtained by Bathmanabhan and Madanayak (2010), who showed
313 average concentrations in winter of 34.2 ng·m⁻³.

314 Figure 3 a, b shows the seasonal average concentrations of NPAHs: 1-NNa, 2-
315 NF, 3-NFlt, 1-NPyr, and 6-NChr for Canoas and Sapucaia do Sul stations.
316 Seasonal variation showed higher NPAHs concentrations in the colds days for
317 all studied isomers and were highest in Sapucaia do Sul than at Canoas. In the
318 winter NPAH concentrations ranged from 0.008 ng·m⁻³ to 0.137 ng·m⁻³ for
319 Sapucaia and from 0.003 ng·m⁻³ to 0.0555 ng·m⁻³ in Canoas.

320 Table 3 shows Spearman's correlation coefficients between PM_{1.0}, NPAHs, and
321 PAHs levels and daily values of meteorological variables data (average ambient
322 temperature (°C) and wind speed (m·s⁻¹). The correlation coefficients are
323 consistent with data reported above.

324 Temperature and concentrations of NPAHs and PAHs are inversely correlated
325 (-0.298 and -0.387), confirming smaller particle dispersion on colder days (low
326 temperature). This is consistent with data reported earlier that showed higher
327 levels of NPAHs and PAHs (Teixeira *et al.*, 2012) during the winter in the same
328 region. This can be partially explained by variations in temperature inversion
329 which are very common in the winter season, that could contribute to
330 accumulation of ultrafine particulates and trapping pollutants at ground level (Li
331 *et al.*, 2006), as explained earlier. Kameda *et al.* (2011) reported that reduced
332 solar radiation in the winter slows photolysis and photochemical processes,
333 which can promote the accumulation of NPAHs, especially NPAHs produced
334 from primary sources. However, the inversion disappeared with increased
335 temperature that facilitated dispersion of air pollutants including ultrafine and
336 accumulation mode particles (Shi *et al.*, 2007).

337 Seasonal variations of NPAH can be due to, partially, seasonal changes in
338 ambient temperature, day-night variations, and fluctuations in the levels of
339 other reactive species in the atmosphere, including NO₂, NO_x, N₂O, O₃, and
340 radicals, during the studied period (Wilson *et al.*, 1995).

341 Table 3 shows the Spearman correlation coefficients between levels of NPAHs
342 and PAH and daily values of meteorological parameters. Wind speed was
343 negatively correlated with PM_{1.0} (Table 3). The accumulation of ultrafine and
344 accumulation modes particle concentration becomes favored when the
345 inversions took place coupled with low wind velocities, due to the absence of
346 vertical dispersion brought about by the relative stability of the warm air layer
347 (Guzmán-Torres *et al.*, 2009; Valle-Hernández *et al.*, 2010). Dependency of
348 concentrations of ultrafine particles on wind speed has also been indicated in
349 other studies (Shi *et al.*, 2007; Hasegawa *et al.*, 2004; and others).

350 Many studies of NPAHs associated with ultrafine particles reported enhanced
351 levels in winter in other cities and regions, such as Shenyang (Tang *et al.*, 2005;
352 Hattori *et al.*, 2007), Mexico (Valle-Hernández *et al.*, 2010), Tokyo (Kakimoto *et*

353 *al.*, 2000), Alpine Valleys - France (Albinet *et al.*, 2008), and China (Wu *et al.*,
354 2012).

355

356 4.3. NPAHs correlations with air pollutants

357 Table 4a,b shows the correlations between NPAHs and pollutants in the MAPA.
358 All NPAHs isomers studied showed correlation with nitrogen oxides. The
359 significant positive correlations between NPAHs with their corresponding PAHs
360 (Table 3) and nitrogen oxides may confirm that NPAHs were formed by nitration
361 of PAHs or emitted by a similar source (Arey, 2010; Barrado *et al.*, 2010.
362 Furthermore, these authors indicated that most NPAHs are controlled by
363 emissions from vehicles, in particular from diesel engines, and are primarily
364 influenced by atmospheric dilution.

365 The correlations of NPAHs with NO_x reflect the formation of these nitro-
366 compounds by direct reactions with NO_x in the atmosphere or other oxidants
367 that co-vary with NO_x (Banford and Baker, 2003). The main sources of NO_x in
368 urban areas are, typically, on-road vehicular emissions (Finlayson-Pitts and
369 Pitts, 2000; Chen *et al.*, 2001, 2002).

370 In the study area, approximately 7767 tons of NO_x were emitted annually by
371 diesel vehicles and it is worth mentioning that this type of vehicle produce five
372 times the amount of NO_x per volume of burnt fuel compared to gasoline vehicles
373 (Gaffney and Marley, 2009). The two cities of MAPA: Canoas, Sapucaia do Sul
374 are among the higher contributors atmospheric emissions due to the large
375 volume of diesel vehicles.

376 1-Nitropyrene is the nitro-PAH "marker" for diesel exhaust, and its presence in
377 ambient air samples is a sign of pollution by diesel vehicle traffic (Albinet *et al.*,
378 2007; WHO, 2003). Furthermore, 3-NFlt and 6-NCry are directly emitted by
379 diesel engines, considering 1-NPyr and 3-NFlt, as the main compounds present
380 in these fuels (Feilberg *et al.*, 2001; Albinet *et al.*, 2007). 3-NFlt showed lower
381 correlation with NO_x (significant at the 0.05 level). For this nitro-PAH was
382 expected a higher correlation, as it can form nitro-compounds by direct
383 reactions with NO_x in the atmosphere. One explanation may be that particulate
384 organic nitrogen matter reacted with ozone to form nitrated species (NO_x, NO₃,

385 NO₂) and then reacted with PAHs to form NPAHs after O₃ initiation; and/or the
386 presence of others combustion sources. Another explanation may be attributed
387 the gasoline emissions contribution to NO_x levels measured in the studied sites,
388 compared to diesel sources (Chen *et al.*, 2001, 2002; Bamford and Baker,
389 2005), thus reflecting a lower correlation of 3-NFlt with nitrogen oxides.

390 Some differences in the correlations between these isomers: 3-NFlt and 1-NPyr
391 with NO_x/NO/NO₂ can be observed in Table 4. Probably, due to a greater
392 reactivity of Pyr to electrophilic nitration compared to Flt and the possible 3-NFlt
393 formation by heterogeneous reaction processes with NO₂ (Feilberg *et al.*, 2001).

394 3-NFlt and 1-NPyr, especially, are not easily formed through gas-phase
395 reactions, they exist almost exclusively in the particulate phase. Nitro-PAHs
396 formed in the gas phase by hydroxyl-initiated reactions followed by nitrogen
397 dioxide addition at the free radical were observed to condense on airborne
398 particles (Atkinson and Arey, 1994).

399 The presence of NO₃ radicals in the atmosphere will depend on ambient
400 temperature, O₃ and NO₂ concentrations. Therefore, the concentration of the
401 NO₃ radical is highly variable and the gas-phase formation of nitro-PAHs by the
402 NO₃-initiated reaction may be important under certain atmospheric conditions,
403 varying the nitro-PAHs levels.

404

405 *4.4. Analysis of Ratios*

406 The concentration ratios of PAHs and NPAHs have been used to indicate the
407 influence possible emission sources of PAHs and NPAHs in the atmosphere.
408 Several studies have reported PAHs concentration ratios (Ravindra *et al.*, 2008)
409 and only a few mention NPAHs ratios (Tang *et al.*, 2005; Tang *et al.*, 2011;
410 Nassar *et al.*, 2011; Teixeira *et al.*, 2011) in the atmosphere.

411 Table 5 shows the comparison of mean diagnostic ratios of particle-associated
412 nitro-PAHs for different cities in the world and for winter/summer. The diagnostic
413 ratios for NPAHs/PAHs associated with PM_{1.0} in Canoas and Sapucaia do Sul
414 for winter/summer were lower than those reported by Teixeira *et al.* (2011) for
415 PM_{2.5} in the same locations: Canoas and Sapucaia do Sul (0.076 and 0.074),
416 respectively, and higher than reported by other authors (Table 5). Previous

417 studies have reported that [NPAH]/[PAH] ratio increases with rising combustion
418 temperature. This can be considered to be one of the causes of the higher ratio
419 of mono-NPAH to its parent PAHs in diesel engines (Nassar *et al.*,2011; Tang
420 *et al.*, 2005).

421 The contribution of diesel exhaust particulate and coal combustion systems can
422 be estimated from their [1-NPyr]/[Pyr] ratio (Tang *et al.*, 2005; 2011) to urban air
423 particulates. In the winter, the ratio 1-NPyr/Pyr was 1.29 and 1.63 for Canoas
424 and Sapucaia do Sul, respectively, showing ratios higher than those estimated
425 in others studies reported in several East Asian cities with contribution of diesel
426 exhaust particulate in [1-NP]/[Pyr] ratio.

427 The differences can be attributed, in part, to particle size; that has great
428 influence in concentration of NPAHs. $PM_{1.0}$, a size closer to that from original
429 emission of incomplete combustion than the sizes reported by other authors
430 who studied $PM_{2.5}$ and PM_{10} .

431 Lee *et al.*(2006) concluded that ultrafine particles $PM_{1.0}$ are more indicative of
432 vehicle emissions than $PM_{2.5}$. The particles associated with diesel exhaust are
433 very small ($<1.0 \mu m$) and have a large surface area on which organic
434 contaminants present in the exhaust of diesel engines can adsorb. Ringuet *et*
435 *al.* (2012) showed predominance of one 1-NPyr in models of ultrafine particles
436 and accumulation at the site of traffic. The particles of this study are in this
437 range, with the origin of 1-NPyr being consistently emitted by mobile sources.

438 The ratio 6-NChr/Chr in the winter ranged between 1.73 and 1.30 for both
439 locations. These ratios were higher than those obtained in other sites reported
440 by Nassar *et al.* (2011), which can be explained by large volume traffic and
441 heavy traffic and the aging fleet of the study area.

442 Figure 4 show linear regression analysis with 6-NChr/Chr ratio as a function of
443 1-NPyr/Pyr ratio for Sapucaia do Sul and Canoas site. It can be inferred that a
444 linear relationship may exist between these ratios. Data show that for the lower
445 values of 6-NChr/Chr ratio there are low values of 1-NPyr/Pyr ratio (bottom of
446 the lines). This may indicate that at these times, values are marked by high
447 PAHs concentrations and low NPAH concentrations, although, values of the two
448 ratios were similar. Also, as NPAHs concentrations increase, PAHs

449 concentrations decrease. At these times, formation of the NPAH from their
450 parental PAH occurs. For Sapucaia do Sul site (with a lower slope value of the
451 correlation line) the production of NPAHs from parental PAHs is lower than in
452 Canoas site.

453

454 **5. Conclusions**

455 The method used to measure NPAHs in the environment reflected the
456 effectiveness of the procedure for sample preparation, which is suitable for the
457 determination of NPAHs in low concentrations.

458 Sampler type and particle size influenced the NPAHs concentrations, the
459 sampler type may induce volatilization or an increase in NPAHs concentration
460 caused by the formation of this compound.

461 Quantitative values were obtained with good accuracy and precision for the
462 NPAHs of the SRMs studied, except for 1-NPyr. 3-NFlt and 6-NChr showed
463 higher concentrations in Sapucaia do Sul and Canoas, respectively, followed by
464 1-NNa, 1-NPyr, and 2-NFl. Ultrafine particles ($PM_{1.0}$) and NPAHs showed
465 higher levels in winter, especially in Sapucaia do Sul. This site has the highest
466 influence of heavy diesel vehicles.

467 The seasonal variations and diagnostic ratios of NPAHs in the atmosphere
468 showed that motor vehicles, especially, heavy diesel vehicles, had become one
469 of the major contributors of atmospheric NPAHs. This is confirmed by NPAHs
470 isomers that showed correlation significant with nitrogen oxides, mainly 1-NPyr,
471 3-NFlt, and 6-NChr. 1-NNa also showed correlation significant, due to the diesel
472 particles. The 1-NPyr/Pyr and 6-NChr/Chr ratios showed higher values than in
473 other studies, a fact that may be partly attributed to the ultrafine particles.

474 In the current study, the presence of NPAHs concentrations: 1-NPyr, 6-NChr,
475 and others isomers in ultrafine particles in the region are a sign of concern due
476 to the large volume of heavy traffic. Concentrations of organic compounds can
477 cause effects on human health. The 1-NPyr and 6-NChr concentrations have
478 been classified individually as possible carcinogenic to humans (Group 2B) by
479 the IARC (IARC, 1989), and can be causes of other relevant biological effects.

480

481 **Acknowledgements**

482 We would like to thank CAPES (Coordination for the Improvement of Higher
483 Education Personnel) and CNPq (National Council for Scientific and
484 Technological Development) for their financial support.

485

486 **References**

- 487 Albinet A, Leoz-Garziandia E, Budzinski H, Villenave E. Polycyclic aromatic
488 hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the
489 Marseilles area (South of France): Concentrations and sources. *Science of the Total
490 Environment* 2007; 384 : 280–292.
- 491 Albinet A, Leoz-Garziandia E, Budzinski H, Villenave E, Jaffrezo JL. Nitrated and
492 oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two
493 French alpine valleys — Part 2: Particle size distribution. *Atmospheric Environment*
494 2008; 42: 55–54.
- 495 Arey J. Atmospheric reactions of PAHs including formation of Nitroarenes in: PAHs and
496 related compounds (ed.by A.H.Neilson). *The Handbook of environmental chemistry*
497 Vol.3 Part.I 2010.
- 498 Arey J, Atkinson R. Photochemical Reactions of PAHs in the Atmosphere. *In: PAHs:
499 An Ecotoxicological Perspective*; Douben P.E.T Ed. John Wiley & Sons Ltd:
500 Chichester England 47-63 2003.
- 501 ASTM. Standard Test Method for Determination of Gaseous and Particulate Polycyclic
502 Aromatic Hydrocarbons in Ambient Air (Collection on Sorbent-Backed Filters with
503 Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Analysis) Designation: D6209 – 98 2004.
- 504 Atkinson R, Arey J. Atmospheric chemistry of gas phase polycyclic aromatic
505 hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens. *Environmental Health
506 Perspectives* 1994, 102: 117–126.
- 507 Atkinson R, Aschmann S. Products of the gas-phase reactions of aromatic
508 hydrocarbons: Effect of NO₂ concentration. *International Journal of Chemical
509 Kinetics* 1994; 26, 9 : 929–944.
- 510 Bamford HA, Baker JE. Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sour
511 ces in urban and suburban atmos pheres of the Mid-Atlantic region. *Atmospheric
512 Environment* 2003; 37: 2077–2091.
- 513 Bamford HA, Bezabeh DZ, Schntz MM, Wize SA, Baker JE. Determination and
514 comparison of nitrated-polycyclic aromatic hydro-carbons measured in air and diesel
515 particulate reference materials. *Chemosphere* 2003, 50 : 575–587.
- 516 Barrado AI, García S, Castrillejo Y, Barrado E. Exploratory data analysis of PAH nitro-
517 PAH and hydroxy-PAH concentrations in atmospheric PM10-bound aerosol
518 particles. Correlations with physical and chemical factors. *Atmospheric Environment*
519 2013; 67: 385–393.
- 520 Barreto RP, Alburquerque FC, Pereira Netto AD. Optimization of an improved
521 analytical method for the determination of 1-nitropyrene in milligram diesel soot

- 522 samples by high-performance liquid chromatography-mass spectrometry. *Journal of*
523 *Chromatography* 2007; 1163 : 219–227.
- 524 Bathmanabhan S, Madanayak SNS. Analysis and interpretation of particulate matter-
525 PM_{10} $PM_{2.5}$ and PM_1 emissions from the heterogeneous traffic near an urban
526 roadway. *Atmospheric Pollution Research* 2010; 1:184–194.
- 527 Chen LWA, Doddridge BG, Dickerson RR, Chow JC, Mueller PK, Quinn J, Butler WA.
528 Seasonal variations in elemental carbon aerosol carbon monoxide and sulfur
529 dioxide: implications for sources. *Geophysical Research Letters* 2001; 28: 1711–
530 1714.
- 531 Chen LWA. Doddridge BG. Dickerson RR. Chow JC Henry RC. Origins offline aerosol
532 mass in the Baltimore-Washington corridor: implications from observation factor
533 analysis and ensemble air back trajectories. *Atmospheric Environment* 2002; 36
534 : 4541–4554
- 535 Crimmins BS, Baker JE. Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and
536 nitro-PAH concentrations in urban particulate matter. *Atmospheric Environment*
537 2006; 40 : 6764 –6779
- 538 Dallarosa J, Monego JG, Teixeira EC, Stefens JL, Wiegand F. Polycyclic aromatic
539 hydrocarbons in atmospheric particles in the metropolitan area of Porto Alegre.
540 *Brazil Atmospheric Environment* 2005a; 39 : 1609–1625.
- 541 Dallarosa JB, Teixeira EC, Pires M, Fachel J. Study of the profile of polycyclic aromatic
542 hydrocarbons in atmospheric particles (PM_{10}) using multivariate methods.
543 *Atmospheric Environment* 2005b; 39: 6587–6596.
- 544 Dallarosa J, Teixeira EC, Meira L, Wiegand F. Study of the chemical elements and
545 polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles of PM_{10} and $PM_{2.5}$ in the
546 urban and rural areas of South Brazil. *Atmospheric Research* 2008; 89 : 76–92.
- 547 DETRAN. Departamento Estadual de Trânsito - DETRAN/RS
548 <http://www.detran.rs.gov.br/index.php?action=estatistica&codItem=99>. Accessed in
549 February 2013.
- 550 Di Filippo P, Riccardi C, Pomata D, Buiarelli F. Concentrations of PAHs and nitro- and
551 methyl-derivatives associated with a size segregated urban aerosol. *Atmospheric*
552 *Environment* 2010; 44 : 2742–2749.
- 553 Fan Z, Chen D, Birla P, Kamens RM. Modeling of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon
554 formation and decay in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 1995; 29: 1171–
555 1181.
- 556 Feilberg A, Nielsen T. Effect of aerosol chemical composition on the photodegradation
557 of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*
558 2000; 34:789–797.
- 559 Feilberg AB, Poulsen MW, Nielsen T, Skov H. 2001. Occurrence and sources of
560 particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark.
561 *Atmospheric Environment* 2001; 66 : 353–366.
- 562 Gaffney JS, Marley NA. The impacts of combustion emissions on air quality and
563 climate— from coal to biofuels and beyond. *Atmospheric Environment* 2009; 43: 23
564 –36.
- 565 Goriaux M, Jourdain B, Temime B, Besombes JL, Marchand N, Albinet A, Leoz-
566 Garziandia E, Wortham H. Field comparison of particulate PAH measurements
567 using a low flow denuder device and conventional sampling systems.
568 *Environmental Science & Technology* 2006; 40 : 6398 – 6404.

- 569 Hattori T, Tang N, Tamura K, Hokoda A, Yang X, Igarashi K. Particulate polycyclic
570 aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives in three cities in Liaoning
571 Province China. *Environ Forensics* 2007; 8 : (1) 165–72.
- 572 IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2010).
573 <http://www.ibge.gov.br/home/>. Accessed in February 2013.
- 574 INMET Instituto Nacional de Meteorologia. <http://www.inmet.gov.br/>. Accessed in August
575 2012.
- 576 Jinhui X, Lee FSC. Analysis of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons.
577 *Chemosphere* 2001; 42 : 245–250.
- 578 Kakimoto H, Kitamura M, Matsumoto Y, Sakai S, Kanoh F, Murahashi T, Akutsu K,
579 Kizu R, Hayakawa K. Comparison of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons
580 and nitro polycyclic aromatic hydrocarbons in Kanazawa Sapporo and Tokyo.
581 *J. Health Sci.* 2000; 46 : 5–15.
- 582 Kameda T, Akiyama A, Toriba A, Tang N, Hayakawa K. Atmospheric Formation of
583 Hydroxynitropyrenes from a Photochemical Reaction of Particle-Associated 1-
584 Nitropyrene. *Environ. Sci. Technol.* 2011; 45 : (8) 3325–3332.
- 585 Kamens RM, Zhi-Hua F, Yao Y, Chen D, Chen S, Vartiainen M. A methodology for
586 modeling the formation and decay of nitro-PAH in the atmosphere. *Chemosphere*
587 1994; 28 ; (9) 1623–1632.
- 588 Kawanaka Y, Matsumoto E, Wang N, Yun SJ, Sakamoto K. Contribution of nitrated
589 polycyclic aromatic hydrocarbons to the mutagenicity of ultrafine particles in the
590 roadside atmosphere *Atmospheric Environment* 2008; 42 : 7423–7428
- 591 Kakimoto H, Kitamura M, Matsumoto Y, Sakai S, Kanoh F, Murahashi T, Akutsu K,
592 Kizu R, Hayakawa K. Comparison of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons
593 and nitro polycyclic aromatic hydrocarbons in Kana-zawa Sapporo and Tokyo. *J.*
594 *Health Sci.* 2000; 46 : 5 -15 .
- 595 Kwok ESC, Atkinson R, Arey J. Kinetics and mechanism s of the gas-phase reactions
596 of the NO₃ radical with aromatic compounds. *International Journal of Chemical*
597 *Kinetics* 1994; 26 : 511–525.
- 598 McMurry P. A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric*
599 *Environment.* 2000; 34:1959–1999.
- 600 Nassar HF, Tanga N, Kameda T, Toriba A, Khoder MI, Hayakawa K. Atmospheric
601 concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons and selected nitrated derivatives
602 in Greater Cairo Egypt. *Atmospheric Environment* 2011; 45 : (39) 7352–7359.
- 603 Nielsen T. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons toward nitrating species.
604 *Environ Sci Technol.* 1984; 18 : 157–63.
- 605 Pedersen DU, Durant JL, Penman BW, Crespi CL, Hemond HF, Lafleur AL, Cass GR.
606 Human-cell mutagens in respirable airborne particles in the northeastern United
607 States. 1. Mutagenicity of fractionated samples. *Environmental Science and*
608 *Technology* 2004; 38 : 682–689.
- 609 Pereira Netto AD, Moreira JC, Dias AEXO, Arbilla G, Ferreira LFV, Oliveira AS, Berek
610 J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
611 (HAPs) e seus derivados nitrados (NHAPs) uma revisão metodológica. *Química*
612 *Nova* 2000; 23 : (6) 765–773.
- 613 Reisen F, Arey J. Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH
614 concentrations in the Los Angeles basin. *Environ Sci Technol* 2005; 39 : 64–73.

- 615 Reichardt C, Vogt RA, Crespo-Hernández CE. On the origin of ultrafast nonradiative
616 transitions in nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons: Excited-state dynamics in 1-
617 nitronaphthalene. *The journal of chemical physics* 2009; 131 : 224518.
- 618 Ringuet J, Albinet A, Leoz-Garziandia E, Budzinski H, Villenave E. Diurnal/nocturnal
619 concentrations and sources of particulate-bound PAHs OPAHs and NPAHs at traffic
620 and suburban sites in the region of Paris (France). *Science of the Total Environment*
621 2012; 437: 297–305.
- 622
- 623 Shi Z, He K, Yu X, Yao Z, Yang F, Ma Y, Ma R, Jia Y, Zhang J. Diurnal variation of
624 number concentration and size distribution of ultrafine particles in the urban
625 atmosphere of Beijing in winter. *Journal of Environmental Sciences* 2007; 19 : 933–
626 938.
- 627 Söderström H, Hajslova J, Kocourek V, Siegmund B, Kocan A, Obiedzinski MW, Tysklind
628 M, Bergqvist P. PAHs and nitrated PAHs in air of five European countries
629 determined using SPMDs as passive samplers. *Atmospheric Environment* 2005; 39:
630 1627–1640.
- 631 Tang N, Hattori T, Taga R, Igarashi K, Yang XY, Tamura K, Kakimoto H, Mishukov VF,
632 Toriba A, Kizu R, Hayakawa K. Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro
633 polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to
634 emission sources in the Pan-Japan sea countries. *Atmospheric Environment* 2005;
635 39 : 5817 –5826.
- 636 Tang N, Tokuda T, Izzaki A, Tamura K, Ji R, Zhang X, Dong L, Kameda T, Toriba A,
637 Hayakawa K. Recent Changes in Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (
638 PAHs) and Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons (NPAHs) in Shenyang, China
639 *Environmental Forensics* 2011; 12:342–348.
- 640 Teixeira EC, Agudelo-Castañeda DM, Fachel JMG, Leal KA, Garcia KO, Wiegand F.
641 Source identification and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons
642 associated with atmospheric fine and coarse particles in the Metropolitan Area of
643 Porto Alegre RS Brazil. *Atmospheric Research* 2012; 118:390–403.
- 644 Teixeira EC, Garcia KO, Meincke L, Leal KA. Study of nitro-polycyclic aromatic
645 hydrocarbons in fine and coarse atmospheric particles *Atmospheric Research*
646 2011. 101 : 631– 639.
- 647 Teixeira EC, Santana RE, Wiegand F. 1º Inventário de emissões atmosféricas das
648 fontes móveis do estado do Rio Grande do Sul – Ano Base: 2009. Fundação
649 Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luís Roessler – FEPAM /RS. 2010.
- 650 Turpin BJ, Saxena P, Andrews E. Measuring and simulating particulate organics in the
651 atmosphere: problems and prospects. *Atmospheric Environment* 2000; 34: 2983–
652 3013.
- 653 United States Environmental Protection Agency USEPA. Compendium of methods for
654 the determination of toxic organic compounds in ambient air : determination of
655 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatograph
656 /mass spectrometer (GC/MS). Method TO-13A. Environmental Protection Agency.
657 US Government Printing Office Washington DC 1999.
- 658 Valle-Hernández BL, Mugica-Álvarez V, Salinas-Talavera E, Amador-Muñoz O, Murillo-
659 Tovar MA, Villalobos-Pietrini R, De Vizcaya-Ruiz A. Temporal variation of nitro-
660 polycyclic aromatic hydrocarbons in PM₁₀ and PM_{2.5} collected in Northern Mexico
661 City. *Science of the Total Environment* 2010; 408: 5429–5438.

- 662 Vasconcellos PC, Sanchez-Ccoyllo O, Balducci C, Mabilia R, Cecinato A. Occurrence
663 and concentration levels of nitro-PAH in the air of three Brazilian cities experiencing
664 different emission impacts. *Water Air and Soil Pollution* 2008; 190 : 87–94.
- 665 Zhang Y, Yang B, Gan J, Liu C, Shu X, Shu J. Nitration of particle-associated PAHs
666 and their derivatives (nitro-oxy-and hydroxy-PAHs) with NO₃ radicals *Atmospheric*
667 *Environment* 2011; 45 : 2515-2521
- 668 Walgraeve C, Demeestere K, Dewulf J, Zimmermann R, Langenhove HV. Oxygenated
669 polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular
670 characterization and occurrence. *Atmospheric Environment* 2010; 44 : (15) 1831-
671 1846.
- 672 Wang F, Costabile F, Li H, Fang D, Alligrini I. Measurements of ultrafine particle size
673 distribution near Rome. *Atmospheric Research* 2010; 98 : 69–77.
- 674 WHO. Selected Nitro and Nitro-Oxy-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environmental*
675 *Health Criteria* 229,2003.
- 676 Wu S, Yang B, Wang X, Hong H, Yuan C. Diurnal variation of nitrated polycyclic aromatic
677 hydrocarbons in PM₁₀ at a roadside site in Xiamen China *Journal of Environmental*
678 *Sciences* 2012; 2410 : 1767–1776.
- 679 Yu HT. Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: photochemistry
680 and phototoxicity. *Journal of Environmental Science and Health: Part C e*
681 *Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews* 2002; 20 : 149 -183.
682
- 683

Figure Captions

Fig. 1. Location of the sampling sites (Canoas and Sapucaia do Sul)

Fig. 2. Average NPAHs concentrations in atmospheric ultrafine particles in Canoas and Sapucaia do Sul stations.

Fig. 3. a,b. NPAHs seasonal variation in atmospheric ultrafine particles in the Sapucaia do Sul (a) and Canoas (b) stations.

Fig. 4. 6-NChr/Chr ratio as a function of 1-NPyr/Pyr ratio of Sapucaia do Sul and Canoas sites

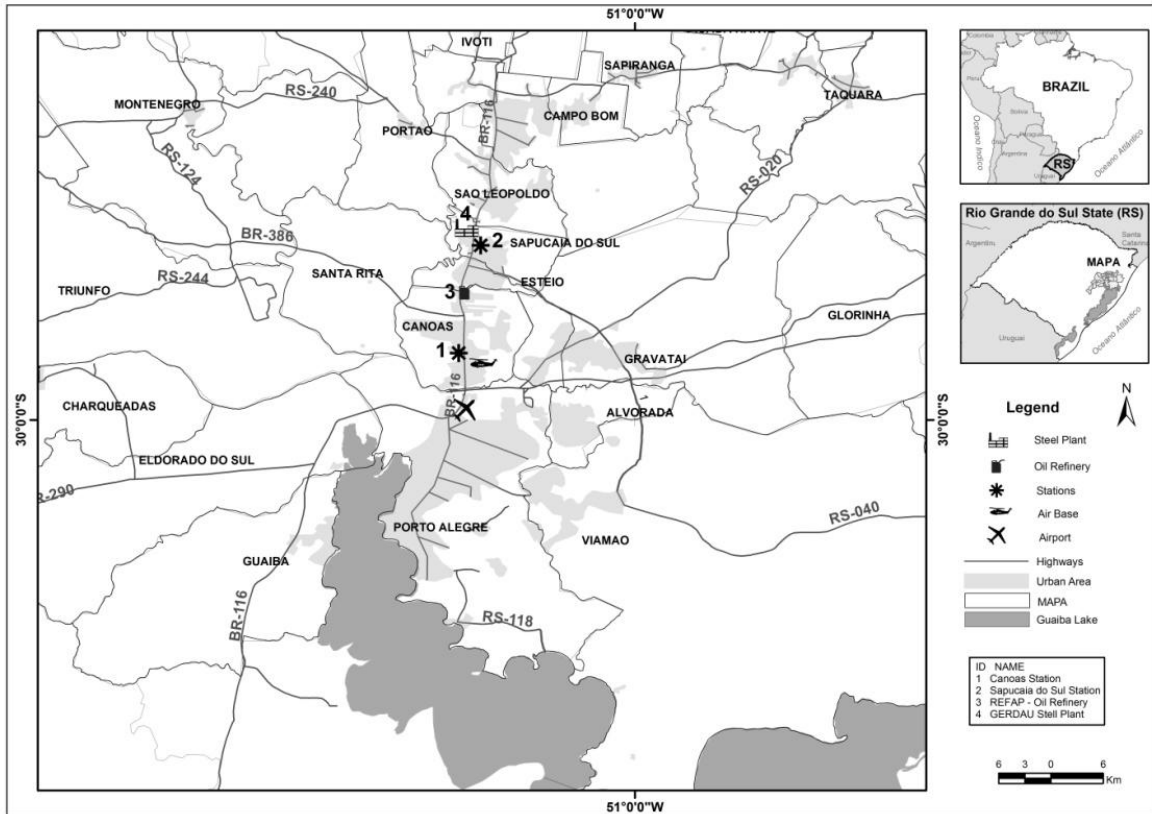


Fig. 1.

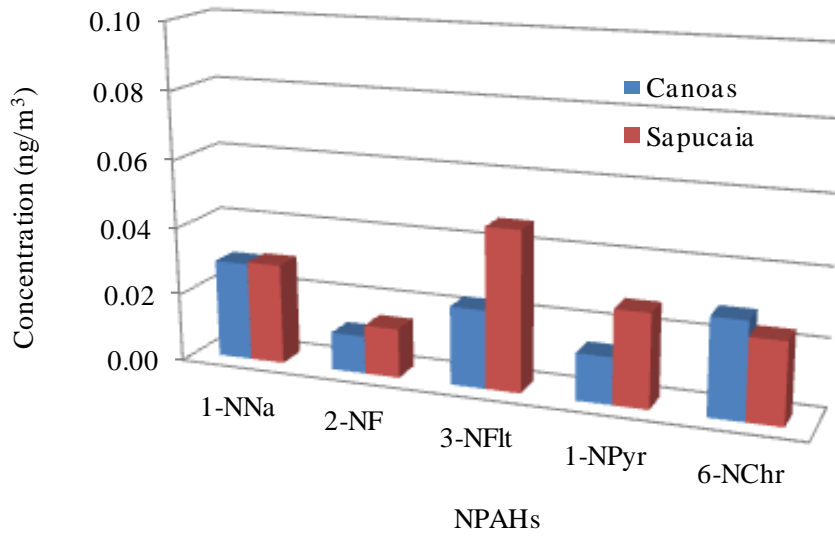
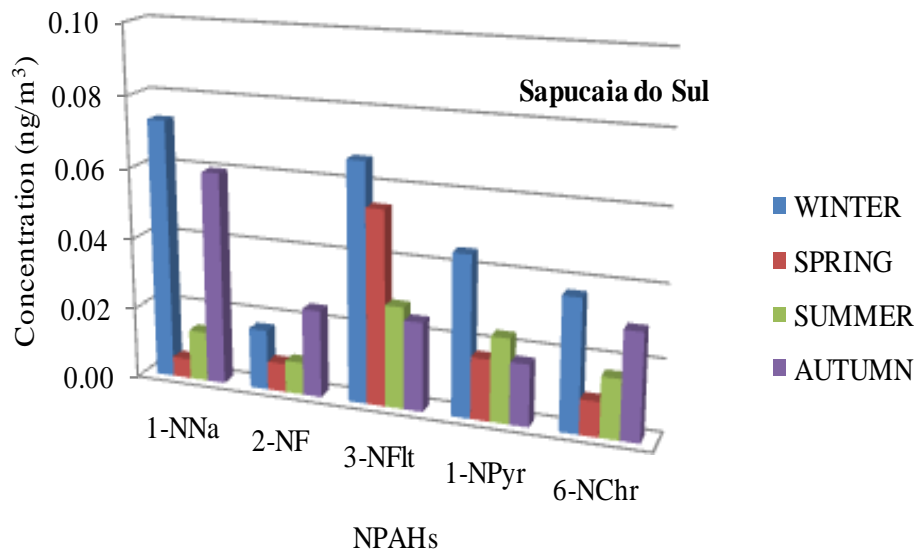


Fig. 2.

a)



b)

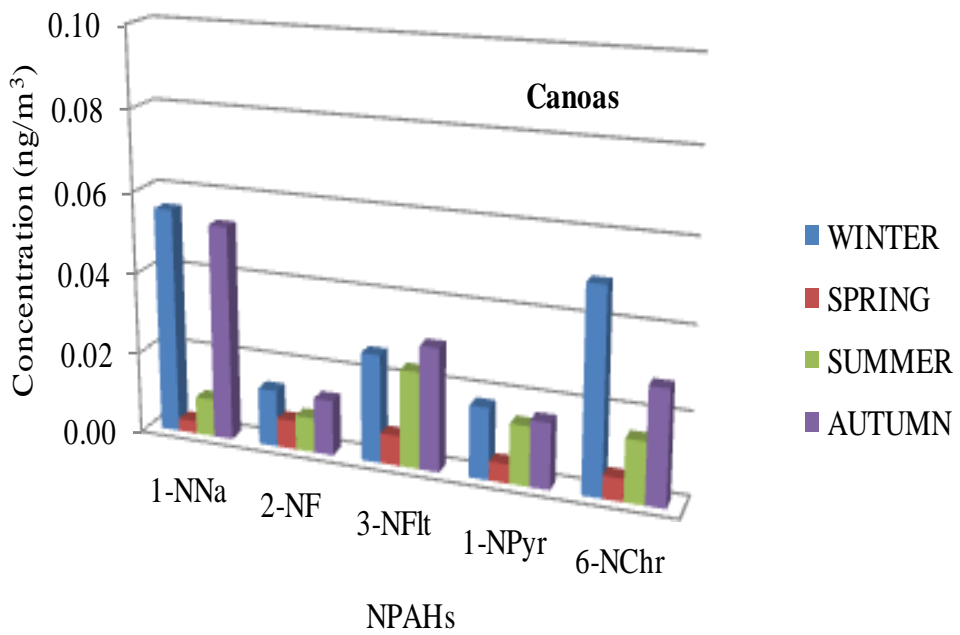


Fig. 3. a,b.

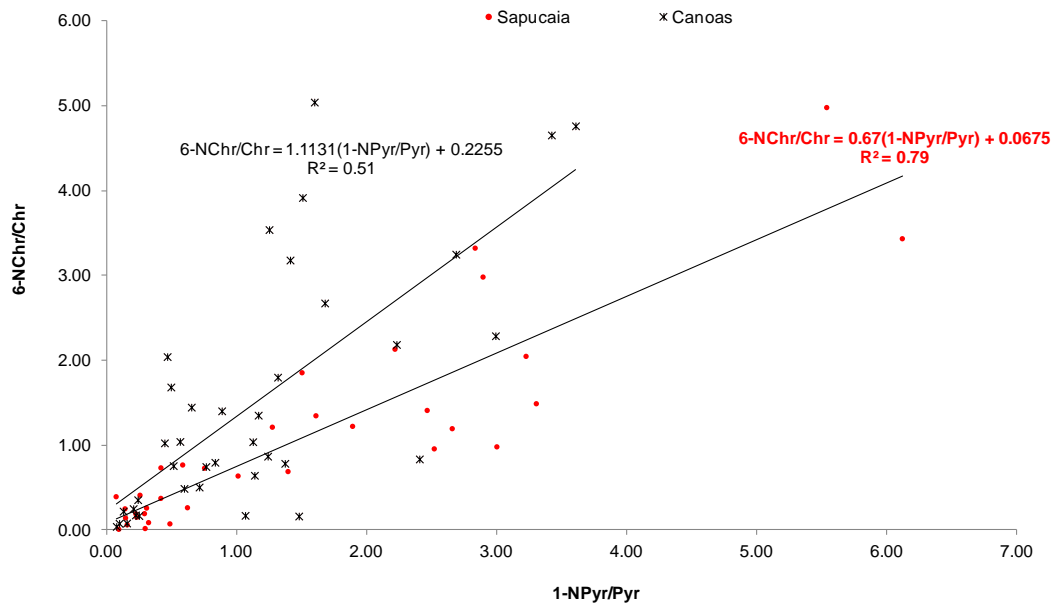


Fig. 4

Table 1.

Results of calibration curve and statistical parameters of dispersion and quantification

NPAH	T _R (min)	Conc. Range ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	R ²	SD	DL ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	QL ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
1-NNa	21.47	1 - 20	0.998	0.13	0.0010	0.010
2-NFI	29.38	1 - 20	0.973	0.13	0.0004	0.004
3-NFlt	34.45	1 - 20	0.991	0.24	0.0010	0.013
1-NPyr	35.23	1 - 20	0.948	0.28	0.0010	0.010
6-NChr	37.98	1 - 20	0.968	0.07	0.0003	0.003

T_R = retention time; R² = linearity of the curve, SD = standard deviation of the concentration between replicates.

DL = 3.3 × SD/a where a = slope of the curve.

QL = quantification limit (10 × DL).

Table 2

Recoveries of NPAHs and result of the SRM-1649b urban dust sample.

NPAH	Certified value ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Measured mean value ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Recovery (%)
1-NNa	7.20 ± 0.1	6.81	94.6
3-NFlt	4.60 ± 0.1	4.37	95.1
1-NPyr	71.8 ± 1.3	37.9	52.8
6-NChr	3.80 ± 0.1	3.78	99.5

Table 3

Spearman's correlation coefficients between NPAHs and PAHs levels and daily values of meteorological parameters.

	Ambient Temperature (°C)	Relative Humidity (%)	Wind speed ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	Wind direction (°)	PM _{1.0}	ΣNPAH	ΣPAH
Ambient Temperature (°C)	1.000	-.432**	-.145	-.013	.047	-.298**	-.387**
Relative Humidity (%)		1.000	-.177	.199	-.028	.117	.292**
Wind speed ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)			1.000	-.326**	-.405**	-.124	-.227*
Wind direction (°)				1.000	.088	.129	.169
PM _{1.0}					1.000	.279**	.395**
ΣNPAH						1.000	.444**
ΣPAH							1.000

**. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

*. Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

Table 4

Spearman's correlations of NPAHs with atmospheric pollutants in the MAPA

	1-NNa	2-NFI	3-NFit	1-NPyr	6-NChr	NO	NO _x	NO ₂	O ₃
1-NNa	1.000	.631**	.253 ⁺	.455**	.611**	.635**	.582**	.258 ⁺	-.001
2-NFI		1.000	.514**	.589**	.644**	.302**	.281 ⁺	.123	-.077
3-NFit			1.000	.578**	.541**	.211	.272 ⁺	.255 ⁺	-.208
1-NPyr				1.000	.729**	.330**	.353**	.205	-.246 ⁺
6-NChr					1.000	.437**	.438**	.271 ⁺	-.198
NO						1.000	.905**	.441**	-.148
NO _x							1.000	.708**	-.158
NO ₂								1.000	-.074
O ₃									1.000

**. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

. Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

Table 5

Comparison of mean diagnostic ratios of particle-associated nitro-PAHs for different cities in the world and for winter/summer

			1-NPyr/Pyr	6-NChr/Chr	NPAH/PAH
Canoas This study	PM _{1.0}	Winter	1.290	1.727	0.076
		Summer	0.882	1.042	0.054
Sapucaia do Sul This study	PM _{1.0}	Winter	1.635	1.303	0.074
		Summer	1.362	1.052	0.066
Canoas Teixeira et al. (2011)	PM _{2.5}		1.1	--	0.49
Sapucaia do Sul Teixeira et al. (2011)	PM _{2.5}		0.47	--	0.65
Greater Cairo Nassar et al. (2011)	High-volume air samplers	Winter	0.005-0.006	0.001	--
		Summer	0.03	0.01	--
Tokio Tang et al. (2005)	High-volume air samplers	Winter	0.13		0.02
		Summer	0.09		0.01
China Tang et al. (2011)	Low-volume air samplers	Winter	0.003-0.014	--	--
		Summer	0.008-0.025	--	--