UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

DANIELA CRISTINA DE ALMEIDA PEREIRA

**Poluição em ambientes internos. Caracterização de
espécies no material particulado de atmosferas escolares**

**Versão corrigida da Dissertação conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP**

São Paulo

Data de depósito na SPG:

06/02/2018

DANIELA CRISTINA DE ALMEIDA PEREIRA

Poluição em ambientes internos. Caracterização de espécies no material particulado de atmosferas escolares

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Pérola de Castro Vasconcellos

São Paulo
2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

Pereira, Daniela Cristina de Almeida
P436p Poluição em ambientes internos. Caracterização de espécies no material particulado de atmosferas escolares / Daniela Cristina de Almeida Pereira. -- São Paulo, 2018.
112p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Vasconcellos, Pérola de Castro

1. Química atmosférica 2. Hidrocarboneto policíclico : composto aromático 3. Química ambiental
I. T. II. Vasconcellos, Pérola de Castro, orientador.

540amb CDD

"Poluição em ambientes internos. caracterização de espécies
no material particulado de atmosferas escolares"

DANIELA CRISTINA DE ALMEIDA PEREIRA

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Mestre em Ciências - no Programa de Química.

Aprovado (a) por:

Profa. Dra. Pérola de Castro Vasconcellos
(Orientadora e Presidente)

Profa. Dra. Maria Cristina Solci
UEL

Profa. Dra. Leila Droprinchinski Martins
UTFPR

SÃO PAULO
02 de março de 2018

Dedico a todos que são interessados por este tema.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais e minha irmã, pelo apoio que me deram neste projeto.

Aos meus colegas de laboratório Sofia, Guilherme, Wesley, Yendry, Aleynnis, Emerson, Marcus, Henrique, Adriana, Pedro e Laís que fizeram parte do convívio neste período, pelo trabalho em equipe e as horas prazerosas que passamos juntos.

E muito especialmente, à minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Pérola de Castro Vasconcellos, que muito me motivou e auxiliou para que o trabalho fosse concluído da melhor forma possível.

Agradeço a Direção e aos funcionários das escolas em que realizei as amostragens, pela disponibilidade e atenção. E as crianças das salas de aula, que colaboraram com o trabalho.

Agradeço a Sra. Maria Perrone Moscardini, que gentilmente me hospedou em sua residência em Nova Granada, para que fosse possível a amostragem na escola local. Também externo meus agradecimentos a Sra. Cássia, colaboradora na residência, que com o seu veículo me ajudou no transporte até a escola.

A Prof.^a Liane Marcia Rossi e ao Prof. Josef Wilhelm Baader, que cederam os laboratórios e os equipamentos complementares que necessitei utilizar. Também aos alunos destes professores, pela acolhida, amizade e simpatia.

Aos técnicos de laboratório do IQUSP: Maria Cristina, Fabiane, Caroline e Renato, pela disponibilidade, ajuda e amizade.

As encarregadas pela limpeza do laboratório e da sala de alunos (Antônia e Clarice), que tanto contribuíram para deixar limpo e agradável o ambiente de estudo e trabalho.

Aos técnicos Márcio, Victor e todos os funcionários da Central Analítica da USP, pela ajuda na utilização do equipamento disponibilizado e amizade.

A Prof.^a Maria de Fátima Andrade, juntamente com a técnica Rosana Astolfo, ambas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP, pelo empréstimo dos equipamentos de amostragem e especialmente, pela atenção e dedicação dispensada.

Aos professores Thiago Paixão, Regina Miranda e Maria de Fátima, pela participação na banca de qualificação.

A Prof.^a Teresa Nunes, Dra. Célia Alves e ao Danilo Custódio, do CESAM (Centro de Estudos do Ambiente e do Mar), divisão do Departamento de Ambiente e Ordenamento, da Universidade de Aveiro, em Portugal, pela acolhida recebida, disponibilidade e dedicação no período que permaneci no laboratório e hospedada no campus daquela universidade. Ao Danilo, também expresso agradecimentos pela colaboração prestada aqui no Brasil, a partir do final do

ano passado, uma vez que agora realiza seu trabalho/pesquisa no laboratório do IQUSP.

Aos professores Gisele Olímpio da Rocha e Jaílson Bittencourt Andrade da Universidade Federal da Bahia, por cederem seus laboratórios para as análises, e ao doutorando Madson do Nascimento pela disponibilidade.

Ao pessoal da Agilent Technologies, em especial, aos doutores Ana Espíndola e Celso Blatt, pela ajuda.

Externo também meus agradecimentos a todos os funcionários, professores e colegas do Instituto de Química da USP, que compartilharam comigo desde o período de graduação e manifesto meu orgulho por poder contar com uma estrutura física e de ensino de altíssimo padrão.

Por fim, agradeço a Deus por todas as graças concedidas, que me proporcionaram chegar ao término de mais esta etapa da minha vida.

Sem estes, eu não teria conseguido!

Fácil é sonhar todas as noites. Difícil é lutar por um sonho.
Carlos Drummond de Andrade

RESUMO

PEREIRA, D. C. A. Poluição em ambientes internos. Caracterização de espécies no material particulado de atmosferas escolares. 2018. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

Atualmente a poluição do ar é um assunto relevante para a população e para os órgãos governamentais, em razão dos efeitos na saúde e no clima. Tão importante quanto a quantidade de material particulado na atmosfera, é também, a sua composição. O objetivo deste estudo foi determinar a concentração de MP_{10} e espécies orgânicas e inorgânicas em amostras coletadas em ambientes internos e externos de três escolas do Estado de São Paulo, para avaliar a qualidade do ar. As concentrações de MP_{10} foram determinadas por gravimetria, depois foram submetidas à extração, rotaevaporação, fracionamento em coluna, e os compostos foram determinados através da cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas; o carbono elementar e o carbono orgânico foram determinados pelo método termo-óptico, pelo sistema desenvolvido na Universidade de Aveiro; o carbono grafítico foi determinado por refletometria e os metais por EDXRF e algumas amostras foram analisadas por cromatografia de íons, no instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo.

As amostras de MP_{10} foram coletadas nos seguintes sítios: (i) escola de Aplicação, dentro da Cidade Universitária, de área urbana que sofre influência de via de grande movimento de veículos e da vegetação local; (ii) escola Madalena de Almeida do Cais, na cidade de Nova Granada localizada a cerca de 475 quilômetros da cidade de São Paulo, com baixa população e poucos veículos; (iii) escola particular em bairro residencial da zona oeste, que sofre a influência de avenida com grande fluxo de veículos.

Os resultados indicaram que a concentração do MP_{10} foi mais alta em ambiente interno que externo na escola dentro da USP. Na escola particular, a concentração mediana apontou que o ambiente externo apresentou concentração de MP_{10} superior ao ambiente interno. Para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, observou-se que tanto na escola do interior quanto na escola do campus, houve maior concentração em ambiente interno, e alguns de maior peso molecular, atribuídos às emissões veiculares, foram mais altos em ambiente externo. As razões diagnósticas indicaram queima de combustíveis fósseis ao redor dos sítios amostrados. As amostras coletadas nas escolas apresentaram baixos riscos à saúde. Os compostos 2-metilantraquinona e benzo(a)antraceno-7,12-diona foram encontrados nas amostras, denotando a influência da exaustão veicular. A fração carbonácea (EC + OC) apresentou maior concentração em ambiente externo, e a razão OC/EC para o ambiente externo apontou para a queima de biomassa. A fonte de carbono grafítico corroborou a influência do tráfego. Para a maioria dos elementos, com exceção do cromo, manganês e ferro, as concentrações obtidas em ambiente interno foram as mais altas, majoritariamente oriundos da ressuspensão do solo. O cromo e o manganês estão relacionados com a emissão dos veículos que utilizaram a mistura gasolina e etanol; o ferro, com a crosta terrestre. Para os íons, a concentração média para ambientes externos apresentou a seguinte tendência: $SO_4^{2-} > NO_3^- > Ca^{2+} > NH_4^+ > Na^+ > K^+ > Mg^{2+} > Cl^-$ e para ambientes internos foi $Ca^{2+} > SO_4^{2-} > NO_3^- > Na^+ > NH_4^+ > K^+ > Cl^- > Mg^{2+} > F^-$. A maioria das espécies apresentou a influência da ressuspensão do solo; o nitrato e o sulfato foram atribuídos à emissão veicular, e o cátion amônio foi formado por reações a partir da degradação da matéria orgânica e dos processos que ocorrem nos catalisadores veiculares.

Palavras-Chave: atmosfera, HPA, oxi-HPA, ambiente interno, ambiente externo, MP_{10} , escolas.

ABSTRACT

PEREIRA, D. C. A. Indoor Pollution. Characterization of species in particulate matter in scholar atmosphere. 2018. 112 p. Dissertation (Master of Science) – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

Nowadays, air pollution is a relevant issue for people and government agencies because of the health and climate effects. As important as the amount of particulate matter in the atmosphere, is also, its composition. The object of this study was to determine the concentration of PM₁₀ and organic and inorganic species in samples collected in indoor and outdoor environment of three schools in the State of São Paulo, to evaluate air quality. The concentrations of PM₁₀ were determined by gravimetry, then the samples were subjected to extraction, rotary evaporation, column fractionation, and the compounds were determined by gas chromatography coupled to the mass spectrometer; elemental carbon and organic carbon were determined by the thermo-optical method, by the system developed at the University of Aveiro; the graphitic carbon was determined by reflectometry and the metals by EDXRF and some samples were analyzed by ion chromatography, at the Institute of Astronomy, Geophysics and Atmospheric Sciences of the University of São Paulo.

PM₁₀ samples were collected at the following sites: (i) school of Application, within the University City, an urban area that is influenced by a large vehicular route and local vegetation; (ii) Madalena de Almeida do Cais school, in the city of Nova Granada located about 475 kilometers from the city of São Paulo, with low population and few vehicles; (iii) private school in a residential neighborhood in the western zone, which suffers the influence of avenue with a large flow of vehicles.

The results indicated that PM₁₀ concentration was higher in indoor than outdoor environment in the school within USP. In the private school, the median concentration indicated that the outdoor environment presented a concentration of PM₁₀ higher than the indoor environment. For the polycyclic aromatic hydrocarbons, it was observed that both countryside school and campus school, a higher concentration of compounds in the indoor environment was found, only some high molecular weight compounds, attributed to vehicular emissions, were higher in the external environment. Diagnostic ratios indicated the burning of fossil fuels around the sites sampled. Samples collected in schools presented low health risks. 2-methylanthraquinone and benzo(a)anthracene-7,12-dione were found in the samples, denoting the influence of vehicle exhaust. The carbonaceous fraction (EC + OC) presented higher concentration in the outdoor environment and OC/EC ratio for the outdoor environment pointed to biomass burning. The graphite carbon source corroborated the traffic influence. For most of the elements, except for chromium, manganese and iron, the concentrations obtained in indoor environment were the highest, mainly derived from soil resuspension. Chromium and manganese are related to the emission of the vehicles that used the mixture gasoline and ethanol; iron is from the terrestrial crust. For the ions, the average concentration for outdoor environments presented the following trend: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Cl}^-$ and for indoor environments was $\text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+} > \text{F}^-$. Most of the species showed the influence of soil resuspension; nitrate and sulfate were attributed to human activities, i. e., vehicular emission, and, the ammonium cation was formed by reactions from the degradation of the organic matter and the processes that occur in vehicular catalysts.

Keywords: atmosphere, PAH, oxy-PAH, indoor, outdoor, PM₁₀, schools.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Camadas da atmosfera	20
Figura 2 Processo de formação do aerossol e seu tamanho	21
Figura 3 Distribuição de tamanho do material particulado atmosférico	23
Figura 4 Pirossíntese de HPA, partindo de etano	24
Figura 5 Compostos prioritários pela EPA, com exceção do benzo(j)fluoranteno e benzo(e)pireno	25
Figura 6 Foto-oxidação do benzo(a)pireno	31
Figura 7 Reação do antraceno com ozônio e reação do naftaleno com radical hidroxila	32
Figura 8 Oxi-HPA estudados.....	32
Figura 9 Hipóteses que relacionam o desempenho escolar com a qualidade do ar interno	39
Figura 10 Foto da sala de aula da escola de Aplicação da USP, indicando o amostrador de partículas.	45
Figura 11 Foto do amostrador colocado no ambiente externo da escola de Aplicação	45
Figura 12 Foto da sala de aula (escola de Nova Granada) e do amostrador utilizado	46
Figura 13 Foto do amostrador de partículas no ambiente externo da escola de Nova Granada	47
Figura 14 Foto da sala de aula evidenciando o local do amostrador (escola particular)	48
Figura 15 Foto do amostrador de partículas, colocado no ambiente externo, na escola particular.....	48
Figura 16 Foto do amostrador de partículas mini-Vol (5 l.min ⁻¹), usado na escola de Aplicação.....	50
Figura 17 Foto do amostrador de 15 l.min ⁻¹ , utilizado nas três escolas	50
Figura 18 Foto dos amostradores de partículas totais (100 l.min ⁻¹), utilizado na coleta de filtros na escola de Aplicação (2016)	51
Figura 19 Fracionamento e coleta das frações; 1 à esquerda e 2 à direita.....	53
Figura 20 Equipamento termo-óptico para determinação de EC e OC	55
Figura 21 Equipamento para determinação de carbono grafítico (Refletômetro).....	56
Figura 22 Espectrômetro de fluorescência de raio-X dispersivo de energia, para determinação de elementos	57
Figura 23 Resumo do procedimento analítico.....	59
Figura 24 Concentrações do MP ₁₀ em ambiente interno e externo em Aveiro	67
Figura 25 Distribuição do material particulado em Hong Kong	68

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 Concentrações do material particulado, para ambientes internos e externos, na campanha de junho de 2015 (escola particular)	65
Gráfico 2 Concentrações do material particulado, para ambientes internos e externos, na campanha de agosto de 2015 (escola de Aplicação da USP)	66
Gráfico 3 Concentrações de particulados totais em suspensão, para ambientes internos e externos, na campanha de novembro de 2016 (escola de Aplicação da USP)	69
Gráfico 4 Distribuição da concentração de PTS ($\mu\text{g.m}^{-3}$) ao longo das campanhas do mês de novembro para o ambiente interno e externo (escola de Aplicação).....	71
Gráfico 5 Concentrações do MP ₁₀ , para ambientes internos e externos, na campanha de novembro de 2016, para filtros de policarbonato (escola de Aplicação da USP)	71
Gráfico 6 Distribuição do MP ₁₀ ao longo da campanha de novembro, utilizando filtros de policarbonato (escola de Aplicação)	72
Gráfico 7 Distribuição dos HPA em Nova Granada	75
Gráfico 8 Avaliação do RCPV para as amostras de São Paulo	79
Gráfico 9 Avaliação do RCPV para as amostras de Nova Granada	80
Gráfico 10 Concentrações de oxi-HPA para a campanha de Nova Granada (em ng.m^{-3})	81
Gráfico 11 Variação da concentração de carbono grafítico ao longo da campanha na escola de Aplicação.....	85
Gráfico 12 Distribuição dos elementos que compõem o MP ₁₀ na escola de Aplicação	86
Gráfico 13 Concentrações médias dos íons em ambiente interno e externo na escola de Aplicação	91
Gráfico 14 Correlação dos métodos EDXRF e íons	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Distribuição dos HPA prioritários na atmosfera.....	26
Tabela 2 Propriedades físico-químicas dos HPA	27
Tabela 3 Riscos dos HPA à saúde humana.....	29
Tabela 4 Propriedades físico-químicas dos oxi-HPA estudados	33
Tabela 5 Classificação dos metais em relação ao impacto à saúde	35
Tabela 6 Fontes de problemas na qualidade do ar interior	38
Tabela 7 Padrões da Qualidade do Ar para o Estado de São Paulo.....	40
Tabela 8 Concentrações recomendadas pela OMS para a qualidade do ar	41
Tabela 9 Período das Amostragens (escola de Aplicação).....	44
Tabela 10 Local, período, equipamentos e filtros utilizados nas amostragens.....	49
Tabela 11 Teste de recuperação para HPA.....	60
Tabela 12 Teste de recuperação para oxi-HPA	61
Tabela 13 Concentração dos HPA na escola de Aplicação (em pg.m ⁻³)	74
Tabela 14 Razões diagnósticas entre os HPA.....	77
Tabela 15 Concentrações de oxi-HPA para todas as campanhas de São Paulo (em pg.m ⁻³) ..	81
Tabela 16 Concentrações de EC e OC na escola particular	83
Tabela 17 Fator de enriquecimento com dados de BONOTTO et al., 2017	88
Tabela 18 Balanço de massa dos compostos iônicos	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Ant	Antraceno
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ATQ	9,10-antraquinona
BaA	Benzo(a)antraceno
B(a)A-7,12	Benzo(a)antraceno-7,12-diona
BaP	Benzo(a)pireno
BaPE	Benzo(a)pireno equivalente
BaP-EQC	Benzo(a)pireno equivalente carcinogênico
BaP-EQM	Benzo(a)pireno equivalente mutagênico
BbF	Benzo(b)fluoranteno
BeP	Benzo(e)pireno
BkF	Benzo(k)fluoranteno
BPe	Benzo(g,h,i)perileno
CGEM	Cromatógrafo a Gás acoplado a Espectrômetro de Massas
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
Cor	Coroneno
COV	Compostos orgânicos voláteis
Cri	Criseno
DBA	Dibenzo(a,h)antraceno
EC	Carbono elementar
EDXRF	Energy Dispersive X-Ray Fluorescence
EPA	Environmental Protection Agency
FDA	Food and Drug Administration
Fla	Fluoranteno
Flu	Fluoreno
fnm	Fontes não-marinhas
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IARC	International Agency for Research on Cancer
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
InP	Indeno(1,2,3-c,d)pireno
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas

LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
Naf	Naftaleno
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
NO _x	NO e NO ₂
OC	Carbono orgânico
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
OMS	Organização Mundial da Saúde
Oxi-HPA	Oxigenados dos HPA
PRONAR	Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar
PTS	Partículas totais em suspensão
Pir	Pireno
QAI	Qualidade do ar interno
RCPV	Risco de câncer de pulmão ao longo da vida
SIM	Select Ion Monitoring
SVOC	Compostos orgânicos semivoláteis
USP	Universidade de São Paulo
ZCAS	Zona de Convergência do Atlântico Sul
2-MAQ	2-metilantraquinona
9-FLU	9-fluorenona

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angström
kV	Quilo Volt
$\mu\text{g.m}^{-3}$	Micrograma por metro cúbico
MP ₁₀	Material particulado com diâmetro igual ou inferior à 10 micrômetros
MP _{2,5}	Material particulado com diâmetro igual ou inferior à 2,5 micrômetros

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 ATMOSFERA	19
1.2 COMPONENTES DO AEROSSOL ATMOSFÉRICO	20
1.2.1 Material particulado atmosférico	23
1.2.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos	24
1.2.3 Oxi-HPA	31
1.2.4 Carbono elementar (EC) e Carbono orgânico (OC)	33
1.2.5 Carbono grafitico	34
1.2.6 Elementos	34
1.2.7 Íons	36
1.3 QUALIDADE DO AR INTERIOR	37
1.4 PADRÕES DA QUALIDADE DO AR	39
2 OBJETIVOS	43
3 MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1 SÍTIOS DE AMOSTRAGEM	44
3.1.1 Escola de Aplicação da USP	44
3.1.2 Escola Madalena de Almeida do Cais (Nova Granada)	46
3.1.3 Escola particular no bairro da Pompéia (SP)	47
3.1.4 Resumo das campanhas	48
3.2 COLETA DO MATERIAL PARTICULADO	49
3.3 DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES ATMOSFÉRICAS	51
3.4 MATERIAL EXPERIMENTAL	51
3.4.1 Preparo da vidraria e da amostra	51
3.4.2 Fracionamento	52
3.5 ANÁLISE DAS FRAÇÕES	53
3.5.1 Metodologia analítica para determinação dos HPA	53
3.5.2 Metodologia analítica para determinação dos oxi-HPA	54
3.6 DETERMINAÇÃO DE EC E OC	54
3.7 DETERMINAÇÃO DE CARBONO GRAFÍTICO	55
3.8 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS	56
3.9 DETERMINAÇÃO DE ÍONS SOLÚVEIS EM ÁGUA	58
3.10 RESUMO DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO	58
3.11 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO	59
3.11.1 Análise dos brancos	59
3.11.2 Testes de recuperação	59
3.11.3 Curvas analíticas	61
3.11.4 Limite de detecção e quantificação	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1 CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS DE SÃO PAULO	63
4.2 CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS DE NOVA GRANADA	64
4.3 CONCENTRAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO	64
4.3.1 Campanha de junho de 2015 (escola particular)	64
4.3.2 Campanha de agosto de 2015 (escola de Aplicação da USP)	66
4.3.3 Campanha de novembro de 2016 (escola de Aplicação da USP)	69

4.4 CONCENTRAÇÃO DOS HPA	73
4.4.1 Razões Diagnósticas entre os HPA	76
4.4.2 Cálculo de benzo(a)pireno equivalente e risco carcinogênico e mutagênico	79
4.5 CONCENTRAÇÃO DOS OXI-HPA	80
4.6 CONCENTRAÇÃO DO EC E OC	83
4.7 CONCENTRAÇÃO DO CARBONO GRAFÍTICO	85
4.8 CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS	86
4.9 CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS SOLÚVEIS EM ÁGUA	88
5 CONCLUSÕES.....	94
6 PROPOSTAS DE ESTUDOS FUTUROS.....	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
SÚMULA CURRICULAR.....	111

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental se tornou uma grande preocupação para os seres humanos. O estilo de vida atual induz a um consumo acentuado por bens e produtos e a obsolescência é programada para ocorrer em menor espaço de tempo. Em grande parte, além de não serem duráveis (gerando maior produção), sua origem é proveniente de recursos não-renováveis.

Devido aos sistemas públicos de locomoção serem insuficientes, o uso de veículos agrava o nível de poluição. O poder público com suas políticas de transporte equivocadas, sempre deu prioridade ao transporte rodoviário, ao invés de investir com mais afinco nos meios ferroviários e metroviários, contribuindo, ainda mais, com os níveis de poluição ambiental.

O relatório da Organização Mundial da Saúde (OMS) mostrou que cerca de sete milhões de mortes ocorreram em decorrência da poluição atmosférica no mundo no ano de 2012 (OMS, 2014).

A definição de poluente, de acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2001), é:

“Considera-se poluente qualquer substância presente no ar e que, pela sua concentração, possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, causando inconveniência ao bem-estar público, danos aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade”.

Preocupando-se com a saúde das pessoas, animais, habitats e para garantia de que as próximas gerações consigam desfrutar os recursos de maneira sustentável, foi criado o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC). Este órgão foi criado em 1988, em parceria com a Organização Meteorológica Mundial e o Programa das Nações Unidas, com adesão de 195 países. Esse órgão avalia as informações científicas, socioeconômicas e técnicas relativas às mudanças climáticas, gerando relatórios imprescindíveis para tomadas de decisões, adoção de medidas de mitigação dos efeitos da poluição e para gerar melhorias nas políticas públicas (IPCC, 2015).

De acordo com a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE) poderão ocorrer entre 6 e 9 milhões de mortes anuais até 2060 em decorrência da poluição se não houver políticas mais rígidas, referentes ao ambiente (OCDE, 2016). As projeções mostram que essas mortes poderão ocorrer em regiões com alta concentração de ozônio e de material particulado com diâmetro igual ou inferior à 2,5 micrômetros (MP_{2,5}) em áreas densamente povoadas, como por exemplo, na Índia e na China e em regiões com

população em envelhecimento, como no caso do Leste Europeu.

Além das mortes, a alta concentração de ozônio e material particulado podem gerar enfermidades, ocasionando perda de dias de trabalho, levando a mais admissões em hospitais e aumento dos gastos com a saúde. Com isso, calcula-se que o gasto pode aumentar de 21 bilhões de dólares em 2015 para 176 bilhões de dólares em 2060 (OCDE, 2016).

Na região metropolitana de São Paulo, entre junho de 2007 a agosto de 2008, foram estimadas 9,7 mil mortes, atribuídas somente à concentração de $MP_{2,5}$ que excedeu a recomendação anual da OMS, $10 \mu g.m^{-3}$ (MIRANDA et al., 2012).

O controle da poluição do ar não se remete apenas para o ambiente exterior. É imprescindível também avaliar os ambientes internos, visto que a maioria das pessoas passa grande parte de seu tempo em locais fechados.

1.1 ATMOSFERA

Segundo Manahan (2000), o planeta apresenta relações em cinco esferas: atmosfera, biosfera, geosfera, antroposfera e hidrosfera. Todas interagem entre si e são interdependentes. A atmosfera, que cobre a superfície da Terra, é constituída de uma camada composta por gases e uma parte sólida que é constituída por espécies importantes para a manutenção da vida. Há gases a nível traço da ordem de 0,002%, incluindo O_3 , H_2 , CO , dentre outros, e há também gases em concentrações mais elevadas como o oxigênio (~20%).

A atmosfera pode ser subdividida em camadas, de acordo com as diferentes faixas de temperatura. São elas: troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera.

A troposfera, camada mais próxima da superfície da Terra, contém cerca de 80% de toda a massa atmosférica, é nela em que ocorrem os fenômenos antrópicos. A troposfera está a cerca de onze quilômetros de altitude e sua temperatura pode variar em média de $15^{\circ}C$ ao nível do mar e chegar a $-56^{\circ}C$ no seu limite superior.

A estratosfera se encontra após a tropopausa, que é a zona de transição entre a troposfera e a estratosfera. A estratosfera estende-se até cerca de cinquenta quilômetros de altitude, podendo atingir a temperatura de $-2^{\circ}C$. Essa situação ocorre em razão do ozônio absorver a energia solar ultravioleta (mais fortemente entre os comprimentos de onda 220 e 330 nanômetros) e transformando-a em calor, causando aumento na temperatura. Se o ozônio não absorvesse essa luz ultravioleta, a radiação incidente na Terra poderia causar danos aos organismos e câncer de pele.

A mesosfera se encontra após a estratosfera, atingindo altitude de oitenta e cinco quilômetros, podendo chegar à temperatura de -92°C . Nesta camada não há absorção de radiação eletromagnética devido à ausência de níveis elevados de espécies absorventes. Em seguida se encontra a termosfera, que começa na mesopausa e se estende até 500 quilômetros de altura. Nessa camada, o ar está mais rarefeito, sendo possível atingir temperaturas de 1200°C , devido às espécies de gás desta região absorverem radiação de comprimentos de onda inferiores a 200 nm, os quais são muito energéticos. Por fim, a exosfera é a camada que se encontra a partir da altitude de 500 quilômetros e as moléculas de gás podem escapar da atração gravitacional da Terra (MANAHAN, 2000; SEINFELD; PANDIS, 2006).

Devido à sua dinâmica, a atmosfera participa dos ciclos biogeoquímicos, abrigando CO_2 para a fotossíntese das plantas, para o oxigênio da respiração dos seres vivos e para o transporte de água.

Abaixo na Figura 1, um esquema das camadas da atmosfera:

Figura 1 Camadas da atmosfera.

Fonte: extraído, traduzido e adaptado de Randy Russel, UCAR, 2015

1.2 COMPONENTES DO AEROSSOL ATMOSFÉRICO

Os aerossóis, suspensos na atmosfera, variam de tamanho e origem, sendo compostos por misturas de partículas sólidas e líquidas. Possuem duas origens, a primária e a secundária.

A primária provém das emissões diretas (tanto biogênicas quanto antrópicas) e a secundária é oriunda da conversão de gases na atmosfera.

Os aerossóis variam entre nanômetros a dezenas de micrômetros de diâmetro.

Em níveis elevados, eles apresentam perigo à saúde humana, além de contribuir para a forçante radiativa e mudanças climáticas. Por exemplo: os aerossóis de sulfato e nitrato podem refletir a radiação solar de volta ao espaço, esfriando a Terra. O sulfato também pode contribuir como núcleo de condensação de nuvens influenciando na taxa de precipitação (SEINFELD; PANDIS, 2006; ALVES, 2008; BRASSEUR; ORLANDO; TYNDALL., 1999). Abaixo, segue uma ilustração, na Figura 2, deste processo de formação do aerossol.

Figura 2 Processo de formação do aerossol e seu tamanho.

Fonte: extraído de Finlayson-Pitts; Pitts Junior (2000) e traduzido por ALVES (2005)

Conforme mostrado na Figura 2, as partículas primárias, como poeira do solo, sal marinho e material biológico, são originárias da ruptura e suspensão de material trazido pelo vento com maior concentração na faixa de 0,1 a 1 μm , tendo a maior parte de sua massa associada às partículas de diâmetros superiores a 1 μm . As partículas primárias, de grandes dimensões e baixas concentrações, geralmente não coagulam entre si, mas podem se misturar com outras espécies, através da troca de massa com a fase gasosa. Quanto às partículas de fuligem, também primárias, são formadas em altas concentrações na combustão e adquirem diâmetros entre 5 e 20 nm. Essas partículas coagulam para formar agregados, que colapsarão em estruturas mais compactas (RAES et al., 2000).

As partículas secundárias podem ser formadas por diferentes processos: por reações em fase gasosa que originam os compostos orgânicos semivoláteis (SVOC) e participação destes na nucleação e crescimento de novas partículas de aerossol; formação de SVOC por reações em fase gasosa e absorção ou adsorção por partículas de aerossol preexistentes ou nuvem; formação de compostos orgânicos não voláteis e pouco voláteis por reação química de SVOC ou COV (compostos orgânicos voláteis) na superfície, na massa de partículas de aerossol ou nuvem (por reações heterogêneas ou multifásicas). A formação de partículas secundárias depende da umidade relativa, temperatura e as concentrações dos vapores das espécies inorgânicas e orgânicas nas etapas de nucleação e condensação (PÖSCHL, 2005).

Após a nucleação, as novas partículas crescem por autocoagulação e condensação. À medida que as partículas atingem um diâmetro de aproximadamente 60 nm, a difusão limita a condensação. Espécies de aerossóis secundários na faixa de 0,1 a 1 μm de diâmetro podem ser acumuladas através da condensação de partículas primárias dessa mesma faixa (RAES et al., 2000).

Há dois processos distintos em termos de mecanismos de eliminação dos aerossóis envolvidos na deposição úmida: *rainout* (chuva com limpeza da nuvem) e *washout* (limpeza abaixo da nuvem).

As partículas grossas produzidas por processos mecânicos, como ventos com poeira, emissões de vulcões, dentre outros, são retiradas através da sedimentação (RAES et al., 2000; ALVES, 2005; KAJINO; AIKAWA, 2015).

Na Figura 3 abaixo, nota-se que as poeiras atmosféricas não são vistas a olho nu e podem ser menores que os vírus, as bactérias e o pólen. A fumaça de cigarro e de óleo podem estar compreendidas na faixa de tamanho das poeiras atmosféricas, enquadrando-se como dispersões coloidais, sendo visíveis no microscópio. As poeiras de carvão, assim como a poeira de

fundição, os sprays de agricultura e o pólen, podem ser visíveis aos olhos, sendo dispersões heterogêneas, o qual pode apresentar sedimentação. A seguir, a Figura 3 ilustra a distribuição do tamanho das partículas e os tipos de particulados.

Figura 3 Distribuição de tamanho do material particulado atmosférico.

Fonte: extraído de Lenzi; Favero, 2009

1.2.1 Material particulado atmosférico

A composição do material particulado é complexa, compreendendo inúmeros componentes, como metais, solo em suspensão, compostos orgânicos e espécies inorgânicas, que podem causar danos na saúde (principalmente partículas finas).

Partículas com diâmetro igual ou inferior a 10 micrômetros são chamadas de grossas ou inaláveis e podem passar pelo nariz e faringe; são comumente encontradas próximas às indústrias, na poeira do solo trazida pelo vento e na queima de combustíveis (CARB, 2009). Partículas com diâmetro igual ou menor que 2,5 μm são chamadas finas e podem adentrar aos

pulmões (MP_{2,5}). Estudos apontam que em áreas urbanas, os veículos a diesel são a fonte principal de partículas finas (MP_{2,5}) (SÁNCHEZ-CCOYLLO et al., 2009).

De acordo com a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer IARC (2015), há evidência suficiente que o material particulado em ambiente externo seja carcinogênico a humanos.

1.2.2 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Uma classe de compostos orgânicos muito importante de ser estudada é a dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). De acordo com Seinfeld e Pandis (2006), estes compostos possuem estruturas de pelo menos dois anéis fundidos de benzeno, em arranjo angular, linear ou agrupados, sendo compostos apenas por hidrogênio e carbono.

Em áreas urbanas, os HPA são emitidos na combustão incompleta de matéria orgânica, seja da queima da biomassa ou de combustíveis fósseis; são formados a partir de hidrocarbonetos saturados em condições deficientes de oxigênio e seus dois principais mecanismos são a pirólise e a pirossíntese. A pirólise ocorre no craqueamento de compostos orgânicos. Hidrocarbonetos de baixa massa molar são formados por pirossíntese. Ocorrendo temperaturas superiores a 500°C, as ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio são quebradas para formar os radicais livres, que vão sofrer desidrogenação e combinarão quimicamente para formar estruturas arila, as quais são resistentes à degradação térmica. (RAVINDRA; SOKHI; GRIEKEN, 2008; MANAHAN, 2000). A pirossíntese é ilustrada na Figura 4.

Figura 4 Pirossíntese de HPA, partindo de etano.

Fonte: extraído e traduzido de Ravindra; Sokhi; Grieken, 2008

Foram encontrados na literatura em torno de cem HPA (MUMTAZ et al., 1996). Neste trabalho serão estudados os mais intercorrentes, caracterizados pelo efeito adverso na saúde humana. Na Figura 5 a seguir, são retratados os 16 compostos que são prioritários, regulados pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA, 2014):

Figura 5 Compostos prioritários pela EPA, com exceção do benzo(j)fluoranteno e benzo(e)pireno.

naftaleno $C_{10}H_8$	acenaftileno $C_{12}H_8$	acenafteno $C_{12}H_{10}$
fluoreno $C_{13}H_{10}$	fenantreno $C_{14}H_{10}$	antraceno $C_{14}H_{10}$
fluoranteno $C_{16}H_{10}$	pireno $C_{16}H_{10}$	benzo(a)antraceno $C_{18}H_{12}$
criseno $C_{18}H_{12}$	benzo(b)fluoranteno $C_{20}H_{12}$	benzo(k)fluoranteno $C_{20}H_{12}$
benzo(j)fluoranteno $C_{20}H_{12}$	benzo(a)pireno $C_{20}H_{12}$	benzo(e)pireno $C_{20}H_{12}$
dibenzo(a,h)antraceno $C_{22}H_{14}$	benzo(g,h,i)perileno $C_{22}H_{12}$	indeno(1,2,3-c,d)pireno $C_{22}H_{12}$

Fonte: extraído e traduzido de Ravindra; Sokhi; Grieken, 2008

Devido às suas pressões de vapor, alguns HPA podem ser encontrados na fase gasosa e/ou associado às partículas (FINLAYSON-PITTS; PITTS JUNIOR, 2000). Essa informação é mostrada na Tabela 1 a seguir:

Tabela 1 Distribuição dos HPA prioritários na atmosfera.

HPA	Distribuição de fase
Naftaleno	Fase gasosa
Acenafteno	Fase gasosa
Acenaftileno	Fase gasosa
Fluoreno	Fase gasosa
Fenantreno	Fase gasosa e particulada
Antraceno	Fase gasosa e particulada
Fluoranteno	Fase gasosa e particulada
Pireno	Fase gasosa e particulada
Benzo(a)antraceno	Fase particulada
Criseno	Fase particulada
Benzo(b)fluoranteno	Fase particulada
Benzo(j)fluoranteno	Fase particulada
Benzo(k)fluoranteno	Fase particulada
Benzo(e)pireno	Fase particulada
Benzo(a)pireno	Fase particulada
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	Fase particulada
Dibenzo(a,h)antraceno	Fase particulada
Benzo(g,h,i)perileno	Fase particulada
Coroneno	Fase particulada

Fonte: extraído e traduzido de Ravindra; Sokhi; Grieken, 2008

Os HPA estudados apresentam massa molar variando de 166 a 300 g/mol. O composto mais volátil estudado, o fluoreno, apresenta ponto de fusão de 114,77°C, enquanto o composto menos volátil, o coroneno, apresenta ponto de fusão superior a 437,4°C.

Na Tabela 2 a seguir, são apresentadas as propriedades físico-químicas dos HPA:

Tabela 2 Propriedades físico-químicas dos HPA.

	Massa molar (g/mol)	Estado físico	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Solubilidade
Naftaleno	128	Sólido	80,26	217,9	Ins. H ₂ O; sol. EtOH, ms. ete, ace, bz e CS ₂ .
Acenafteno	154	Sólido	93,4	279	Ins. H ₂ O; ps. EtOH, clf; ms. bz; s. HAc.
Acenaftileno	152	Sólido	91,8	280	Ins. H ₂ O; ms. EtOH, ete, bz; ps. clf.
Fluoreno	166	Sólido	114,77	295	Ins. H ₂ O; ps. EtOH; sol. ete, ace, bz, CS ₂ .
Fenantreno	178	Sólido	99,24	340	Ins. H ₂ O, sol. EtOH, ete, ace, bz, CS ₂ .
Antraceno	178	Sólido	215,76	339,9	Ins. H ₂ O, ps. EtOH, ete, ace, bz, clf, tcc.
Fluoranteno	202	Sólido	110,19	384	Ins. H ₂ O, sol. EtOH, ete, bz, clf, CS ₂
Pireno	202	Sólido	150,62	404	Ins. H ₂ O; sol. EtOH, ete, bz, tol; ps. tcc.
Benzo(a)antraceno	228	Sólido	160,5	438	Ins. H ₂ O; ms. EtOH.
Criseno	228	Sólido	255,5	448	Ins. H ₂ O; ps. EtOH, ete, ace, bz, CS ₂ ; sol. tol.
Benzo(b)fluoranteno	252	Sólido	168		Ins. H ₂ O; m. bz.
Benzo(j)fluoranteno	252	Sólido	217	480	Ins. H ₂ O; ps. EtOH, HAc.
Benzo(k)fluoranteno	252	Sólido	217	480	Ins. H ₂ O; s. EtOH, bz, HAc.
Benzo(e)pireno	252	Sólido	181,4	311	Ins. H ₂ O.
Benzo(a)pireno	252	Sólido	181,1	495	Ins. H ₂ O; ms. clf.

Indeno(1,2,3-c,d)pireno	276	Sólido	162	530	Sol. em solventes orgânicos
Dibenzo(a,h)antraceno	278	Sólido	269,5		Ins. H ₂ O; ps. EtOH; sol. ace, bz, CS ₂ .
Benzo(g,h,i)perileno	276	Sólido	272,5		Ins. H ₂ O.
Coroneno	300	Sólido	437,4	525	Ins. H ₂ O, H ₂ SO ₄ conc; ps. bz.

Legenda: ace (acetona); bz (benzeno); clf (clorofórmio); CS₂ (dissulfeto de carbono); ete (etoxietano); EtOH (etanol); HAc (ácido acético); H₂O (água); H₂SO₄ conc. (ácido sulfúrico concentrado); tcc (tetracloroeto de carbono); tol (tolueno); ins. (insolúvel); m. (miscível); ms. (muito solúvel); ps. (pouco solúvel); sol. (solúvel).

Fonte: extraído, traduzido e adaptado de ATSDR, 1995 e LIDE, 2007

Também é importante evidenciar o risco que eles podem causar à saúde humana, de acordo com a IARC e apresentada na Tabela 3:

Tabela 3 Riscos dos HPA à saúde humana.

Composto	Carcinogenicidade
Naftaleno	Possivelmente carcinogênico
Acenafteno	Não carcinogênico
Fluoreno	Não carcinogênico
Fenantreno	Não carcinogênico
Antraceno	Não carcinogênico
Fluoranteno	Não carcinogênico
Pireno	Não carcinogênico
Benzo(a)antraceno	Possivelmente carcinogênico
Criseno	Possivelmente carcinogênico
Benzo(b)fluoranteno	Possivelmente carcinogênico
Benzo(j)fluoranteno	Possivelmente carcinogênico
Benzo(k)fluoranteno	Possivelmente carcinogênico
Benzo(e)pireno	Não carcinogênico
Benzo(a)pireno	Carcinogênico
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	Possivelmente carcinogênico
Dibenzo(a,h)antraceno	Provavelmente carcinogênico
Benzo(g,h,i)perileno	Não carcinogênico
Coroneno	Não classificável quanto à sua carcinogenicidade para os seres humanos

Fonte: Adaptado de IARC, 2010 e IARC, 2002

É possível observar que o benzo(a)pireno (BaP) é comprovadamente carcinogênico em humanos, já o dibenzo(a,h)antraceno (DBA) apresentou potencial carcinogênico 10 vezes maior que o BaP, em ensaios realizados com animais de laboratório (OKONA-MENSAH et al., 2005).

Em testes feitos em laboratório, ratos tratados com altas concentrações de benzo(a)pireno durante a gestação, tiveram dificuldade de se reproduzir novamente. A prole desses ratos apresentou a mesma dificuldade e outros efeitos nocivos, como defeitos de nascença e decréscimo no peso corporal. Pessoas expostas às misturas de HPA, tanto por contato dérmico ou pela respiração por longos períodos, podem desenvolver câncer (ATSDR, 1995).

Para calcular o potencial carcinogênico das amostras, é utilizado o índice de benzo(a)pireno equivalente, BaPE. Esse índice (Equação 1) relaciona toda a fração de HPA e não somente o benzo(a)pireno (LADJI et al., 2001; PEREIRA et al., 2017).

$$BaPE = BaA \times 0,06 + B(b + f) \times 0,07 + BaP + DBA \times 0,6 + InP \times 0,08 \quad (1)$$

Para calcular o equivalente carcinogênico (BaP-EQC) e mutagênico (BaP-EQM) das amostras são utilizadas as concentrações de oito HPA e seus respectivos fatores de equivalência (DE OLIVEIRA ALVES et al., 2015; NISBET; LAGOY, 1992; DURANT et al., 1996; JUNG et al., 2010).

A equação para o equivalente carcinogênico é:

$$\begin{aligned} (BaP - EQC) = & [Benzo(a)antraceno] \times 0,1 + [Criseno] \times 0,01 + \\ & [Benzo(b)fluoranteno] \times 0,1 + [Benzo(k)fluoranteno] \times 0,1 + \\ & [Benzo(a)pireno] \times 1 + [Indeno(1,2,3,c,d)pireno] \times 0,1 + \\ & [Dibenzo(a,h)antraceno] \times 5 + [Benzo(g,h,i)perileno] \times 0,01 \end{aligned} \quad (2)$$

Para calcular o equivalente mutagênico, utiliza-se a concentração mínima mutagênica de cada HPA individual em relação ao BaP (DURANT, 1996). Desta forma, a equação para o equivalente mutagênico é:

$$\begin{aligned} (BaP - EQM) = & [Benzo(a)antraceno] \times 0,082 + [Criseno] \times 0,017 + \\ & [Benzo(b)fluoranteno] \times 0,25 + [Benzo(k)fluoranteno] \times 0,11 + \\ & [Benzo(a)pireno] \times 1 + [Indeno(1,2,3,c,d)pireno] \times 0,31 + \\ & [Dibenzo(a,h)antraceno] \times 0,29 + \\ & [Benzo(g,h,i)perileno] \times 0,19. \end{aligned} \quad (3)$$

Há também um parâmetro chamado risco de câncer de pulmão ao longo da vida (RCPV), no qual a Organização Mundial da Saúde estima uma unidade de risco, considerando a exposição de uma pessoa durante 70 anos a uma inalação de BaP de 1 ng.m^{-3} . Esse valor corresponde a $8,7 \times 10^{-5} \text{ ng.m}^{-3}$, ou seja, incidência de 8,7 casos por cem mil pessoas (OMS, 2000; DE OLIVEIRA ALVES et al., 2015). Para calcular o RCPV, multiplica-se o resultado das equações (2) e (3) acima pela unidade de risco ($8,7 \times 10^{-5}$) (CALLÉN; ITURMENDI; LÓPEZ; 2014).

1.2.3 Oxi-HPA

Um grupo importante de poluentes e pouco estudado é o dos derivados oxigenados dos HPA (oxi-HPA). Os oxi-HPA podem conter grupos funcionais tais como os hidroxílicos, as cumarinas e os carbonílicos (KÖNIG et al., 1983; LUNDSTEDT et al., 2007); foram determinados em amostras atmosféricas, em fumaça de queima de madeira e nas emissões de combustíveis fósseis. Devido à sua mais alta solubilidade em água, em comparação com os HPA precursores, os oxi-HPA podem estar mais disponíveis no ambiente (MCKINNEY; PRUELL; BURGESS, 1999; RAMDAHL, 1985; ODA et al., 2001; LUNDSTEDT, 2007).

Os oxi-HPA são compostos oriundos principalmente de processos de combustão e podem ser originados em reações fotoquímicas, oxidação química e degradação microbiana (KARAVALAKIS et al., 2010; WALGRAEVE et al., 2010; LUNDSTEDT, 2007). A foto-oxidação dos HPA ocorre devido à absorção da radiação UV (300-420 nm) (NIKOLAOU; MASCLLET; MOUVIER, 1984). A Figura 6 mostra uma reação de foto-oxidação gerando diferentes oxi-compostos:

Figura 6 Foto-oxidação do benzo(a)pireno.

Fonte: extraído e traduzido de BANDOWE, 2010

A oxidação química com formação de oxi-HPA ocorre no ambiente entre os HPA precursores e as espécies oxidantes: O₃, ·OH e NO_x (PERRAUDIN; BUDZINSKI; VILLENAVE, 2007; LEE; LANE, 2009; ATKINSON; AREY, 1994). A Figura 7 abaixo apresenta duas reações:

Figura 7 Reação do antraceno com ozônio e reação do naftaleno com radical hidroxila.

Fonte: extraído de BANDOWE, 2010

Esses compostos apresentaram mutagenicidade em ensaios com bactérias (*Salmonella*); são agentes mutagênicos diretos, diferentemente dos HPA que necessitam ativação enzimática (KÖNIG et al., 1983; LUNDSTEDT, 2007).

As quinonas derivadas de HPA estão correlacionadas com as espécies reativas de oxigênio e o estresse oxidativo (BOLTON et al., 2000). As quinonas ou derivados substituídos por hidróxi podem ser mais tóxicos do que os HPA para os organismos aquáticos devido às concentrações mais altas (YU, 2002). O composto 9,10-antraquinona é possivelmente carcinogênico a humanos (IARC, 2012). Abaixo na Figura 8 estão retratados alguns compostos da classe de oxi-HPA:

Figura 8 Oxi-HPA estudados.

Fonte: extraído, traduzido e adaptado de SIENRA, 2006 e NIST, 2017

Na Tabela 4 abaixo, as propriedades físico-químicas dos oxi-HPA são apresentadas:

Tabela 4 Propriedades físico-químicas dos oxi-HPA estudados.

	Massa molar (g/mol)	Estado físico	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Solubilidade
9-FLU	180	Sólido	84	341,5	ins. H ₂ O; s. EtOH, ace, bz; ms. tol; ps. tcc.
2-MAQ	222	Sólido	177	sub	ms. bz, EtOH, HAc, ps. EtOH, ete, lig; sol. ace; ms. bz, clf.
B(a)A-7,12	258	Sólido	170,5		ins. H ₂ O; ps. EtOH, ete, bz, clf.
ANT	208	Sólido	286	377	

Legenda: 9-Flu (9-fluorenona); 2-MAQ (2-metilantraquinona); B(a)A-7,12 (Benzo(a)antraceno-7,12-diona); ANT (Antraquinona); ace (acetona); bz (benzeno); clf (clorofórmio); ete (etoxietano); EtOH (etanol); HAc (ácido acético); H₂O (água); lig (ligroína); tcc (tetracloreto de carbono); tol (tolueno); ins. (insolúvel); ms. (muito solúvel); ps. (pouco solúvel); sol. (solúvel); sub (sublima).

Fonte: LIDE, 2007

Os oxi-HPA possuem massa molar mais alta que seus HPA precursores e pressão de vapor mais baixa (GOLDFARB; SUUBERG, 2008). Albinet et al. (2008) constataram que os compostos de HPA oxidados com massa molar abaixo de 202 g/mol estavam majoritariamente na fase gasosa (como o composto 9-fluorenona, mostrado na tabela acima) enquanto que os compostos com mais de 4 anéis aromáticos estão na fase particulada.

1.2.4 Carbono Elementar (EC) e Carbono Orgânico (OC)

Compostos orgânicos podem contribuir de 10 a 70% da massa seca de particulado fino na atmosfera (TURPIN; SAXENA; ANDREWS, 2000; ALVES, 2008).

Considera-se como carbono total do material particulado a soma de todo o carbono contido nas partículas, exceto na forma de carbonatos inorgânicos. É dividido em carbono elementar (EC) e carbono orgânico (OC). Operacionalmente, o OC é obtido a partir da diferença entre o carbono total e o carbono elementar (PÖSCHL, 2005).

O carbono elementar contém duas formas: a de estrutura gráfica e a fuliginosa, de coloração preta; provém de fontes de combustão (OMS, 2012).

De acordo com Seinfeld e Pandis (2006), “o carbono orgânico pode ser emitido diretamente por fontes (OC primário) ou ser formado pela condensação de produtos de baixa volatilidade da foto-oxidação de hidrocarbonetos (OC secundário)”.

1.2.5 Carbono grafítico

O carbono grafítico, conhecido também como fuligem, é um aerossol primário presente na fração fina do material particulado, medido por absorção da luz (OMS, 2012). Ele apresenta propriedades físicas únicas: absorve fortemente a luz visível, existe como um agregado de pequenas esferas e, é insolúvel em água e solventes orgânicos, incluindo a acetona e o metanol (BOND et al., 2013). O carbono grafítico é emitido pela queima de combustíveis, especialmente o diesel, biomassa, queima de carvão ou madeira (OMS, 2012).

De acordo com ROSASCO (2009), “todo EC pode ser considerado como carbono grafítico, embora não necessariamente todo carbono grafítico seja EC, já que algumas espécies orgânicas em altas concentrações podem contribuir na absorção óptica”.

O carbono grafítico não pode ser medido diretamente, devido aos interferentes orgânicos, sendo, portanto, equivalente de carbono grafítico, ao passo que o carbono elementar (EC) é medido através de métodos termo-ópticos (OMS, 2012). Também influencia na forçante radiativa, causando o aquecimento na baixa troposfera; altera o derretimento da neve e das camadas de gelo, com implicações no ciclo hidrológico e influencia os processos físicos das nuvens (BOND et al., 2013; TAHA et. al., 2007). Pode contribuir, juntamente com outros poluentes relacionados ao tráfego, para a degeneração da função cognitiva (por exemplo, memória, atenção, audição e habilidade visual-motora), como o observado em estudo com 680 homens idosos durante 11 anos, nos Estados Unidos (POWER et al., 2011).

1.2.6 Elementos

Os metais estão espalhados pela litosfera e provêm de fontes antrópicas e biogênicas.

São transportados por via aérea, como espécies absorvidas ou adsorvidas no material particulado em suspensão; podem também ser encontrados na fase gasosa. Alguns dos metais tóxicos estão entre os mais nocivos poluentes elementares. Em geral, são compostos pelos metais de transição e alguns dos elementos representativos, como chumbo e estanho. Inclui também elementos essenciais, como o ferro. Esse grupo de metais é decorrente das atividades humanas em diferentes aplicações, como em pinturas/revestimentos de superfície, são

encontrados em aterros, em portos e cursos d'água, enterrados por indústrias, emitidos por edificações, dentre outros (BAIRD, 1999; MANAHAN, 2000). Seu estudo é importante devido ao impacto que causam na saúde. Na Tabela 5 se encontram os metais e suas características para a saúde:

Tabela 5 Classificação dos metais em relação ao impacto à saúde.

Metais essencialmente nutricionais	Metais com possíveis efeitos benéficos	Metais sem efeitos benéficos conhecidos
Cobalto	Boro	Alumínio
Crômio III	Níquel	Antimônio
Cobre	Silício	Arsênio
Ferro	Vanádio	Bário
Manganês	Iodo	Berílio
Molibdênio		Cádmio
Selênio		Chumbo
Zinco		Estrôncio
		Mercúrio
		Prata
		Tálio

Fonte: extraído e traduzido de Geiger; Cooper, 2010

É possível observar na tabela metais conhecidamente necessários como nutrientes, dentre eles ferro, manganês, selênio e zinco. No entanto, metais como níquel, silício, vanádio, boro e iodo possivelmente produzem efeitos benéficos para a saúde. Como exemplo, o boro e o silício são componentes necessários de proteínas que desempenham funções biológicas. Contudo, o alumínio, chumbo, mercúrio e prata não possuem funções biológicas estabelecidas. Por outro lado, compostos de arsênio são utilizados no tratamento de sífilis, algumas doenças tropicais (disenteria amebiana), na medicina veterinária para tratamento de doenças parasitárias (incluindo filariose em cães), na agricultura (inseticidas, fungicidas, herbicidas), dentre outros. Recentemente, o trióxido de arsênio foi aprovado pelo Departamento de Saúde e Serviços Humanos da Agência Federal dos Estados Unidos (FDA) como agente anticancerígeno no tratamento de leucemia promielocítica aguda (TCHOUNWOU et al., 2012).

1.2.7 Íons

Dentre os poluentes inorgânicos estão presentes os compostos de nitrogênio, de enxofre e óxidos. Íons como amônio, sulfato e espécies orgânicas estão presentes na fração fina do material particulado, enquanto que materiais provindos do solo, como Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} e Si^{4+} e compostos biogênicos como esporos e polens são encontrados no material grosso (AVINO; CAPANNESI; ROSADA, 2006; SAXENA et al., 2017).

As condições geográficas, meteorológicas e as fontes de emissão influenciam a abundância das espécies inorgânicas solúveis em água nos aerossóis atmosféricos (SATSANGI et al., 2013).

É possível fazer uma distinção das fontes antrópicas e naturais, como por exemplo: NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} são espécies associadas a fontes antrópicas e as mais abundantes da fração inorgânica solúvel do aerossol (KAI et al., 2007), cujos processos atmosféricos envolvem a neutralização e oxidação dos respectivos gases precursores (NH_3 , NO_x e SO_2), e Na^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} de fontes naturais (SEINFELD, PANDIS, 2006; YUAN et al., 2008).

A amônia é produzida de forma primária por fertilizantes e resíduos de animais. Quantidades menores podem ser geradas processos naturais do solo e por atividades industriais. A amônia também pode ser formada a partir de reações dos compostos emitidos pelos catalisadores de três vias presentes nos veículos (FINLAYSON-PITTS; PITTS JUNIOR, 2000; LEAL et al., 2004).

Os aerossóis de sulfato são formados a partir da oxidação de sulfeto de hidrogênio. Dessa reação forma-se o dióxido de enxofre, que posteriormente forma o ácido sulfúrico (ALVES, 2005). Essas reações são mostradas abaixo (MANAHAN, 2000; SEINFELD; PANDIS, 2006):

Sendo M: $\text{N}_{2(g)}$

Na presença de poluentes básicos, como amônia, ocorre a neutralização do ácido

sulfúrico, formando o sal sulfato de amônio e hidrogenossulfato de amônio (MANAHAN, 2000).

Os gases NH_3 e os NO_x são emitidos pelas atividades naturais e humanas, respectivamente. Para dar origem ao ácido nítrico, ocorrem reação com óxidos de nitrogênio, com a presença do radical $\cdot\text{OH}$ (ALVES, 2005). Os aerossóis de nitrato são formados na neutralização da amônia com o ácido nítrico, ilustradas nas reações abaixo (FINLAYSON-PITTS; PITTS JUNIOR, 2000; OREL; SEINFELD, 1977).

Em regiões próximas ao mar, os aerossóis de Na^+ e Cl^- são mais abundantes. No aerossol urbano, o cloreto de sódio pode reagir com o ácido nítrico e ácido sulfúrico, liberando para fase gasosa o $\text{HCl}_{(\text{g})}$ (cloreto de hidrogênio), como ilustrado nas reações a seguir (SEINFELD; PANDIS, 2006):

1.3 QUALIDADE DO AR INTERIOR

A preocupação com a qualidade do ar interno começou por volta do meio da década de 1970, muito embora já despertava atenção na década de 60 no Reino Unido, em estudos dos locais de trabalho. O termo Síndrome dos Edifícios Doentes começou a ser usado em 1983, após reunião da OMS (SALTHAMMER, 2011; RAW, 1992).

Nessa síndrome, ocorrem sintomas tais como: irritação nos olhos, garganta seca, coceira ou secreção nasal, nariz entupido, letargia, dor de cabeça e pele seca. Esta síndrome é bem conhecida, apesar da dificuldade em estabelecer a causa dos sintomas ou a doença (HARRISON et al., 1992; AMIN, AKASAH; RAZALLY, 2015).

Em 1976, houve um caso muito emblemático que ilustra essa questão. Em um hotel na Filadélfia, 182 pessoas foram acometidas por um surto de doença infecciosa que causou a morte em 29 delas, que recebeu o nome de “a doença dos Legionários”. A causa foi atribuída às bactérias e os pulmões foram os órgãos primeiramente afetados. Essa bactéria foi chamada de *Legionella*, em razão da legião de veteranos que estava reunida no hotel. Também se considera que a propagação da doença possa ter ocorrido pelo sistema do ar-condicionado (ECA, 1989; ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, 2013).

A Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) afirma que os níveis de concentração dos poluentes podem ser de duas a cinco vezes mais altos, e ocasionalmente, até mais de cem vezes, que em ambientes externos (EPA, 2015). Locais naturalmente ventilados apresentam sintomas menos pronunciados que os mecanicamente ventilados (HARRISON et al., 1992; FINNEGAN; PICKERING; BURGE, 1984).

A expressão qualidade do ar interno (QAI) se refere aos poluentes internos de origem química, biológica ou material particulado, odor, luminosidade, ruído e as condições ambientes, como temperatura e umidade (MENDELL; HEATH, 2005).

Em aproximadamente quinhentos estudos feitos pelo Instituto Nacional para Segurança e Saúde Ocupacional dos Estados Unidos (NIOSH) na última década, foram observadas as fontes mais comuns de problemas na qualidade do ar interno (Tabela 6):

Tabela 6 Fontes de problemas na qualidade do ar interior.

Fonte	Contribuição
Ventilação inadequada	52%
Contaminação interna	16%
Contaminação externa	10%
Contaminação microbiana	5%
Contaminação da estrutura do edifício	4%
Fontes desconhecidas	13% *

Legenda: * NIOSH, 1989

Fonte: extraído e traduzido de NIOSH, 2017

O estudo do ambiente interno escolar é relevante, porque as crianças são mais vulneráveis por seus tecidos e órgãos estarem em desenvolvimento e por respirarem grandes quantidades de ar em relação ao seu peso corporal. (MENDELL; HEATH, 2005). Os ambientes escolares podem apresentar proporcionalmente mais ocupantes que em escritórios de mesmo tamanho. Uma das razões é por questões de segurança, para que as crianças fiquem mais juntas, sem se dispersarem, propiciando um melhor controle por parte dos professores.

Abaixo, na Figura 9, os autores acima citados apresentam as hipóteses que relacionam o desempenho escolar com a qualidade do ar em ambiente interno:

Figura 9 Hipóteses que relacionam o desempenho escolar com a qualidade do ar interno.

Fonte: extraído e traduzido de Mendell; Heath, 2005

Como visto na Figura 9 acima, o desempenho dos alunos pode ser prejudicado pela ventilação, características da construção e a sua manutenção, podendo acarretar desconforto, distração, incômodo térmico, ou até mesmo, efeitos de saúde adversos, como alergias, dentre outros. Muitos alunos dentro de uma sala de aula também podem causar ressuspensão do material particulado (JANSSEN et al., 1999). Com isso, pode haver prejuízos na frequência ou comparecimento às aulas, prejudicando o desempenho escolar, afetando sobremaneira o aprendizado.

Em estudo feito em escolas do Porto, Portugal, relacionou-se a qualidade do ar interior com os problemas respiratórios das crianças. Foi visto que nenhuma escola ultrapassou níveis de COV, mas níveis de bactéria, MP_{2,5} e MP₁₀ excederam os níveis nacionais e os preconizados pela OMS (MADUREIRA, et al. 2015).

1.4 PADRÕES DA QUALIDADE DO AR

Os padrões de qualidade do ar do Estado de São Paulo foram estabelecidos em 1976, pelo Decreto Estadual nº 8468/76, e os padrões nacionais foram estabelecidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução CONAMA nº 003/90 (CONAMA, 1990). Essa resolução considerou a necessidade de ampliar o número de poluentes atmosféricos passíveis de monitoramento e controle no País. Em 1989, outra Resolução do

CONAMA instituiu o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR), com o intuito de determinar os objetivos a serem atingidos mediante a estratégia de controle fixada pelos padrões de emissão. Estes orientam a elaboração de Planos Regionais de Controle de Poluição do Ar.

De acordo com a resolução do CONAMA, não há diretriz para material particulado abaixo de 10 micrômetros, somente para os particulados totais em suspensão (PTS), classificado como padrão primário e secundário. O CONAMA define como padrão primário as concentrações que, quando superadas, poderão afetar a saúde da população. O padrão secundário é caracterizado pelas concentrações dos poluentes abaixo do mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população e ao meio ambiente em geral. Para o PTS, a média geométrica anual é de $60 \mu\text{g.m}^{-3}$ para o padrão secundário e $80 \mu\text{g.m}^{-3}$ para o primário e a média diária é de $150 \mu\text{g.m}^{-3}$ para o secundário e $240 \mu\text{g.m}^{-3}$ para o primário (CONAMA, 1990). Essa legislação abrange obrigatoriamente o controle dos Órgãos Governamentais das esferas Federal, Estadual e Municipal, que tem inclusive poder para criar alertas de situações (por exemplo, determinar uma área afetada), de modo a orientar a população, e delegar a cada região a autonomia de editar a legislação mais apropriada para o seu território.

Para o estado de São Paulo, há o decreto DE nº 59113/2013, no qual são estabelecidas as metas intermediárias, até atingir o padrão final, conforme mostrado na Tabela 7 abaixo:

Tabela 7 Padrões da Qualidade do Ar para o Estado de São Paulo.

Poluente	Tempo de Amostragem	MI 1 ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	MI 2 ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	MI 3 ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	PF ($\mu\text{g.m}^{-3}$)
Partículas totais em suspensão (PTS)	24 horas	-	-	-	240
	Média aritmética anual	-	-	-	80
Partículas inaláveis (MP ₁₀)	24 horas	120	100	75	50
	Média aritmética anual	40	35	30	20
Partículas finas (MP _{2,5})	24 horas	60	50	37	25
	Média aritmética anual	20	17	15	10

Legenda: Metas intermediárias (MI) 1, 2 e 3; Padrão final (PF)

Fonte: AL., 2013

Há também os valores preconizados pela OMS, mostrados na Tabela 8 a seguir:

Tabela 8 Concentrações recomendadas pela OMS para a qualidade do ar.

	Concentração ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Período
MP ₁₀	20	1 ano
	50	1 dia
MP _{2,5}	10	1 ano
	25	1 dia

Fonte: extraído de OMS, 2006 (traduzido)

Os valores da tabela acima podem ser aplicados tanto para ambientes externos quanto para ambientes internos, visto que não há evidência convincente da diferença de periculosidade do material particulado entre esses ambientes (OMS, 2010).

Há uma legislação muito antiga nos Estados Unidos, de 1971, que foi aplicada até 2012, referente ao PTS. A média anual é $60 \mu\text{g.m}^{-3}$ para o padrão secundário e $75 \mu\text{g.m}^{-3}$ para o primário e a média diária é de 150 para o padrão secundário e $260 \mu\text{g.m}^{-3}$ para o padrão primário, não podendo ser excedida nenhum dia do ano (EPA, 2016).

De acordo com Salthammer (2011), pesquisas para estudar a poluição em ambiente interno começaram na era industrial, em 1824, pelo engenheiro inglês Thomas Tredgold. O americano John Shaw Billings publicou em 1889 um artigo considerando a ventilação interna; a Sociedade Americana de Aquecimento e Ventilação recomendou apenas em 1915, um padrão. Em 1967, foi publicada uma diretriz com padrões de ventilação para a qualidade do ar interior.

O interesse da população sobre a poluição só começou após a Segunda Guerra Mundial, com os episódios do nevoeiro (*smog*) em Londres e Los Angeles. Isto ocorreu inicialmente para o ambiente externo e na década de 60 realizaram-se os primeiros estudos de compostos orgânicos em ambientes internos.

Em 1970 foi criada a Agência de Proteção Ambiental Americana e em 1974, a Alemã. Em 1978, em Copenhague, na Dinamarca, foi realizada a primeira conferência internacional sobre o ambiente interno e desde então ela ocorre de três em três anos.

A legislação do ambiente interno, além de não ser uniforme, pode ser contraditória, considerando também que misturas de substâncias ou partículas apresentem variação temporal e local, sujeitas à efeitos sinérgicos. Os valores de referência, informados por órgãos reguladores e os valores decorrentes da análise estatística, são exemplos da dificuldade que se apresentam para analisar os resultados, visto que o primeiro está baseado em aspectos mais

ligados à saúde e o segundo na ocorrência dos eventos (SALTHAMMER, 2011).

A Sociedade Finlandesa da Qualidade do Ar e Clima Interior recomenda padrão de MP_{10} de $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ (8 horas) para ambientes internos. O governo de Hong Kong também estabeleceu o mesmo valor da recomendação finlandesa, indicando excelente qualidade do ar interno para este mesmo período, e boa qualidade, $180 \mu\text{g.m}^{-3}$, para 8 horas (ALVES et al., 2013a).

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), no ano de 2000, editou a Resolução que se refere à qualidade do Ar Ambiental Interior, método de Amostragem e Análise de Concentração de Aerodispersóides em Ambientes Interiores. Esta prevê a manutenção do controle do ar em ambientes climatizados artificialmente, de forma a garantir a saúde e o bem-estar dos ocupantes desses recintos. Segundo determinação normativa, “o valor para aerodispersóides totais no ar deve ser menor ou igual a $80 \mu\text{g.m}^{-3}$, como indicador do grau de pureza do ar e limpeza do ambiente climatizado”.

Em Taiwan foi promulgada uma Lei para tratar sobre a poluição interna, com o objetivo de melhorar a qualidade do ar interior e de preservar a saúde pública em edifícios semifechados ou fechados e nos transportes públicos. Os poluentes controlados incluem: o monóxido de carbono, o dióxido de carbono, formaldeído, compostos orgânicos voláteis totais, fungos, bactérias, MP_{10} , $MP_{2,5}$, ozônio, e outras eventuais substâncias, considerando também a umidade do ar e temperatura. As autoridades competentes devem promover a integração do planejamento e a gestão da qualidade do ar interior e revisar regulamentos, padrões, métodos de medição, monitoramento e atribuir multas (EPACDO, 2001).

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

- Avaliar a qualidade do ar dentro de salas de aula de escolas paulistas através da determinação das espécies contidas no material particulado (HPA, oxi-HPA, elementos, íons, EC, OC e carbono grafítico).
- Caracterizar as fontes de emissão destas espécies a partir de cálculos das razões diagnósticas e de fatores de enriquecimento.
- Calcular os riscos carcinogênicos e mutagênicos das amostras e suas consequências na saúde humana, utilizando os índices obtidos em estudos laboratoriais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍTIOS DE AMOSTRAGEM

3.1.1 Escola de Aplicação da USP

Este sítio se encontra dentro do campus da Universidade de São Paulo (USP), na zona oeste da capital. É caracterizado pela arborização local e proximidade da Marginal Pinheiros, via de grande fluxo de carros e caminhões. Próximo da escola, encontra-se a portaria principal da Universidade, onde há intenso fluxo de ônibus e carros. Em um dos lados da escola, há um córrego que em algumas ocasiões, exala forte odor. Em paralelo ao córrego e ao prédio da escola, há uma horta, cuidada pelos alunos e professores.

A amostragem ocorreu dentro e fora da sala de aula, com cerca de 20 alunos de idade entre seis e sete anos. O horário compreendido pela amostragem é o referente ao funcionamento da escola, ou seja, das 7h às 18h.

Ocorreram quatro amostragens neste sítio, conforme retratado na Tabela 9 abaixo:

Tabela 9 Períodos das Amostragens (escola de Aplicação).

Época de amostragem
3 a 14 de novembro de 2014
16 a 27 de março de 2015
10 a 21 de agosto de 2015
7 a 11 de novembro de 2016

A seguir, se encontram fotos dos locais amostrados (Figuras 10 e 11):

Figura 10 Foto da sala de aula na escola de Aplicação da USP, indicando o amostrador de partículas.

Figura 11 Foto do amostrador colocado no ambiente externo da escola de Aplicação.

3.1.2 Escola Madalena de Almeida do Cais (Nova Granada)

A escola Madalena de Almeida do Cais está localizada em Nova Granada no extremo norte do Estado, a 475 quilômetros da cidade de São Paulo e aproximadamente 40 quilômetros da divisa com o Estado de Minas Gerais.

A cidade tem uma população de cerca de 19 mil habitantes (IBGE, 2014). Sua economia é voltada para o comércio (representando 65,5 % do PIB, a indústria, 26,1% do PIB e a agropecuária 8,2% do PIB) (PREFEITURA MUNICIPAL DE NOVA GRANADA, 2017).

No entorno das cidades e municípios vizinhos, há cultura de cana-de-açúcar e outros alimentos. Ainda ocorrem queimadas, embora de acordo com a lei, essa prática esteja proibida.

Próximo à escola, situada em zona urbana, fica a Rodovia Transbrasiliana, de fluxo intenso de caminhões, ônibus e carros.

A amostragem ocorreu dentro e fora da sala de aula, com cerca de 20 alunos de idade entre seis e sete anos.

A campanha de amostragem ocorreu de 2 a 12 de março de 2015, das 7h30 às 18h.

As figuras seguintes ilustram os locais amostrados (Figuras 12 e 13):

Figura 12 Foto da sala de aula (escola de Nova Granada) e do amostrador utilizado.

Figura 13 Foto do amostrador de partículas no ambiente externo da escola de Nova Granada.

3.1.3 Escola particular no bairro da Pompéia (SP)

Esta escola particular está situada no bairro da Pompéia, na zona oeste da capital, a qual apresenta predominância de residências e comércios. Está próxima a uma avenida de grande movimento.

A amostragem ocorreu dentro e fora da sala de aula, com 20 alunos de idade entre seis e sete anos. A amostragem ocorreu entre 9 e 23 de junho de 2015.

A escola permitiu a realização da amostragem, porém não autorizou a divulgação de seu nome e endereço, apenas e unicamente por questão de normas internas.

Segue abaixo fotos da sala de aula e local onde foram instalados os equipamentos (Figuras 14 e 15):

Figura 14 Foto da sala de aula evidenciando o local do amostrador (escola particular).

Figura 15 Foto do amostrador de partículas, colocado no ambiente externo, na escola particular.

3.1.4 Resumo das campanhas

Na Tabela 10 a seguir, estão descritos os períodos das campanhas de amostragem, os equipamentos e filtros utilizados e as espécies químicas determinadas.

Tabela 10 Local, período, equipamentos e filtros utilizados nas amostragens.

Escolas	Período	Equipamento	Filtro	Medidas
Aplicação (USP)	3-14 nov 2014	5 l.min ⁻¹	Fibra de quartzo	HPA, oxi-HPA
Nova Granada	2-12 mar 2015	15 l.min ⁻¹	Fibra de quartzo	HPA, oxi-HPA
Aplicação	16-27 mar 2015	15 l.min ⁻¹	Fibra de quartzo	HPA, oxi-HPA
Particular	9-23 jun 2015	15 l.min ⁻¹	Fibra de quartzo	EC e OC
Aplicação	10-21 ago 2015	15 l.min ⁻¹	Fibra de quartzo	HPA, oxi-HPA
		5 l.min ⁻¹	Fibra de quartzo	HPA, oxi-HPA
Aplicação	7-11 nov 2016	100 l.min ⁻¹	Policarbonato	Íons, elementos e carbono gráfico

3.2 COLETA DO MATERIAL PARTICULADO

Três equipamentos distintos foram utilizados para a coleta do material particulado MP₁₀ com filtro de fibra de quartzo. Na campanha de novembro de 2014, foi utilizado o Mini-Vol da marca Air Metrics, de vazão 5 l.min⁻¹.

Nas campanhas seguintes, foi utilizado outro amostrador de baixo volume Motorex (15 l.min⁻¹), equipamento desenvolvido pelo Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP (IAG-USP).

O princípio de ambos é o mesmo: a amostra passa por um dispositivo seletivo de tamanho, fazendo com que somente partículas iguais ou menores que 10 µm fiquem sedimentadas no filtro.

Em razão do volume diário amostrado ser relativamente baixo e, por consequência menor massa é coletada, foi utilizado um mesmo filtro para dois dias de amostragem, para os ambientes internos, e períodos de 8 a 10 horas, para ambientes externos.

Nestas campanhas, utilizou-se o critério de amostrar somente quando as crianças estavam dentro da sala de aula.

Em novembro de 2016, foi realizada a última e única campanha para coletar PTS, em filtro de fibra de quartzo, com bomba (GAST) de fluxo de cerca de 100 l.min⁻¹. O tempo de amostragem foi de 24 horas, por 5 dias, independentemente da ocupação da sala. Concomitantemente com esse amostrador, foi também utilizado o Mini-Vol de 5 l.min⁻¹, com filtro de policarbonato de 0,4 µm para determinação de carbono gráfico, de elementos e dos íons solúveis em água.

Após as amostragens realizadas, os filtros coletados foram colocados em placas de Petri e refrigerados, para evitar perdas ou reações com a matéria, como por exemplo, oxidações e

reações fotoquímicas.

Nas Figuras 16 a 18 abaixo, encontram-se fotos dos equipamentos utilizados em todas as campanhas de amostragem.

Figura 16 Foto do amostrador de partículas mini-Vol (5 l.min^{-1}), usado na escola de Aplicação.

Figura 17 Foto do amostrador de 15 l.min^{-1} , utilizado nas três escolas.

Figura 18 Foto dos amostradores de partículas totais (100 l.min^{-1}) utilizado na coleta de filtros na escola de Aplicação (2016).

3.3 DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES ATMOSFÉRICAS

Para calcular a concentração do material particulado foi utilizada uma balança MX-5 (Mettler Toledo), do laboratório do IAG-USP. Previamente e posteriormente à amostragem, os filtros foram ambientados durante 24 horas na sala de balança com temperatura constante e umidade relativa de 50% por 24 horas (GALVÃO et al., 2018).

As amostras obtidas nas coletas foram analisadas no laboratório de química atmosférica (GEQAt), do Instituto de Química da USP, para determinação dos HPA e seus derivados oxi-HPA. As amostras da campanha de junho de 2015 foram analisadas na Universidade de Aveiro, em Portugal, no Departamento de Ambiente e Ordenamento, para determinação de carbono elementar e orgânico. Na campanha de novembro 2016, além desses compostos orgânicos, foram também determinados os metais, íons solúveis em água e carbono grafítico.

3.4 MATERIAL EXPERIMENTAL

3.4.1 Preparo da vidraria e da amostra

Para a limpeza das vidrarias utilizadas em todas as etapas após a amostragem, foi

utilizado diclorometano. Após o uso da vidraria, foram feitos três ciclos de lavagem de trinta minutos cada: dois ciclos com detergente neutro e água natural e o último com água destilada.

Antes de cada coleta em campo, os filtros de fibra de quartzo de 47 mm foram queimados em mufla (Quimis) por 6 horas a 600°C e pesados. Após cada coleta realizada, foi feita nova pesagem, para cálculo da concentração do material particulado (CAUMO et al., 2017).

Todas as amostras foram submetidas à um sistema de agitação ultrassônica (3 ciclos de 20 minutos) para a extração dos poluentes, com 80 ml de diclorometano cada. Na extração de cada campanha, foi feita a junção dos filtros coletados no ambiente interno para obter massa suficiente para análise. O mesmo procedimento foi utilizado para os filtros coletados no ambiente externo. Na campanha de novembro de 2016 na Escola de Aplicação, os filtros foram extraídos separadamente. Em seguida, as amostras foram rotaevaporadas (VASCONCELLOS et al., 2011).

3.4.2 Fracionamento

A seguir, foi feita uma cromatografia de adsorção em coluna de fracionamento (30 x 0,7 cm), preenchida com 3,2 gramas de sílica gel (granulação 0,040-0,063 mm; 230-400 *mesh*) e 1,8 grama de alumina (óxido de alumínio), que foram previamente aquecidos na mufla por 4 horas, a 400°C (GOGOU; APOSTOLAKI; STEPHANOU, 1998; PEREIRA et al., 2017).

Uma primeira eluição foi feita com 40 mL de *n*-hexano, para coletar a fração 1 e obter os *n*-alcanos. A segunda eluição é feita com mistura de 50 mL de *n*-hexano e 50 mL de diclorometano, para se obter a fração 2, onde estão os HPA e seus derivados (WEI et al., 2012). Após fracionamento e evaporação dos frascos coletores, a amostra é filtrada e transferida para outro frasco onde é secado com nitrogênio. A Figura 19 mostra o fracionamento em coluna:

Figura 19 Fracionamento e coleta das frações; 1 à esquerda e 2 à direita.

3.5 ANÁLISE DAS FRAÇÕES

3.5.1 Metodologia analítica para determinação dos HPA

A fração 2 obtida, contendo os HPA e seus derivados, foi analisada por um cromatógrafo a gás acoplado ao detector por espectrometria de massas (Shimadzu QP-2020) CGEM. A coluna utilizada para separação dos compostos foi RTX-1MS 30 x 0,25 (0,25) e o gás hélio como gás de arraste (99,9997% pureza e 2,27 ml.min⁻¹). As injeções foram feitas automaticamente no modo *splitless*, com volume de 3 µL. A temperatura do injetor foi programada para 300°C. As corridas operaram no método de ionização por impacto de elétrons e foram obtidas no modo SIM (*Select Ion Monitoring*).

A programação da temperatura foi iniciada em 80°C e mantida por 4 minutos. Em seguida, empregando-se a razão de aquecimento de 20°C/min até atingir 200°C, que foi mantida por 2 minutos. Na sequência, a razão de aquecimento utilizada foi de 4°C/min até atingir 270°C, que foi mantida por 2 minutos. Por fim, a razão de aquecimento de 5°C/min, até atingir 280°C

foi mantida por 23,5 minutos (adaptado de VASCONCELLOS, 1996).

O padrão (Supelco EPA525 Mix B) continha a mistura de acenaftileno; antraceno; benzo(a)antraceno; benzo(a)pireno; benzo(b)fluoranteno; benzo(k)fluoranteno; benzo(g,h,i)perileno; criseno; dibenzo(a,h)antraceno; fluoreno; fenantreno; indeno(1,2,3-c,d)pireno). Foram acrescentados os padrões de coroneno, benzo(e)pireno e fluoranteno (Sigma). O tempo de corrida foi de 57 minutos.

3.5.2 Metodologia analítica para determinação dos oxi-HPA

Os compostos da classe dos oxi-HPA foram analisados por um cromatógrafo a gás (Agilent 7820) acoplado com detector de espectrometria de massas (Agilent 5975) CGEM. A coluna utilizada para separação dos compostos foi VF-5MS 30 x 0,25 (0,25) e gás de arraste hélio (99,9992% pureza e 1,2 ml.min⁻¹). Os dados foram adquiridos pelo Software Chemstation.

A temperatura do injetor foi programada para 290°C e as amostras foram introduzidas manualmente no modo *splitless*, com volume de 1 µL. O programa de temperatura do forno começa em 80°C e mantido por 4 minutos e em seguida incrementada a 40°C/min até atingir 150°C, sendo mantido por 5 minutos. Depois, com razão de aquecimento de 5°C/min para 300°C, mantido por 10 minutos (WEI et al. 2012).

O padrão continha a mistura de 9-fluorenona (Sigma); 9,10-antraquinona (Chem Service); benzo(a)antraceno-7,12-diona (Sigma); 2-metilantraquinona (Sigma). O tempo de corrida foi de 50,75 minutos.

3.6 DETERMINAÇÃO DE EC E OC

As análises de EC e OC foram realizadas na Universidade de Aveiro, em Portugal, no equipamento desenvolvido pelo próprio laboratório. É um sistema termo-óptico, que se baseia na dessorção/oxidação térmica do carbono particulado para CO₂ e determinado por espectrofotometria não-dispersiva de infravermelho (CASTRO et al., 1999). Para esta técnica, devem ser utilizados filtros de fibra de quartzo, pois são capazes de suportar tratamentos em alta-temperatura (NOZIÈRE et al., 2015).

No equipamento são inseridos dois pedaços de filtro com 9 milímetros de diâmetro por corrida, com duração de 24 minutos, para cada par de filtro de amostra. Em cada filtro, é feita uma duplicata.

Para separar o OC em duas frações de progressivas volatilidades, o aquecimento foi realizado em condições anóxicas. A primeira fração, OC₁, é obtida a temperaturas abaixo de 200°C e corresponde à volatilização de compostos orgânicos com massas moleculares mais baixas. A segunda fração, OC₂, obtida com temperatura variando entre 200 e 600°C, consiste na decomposição e oxidação de espécies com massa molar mais alta.

A fração remanescente é queimada/evaporada a 850°C sob fluxo de gás contendo oxigênio. Essa última fração contém OC que foi pirolisado durante o aquecimento em atmosfera inerte e o EC. A determinação do EC sofre interferência do carbono pirolisado. Deste modo, através de um feixe de laser e um fotodetector (que mede a transmitância luminosa do filtro), é feita a avaliação contínua do escurecimento do filtro (ALVES et al. 2011; ALVES et al., 2014a).

A metodologia desenvolvida pela Universidade de Aveiro para análise de material particulado carbonáceo pode ser comparada com o protocolo europeu (*European Supersites for Atmospheric Aerosol Research*), não apresentando diferenças significativas em um nível de 95% de confiança (ALMEIDA, 2009; NUNES et al. 2010).

Abaixo, na Figura 20, se encontra a foto do equipamento de EC e OC construído na Universidade de Aveiro:

Figura 20 Equipamento termo-óptico para determinação de EC e OC.

3.7 DETERMINAÇÃO DO CARBONO GRAFÍTICO

Para a análise de carbono grafítico foi utilizado o refletômetro *Smoke Stain*

Reflectometer, Diffusion System, modelo EEL 43M, pertencente ao Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (LAPAt) do IAG-USP, como mostrado na Figura 21 abaixo. Esse refletômetro possui uma lâmpada de tungstênio que ilumina o filtro e se obtém o valor de refletância. Quanto menor for a intensidade da luz refletida, maior é a quantidade de carbono grafítico presente na amostra (LIMA, 2015). Esse equipamento foi utilizado na análise dos filtros de policarbonato, da campanha de novembro de 2016.

Para o cálculo da concentração do carbono grafítico das amostras coletadas com filtros de policarbonato, a equação 4 abaixo foi utilizada, obtida empiricamente a partir de padrões gravimétricos (MIRANDA et al., 2012):

$$\text{Carbono grafítico } [\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}] = ((82,794 - (73,206 * \log(R)) + 15,901 * (\log R^2)) * A/V \quad (4)$$

Sendo: R: média da refletância (%)

A: área do filtro (cm^2)

V: volume de ar amostrado (m^3)

Figura 21 Equipamento para a determinação de carbono grafítico (Refletômetro).

3.8 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS

A técnica de fluorescência de raios-X é utilizada de forma não destrutiva, para qualificar

e quantificar diversos elementos, podendo ser a amostra sólida, líquida ou em pó e com diversas aplicações, como na área acadêmica, ambiental, dentre outras (ARDID et al., 2004; ANGEYO et al., 2012; THOLKAPPIAN et al., 2018; MOHAMMED et al., 2016).

A amostra é irradiada com raios-X para se determinar qualitativamente e quantitativamente os elementos que compõem a amostra (com número atômico maior que o sódio) (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Através da técnica EDXRF (fluorescência de raios-X dispersiva em energia), foi feita a determinação de elementos, utilizando o equipamento EDX-720HS (Shimadzu), pertencente ao LAPAt do IAG-USP, conforme Figura 22 abaixo. Esse equipamento foi utilizado para a análise dos filtros de polycarbonato, da campanha de novembro de 2016.

Figura 22 Espectrômetro de fluorescência de raio-X dispersivo de energia, para determinação dos elementos.

De acordo com Holler; Skoog; Crouch, 2009,

“os raios-x são constituídos por radiação eletromagnética de comprimento de onda curta, produzida pela desaceleração de elétrons de alta energia ou pela transição de elétrons dos orbitais internos dos átomos. O intervalo de comprimento de onda varia de cerca de 10^{-5} Å a 100 Å, porém a espectroscopia convencional fica restrita à região de 0,1 a 25 Å ($1 \text{ Å} = 0,1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m}$)”.

Ainda de acordo com os autores acima, os raios-X podem ser gerados de várias maneiras: por uma fonte de radiação síncrotron, por uma fonte radioativa que através do seu decaimento gera raios-X, pelo bombardeamento de um feixe de elétrons de alta energia em um

alvo metálico e pela geração de um feixe secundário de fluorescência de raios-X, a partir da exposição de uma substância a um feixe primário de raios-X.

O equipamento utilizado possui um tubo de raio-X, no qual um catodo aquecido produz os elétrons para o anodo metálico, com uma diferença de potencial de até 100 kV. Na colisão dos elétrons com o anodo, parte da energia do feixe é convertida em calor e parte é convertida em raios-X. Para que haja sinal elétrico, é necessário que ocorra a transformação dessa energia, através de transdutores, que podem ser de três formas distintas: a gás, de semicondutores e contadores de cintilação. No equipamento utilizado, o transdutor é o semicondutor Si(Li), ou seja, de silício com lítio difundido. Para diminuição do ruído eletrônico durante o uso, o detector e o pré-amplificador devem estar termostatizados em baixas temperaturas, com o auxílio de N_{2(l)} (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

3.9 DETERMINAÇÃO DE ÍONS SOLÚVEIS EM ÁGUA

A extração dos íons dos filtros de polycarbonato foi feita em um tubo contendo 10 ml de água ultrapura, com rotação em mesa agitadora. Posteriormente, os extratos foram filtrados e analisados em cromatógrafo de íons (Metrohm 850 Professional IC com amostrador automático 863 Compact Autosampler, para cátions e 861 Compact Ion Chromatography, para ânions), pertencentes ao LAPAt, do IAG-USP.

Os seguintes cátions e ânions foram determinados, respectivamente: Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺; F⁻, Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻.

A coluna utilizada para determinação de cátions foi a Metrosep C4- 150/4.0, com 4,0 mmol.l⁻¹ de ácido tartárico/0,75 mmol.l⁻¹ de ácido dipicolínico como eluentes, de vazão 1,0 mL.min⁻¹. Para ânions, foi utilizada a coluna Metrosep A Supp 5- 250/4.0, com eluente de 4,0 mmol.l⁻¹ de Na₂CO₃/1,0 mmol.l⁻¹ de NaHCO₃ de vazão 0,7 mL.min⁻¹ e um sistema de supressão química de solução 50 mmol.l⁻¹ de ácido sulfúrico e água deionizada, de vazão 0,8 mL.min⁻¹ (VIEIRA-FILHO; PEDROTTI; FORNARO, 2016).

3.10 RESUMO DO PROCEDIMENTO ANALÍTICO

Na Figura 23, resume-se o procedimento analítico:

Figura 23 Resumo do procedimento analítico.

3.11 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

3.11.1 Análise dos brancos

Com o objetivo de verificar os contaminantes, foi realizada toda metodologia nos filtros de fibra de quartzo (brancos), da mesma forma como nos filtros amostrados. Os filtros foram aquecidos em mufla, extraídos, fracionados e os extratos foram analisados por cromatografia.

3.11.2 Teste de recuperação

O ensaio de recuperação é o método mais empregado para a validação de processos analíticos, para verificação da exatidão do método, ou seja, a quantidade de determinado analito recuperado em relação à quantidade real que está na amostra (BRITO et al., 2003).

Para fazer o ensaio de recuperação, seguiu-se a mesma metodologia de um filtro amostrado: ele foi previamente aquecido na mufla e depois, padrões de referências conhecidas foram acrescentados. Posteriormente, seguiram-se as etapas de extração, fracionamento e análise, como descritos acima, na metodologia.

A recuperação pode ser calculada da seguinte forma (INMETRO, 2007):

$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100 \quad (5)$$

Sendo: C_1 = concentração determinada no filtro com padrão

C_2 = concentração determinada no filtro sem padrão

C_3 = concentração conhecida do padrão adicionado

O teste de recuperação apresentou os resultados mostrados na Tabela 11:

Tabela 11 Teste de recuperação para HPA.

Composto	Recuperação (%)
Fluoreno	63
Fenantreno	76
Antraceno	43
Fluoranteno	71
Pireno	62
Benzo(a)antraceno	52
Criseno	56
Benzo(b)fluoranteno	66
Benzo(k)fluoranteno	59
Benzo(e)pireno	79
Benzo(a)pireno	54
Indeno(1,2,3-c,d)pireno	69
Dibenzo(a,h)antraceno	70
Benzo(g,h,i)pireno	72
Coroneno	102

O teste de recuperação de oxi-HPA apresentou os resultados contidos na Tabela 12 abaixo:

Tabela 12 Teste de recuperação para oxi-HPA.

Composto	Recuperação (%)
9-fluorenona	87
2-metilantraquinona	89
Benzo(a)antraceno-7,12-diona	115
9,10-antraquinona	94

As recuperações encontradas estão compreendidas entre 43 e 102% para os HPA e entre 87 a 115% para os oxi-HPA e podem ser comparáveis com o estudo de WEI e colaboradores (2012).

3.11.3 Curvas analíticas

Com o auxílio do padrão externo de oxi-HPA, foi possível determinar as espécies através das curvas analíticas. As curvas foram feitas com o mínimo de 5 pontos e $R^2 \geq 0,99$.

Para a determinação dos HPA, foi utilizado o método de fator de resposta, ou seja, a razão da área pela concentração (GOGOU; APOSTOLAKI; STEPHANOU, 1998).

3.11.4 Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) é a menor quantidade de analito que pode ser encontrado pela técnica instrumental (RIBEIRO et al., 2008). A seguir são destacadas três formas de calcular o limite de detecção. A primeira delas é através do método visual (utilizado neste trabalho), realizando análise de amostras com baixas concentrações das espécies (até a menor massa observada), de forma que haja distinção do sinal analítico e do ruído. A segunda é a determinação da relação sinal ruído; é determinado a partir da comparação do sinal analítico de uma amostra de baixa concentração do analito com o sinal do branco. Esse método só pode ser aplicado para processos analíticos que apresentam linha de base (BRITO et al., 2003). A terceira forma é obtido através da fórmula (ICH, 2005):

$$LD = \frac{3,3 \sigma}{s} \quad (6)$$

Sendo: σ = desvio-padrão da resposta

S = coeficiente angular da curva analítica

O limite de quantificação é o menor nível no qual o analito pode ser determinado quantitativamente, com exatidão e precisão. Pode ser determinado pelas mesmas duas primeiras formas descritas acima para o limite de detecção, e seu cálculo é mostrado na seguinte equação (ICH, 2005):

$$LQ = \frac{10 \sigma}{S} \quad (7)$$

Sendo,

σ = desvio padrão da resposta

S = coeficiente angular da curva analítica

Neste trabalho, o limite de quantificação para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos foi 0,625 ppb (método visual). Para os oxi-HPA os limites de quantificação foram: 62,5 ppb (9-fluorenona); 86,4 ppb (2-metilantraquinona); 82 ppb (benzo(a)antraceno-7,12-diona); 104 ppb (9,10-antraquinona).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS DE SÃO PAULO

São Paulo está localizado a cerca de 800 metros do nível do mar, e como média histórica apresenta 1465 milímetros por ano de pluviosidade. Conceitualmente, São Paulo apresenta clima subtropical úmido de verão quente (MIRANDA et al., 2012; ALVARES et al., 2013).

O verão austral de 2014 apresentou seca, a qual inclusive afetou a geração de energia elétrica, a agricultura e a disponibilidade da água para consumo humano. A precipitação mensal ocorrida no período de dezembro de 2013 e no ano de 2014 inteiro foi muito mais baixa do que a média climatológica mensal do período compreendido entre 1981 a 2010. Foi possível observar que os meses de outubro e novembro de 2014 foram mais secos que no mesmo período de 2013, além do mês de outubro ter registrado o maior déficit de chuva desde 1981 (COELHO; CARDOSO; FIRPO, 2016).

Conforme o relatório da CETESB, durante o ano de 2015, a média das temperaturas máximas foram superiores às médias climatológicas mensais. As precipitações durante os meses de fevereiro e março também foram superiores às médias climatológicas (na maior parte das regiões do Estado), característica vinculada à Zona de Convergência de Umidade e à Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS). As maiores concentrações de ozônio foram observadas na primavera e verão.

No mês de junho a distribuição de dias de chuva foi irregular, porém ficou superior ou próxima da média climatológica. Em 2015, ocorreu um número maior de dias favoráveis para a dispersão de poluentes no inverno mais significativa do que nos últimos dez anos. Nos meses de maio, julho e setembro de 2015, os acumulados mensais de chuva foram superiores ou próximos às respectivas médias climatológicas. Ainda de acordo com o relatório, na Região Metropolitana de São Paulo, a maior causa da redução da qualidade do ar é resultante da poluição proveniente de veículos. Por este motivo, medidas como a proibição de circulação de parte da frota por determinadas horas do dia ocorrem em determinados locais da região metropolitana de São Paulo. A região metropolitana de São Paulo somava mais de 7 milhões de veículos em 2014, representando quase a metade dos automóveis existentes no Estado (CETESB, 2016).

Em 2016, as precipitações foram superiores às médias climatológicas na maior parte do tempo e houve episódios de alta concentração de ozônio nos meses de maior incidência de radiação solar, como janeiro, abril, outubro, novembro e dezembro. Em novembro ocorreram

alguns extremos de precipitação (acima das médias climatológicas) por causa da formação de regiões de convergências de umidade e da passagem de sistemas frontais, sem ter ocorrido episódios de ZCAS (típicos dessa época do ano) (CETESB, 2017a).

4.2 CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS DE NOVA GRANADA

O clima da cidade de Nova Granada, situada a noroeste de São Paulo, tem como característica ser mais quente que a da capital. Ela apresenta clima subtropical úmido de verão quente (ALVARES et al., 2013). No período de amostragem, a temperatura variou entre 27,9 a 33,3°C (QUALAR, 2017) e a pluviosidade ao longo do mês foi de 281 mm (PREFEITURA MUNICIPAL DE NOVA GRANADA, 2018).

4.3 CONCENTRAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO

4.3.1 Campanha de junho de 2015 (escola particular)

Para a campanha de junho de 2015, as concentrações do material particulado se encontram no Gráfico 1. O diagrama de caixa mostra a variação da concentração de MP_{10} e a mediana das concentrações. No ambiente interno, 50% das amostras apresentaram concentração entre $7 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $32 \mu\text{g.m}^{-3}$. A mediana da concentração foi $14 \mu\text{g.m}^{-3}$. Quanto ao ambiente externo, a variação foi menor, 50% das amostras apresentaram concentrações entre $27 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $44 \mu\text{g.m}^{-3}$ e a mediana da concentração foi $37 \mu\text{g.m}^{-3}$. Comparando o ambiente interno com o externo, observa-se que o ambiente externo apresentou concentração de material particulado mais elevada e a mediana da concentração de MP_{10} do ambiente interno está em conformidade com o valor recomendado pela ANVISA ($80 \mu\text{g.m}^{-3}$) para ambientes climatizados.

A concentração encontrada nesta escola pode ser melhor comparada com o padrão da Sociedade Finlandesa da Qualidade do Ar e Clima Interior ($20 \mu\text{g.m}^{-3}$), para 8 horas de amostragem e com a diretriz do governo de Hong Kong, que estabeleceu $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ como excelente qualidade do ar interno para MP_{10} para o mesmo período de amostragem (ALVES et al., 2013a). No entanto, é possível observar que houve dias de que a concentração recomendada foi ultrapassada.

Gráfico 1 Concentrações do material particulado, para ambientes internos e externos, na campanha de junho de 2015 (escola particular).

Comparando os resultados com as resoluções da CETESB ($120 \mu\text{g.m}^{-3}$) e OMS ($50 \mu\text{g.m}^{-3}$, as quais compreendem 24 horas como período de amostragem, diferentemente do presente estudo), as concentrações encontradas foram mais baixas.

Um estudo realizado na França, também considerou o período de amostragem de doze horas, com início às 7:00 horas da manhã, em dois sítios. No verão de 2009 foi feita a amostragem em um subúrbio e em 2010, em local de tráfego intenso. Na primeira campanha, longe de fontes de emissão direta, a concentração foi de $14 \mu\text{g.m}^{-3}$. Na segunda campanha, em local de tráfego intenso, a concentração de MP_{10} durante o dia foi de $40 \mu\text{g.m}^{-3}$, comparável com os resultados obtidos no ambiente externo da escola particular ($37 \mu\text{g.m}^{-3}$) (RINGUET et al., 2012).

As concentrações das amostras coletadas no ambiente interno escolar foram mais baixas que no ambiente externo, provavelmente, devido ao ambiente compacto, a constante limpeza e a boa ventilação da sala de aula (conforme mostrado nas Figuras 14 e 15).

Um estudo foi realizado pelo nosso grupo, em seis restaurantes (pizzarias e churrascarias) e em seis escritórios no Estado de São Paulo e Rio de Janeiro com diferentes sistemas de ventilação e em churrascarias com diversos tipos de combustíveis (carvão, madeira, eletricidade, gás liquefeito de petróleo e etanol) (MIGUEL et al., 1995). Os resultados mostraram que a concentração do material particulado em ambiente interno foi maior em três dos restaurantes e nos outros três, a concentração no ambiente interno se igualou ao ambiente

externo. A maioria dos restaurantes estava situada no nível da rua, sofrendo influência das emissões veiculares e dos combustíveis utilizados. Em um dos restaurantes, que utilizava carvão, a concentração do material particulado para ambiente interno foi aproximadamente três vezes maior que em ambiente externo. Para os escritórios, apenas dois sítios apresentaram a concentração de material particulado maior em ambiente externo. Um dos escritórios apresentou maior concentração de material particulado em ambiente interno, sendo isso atribuído à falta de ventilação adequada, visto que a taxa de troca de ar afeta a concentração de poluentes (MIGUEL et al., 1995).

Outro estudo realizado (2006), em uma residência típica no centro de Atenas, na Grécia (em área residencial densamente povoada, próxima de área comercial e de avenida de grande movimento), avaliou o ambiente interno e o externo. Os amostradores foram colocados no terraço da residência e na sala de estar do primeiro andar do edifício. As concentrações obtidas em ambiente interno foram mais baixas e variaram menos que as do ambiente externo; isso foi atribuído à menor influência das condições meteorológicas (DIAPOULI; CHALOULAKOU; SPYRELLIS, 2008).

4.3.2 Campanha de agosto de 2015 (escola de Aplicação da USP)

Para a campanha de agosto de 2015, na Escola de Aplicação, as concentrações do material particulado se encontram no Gráfico 2:

Gráfico 2 Concentrações do material particulado, para ambientes internos e externos, na campanha de agosto de 2015 (escola de Aplicação da USP).

Como observado no gráfico acima, o ambiente interno apresentou concentração mediana mais elevada que o ambiente externo ($131 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $104 \mu\text{g.m}^{-3}$), e menor variação das concentrações mínima e máxima. Foi constatada a menor frequência de limpeza da sala de aula (em relação à escola particular), a localização desta (próximo da horta e do pátio) e a ressuspensão da poeira com as atividades das crianças. Outro motivo que pode ter influência é a ventilação insuficiente para a quantidade de ocupantes do local.

Um estudo realizado em Portugal, em uma escola primária de Aveiro com 25 alunos, entre fevereiro e maio de 2011, apresentou as seguintes concentrações de MP_{10} , para ambientes internos e externos, na Figura 24 abaixo:

Figura 24 Concentrações do MP_{10} em ambiente externo e interno em Aveiro.

Fonte: extraído e traduzido de ALVES et al., 2014b

A média da concentração em ambiente interno foi mais alta que no ambiente externo ($107 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $36 \mu\text{g.m}^{-3}$, respectivamente). Esses valores sugerem que houve forte influência da movimentação decorrente da atividade dos ocupantes, o que pode ter provocado a ressuspensão da poeira (ALVES et al., 2014b). Isso também foi observado nesta amostragem.

Em estudo realizado em Hong Kong em cinco salas de aula (naturalmente ventiladas ou com ar-condicionado), foi medida a concentração de MP_{10} durante 24 horas. A escola caracterizada como TC (mostrada na Figura 25 abaixo) está situada em uma área urbana com as principais estradas em seu entorno, possui janelas com vidros duplos, dois aparelhos de ar condicionado e cinco ventiladores de exaustão. A escola SF está situada em uma área residencial urbana, possui ar-condicionado dentro da sala, proveniente de uma torre de

refrigeração. As salas de aula das escolas MFS, MFC e SJ são ventiladas naturalmente. A escola MFS está localizada em uma área rural com uma área industrial nas proximidades. A escola MFC está em uma encosta perto de uma área residencial/industrial e a escola SJ está em uma área residencial. As concentrações de MP_{10} medidos variaram de 21 a $617 \mu\text{g.m}^{-3}$ (LEE; CHANG, 1999).

Abaixo é ilustrada, na Figura 25, a distribuição do material particulado encontrado por Lee e Chang, 1999.

Figura 25 Distribuição do material particulado em Hong Kong.

Fonte: extraído e traduzido de Lee e Chang, 1999

Na escola TC, em razão das janelas de vidro duplo ficarem fechadas, a concentração de MP_{10} foi mais baixa ($\sim 100 \mu\text{g.m}^{-3}$). As concentrações internas e externas de MP_{10} da escola SF foram semelhantes (também próximas de $100 \mu\text{g.m}^{-3}$). A escola MFS apresentou a maior concentração de MP_{10} em ambiente interno e uma das maiores concentrações no ambiente externo, ambas excederam a recomendação de Hong Kong da qualidade do ar ($180 \mu\text{g.m}^{-3}$). A escola MFS está localizada em área rural com rodovias próximas. Os altos níveis de MP_{10} foram atribuídos às emissões veiculares. As concentrações na escola MFC foram próximas no ambiente interno e externo ($\sim 100 \mu\text{g.m}^{-3}$). As altas concentrações de MP_{10} obtidas na escola SJ foram originadas pelas atividades de construção dentro do campus ($\sim 180 \mu\text{g.m}^{-3}$). Desta forma, a recomendação do estudo foi no sentido de que ocorresse uma limpeza/manutenção nos filtros dos equipamentos de ar condicionado, para reduzir os níveis de MP_{10} no interior.

Comparando os resultados do presente trabalho com o estudo de 2012 de Ringuet e outros autores (amostragem realizada em 12 horas em ambiente externo), referenciado anteriormente, verificou-se que a concentração obtida na campanha de amostragem de agosto

de 2015 ($104 \mu\text{g.m}^{-3}$) foi muito superior ao estudo francês ($40 \mu\text{g.m}^{-3}$). Vale ressaltar que a campanha realizada na escola brasileira foi realizada no inverno, estação propícia à acumulação de poluentes e baixa pluviosidade. No período da amostragem, não houve ocorrência de chuvas (QUALAR, 2017), ao passo que o estudo francês foi realizado no verão.

Em estudo do nosso laboratório, realizado em São Paulo, em 2013, na Cidade Universitária, no período de inverno, com 24 horas de amostragem em ambiente externo, a média da concentração de MP_{10} foi acima de $93 \mu\text{g.m}^{-3}$ (PEREIRA et al., 2017). Este valor encontra-se próximo do encontrado neste trabalho, visto que a mediana apresentou concentração de MP_{10} de $104 \mu\text{g.m}^{-3}$. Estes valores também se encontram dentro do limite estabelecido pela CETESB, na qualidade do ar de São Paulo e no estabelecido para o país, pelo CONAMA. No entanto, a concentração ultrapassou duas vezes o valor recomendado pela OMS ($50 \mu\text{g.m}^{-3}$).

4.3.3 Campanha de novembro de 2016 (escola de Aplicação da USP)

Para a campanha de novembro de 2016, na escola de Aplicação, houve uma mudança no critério da amostragem. O equipamento amostrou por 24 horas, independentemente da ocupação da sala, durante cinco dias. O equipamento utilizou filtro de fibra de quartzo para a coleta do material particulado total em suspensão (PTS). O resultado é mostrado no Gráfico 3 abaixo:

Gráfico 3 Concentrações de particulados totais em suspensão, para ambientes internos e externos, na campanha de novembro de 2016 (escola de Aplicação da USP).

Neste gráfico, a mediana da concentração para o ambiente interno foi de $31 \mu\text{g.m}^{-3}$ e para o ambiente externo foi de $19 \mu\text{g.m}^{-3}$.

As concentrações de PTS para o ambiente interno e externo se encontraram abaixo dos limites aceitáveis pelo CONAMA ($240 \mu\text{g.m}^{-3}$ para o padrão primário e $150 \mu\text{g.m}^{-3}$ para o padrão secundário) e pela ANVISA ($80 \mu\text{g.m}^{-3}$). Para a recomendação da EPA, a concentração também está abaixo da concentração sugerida. Pôde-se observar que a mediana da concentração obtida no ambiente interno encontra-se mais alta que a do ambiente externo.

Em estudo realizado no Rio de Janeiro, foram coletadas amostras (PTS) em quatro sítios diferentes, dentre eles a floresta da Tijuca, o túnel Rebouças, a Cinelândia e o parque Quinta da Boa Vista. O túnel Rebouças apresentou concentração de $332 \mu\text{g.m}^{-3}$, a Cinelândia $348 \mu\text{g.m}^{-3}$, o parque Quinta da Boa Vista apresentou $227 \mu\text{g.m}^{-3}$ e a floresta da Tijuca, $27 \mu\text{g.m}^{-3}$. Embora as amostragens tenham sido feitas em períodos diferentes, verificou-se que existe quase o mesmo nível de poluição no túnel e na Cinelândia, visto a densidade de tráfego e emissão veicular (no túnel passam cerca de 3500 veículos por hora e na Cinelândia em torno de 3200). O parque Quinta da Boa Vista apresentou um nível intermediário na concentração de PTS (aproximadamente 1600 veículos por hora). Apesar de também estar rodeada pela cidade, a Floresta da Tijuca apresentou baixos níveis de concentração, justificado pela sua área grande ($5.650.525 \text{ m}^2$) (AZEVEDO; MOREIRA; SIQUEIRA, 1997). A concentração no ambiente externo na escola de Aplicação apresentou concentração abaixo das encontradas neste estudo.

Outro estudo em PTS, realizado em sete salas de aula em uma universidade de Pequim, no outono e inverno, encontrou $226,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ como concentração média (LIU et al., 2004), muito mais alta do que a encontrada na escola brasileira ($31 \mu\text{g.m}^{-3}$).

A partir do cálculo da concentração de PTS, foi possível observar a variação ao longo das campanhas do mês de novembro, no Gráfico 4 abaixo:

Gráfico 4 Distribuição da concentração de PTS ($\mu\text{g.m}^{-3}$) ao longo das campanhas do mês de novembro para o ambiente interno e externo (escola de Aplicação).

É possível observar que o ambiente interno e o externo apresentam perfil semelhante da concentração de MP_{10} . Como mostrado também no Gráfico 3, as concentrações de MP_{10} foram mais altas para o ambiente interno.

No mesmo período de amostragem, também foram realizadas coletas de MP_{10} com o Mini-Vol (Air Metrics), porém com filtros de policarbonato. O período de funcionamento foi de 12 horas ininterruptas, como mostrado abaixo, no Gráfico 5:

Gráfico 5 Concentrações do MP_{10} , para ambientes internos e externos, na campanha de novembro de 2016, para filtros de policarbonato (escola de Aplicação da USP).

A mediana da concentração em ambiente interno foi de $52 \mu\text{g.m}^{-3}$ e para o ambiente externo foi de $36 \mu\text{g.m}^{-3}$. Para o ambiente interno, a mediana está relativamente próxima do recomendado pela OMS, de $50 \mu\text{g.m}^{-3}$, porém houve dias de ultrapassagem da concentração. As concentrações do ambiente externo encontram-se dentro dos valores recomendados pela OMS e dentro da legislação da CETESB, para a cidade de São Paulo.

Em São Paulo, em estudo feito com impactador de cascata colocado na sala de estar de 59 residências de idosos por 24 horas, sendo que dentre esses, seis idosos eram fumantes, encontrou-se a concentração de $35,2 \mu\text{g.m}^{-3}$ para MP_{10} (SEGALIN et al., 2017). A concentração obtida dentro da sala de aula foi maior do que os das residências do estudo referenciado ($52 \mu\text{g.m}^{-3}$).

A partir das coletas com filtro de polycarbonato para a campanha de novembro, foi possível observar a variação em ambos os ambientes ao longo da campanha, como visto no Gráfico 6 abaixo:

Gráfico 6 Distribuição do MP_{10} ao longo da campanha de novembro, utilizando filtros de polycarbonato (escola de Aplicação).

Como se pode verificar no Gráfico 6 acima, o perfil da concentração de MP_{10} dos ambientes interno e externo são semelhantes. As concentrações foram mais altas para o ambiente interno.

4.4 CONCENTRAÇÃO DOS HPA

A determinação dos HPA abrangeu todas as campanhas realizadas na escola de Aplicação da USP e na escola de Nova Granada. Na Tabela 13 abaixo, são apresentadas as concentrações para a escola de São Paulo.

Para a campanha de novembro de 2014, todos os compostos apresentaram concentrações mais altas no ambiente externo do que no interno. A soma da concentração dos HPA em ambiente interno foi cerca de 78 pg.m^{-3} e a de ambiente externo 155 pg.m^{-3} .

Nas campanhas de 2015, na amostragem de março, o ambiente interno apresentou concentração mais alta para todos os compostos. Os compostos mais abundantes para o ambiente externo foram BeP, Cor e BPe. O composto BeP remete a emissões da queima de gasolina (KHALILI; SCHEFF; HOLSEN, 1995), o Cor é conhecido como um indicador da queima de gasolina (MASCLET; MOUVIER; NIKOLAOU, 1986) e o BPe também está associado a emissões veiculares (ROGGE et al., 1993). A soma da concentração dos HPA em ambiente interno foi de 857 pg.m^{-3} e a de ambiente externo 131 pg.m^{-3} .

Na campanha de agosto do mesmo ano, a maioria dos compostos apresentou concentrações mais elevadas no ambiente interno. A soma da concentração dos HPA em ambiente interno foi de 300 pg.m^{-3} e a de ambiente externo 215 pg.m^{-3} . No ambiente externo, os compostos BbF e BPe, apresentaram concentração superior ao ambiente interno. Assim como o BPe, o BbF, também sinaliza a emissões veiculares (CINCINELLI et al., 2007; LI; KAMENS 1993). Os compostos mais abundantes para o ambiente interno foram: BeP, DBA e Cor. O DBA foi o composto que apresentou as concentrações mais altas em ambiente interno em 3 das 4 campanhas. Sua emissão é atribuída a fontes estacionárias e tem potencial de ser dez vezes mais carcinogênico que o BaP, em estudo realizado com animais de laboratório (VASCONCELLOS et al., 2011; OKONA-MENSAH et al., 2005).

Na campanha de novembro de 2016, a maioria dos compostos apresentou concentrações superiores no ambiente interno em relação ao ambiente externo. A soma da concentração dos HPA em ambiente interno foi de 446 pg.m^{-3} e a de ambiente externo 360 pg.m^{-3} . Os compostos BbF, BeP e BPe apresentaram concentrações mais altas em ambiente interno.

Tabela 13 Concentração dos HPA na escola de Aplicação (em pg.m⁻³).

	14E	14I	I/E	15aE	15aI	I/E	15bE	15bI	I/E	16E	16 I	I/E
Flu	< L.Q	< L.Q	-	< L.Q	< L.Q	-	1	< L.Q	-	6	10	1,7
Fen	< L.Q	< L.Q	-	4	11	3	2	16	8,6	20	17	0,8
Ant	< L.Q	< L.Q	-	< L.Q	< L.Q	-	< L.Q	< L.Q	-	7	< L.Q	-
Fla	7	4	0,6	5	17	3,6	3	14	5,5	14	20	1,4
Pir	6	4	0,7	4	16	4,3	2	12	6,8	16	24	1,5
BaA	3	< L.Q	-	3	23	9	4	7	1,8	9	8	0,9
Cri	13	5	0,4	9	49	5,5	13	23	1,7	35	31	0,9
BbF	12	6	0,5	18	97	5,4	36	30	0,8	44	63	1,4
BkF	4	3	0,7	6	52	8,7	12	15	1,3	20	19	1
BeP	61	19	0,3	23	172	7,6	31	50	1,6	40	52	1,3
BaP	5	< L.Q	-	6	30	5,0	12	10	0,8	22	20	0,9
InP	7	4	0,6	12	50	4,1	26	25	1,0	26	37	1,4
DBA	4	4	1,2	5	100	20,3	8	38	4,8	22	13	0,6
BPe	12	10	0,8	21	106	5,0	39	30	0,8	46	71	1,5
Cor	22	20	0,9	16	133	8,4	26	32	1,2	33	61	1,8

Legenda: 14E (amostra da campanha de 2014 em ambiente externo); 14I (amostra da campanha de 2014 em ambiente interno); 15aE (amostra da campanha de março de 2015 em ambiente externo); 15aI (amostra da campanha de março de 2015 em ambiente interno); 15bE (amostra da campanha de agosto de 2015 em ambiente externo); 15bI (amostra da campanha de agosto de 2015 em ambiente interno); 16 E (média da campanha de novembro de 2016 em ambiente externo); 16 I (média da campanha de novembro de 2016 em ambiente interno).

De acordo com as diretrizes da OMS, os compostos de baixo peso molecular são geralmente mais concentrados em ambientes internos e os compostos de alto peso molecular, no ambiente externo (OMS, 2010). No presente estudo, houve a confirmação dessa tendência para alguns compostos com maior massa molar.

Na cidade de Salvador, na Bahia, foi realizada uma amostragem no Terminal de Ônibus da Lapa, considerando diferentes períodos do dia e compreendendo os horários de maior tráfego e quantidade de passageiros (1991). Encontrou-se alta correlação para os compostos Cri, BaA, BbF, BkF, BaP e BPe, sugerindo a mesma fonte de emissão (PEREIRA; ANDRADE; MIGUEL, 2002).

Os compostos mais leves, como o fluoreno, o fenantreno, o antraceno, o fluoranteno e o pireno, tendem a estar majoritariamente concentrados na fase gasosa (TOBISZEWSKI; NAMIESNIK, 2012). Em todas as campanhas, verificou-se que esses compostos apresentaram concentrações mais baixas.

Em duas escolas do norte de Portugal, entre abril e junho de 2013, foi coletado o material particulado e o gasoso, sendo o HPA gasoso contabilizado em uma das escolas 94% e na outra 98% da soma total de HPA (OLIVEIRA et al., 2016).

Para a campanha de Nova Granada (março de 2015), o Gráfico 7 abaixo ilustra a distribuição dos compostos:

Gráfico 7 Distribuição dos HPA em Nova Granada.

Legenda: 15E- amostra ambiente externo; 15I- amostra ambiente interno

Em Nova Granada, (2015) as concentrações dos HPA foram mais altas em ambiente interno do que externo, (com exceção do BeP, que apresentou concentração parecida em ambos os ambientes, cerca de 14 pg.m^{-3}). O composto mais abundante para o ambiente interno foi o Cor e o segundo, o BeP. Para o ambiente externo, o BeP e o Fla apresentaram as concentrações mais altas. Como citado anteriormente, o coroneno é marcador de emissões veiculares e o fluoranteno é oriundo da emissão de veículos a diesel (MASCLET; MOUVIER; NIKOLAOU, 1986).

No Brasil, a proporção da mistura biodiesel/diesel tem sofrido acréscimo de forma gradativa, com o propósito de diminuir o impacto ambiental das emissões da queima do diesel, e por ser mais renovável. O biodiesel pode ser produzido a partir de matérias-primas nacionais e em todas as regiões do país. Comparativamente ao diesel, a queima do biodiesel emite menos CO_2 e material particulado (SABINO et al., 2015; CETESB, 2017b; ANP, 2016).

Em estudo realizado no Terminal Central de Ônibus Urbano da cidade de Londrina, considerando veículos exclusivamente movidos a mistura de diesel/biodiesel (B5), observou-se que as concentrações dos HPA de maior massa molar (fluoranteno, pireno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno e dibenzo(a,h)antraceno) foram maiores em relação aos de menor massa molar (acenafteno, fluoreno e antraceno) (SABINO et al., 2015). As amostras coletadas em Nova Granada, escola próxima da rodovia Transbrasiliana, apresentaram um perfil diferenciado do estudo no terminal de ônibus, indicando não apenas a influência da emissão de veículos a diesel.

4.4.1 Razões Diagnósticas entre os HPA

Para se avaliar a diversidade das fontes de emissão, são feitas razões diagnósticas entre os HPA (RAVINDRA; SOKHI; GRIEKEN, 2008). Embora estas razões sejam largamente utilizadas para a investigação das fontes de emissão, no Brasil as mesmas devem ser analisadas com mais cautela, devido à grande diversidade de combustíveis (VASCONCELLOS et al., 2011). Na Tabela 14 abaixo, são mostradas as razões diagnósticas utilizadas na literatura:

Tabela 14 Razões diagnósticas entre os HPA.

Razões	Valores	Fonte	Referência
HPA Leves/ HPA pesados*	<1 >1	Pirogênico Petrogênico	ZHANG et al., 2008
InP/InP+BPe	<0,2 0,2-0,5 >0,5	Emissão de óleo Queima de combustíveis fósseis Combustão de carvão, madeira e vegetação	YUNKER et al., 2002
BbF/BkF	>0,5	Diesel	RAVINDRA; SOKHI; GRIEKEN, 2008 DICKHUT et al., 2000
BaA/(BaA+Cri)	0,2-0,35 >0,35 <0,2 >0,35	Combustão de carvão Emissão veicular Emissão de óleo Combustão de vegetação, madeira e carvão	YUNKER et al., 2002
BaP/(BaP+BeP)	<0,5 ~0,5 <0,4	Fotólise Partículas frescas Queima de óleo	TOBISZEWSKI; NAMIESNIK, 2012 DE LA TORRE- ROCHE; LEE;
Fla/(Fla + Pir)	0,4-0,5 >0,5	Queima de combustível fóssil Queima de grama, madeira e carvão	CAMPOS DÍAZ, 2009 YUNKER et al., 2002

*HPA leves (HPA de 2 e 3 anéis) e HPA pesados (HPA de 4 e 5 anéis)

Foi possível observar para as amostras da escola de Aplicação que as razões diagnósticas do ambiente interno e externo são semelhantes, indicando fontes de emissões similares, ou seja, corroborando, a influência da poluição externa no ambiente interno. A razão HPA leves/HPA pesados apresentou valores abaixo de um, tanto para o ambiente interno como para o externo, indicando queima pirogênica (ZHANG et al., 2008), comum em combustão incompleta de combustíveis fósseis ou madeira; a razão InP/InP+BPe em todas as campanhas compreenderam a faixa de 0,2 e 0,5, a qual alude como fonte a queima de combustíveis fósseis (YUNKER et al., 2002). A razão BbF/BkF, com valores acima de 0,5, indicam a queima de diesel como fonte para ambos os ambientes (RAVINDRA; SOKHI; GRIEKEN, 2008; DICKHUT et al., 2000); a razão BaA/(BaA+Cri), com valores abaixo de 0,2, assinalam a queima de óleo, provindo dos motores dos veículos (YUNKER et al., 2002); a razão BaP/(BaP+BeP) para as amostras apresentam valores abaixo de 0,5, caracterizando o aerossol envelhecido (TOBISZEWSKI;

NAMIESNIK, 2012; DE LA TORRE-ROCHE; LEE; CAMPOS DÍAZ, 2009), o qual sofreu reações de fotólise ou foi transportado por longa distância; o composto BaP é mais instável que o BeP, sendo assim, propenso à degradação fotolítica (TOBISZEWSKI; NAMIESNIK, 2012). A razão Fla/(Fla + Pir) apresentou valores entre 0,4 e 0,5 denotando a queima de combustível fóssil (YUNKER et al., 2002).

De modo geral, as razões diagnósticas mostram a grande influência das emissões veiculares. De fato, o local amostrado está localizado em uma avenida de grande fluxo de veículos e próximo de uma rodovia com grande movimento de caminhões (próximo à portaria de acesso à Cidade Universitária).

Comparando os dados de ambiente externo acima apresentados com os obtidos na mesma época na Estação da CETESB na Avenida Doutor Arnaldo, em São Paulo (dados não publicados), as razões diagnósticas indicaram as mesmas fontes (com exceção da razão Fla/Fla + Pir).

Para a escola de Nova Granada, no interior de São Paulo, a razão HPA leves/HPA pesados foi abaixo de 1, indicando fonte pirogênica, presente em emissões veiculares ou queima de madeira; a razão InP/InP+BPe apresentou valores próximos de 0,35, indicando combustão de combustíveis fósseis nos dois ambientes. A razão BbF/BkF apresentou valores acima de 0,5, indicando combustão de diesel tanto em ambiente interno quanto externo; a razão BaA/(BaA+Cri) apresentou valores abaixo de 0,2, indicando queima de óleo, podendo ser atribuído aos motores dos veículos que passam na rodovia próxima à escola; a razão BaP/(BaP+BeP) apresentou valores próximos a 0,2, retratando para o ambiente externo, o envelhecimento do aerossol, ou seja, ocorreram reações de fotólise, ocasionando a degradação do BaP; e, para o ambiente interno, visto que o BaP esteve abaixo do limite de detecção, pode-se inferir mais uma vez a degradação do BaP. O BaP é fotodegradado mais rapidamente que seu isômero, o BeP (TOBISZEWSKI; NAMIESNIK, 2012). Outra razão muito interessante foi a Fla/(Fla + Pir), a qual tanto para ambiente interno quanto para ambiente externo apresentou valor acima de 0,5, exprimindo a queima de grama. Esse resultado apresenta claramente uma situação ocorrida durante a amostragem. De fato, houve uma queimada de vegetação próxima a escola que corrobora com a razão diagnóstica apresentada.

Com isso, foi possível depreender que nas proximidades há fontes de emissão de diesel e gasolina, possivelmente provinda da estrada e da própria cidade e a queima da vegetação ao redor.

4.4.2 Cálculo de benzo(a)pireno equivalente e risco carcinogênico e mutagênico

Calculou-se o parâmetro de BaPE. Para todas as amostras esse valor foi menor que 1 ng.m^{-3} , o que indica o risco baixo de câncer das amostras coletadas tanto em São Paulo quanto em Nova Granada.

No cálculo de risco de câncer de pulmão ao longo da vida (RCPV), para as amostras de São Paulo, é possível observar valores abaixo de $8,7 \times 10^{-5}$ (Gráfico 8); de acordo com a Organização Mundial da Saúde, valores abaixo desse índice, indicam baixo risco carcinogênico e/ou mutagênico para as amostras.

Gráfico 8 Avaliação do RCPV para as amostras de São Paulo.

Para as amostras de Nova Granada se observa o mesmo, porém com ordem de grandeza menor, como mostra o Gráfico 9 abaixo:

Gráfico 9 Avaliação do RCPV para as amostras de Nova Granada.

Comparando com o estudo realizado na cidade de Aveiro, em Portugal, entre abril e junho de 2010, dentro e fora de escolas localizadas no centro e no subúrbio, os valores de BaPE apresentados também ficaram abaixo do valor estimado pela Organização Mundial da Saúde (PEGAS et al., 2012).

4.5 CONCENTRAÇÃO DOS OXI-HPA

Os oxi-HPA são emitidos pelas mesmas fontes que seus HPA precursores, sendo oriundos da combustão incompleta de matéria orgânica (FINLAYSON-PITTS; PITTS JUNIOR, 2000). Além disso, eles podem ser formados por reações de oxidação após a emissão, ou seja, podem ser também poluentes secundários (LUNDSTEDT, 2007).

O material particulado oriundo da queima do óleo diesel pode emitir cetonas e quinonas (CHOUDHURY, 1982). Estudos experimentais mostraram que a queima de biodiesel emitiu compostos oxidados de HPA em maior concentração do que a queima de óleo diesel. O excesso de oxigênio no biodiesel pode resultar em temperaturas mais altas na câmara de combustão, formando mais NO_x e favorecendo a formação de derivados de HPA (KARAVALLAKIS et al., 2010).

Os compostos 9-fluorenona (9-FLU), 2-metilantraquinona (2-MAQ), benzo(a)antraceno-7,12-diona (B(a)A-7,12) e 9,10-antraquinona (ATQ) foram determinados nas campanhas retratadas na Tabela 15 abaixo:

Tabela 15 Concentração de oxi-HPA para todas as campanhas de São Paulo (em pg.m^{-3}).

	14E	14I	15aE	15aI	15bE	15bI	16E	16I
9-FLU	-	-	-	90	-	-	-	0-30
2-MAQ	500	1000	500	8700	1200	800	40-400	60-340
B(a)A-7,12	300	500	400	900	100	-	-	0-100
ATQ	-	-	-	-	-	-	0-1100	-

Legenda: 14E (amostra da campanha de 2014 em ambiente externo); 14I (amostra da campanha de 2014 em ambiente interno); 15aE (amostra da campanha de março de 2015 em ambiente externo); 15aI (amostra da campanha de março de 2015 em ambiente interno); 15bE (amostra da campanha de agosto de 2015 em ambiente externo); 15bI (amostra da campanha de agosto de 2015 em ambiente interno); 16 E (média da campanha de novembro de 2016 em ambiente externo); 16 I (média da campanha de novembro de 2016 em ambiente interno).

O mesmo é feito para a campanha de Nova Granada, no Gráfico 10 abaixo:

Gráfico 10 Concentrações de oxi-HPA para a campanha de Nova Granada (em ng.m^{-3}).

ALAM et al. (2013) sugerem que o composto 2-MAQ pode ser usado como um traçador de emissão veicular. Esse composto apresentou maior concentração ($1,2 \text{ ng.m}^{-3}$) na campanha do mês de agosto no ambiente externo. Devido à ausência de pluviosidade na época amostrada (inverno), pode ter ocorrido concentração dos poluentes. De fato, as concentrações encontradas nas amostras das outras campanhas estiveram na faixa de $0,04 \text{ ng.m}^{-3}$ a $0,5 \text{ ng.m}^{-3}$. A literatura mostra que esse composto é encontrado em amostras de petróleo e em extratos de madeira (SINGH; JAIN; BHARGAVA, 1989; WANG et al. 2006 apud GORI et al., 2009).

Em quase todas as amostras os compostos 2-MAQ e B(a)A-7,12 foram encontrados em concentrações mais altas no ambiente interno. Em estudos anteriores, observou-se que o B(a)A-

7,12 não apresentou correlação significativa com a temperatura ambiente e está presente na exaustão veicular de misturas de diesel e biodiesel (WEI et al., 2012; KARAVALAKIS et al., 2010).

Em Nova Granada, o ambiente interno e o externo apresentaram concentrações de ATQ próximas ($0,3 \text{ ng.m}^{-3}$ e $0,4 \text{ ng.m}^{-3}$). A ATQ é um dos compostos encontrados em partículas emitidas na queima de combustível fóssil (IARC, 2012). Um estudo realizado por Albinet et al., (2007) aponta que a ATQ também pode ser originada por reações fotoquímicas antes ou durante a amostragem, isto é, podendo gerar um artefato (erro na percepção). Após um dia de exposição à luz, 40% desse composto é originado a partir do 9-nitroantraceno (SCHLEMITZ; PFANNHAUSER, 1997).

Harrison e colaboradores (2016) amostraram em três sítios na costa da Arábia Saudita, em abril de 2013. O sítio Abhur está localizado em um centro de pesquisa, no subúrbio de uma grande cidade e próximo a um aeroporto. O sítio Rabegh, distante 130 quilômetros de Abhur, encontra-se em área residencial com indústrias próximas. O sítio Rayes, distante 100 quilômetros de Rabegh, localizado em área esparsamente desenvolvida, com baixo nível de tráfego. Para o 2-MAQ, o sítio Abhur apresentou concentração média de $0,17 \text{ ng.m}^{-3}$, para o sítio Rabegh $0,52 \text{ ng.m}^{-3}$ e para o sítio Rayes $0,42 \text{ ng.m}^{-3}$. Para o composto benzo(a)antraceno-7,12-diona, o sítio Abhur apresentou concentrações médias de $0,11 \text{ ng.m}^{-3}$, para o sítio Rabegh $0,05 \text{ ng.m}^{-3}$ e para o sítio Rayes $0,07 \text{ ng.m}^{-3}$ (HARRISON et al., 2016a, HARRISON et al., 2016b). Os valores encontrados para as amostras de São Paulo foram superiores aos encontrados neste estudo. O 2-MAQ variou de 0,04 a $1,2 \text{ ng.m}^{-3}$ e o benzo(a)antraceno-7,12-diona variou $0,1 \text{ ng.m}^{-3}$ a $0,4 \text{ ng.m}^{-3}$.

Em estudo realizado em duas bases militares no outono de 2009, em Cabul e Mazar-e Sharif no Afeganistão, os resultados mostraram a presença de 2 compostos, 2-MAQ e B(a)A-7,12. Em Cabul, a média geométrica da concentração de 2-MAQ foi $1,0 \text{ ng.m}^{-3}$, para B(a)A-7,12 foi $3,1 \text{ ng.m}^{-3}$; no sítio de Mazar-e Sharif, a concentração da média do 2-MAQ foi de $0,36 \text{ ng.m}^{-3}$, e $0,86 \text{ ng.m}^{-3}$ para a B(a)A-7,12. Também foi colocado um amostrador na cidade de Umea, na Suécia e encontraram-se os seguintes valores para 2-MAQ: $0,04 \text{ ng.m}^{-3}$, e, para B(a)A-7,12 foi $0,03 \text{ ng.m}^{-3}$ (WINGFORS; HÄGGLUND; MAGNUSSON, 2011). Comparando esses resultados com o do presente trabalho, observa-se que apenas para a campanha de agosto na escola da Aplicação (2015) o 2-MAQ apresentou concentração mais alta ($1,2 \text{ ng.m}^{-3}$) que em Cabul, enquanto que para Mazar-e Sharif e Umea a concentração desse composto sempre foi superior nos dados de São Paulo ($0,04$ a $1,2 \text{ ng.m}^{-3}$) e Nova Granada ($0,41 \text{ ng.m}^{-3}$).

No Chile (2000), foi realizado um estudo, em MP_{10} , e os valores encontrados para 2-

MAQ no inverno foi de $1,12 \text{ ng.m}^{-3}$ e na primavera foi de $0,49 \text{ ng.m}^{-3}$. Para B(a)A-7,12, no inverno foi de $1,37$ e na primavera de $0,47 \text{ ng.m}^{-3}$ (SIENRA, 2006). Os dados da primavera são mais bem comparados com as campanhas de março e novembro, onde as concentrações de 2-MAQ apresentadas em Santiago ficaram próximas às de São Paulo ($0,04 \text{ ng.m}^{-3}$ a $0,5 \text{ ng.m}^{-3}$) e Nova Granada ($0,41 \text{ ng.m}^{-3}$). O dado de inverno de Santiago para 2-MAQ ficou próximo ao encontrado em São Paulo. A concentração de B(a)A-7,12 foi mais alta em Santiago, em comparação com todas as amostras deste trabalho.

4.6 CONCENTRAÇÃO DO EC E OC

Como descrito acima, a determinação do carbono elementar e orgânico das amostras coletadas na escola particular (campanha de junho de 2015) foi realizada no equipamento termo-óptico, na Universidade de Aveiro e seus resultados são retratados na Tabela 16 a seguir:

Tabela 16 Concentrações de EC e OC na escola particular.

($\mu\text{g.m}^{-3}$)	E	I
EC	0,9-2,3	0,6-1,4
OC	8-11	7-9
TC	10-11	7-10
OC/EC	4-12	6-11
EC/MP ₁₀	4,6%	3,5%
OC/MP ₁₀	27%	28%
TC/MP ₁₀	32%	31%

A tabela acima apresenta a faixa das concentrações das espécies de carbono (EC e OC) contidas no MP₁₀ para o ambiente interno e externo. A fração carbonácea do aerossol (EC + OC) apresentou uma concentração média de $11 \mu\text{g.m}^{-3}$ para o ambiente externo e $8,8 \mu\text{g.m}^{-3}$ para o ambiente interno. A contribuição da componente carbonácea para a massa total de MP₁₀ variou em torno de 32% para os ambientes interno e externo. Alves e autores (2013b) reportam $43 \pm 10\%$ de contribuição de carbono total para massa de MP_{2,5} em ambientes internos e de $39 \pm 12\%$ para ambientes externos. O carbono elementar contabilizou cerca 10% de massa total do MP₁₀, em diferentes ambientes. Neste estudo, o índice para ambiente interno foi de 3,5% e para o ambiente externo foi de 4,6%.

Neste trabalho, as concentrações mais elevadas de EC e OC ocorreram no ambiente

externo, o que pode estar associado à contribuição das emissões veiculares. Em estudo realizado em residências portuguesas, as concentrações de OC foram superiores em ambientes internos, tendo sido associadas ao preparo de alimentos, queima da biomassa (utilizada para aquecimento), tabagismo, e movimento dos ocupantes, além da ventilação do ambiente influenciar nos ambientes fechados (CUSTÓDIO et al., 2014).

Os compostos carbonáceos apresentam uma significativa fração mássica do material particulado em ambientes internos e externos. O OC pode ser emitido diretamente na atmosfera ou ser formado pela oxidação ou condensação de compostos orgânicos voláteis. O EC é formado principalmente em processos de combustão.

As espécies carbonáceas podem ser originárias de fontes e/ou processos distintos. Utiliza-se a razão OC/EC como um primeiro indicador de fontes, para distinção entre os processos de transformação atmosférica e as fontes primárias (CUSTÓDIO et al., 2016).

A razão OC/EC média obtida no presente trabalho foi de 8,8. Uma razão de OC/EC entre 2,72 a 13,6 foi encontrada em um estudo realizado dentro de escolas australianas. Esses valores sugerem que além de fontes primárias, ocorre a presença de aerossol orgânico secundário. (CRILLEY et al., 2012; ALVES et al., 2013b).

Na escola particular (Pompéia), durante a ausência dos alunos na sala de aula, a limpeza era realizada com uso de produtos químicos incluindo solventes orgânicos e tensoativos. Essa escola apresenta características físicas diferentes das demais estudadas, sendo localizada em um bairro com imóveis antigos. Assim, essa sala de aula fica mais protegida do ambiente externo. A escola está localizada próxima de uma pizzaria. Durante uma parte da amostragem a fumaça alcançou as proximidades do sítio de amostragem. Valores de OC/EC próximos de 8, sugerem queima de biomassa (RENGARAJAN; SUDHEER; SARIN, 2011).

Muitos estudos retratados pela literatura apontam a queima de combustíveis fósseis como a principal fonte de EC atmosférico. Um estudo feito no inverno de São Paulo de 2013, dentro da cidade universitária, em ambiente externo, mostrou que os valores de EC estiveram na faixa de $3,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ a $17,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ (média de $9,5 \mu\text{g.m}^{-3}$) e os de OC entre $6,9 \mu\text{g.m}^{-3}$ a $15,8 \mu\text{g.m}^{-3}$ (média de $11,0 \mu\text{g.m}^{-3}$) (PEREIRA et al., 2017). Esses valores podem ser comparáveis com os obtidos em ambiente externo da escola ($7 \mu\text{g.m}^{-3}$ a $9 \mu\text{g.m}^{-3}$).

A contribuição de OC (~28%) e EC (~3,5%) para a massa total de MP_{10} está em concordância com valores reportados na literatura. Em estudo realizado em escolas de Portugal, o OC e EC contribuíram respectivamente com 30% e 3,4% para a massa total do MP_{10} em escolas do centro urbano e 20% e 1,6% em escolas do subúrbio (PEGAS et al., 2012).

4.7 CONCENTRAÇÃO DE CARBONO GRAFÍTICO

A variação da concentração de carbono grafítico obtida na campanha de novembro de 2016, na escola de Aplicação da USP, pode ser observada no Gráfico 11 abaixo:

Gráfico 11 Variação da concentração de carbono grafítico ao longo da campanha na escola de Aplicação.

As concentrações nos ambientes interno e externo denotam tendência semelhante. É possível observar que houve máxima concentração de carbono grafítico no dia (08/11/2016). Neste dia também houve a máxima concentração de material particulado ($102 \mu\text{g.m}^{-3}$ no ambiente interno e $45,8 \mu\text{g.m}^{-3}$ no ambiente externo) e ozônio ($111 \mu\text{g.m}^{-3}$). A estação CETESB próxima indicou qualidade do ar moderada para esse dia. Em termos de composição, o carbono grafítico apresentou maior percentual no ambiente externo (32%), do que no ambiente interno (23%), sugerindo influência do tráfego.

Em estudo realizado em São Paulo, foram coletadas amostras de $\text{MP}_{2,5}$ entre o inverno de 2007 e de 2008 e encontrou-se que a concentração média de carbono grafítico de setembro a novembro foi de $8,1 \mu\text{g.m}^{-3}$. Ao longo da campanha, o carbono grafítico contabilizou 38% do material particulado (MIRANDA et al., 2012). Estes dados obtidos são comparáveis com os obtidos no presente estudo ($11 \pm 3 \mu\text{g.m}^{-3}$ e 32%).

Outro estudo de $\text{MP}_{2,5}$ realizado no verão de 1998 em São Paulo, verificou que a concentração média de carbono grafítico no verão foi de $4,1 \mu\text{g.m}^{-3}$, representando $28 \pm 10 \%$ do $\text{MP}_{2,5}$ (CASTANHO; ARTAXO, 2001). A concentração média se encontra abaixo do obtido em ambiente externo da escola de Aplicação ($11 \pm 3 \mu\text{g.m}^{-3}$), porém o carbono grafítico

apresenta uma contribuição próxima ao encontrado na escola (32%).

4.8 CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS

A concentração de alguns elementos foi determinada na campanha de novembro de 2016 na escola de Aplicação, e pode ser visto no gráfico 12 abaixo:

Gráfico 12 Distribuição dos elementos que compõem o MP_{10} na escola de Aplicação.

A soma da concentração média total de elementos foi $15 \mu\text{g.m}^{-3}$ para o ambiente interno e $14 \mu\text{g.m}^{-3}$ para o ambiente externo. Para a maioria dos elementos, com exceção do cromo, manganês e ferro, as concentrações encontradas no ambiente interno foram mais altas. Os elementos mais abundantes encontrados em ambientes internos foram o silício, o cálcio e o enxofre e, para o ambiente externo, o cromo e o ferro.

Alguns elementos provêm majoritariamente da crosta terrestre, alumínio, ferro, cálcio, silício, potássio e sódio e podem ser traçadores geológicos (CALVO et al., 2013; MANAHAN, 2000). Porém, o sódio e o cloro podem ser originários do aerossol marinho (o cloro pode também ser gerado da incineração de resíduos poliméricos de organohaletos) (MANAHAN, 2000). O potássio também é encontrado em grande concentração em plumas da queima da biomassa (KUNDU et al., 2010); o titânio pode provir da composição da poeira do solo (HETEM; ANDRADE, 2016). O zinco é encontrado em poeira urbana, com ocorrência em partículas pequenas associadas ao desgaste de pneus, pode também ser traçador da queima de etanol e estar presente na mistura de gasool e etanol, juntamente com manganês e cromo, dentre

outros (MANAHAN, 2000; CALVO et al., 2013; SILVA et al., 2010; HETEM; ANDRADE, 2016). O enxofre é encontrado na queima de combustíveis fósseis, na queima de carvão e de óleo (MIRANDA et al., 2012; CALVO et al., 2013).

Comparando o presente trabalho com estudo realizado pelo nosso grupo e colaboradores, na Cidade Universitária da USP, em abril de 2003 a maio de 2004 observou que a concentração do elemento ferro esteve mais alta nas amostras coletadas no ambiente externo da escola ($5,4 \mu\text{g.m}^{-3}$) do que no estudo de 2003 ($0,4 \mu\text{g.m}^{-3}$); a concentração do zinco foi de $0,08 \mu\text{g.m}^{-3}$ na escola e em 2003 foi de $0,06 \mu\text{g.m}^{-3}$; na escola, o cálcio apresentou maior concentração ($1,02 \mu\text{g.m}^{-3}$), em comparação com 2003 ($0,48 \mu\text{g.m}^{-3}$); o mesmo ocorreu para o potássio ($0,41 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $0,25 \mu\text{g.m}^{-3}$). Porém, o sódio foi o elemento que apresentou concentrações mais similares, entre $0,27 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $0,68 \mu\text{g.m}^{-3}$ em 2003 e na escola entre $0,40 \mu\text{g.m}^{-3}$ e $0,65 \mu\text{g.m}^{-3}$ (DA ROCHA et al., 2012).

Um estudo realizado em Nova Delhi, na Índia, avaliou a concentração de alguns metais dentro de um laboratório de pesquisa da Universidade Jawaharlal Nehru entre abril e junho de 2000 para material particulado em suspensão. Observou-se que apenas o cálcio foi o elemento com maior concentração no ambiente interno da escola, apresentando $3,27 \mu\text{g.m}^{-3}$, enquanto o encontrado dentro do laboratório de pesquisa foi de $2,65 \mu\text{g.m}^{-3}$. O zinco na escola apresentou concentração de $0,14 \mu\text{g.m}^{-3}$ contra $2,22 \mu\text{g.m}^{-3}$ no laboratório; o elemento cromo apresentou concentração de $0,04 \mu\text{g.m}^{-3}$ na escola contra $0,9 \mu\text{g.m}^{-3}$ no laboratório, o manganês apresentou concentração de $0,01 \mu\text{g.m}^{-3}$ na escola e $0,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ no laboratório e o ferro apresentou concentração $1,36 \mu\text{g.m}^{-3}$ na escola e $7,4 \mu\text{g.m}^{-3}$ no laboratório. Os autores justificaram o alto valor de ferro pelos muitos equipamentos/acessórios existentes no laboratório (SRIVASTAVA; JAIN, 2007).

O fator de enriquecimento normaliza a concentração do metal com uma amostra de referência, no caso deste estudo a abundância dos elementos no solo de São Paulo. Valores de enriquecimento entre 0,5 e 1,5 sugerem que os metais a nível traço provém da crosta, enquanto que para valores acima de 1,5 as amostras podem ter contribuição de outras fontes, como por exemplo, da biota (ZHANG; LIU, 2002). Desta forma, foram escolhidos dois elementos abundantes no solo, o alumínio e o silício, para ser feita a normalização e calcular o fator de enriquecimento.

Para melhor representar o solo de São Paulo, valores de concentração dos perfis foram determinados em um estudo pedológico da cidade de Piracicaba. No perfil utilizado, o horizonte do solo foi compreendido entre 0,10 e 0,60 metro, sendo o mais próximo da superfície a ser

quantificado (BONOTTO et al., 2017). Os fatores de enriquecimento estão na Tabela 17 a seguir:

Tabela 17 Fator de enriquecimento com dados de BONOTTO et al., 2017.

	Elemento/Al	Elemento/Si	Elemento/Al	Elemento/Si	Elemento/Al	Elemento/Si
	Externo		Interno		Relação- solo São Paulo	
Al	1,00	0,51	1,00	0,55	1,00	0,39
Si	1,97	1,00	1,80	1,00	2,56	1,00
P	0,06	0,03	0,09	0,05	0,002	0,0008
Ca	1,54	0,78	1,84	1,02	0,002	0,001
Mn	0,17	0,09	0,008	0,004	0,0003	0,0001
Fe	8,07	4,10	0,77	0,43	0,90	0,35
Ti	0,12	0,06	0,13	0,07	0,13	0,05
Na	0,60	0,31	0,46	0,25	0,005	0,002
K	0,61	0,31	0,38	0,21	0,004	0,001

Segundo os dados da tabela acima, para o ambiente externo, houve enriquecimento de fósforo, cálcio, manganês, ferro, sódio e potássio, nas razões calculadas com alumínio e silício. Além da crosta terrestre, o ferro em ambiente externo pode provir de emissões industriais e da queima de óleo (CALVO et al., 2013). Para ambientes internos, houve enriquecimento do fósforo, cálcio, manganês, sódio e potássio. Comparativamente, os dados de enriquecimento do estudo pedológico corroboram com os dados de abundância global fornecidos por Lee (1999), para alumínio e silício.

4.9 CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS SOLÚVEIS EM ÁGUA

A concentração total dos íons para o ambiente externo foi de $6,6 \pm 3,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ contribuindo com 18% em massa do MP_{10} . Para ambientes internos, a concentração total dos íons foi $11,6 \pm 7,3 \mu\text{g.m}^{-3}$, contabilizando cerca de 22% em massa do MP_{10} .

A abundância dos íons para ambientes externos apresentou a seguinte tendência: $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Cl}^-$ e para ambientes internos foi $\text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Cl}^- > \text{Mg}^{2+}$.

Em dois estudos realizados em São Paulo com amostrador de grande volume para MP_{10} , (nos invernos de 2008 e 2013) constatou-se que os íons de maior abundância foram SO_4^{2-} , NO_3^- e NH_4^+ (VASCONCELLOS et al., 2011; PEREIRA et al., 2017), sendo atribuídos à contribuição da emissão veicular.

A concentração de fluoreto foi encontrada apenas para algumas amostras de ambiente interno. Não existem muitos estudos a respeito deste íon, visto que suas concentrações são baixas na China e em países ocidentais (XIU et al., 2004). O fluoreto é oriundo do solo (rocha parental), dos fertilizantes, do carvão e do xisto betuminoso (ZISSIMOS et al., 2014; DAVISON; RAND; BEITS, 1973).

O íon cloreto apresentou concentrações mais baixas no ambiente externo ($0,06 \mu\text{g.m}^{-3}$) do que no interno ($0,25 \mu\text{g.m}^{-3}$). O sódio e o cloreto são as espécies minerais predominantes encontradas no suor e o cloreto pode estar contido nos produtos de limpeza (ALVES et al., 2014a; VIANA et al., 2014).

Pode-se fazer a relação Cl^-/Na^+ , para avaliar se as amostras apresentam contribuição marinha. A relação encontrada para o ambiente externo apresentou faixa entre 0,09 e 2,97 e, para ambiente interno foi entre 0,36 e 2,42. A razão encontrada na água do mar é 1,8 (FINLAYSON-PITTS; PITTS JUNIOR, 2000), podendo haver perda de cloreto na presença de espécies ácidas como nitrato e sulfato e em menor proporção, na presença de ácidos orgânicos (oxálico, formiato e acetato) resultando em baixas razões cloreto/sódio (ZHAO; GHAO, 2008). No estudo realizado em São Paulo por Pereira e colaboradores (2017), a razão Cl^-/Na^+ obtida apresentou valor 1,0 em dia que a trajetória da massa de ar passou pelo continente, e valor de 2,9, quando chegaram ao sítio de amostragem ao passar pelo oceano.

As amostras urbanas podem sofrer uma contribuição marítima e com isso apresentar um fator de enriquecimento dos íons, com relação à essa fonte. Admitindo-se que a única fonte do cátion Na^+ seja o sal marinho, pode-se calcular através das razões entre sódio e as outras espécies, as contribuições de fontes não-marinhas (fnm), conforme mostrado na equação 8 abaixo (CUSTÓDIO et al., 2016):

$$fnmX = X - \frac{X}{Na_{\text{água do mar}}} \times Na^+ \quad (8)$$

A contribuição marinha de potássio para o ambiente externo e interno foi de 5,4% e 4,7%, respectivamente. Uma outra possível fonte é a queima de biomassa (DUAN et al., 2004; SOUZA et al., 2014). Em trabalho realizado pelo grupo, nota-se a forte correlação do cátion potássio não-marinho com o traçador de queima de biomassa, o levoglucosano. O potássio pode ter origem biogênica, estar presente em partículas de poeira mineral e no aerossol marinho (PEREIRA et al., 2017; BOUGIATIOTI et al., 2013).

Em estudo anterior realizado em Zaragoza, foram coletadas 112 amostras de MP₁₀, entre 2001 e 2009. Os autores aplicaram o modelo receptor, conhecido como PMF (*Positive Matrix Factorization*), e encontraram um fator de queima de biomassa, relacionado ao potássio, nitrato e sulfato não-marinho (CALLÉN; LÓPEZ; MASTRAL, 2013).

O sal marinho contribuiu com 1,5% e 2,6% para sulfato, no ambiente interno e externo, respectivamente. O sulfato não-marinho (98,5% e 97,4%, respectivamente) provém do solo e é formado a partir da oxidação do dióxido de enxofre (SO₂), como mostrado anteriormente e pode ser oriundo de emissões antrópicas como a queima de combustíveis fósseis contendo enxofre e de fundições não ferrosas (CALVO et al., 2013; MKOMA et al., 2014).

Tanto para ambiente interno quanto para ambiente externo, o cátion cálcio apresentou a maior concentração (4,8 µg.m⁻³ e 1,1 µg.m⁻³, respectivamente) e é atribuído ao solo. Em estudo realizado em uma escola em Portugal em 2012, no MP₁₀, o cátion cálcio foi também o mais abundante em ambiente interno. Foi atribuído à ressuspensão da poeira e da exaustão dos carros, além do uso de giz na lousa (ALVES et al., 2013b).

O cátion magnésio apresentou concentração semelhante em ambiente externo e interno (~0,15 µg.m⁻³). Em estudo realizado próximo de uma via expressa no Porto, em Portugal, em 2014, observou-se que as concentrações médias mensais de magnésio atingiram sua maior concentração no verão (CUSTÓDIO et al., 2016).

O cátion amônio apresentou concentração mais alta em ambiente externo que interno. Isso se deve ao amônio ser produto secundário formado na atmosfera a partir da degradação de matéria orgânica. Estudos de águas de chuva na cidade de São Paulo relacionam também o cátion amônio com o tráfego de veículos, especialmente pelas emissões geradas pelos catalisadores (LEAL et al., 2004; FONTENELE; PEDROTTI; FORNARO, 2009).

Existe um parâmetro que mede a eficiência de neutralização do íon amônio, mostrado pela equação 9 a seguir:

$$J = \frac{[NH_4^+]}{2 \times [SO_4^{2-}] + [NO_3^-]} \times 100\% \quad (9)$$

Quando esse fator se encontra abaixo de 100%, ocorre um déficit do íon amônio e o aerossol apresenta caráter ácido; quando o fator é igual a 100%, o nitrato e o sulfato estão totalmente neutralizados, tornando o aerossol neutro. E, quando o fator for acima de 100%, há amônio em excesso e o aerossol apresenta caráter básico (CHU, 2004).

Nas amostras de São Paulo, o ambiente externo apresentou um índice de 6,7% e para o

ambiente interno 5,3%, evidenciando, portanto, déficit para neutralizar as espécies iônicas.

Um estudo realizado em Delhi, na Índia (2013 e 2014) mostrou que no inverno, os íons amônio estavam em excesso, tanto para MP_{10} quanto para $MP_{2,5}$. Todavia, no verão e na época das monções, houve um déficit destes íons. No inverno, por conta do aquecimento doméstico, houve aumento na queima de biomassa, em especial o carvão, e pela baixa dispersão e temperatura, ocorreu a mudança dos componentes da fase gasosa para a fase particulada. No verão e na época das monções ocorreu a lavagem dos íons solúveis (SAXENA et al., 2017).

A partir das variações das médias das concentrações se faz uma relação entre a concentração interna e a externa (Gráfico 13):

Gráfico 13 Concentrações médias dos íons em ambiente externo e interno na escola de Aplicação.

Pelos valores do Gráfico 13, constata-se que a relação ambiente interno por ambiente externo (I/E) as concentrações foram superiores no ambiente interno para todas as espécies, com exceção do cátion amônio.

Com as concentrações das espécies iônicas solúveis em água, calcula-se o balanço de massa. De acordo com Custódio e autores (2016) e este citando o método descrito por Mirante e autores (2014) se constrói esse balanço de massa seguindo algumas regras, sintetizadas abaixo:

1) Todo o Na^+ provém do sal marinho. Primeiramente, ele é balanceado com sulfato para formar sais de sulfato de sódio e depois de magnésio, de tal modo que suas razões dependam da composição marinha;

2) O sódio e o magnésio em excesso se associam ao cloreto nas proporções da água do mar, até que algum dos íons (geralmente o cloreto) seja totalmente consumido;

- 3) O cátion amônio é associado ao sulfato não-marinho. Ocorrerá balanceamento com nitrato e em seguida, com cloreto, caso o amônio esteja em excesso;
- 4) Caso ainda haja nitrato, ele será associado aos cátions sódio e magnésio, em proporções equivalentes à água do mar, e com cátions do solo Ca^{2+} , K^+ e Mg^{2+} ;
- 5) O sulfato é associado ao Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e K^+ . Se ainda houver sulfato, este será considerado como ácido sulfúrico que não reagiu;
- 6) Se depois dos passos descritos nos itens 2 e 3, se ainda houver cloreto, este deverá associar-se ao Ca^{2+} e K^+ ;
- 7) Depois da ocorrência dos passos acima, ainda havendo Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ serão considerados partículas do solo que não reagiram.

Na Tabela 18 a seguir, estão retratos os compostos iônicos formados a partir do balanço de massa:

Tabela 18 Balanço de massa dos compostos iônicos.

Ambiente externo		Ambiente interno	
Composto	Concentração ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	Composto	Concentração ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
CaSO_4	2,4	CaSO_4	3,3
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,9	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,7
NaNO_3	0,7	NaNO_3	1,1
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,5	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0,4
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0,2	NaCl	0,3
MgSO_4	0,07	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0,3
NaCl	0,07	Na_2SO_4	0,1
H_2SO_4	0,07	MgCl_2	0,06
Na_2SO_4	0,07	MgSO_4	0,03
K_2SO_4	0,06	CaCl_2	0,01
MgCl_2	0,01		
MgSO_4	0,01		
CaCl_2	0,005		

O sulfato de cálcio foi o composto mais abundante para os ambientes interno e externo.

Observou-se que não houve a formação de nitrato de amônio nas amostras, somente sulfato de amônio (mais estável), pois em temperaturas altas, como foi no caso da amostragem,

ocorre decomposição do sal com a volatilização do nitrato.

O sódio não está presente apenas no sal marinho. Estudos realizados na região metropolitana de São Paulo utilizando como amostrador, o impactador de cascata, mostraram que altas concentrações de sódio sugerem ter influência local, provenientes da contribuição veicular por emissão direta ou ressuspensão do solo (VIEIRA-FILHO; PEDROTTI; FORNARO, 2016).

Outro parâmetro a ser verificado é a correlação dos dados obtidos nas análises feitas por EDXRF com os dados obtidos das análises feitas por cromatografia de íons. Escolheu-se o enxofre e o cálcio para tal correlação, pelo fato de serem elementos de alto número atômico e núcleo maior. Suas correlações podem ser vistas no Gráfico 14 abaixo:

Gráfico 14 Correlação dos métodos EDXRF e íons.

A correlação de ambos (R) está acima de 98%. Desta forma, pode-se observar que o enxofre e o cálcio das amostras estão na forma do íon sulfato e cálcio.

Em estudo realizado em São Paulo entre 2007 e 2008, encontrou-se mesma correlação para o enxofre, indicando que o enxofre no material particulado fino está na forma de sulfato (MIRANDA et al., 2012).

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi avaliada a qualidade do ar dentro de salas de aula de escolas paulistas, caracterizando as fontes de emissão das espécies determinadas. Para os HPA, foram calculados os riscos carcinogênicos e mutagênicos das amostras, com implicações na saúde humana.

Os resultados obtidos neste estudo apresentaram o ambiente interno com concentrações de material particulado superiores ao ambiente externo. A exceção foi a escola particular, cujas características de localização deixavam a sala de aula mais protegida do exterior. Esse resultado, comparado com as concentrações obtidas na escola de Aplicação, indica que a ventilação interna pode ter sido mais eficiente para a dispersão dos poluentes. Além disso, observou-se que a limpeza do ambiente interno foi realizada com maior frequência.

As razões diagnósticas dos HPA apontaram fontes de emissão ligadas à queima de combustíveis fósseis, especialmente de diesel e de gasolina, o que pode ser explicado pelos veículos que trafegam próximo aos locais amostrados, bem como a influência das vias de tráfego intenso no entorno.

Outro fator importante é o prejuízo que as queimadas representam ao meio ambiente. Na escola de Nova Granada, durante o período de amostragem, uma das razões diagnósticas foi atribuída à queima de grama (vegetação), esta, observada no entorno da escola.

Os compostos 2-MAQ, B(a)A-7,12 e as espécies EC, OC e o carbono grafítico também apresentaram resultados relacionados à queima de combustíveis fósseis. O cromo e o manganês, que foram os elementos mais abundantes em ambiente externo, também estão relacionados à exaustão veicular. A fração carbonácea apresentou concentrações mais altas para o ambiente externo. O ambiente externo apresentou as concentrações mais elevadas de EC e OC, o que pode estar associado à contribuição das emissões veiculares e sua razão OC/EC indicou queima de biomassa. Essa mesma razão para o ambiente interno foi relacionada com a presença de aerossol secundário.

Para o ambiente interno, na última campanha na escola de Aplicação, os elementos mais abundantes foram os oriundos da crosta terrestre.

O cátion amônio apresentou concentração superior no ambiente externo em comparação ao ambiente interno, sendo um produto secundário formado a partir da degradação da matéria orgânica e produzido nas reações dos compostos emitidos pelos catalisadores dos veículos.

Elementos como o enxofre e o cálcio estão na forma de íon sulfato e cálcio na atmosfera.

Desta forma, os resultados mostram que os objetivos propostos foram alcançados pela determinação da composição do material particulado. No entanto, outros estudos ainda devem

ser aprofundados, para melhor entendimento e fornecimento de subsídios para elaboração de normas e regulamentações, as quais ainda são insuficientes, em relação à importância do assunto tratado.

6 PROPOSTAS DE ESTUDOS FUTUROS

Este tema demanda um maior aprofundamento, em razão de lidar com o conforto e a saúde dos alunos em salas de aula.

Uma primeira dificuldade é com relação aos equipamentos que são utilizados para as amostragens, que não podem causar muito ruído e não devem despertar a curiosidade das crianças.

Pelo observado neste estudo, a abordagem de colocar mais amostradores na campanha proporcionou a determinação de um maior número de espécies.

Outro fator de relevância, seria aumentar o número de dias das campanhas e os locais onde são colocados os amostradores, fatos que sofrem uma restrição do corpo diretivo das escolas.

Para estudos complementares, equipamentos como monitores de CO₂, poderão indicar a eficiência da ventilação das salas.

Um outro aspecto complementar, seria realizar o estudo da composição da fase gasosa de compostos orgânicos, visto que este trará informações importantes, uma vez que a literatura mostra que mais de 90% dos HPA podem estar na forma gasosa.

Por último, a importância da continuidade do estudo deste tema se torna imprescindível, como forma de ajudar na elaboração e desenvolvimento da legislação pertinente, atualmente incompleta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL (ASSEMBLÉIA LEGISLATIVA DO ESTADO DE SÃO PAULO), 2013. Decreto Nº 59.113, de 23 de abril de 2013.

ALAM, M. S. et al. Using atmospheric measurements of PAH and quinine compounds at roadside and urban background sites to assess sources and reactivity. *Atmospheric Environment*, v. 77, p. 24-35, 2013.

ALBINET, A. et al. 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.

ALBINET, A. et al. 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.

ALMEIDA, E. M. A. Aerossol carbonoso: contribuição para sua caracterização. 2009. 111f. Dissertação (Mestre em Engenharia do Ambiente) - Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Aveiro.

ALVARES, C. A. et al. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift*, v. 22, p. 711-728, 2013.

ALVES, C. et al. Particulate matter in the indoor and outdoor air of a gymnasium and a fronton. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, p. 12390-12402, 2014a.

ALVES, C. et al. Indoor/Outdoor Relationships between PM₁₀ and Associated Organic compounds in a Primary School. *Aerosol and Air Quality Research*, v. 14, p. 86-98, 2014b.

ALVES, C. A. et al. Indoor Air Quality in Two University Sports Facilities. *Aerosol and Air Quality Research*, v. 13, p. 1723-1730, 2013a.

ALVES, C. A. et al. Comfort parameters and particulate matter (PM₁₀ and PM_{2.5}) in school classrooms and outdoor air. *Aerosol and Air Quality Research*, v. 15, p. 1521-1535, 2013b.

ALVES, C. A. et al. Emission of trace gases and organic components in smoke particles from a wildfire in a mixed-evergreen forest in Portugal. *Science of the Total Environment*, v. 409, p. 1466-1475, 2011.

ALVES, C. A. Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: an overview. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 80, p. 21-82, 2008.

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. *Química Nova*, v.28, p. 859-870, 2005.

AMIN, N. D. M.; AKASAH, Z. A.; RAZZALY, W. Architectural evaluation of thermal comfort: Sick building syndrome symptoms in engineering education laboratories. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, v. 204, p. 19-28, 2015.

ANGEYO, K. H. Feasibility for direct rapid energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) and scattering analysis of complex matrix liquids by partial least squares. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 70, p. 2596-2601, 2012.

ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS), 2016. B5 passa a ser obrigatório a partir de 1º de janeiro: economia de divisas será de US\$ 1,4 bi. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/wwwanp/noticias/1684-b5-passa-a-ser-obrigatorio-a-partir-de-1-de-janeiro-economia-de-divisas-sera-de-us-1-4-bi>> Acesso em: 23/03/2018.

ANVISA (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA). Orientação Técnica sobre Padrões Referenciais de Qualidade do Ar Interior, em ambientes climatizados artificialmente de uso público e coletivo. Resolução n. 176, de 24 de outubro de 2000.

ARDID, M. Comparison of total-reflection X-ray fluorescence, static and portable energy dispersive X-ray fluorescence spectrometers for art and archeometry studies. *Spectrochimica Acta Part B*, v. 59, p. 1581-1586, 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.

ATSDR (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY), 1995. Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.pdf>> Acesso em 16/01/2016.

AVINO, P.; CAPANNESI, G.; ROSADA, A. Characterization and distribution of mineral content in fine and coarse airborne particle fractions by neutron activation analysis. *Toxicological & Environmental Chemistry*, v. 88, p. 633-647, 2006.

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

BAIRD, C. *Química Ambiental*. Tradução por: Maria Angeles Lobo Recio e Luiz Carlos Marques Carrera. 2 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BANDOWE, B. A. M. Oxygen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs) and their parent-PAHs in soil- analysis, sources and fate. 2010. 198 f. Tese (Doutor em Ciências Naturais) - Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz.

BOLTON, J. L et al. Role of Quinones in Toxicology. *Chemical Research in Toxicology*, v. 13, p. 135-160, 2000.

BOND, T. C. et al. Bounding the role of black carbon in the climate system: a scientific assessment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, v. 118, p. 5380-5552, 2013.

BONOTTO, D. M.; JIMÉNEZ-RUEDA, J. R.; FAGUNDES, I. C.; FILHO, C. R. A. F. Weathering processes and dating of soil profiles from São Paulo State, Brazil, by U-isotopes disequilibria. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 119, p. 6-15, 2017.

BOUGIATIOTI, A. et al. Organic, elemental and water-soluble organic carbon in size segregated aerosols, in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, v. 64, p. 251-262, 2013.

BRASSEUR, G. P.; ORLANDO, J. J.; TYNDALL, G. S. *Atmospheric Chemistry and Global Change*. 1 ed. New York: Oxford University Press, 1999.

BRITO, N. M. et al. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. *Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 13, p. 129-146, 2003.

CALLÉN, M. S. ITURMENDI, A; LÓPEZ, J. M. Source apportionment of PM_{2.5}-bound polycyclic aromatic hydrocarbons by a PMF receptor model. Assessment of potential risk for human health. *Environmental Pollution*, v. 195, p. 167-177, 2014.

CALLÉN, M. S.; LÓPEZ, J. M.; MASTRAL, A. M. Influence of organic and inorganic markers in the source apportionment of airborne PM₁₀ in Zaragoza (Spain) by two receptor models. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, p. 3240-3251, 2013.

CALVO, A. I. Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmospheric Research*, v. 120-121, p. 1-28, 2013.

CARB (CALIFORNIA AIR RESOURCES BOARD), 2009. Disponível em: <<https://www.arb.ca.gov/html/brochure/pm10.htm>>. Acesso em: 02/02/2018.

CASTANHO, A. D. A.; ARTAXO, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. *Atmospheric Environment*, v. 35, p. 4889-4902, 2001.

CASTRO, L. M. et al. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmospheric Environment*, v. 33, p. 2771-2781, 1999.

CAUMO, S. et al. Organic compounds in particulate and gaseous phase collected in the neighbourhood of an industrial complex in São Paulo (Brazil). *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11869-017-0531-7>> Acesso em: 11/01/2018.

CETESB (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO), 2017a. Qualidade do ar no Estado de São Paulo, 2016. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2013/12/relatorio-ar-2016.pdf>>. Acesso em: 21/10/2016.

CETESB (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO), 2017b. Biodiesel representa menos poluição e mais economia. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/proclima/2017/04/17/biodiesel-representa-menos-poluicao-e-mais-economia/>>. Acesso em: 21/03/2018.

CETESB (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO), 2016. Qualidade do ar no Estado de São Paulo, 2015. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2013/12/RQAR-2015.pdf>>. Acesso em: 17/01/2018.

CETESB (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO), 2001. Poluentes.

Disponível em: <http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_saude.asp>. Acesso em 17/02/2017.

CHOUDHURY, D. R. Characterization of Polycyclic Ketones and Quinones in Diesel Emission Particulates by Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology*, v. 16, p. 102-106, 1982.

CHU, S. PM_{2.5} episodes as observed in the speciation trends network. *Atmospheric Environment*, v. 38, p. 5237-5246, 2004.

CINCINELLI, A. et al. Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy). *Chemosphere*, v. 68, p. 472-478, 2007.

COELHO, C. A. S.; CARDOSO, D. H. F.; FIRPO, M. A. F. Precipitation diagnostics of an exceptionally dry event in São Paulo, Brazil. *Theoretical and Applied Climatology*, v. 125, p. 769-784, 2016.

CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE). Controle da Poluição do Ar-PRONAR. Resolução n. 3, de 28 de junho de 1990.

CRILLEY, L. R. et al. Preliminary results on the chemical composition of outdoor airborne particles at urban schools and possible implications for the air quality in classrooms, 2012. Disponível em: < <https://eprints.qut.edu.au/54369/> > Acesso em 18/01/2018.

CUSTÓDIO, D. et al. A one-year record of carbonaceous components and major ions in aerosols from an urban kerbside location in Oporto, Portugal. *Science of the Total Environment*, v. 562, p. 822-833, 2016.

CUSTÓDIO, D. et al. Indoor and outdoor suspended particulate matter and associated carbonaceous species at residential homes in northwestern Portugal. *Science of the Total Environment*, v. 473, p. 72-76, 2014.

DA ROCHA, G. O. et al. Seasonal Distribution of Airborne Trace Elements and Water-Soluble Ions in São Paulo Megacity, Brazil. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 23, p. 1915-1924, 2012.

DAVISON, A. W.; RAND, A. W.; BETTS, W. E. Measurement of atmospheric fluoride concentrations in urban areas. *Environmental Pollution*, v. 5, p. 23-33, 1973.

DE LA TORRE-ROCHE, R. J.; LEE, W.; CAMPOS-DÍAZ, S. I. Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: Analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, p. 946-958, 2009.

DE OLIVEIRA ALVES, N. et al. Biomass burning in the Amazon region: Aerosol source apportionment and associated health risk assessment. *Atmospheric Environment*, v. 120, p. 277-285, 2015.

DIAPOULI, E.; CHALOULAKOU A.; SPYRELLIS N. Indoor and Outdoor PM Concentrations at a residential environment, in the Athens area. *Global NEST Journal*, v. 10,

p. 201-208, 2008.

DICKHUT, R. M. et al. Automotive Sources of Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Particulate Matter in the Chesapeake Bay Region. *Environmental Science & Technology*, v. 34, p. 4635-4640, 2000.

DUAN, F. et al. Identification and estimate biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing. *Atmospheric Environment*, v. 38, p. 1275-1282, 2004.

DURANT, J. L. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutation Research*, v. 371, p. 123-157, 1996.

ECA (EUROPEAN CONCERNED ACTION), 1989. Report No.4 Sick Building Syndrome, a Practical Guide. Disponível em: <http://www.buildingecology.com/publications/ECA_Report4.pdf>. Acesso em: 23/01/2016.

ENCYCLOPAEDIA BRITANNICA, 2013. Disponível em: <<https://web.archive.org/web/20131101173341/http://www.britannica.com/EBchecked/topic/335050/Legionnaire-disease>>. Acesso em: 01/02/2018.

EPA (ENVIRONMENTAL PROTECT AGENCY), 2016. Disponível em: <https://www3.epa.gov/ttn/naaqs/standards/pm/s_pm_history.html>. Acesso em: 17/02/2017.

EPA (ENVIRONMENTAL PROTECT AGENCY), 2015. Disponível em: <<https://www.epa.gov/iaq-schools/why-indoor-air-quality-important-schools>>. Acesso em: 15/12/2016.

EPA (ENVIRONMENTAL PROTECT AGENCY), 2014. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>>. Acesso em: 27/12/2017.

EPACDO (ENVIRONMENTAL PROTECTION ADMINISTRATION CENTRAL DEPARTMENT ORDER). Gestão da Qualidade do Ar Interior. Resolução República da China n. 101, de 23 de novembro de 2001. Disponível em: <<https://oaout.epa.gov.tw/law/EngLawContent.aspx?Type=E&id=142>>. Acesso em: 10/01/2018.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS JUNIOR., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. 1 ed. San Diego: Academic Press, 2000.

FINNEGAN, M. J.; PICKERING, C. A. C.; BURGE, P. S. The sick building syndrome: prevalence studies. *British Medical Journal*, v. 289, p. 1573, 1573, 1984.

FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuvas na cidade de São Paulo. *Química Nova*, v. 32, p. 839-844, 2009.

GALVÃO, M. F. O. et al. Biomass burning particles in the Brazilian Amazon region: Mutagenic effects of nitro and oxy-PAH and assessment of health risks. *Environmental*

Pollution, v. 233, p. 960-970, 2018.

GEIGER, A.; COOPER, J. Overview of Airborne Metals Regulations, Exposure Limits, Health Effects, and Contemporary Research- Appendix C, 2010. Disponível em: <<https://www3.epa.gov/ttnemc01/prelim/otm31appC.pdf>>. Acesso em: 05/01/2017.

GOGOU, A., APOSTOLAKI, M., STEPHANOU, E. Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatography analysis. *Journal of Chromatography*, v. 799, p. 215-231, 1998.

GOLDFARB, J. L.; SUUBERG, E. M. Vapor Pressures and Thermodynamics of Oxygen-Containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Measured Using Knudsen Effusion. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 27, p. 1244-1249, 2008.

GORI, G. et al. 2-Methylanthraquinone as a Marker of Occupational Exposure to Teak Wood Dust in Boatyards. *The Annals of Occupational Hygiene*, v. 53, p. 27-32, 2009 apud WANG, M. Y., YANG, L.; TU, Y. Y. Studies on the chemical constituents from stem of *Chirita longgangensis* var. *Homgyao*. *Zhongguo Zhong Yao Za Zhi*, v. 31, p. 307-308, 2006.

HARRISON, R. M. et al. Influence of petrochemical installations upon PAH concentrations at sites in Western Saudi Arabia. *Atmospheric Pollution Research*, v. 7, p. 954-960, 2016a.

HARRISON, R. M. et al. Relationship of polycyclic aromatic hydrocarbons with oxy(quinone) and nitro derivatives during air mass transport. *Science of the Total Environment*, v.572, p. 1175-1183, 2016b.

HARRISON, J. et al. An investigation of the relationship between microbial and particulate indoor air pollution and the sick building syndrome. *Respiratory Medicine*, v. 86, p. 225-235, 1992.

HETEM, I. G.; ANDRADE, M. F. Characterization of Fine Particulate Matter Emitted from the Resuspension of Road and Pavement Dust in Metropolitan Area of São Paulo, Brazil. *Atmosphere*, v. 7, p. 1-10, 2016.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH S. R. *Princípios de Análise Instrumental*; tradução Celio Pasquini; Jarbas José Rodrigues Rohwedder et al. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

IARC (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER), 2015. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 109. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol109/mono109.pdf>>. Acesso em 26/11/2017.

IARC (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER), 2012. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 101. Disponível em: <<https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol101/mono101.pdf>>. Acesso em 05/12/2017.

IARC (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER), 2010. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 92. Disponível em: <<http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol92/mono92.pdf>>. Acesso em: 08/02/2016.

IARC (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER), 2002. Some Traditional Herbal Medicines, Some Mycotoxins, Naphthalene and Styrene. Disponível em: <<https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol82/mono82-8.pdf>>. Acesso em: 31/08/2017.

IBGE (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA), 2014. Disponível em: <<http://www.cidades.ibge.gov.br/painel/painel.php?lang=&codmun=353300&search=%7Cnova-granada>>. Acesso em 17/12/2015.

ICH (INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION OF TECHNICAL REQUIREMENTS FOR REGISTRATION OF PHARMACEUTICALS FOR HUMAN USE), 2005. Validation of analytical procedures: text and methodology Q2(R1). Disponível em: <http://www.ich.org/fileadmin/Public_Web_Site/ICH_Products/Guidelines/Quality/Q2_R1/Step4/Q2_R1__Guideline.pdf>. Acesso em: 13/04/2016.

INMETRO (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA), 2007. Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_02.pdf>. Acesso em: 13/04/2016.

IPCC (PAINEL INTERGOVERNAMENTAL DE MUDANÇAS CLIMÁTICAS), 2015. Disponível em: <https://www.ipcc.ch/organization/organization.shtml> Acesso 21/01/2016.

JANSSEN, N. et al. Mass concentration and elemental composition of PM₁₀ in classroom. *Occupational and Environmental Medicine*, v. 56, p. 482-487, 1999.

JUNG, K. H et al. Assessment of Benzo(a)pyrene-equivalent Carcinogenicity and Mutagenicity of Residential Indoor *versus* Outdoor Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Exposing Young Children in New York City. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, v. 7, p. 1889-1900, 2010.

KAI, Z. et al. Properties of nitrate, sulfate and ammonium in typical polluted atmospheric aerosols (PM₁₀) in Beijing. *Atmospheric Research*, v. 84, p. 67-77, 2007.

KAJINO, M.; AIKAWA, M. A model validation study of the washout/rainout contribution of sulfate and nitrate in wet deposition compared with precipitation chemistry data in Japan. *Atmospheric Environment*, v. 117, p. 124-134, 2015.

KARAVALAKIS G. et al. Effects of low concentration biodiesel blends application on modern passenger cars. Part 3: Impact on PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH emissions. *Environmental Pollution*, v. 158, p. 385-393, 2010.

KHALILI, N. R.; SCHEEF, P. A.; HOLSEN, T. M. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*, v. 29, p. 533-542, 1995.

KÖNIG, J. et al. Determination of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Airborne Particulate Matter by Capillary Gas Chromatography and Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, v. 55, p. 599-603, 1983.

KUNDU, S. et al. Diurnal variation in the water-soluble inorganic ions, organic carbon and isotopic compositions of total carbon and nitrogen in biomass burning aerosols from the LBA-SMOCC campaign in Rondônia, Brazil. *Aerosol Science*, v. 21, p. 118-133, 2010.

LADJI, R. et al. Particle size distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHS) in urban and industrial aerosol of Algiers, Algeria. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, p. 1819-1832, 2014.

LEAL, T. F. M et al. Composição iônica majoritária de águas de chuva no centro da cidade de São Paulo. *Química Nova*, v. 27, p. 855-861, 2004.

LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. Tradução por: Henrique E. Toma, Koiti Araki e Reginaldo C. Rocha. 11 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1999.

LEE, J. Y.; LANE, D. A. Unique products from the reaction of naphthalene with the hydroxyl radical. *Atmospheric Environment*, v. 43, p. 4886-4893, 2009.

LEE, S. C; CHANG, M. Indoor Air Quality Investigations at Five Classrooms. *Indoor Air*, v. 9, p. 134-138, 1999.

LENZI, E.; FAVERO L. O. B. *Química da atmosfera Ciência, vida e sobrevivência*. 1ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

LI, C. K.; KAMENS, R. M. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling. *Atmospheric Environment*, v. 27, p. 523-532, 1993.

LIDE, D. V. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet Version (2007), 87th Edition, ed., Taylor and Francis, Boca Raton, FL.

LIMA, F. D. M. Quantificação e caracterização físico-química do material particulado fino (MP_{2,5}): queima de biomassa em fornos de pizzeria na cidade de São Paulo. 2015. 140 f. Dissertação (Mestre em Ciências) - Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, São Paulo.

LIU, Y et al. Wintertime indoor air levels of PM₁₀, PM_{2,5} and PM₁ at public places and their contributions to TSP. *Environmental International*, v. 30, p. 189-197, 2004.

LUNDSTEDT, S. et al. Sources, Fate and Toxic Hazards of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at PAH-Contaminated Sites. *Ambio*, v. 36, p. 475-485, 2007.

MADUREIRA, J. et al. Indoor air quality in schools and its relationship with children's respiratory symptoms. *Atmospheric Environment*, v. 118, p. 145-156, 2015.

MANAHAN, S. *Environmental Chemistry*. 7 ed. New York: CRC Press, 2000.

MASCLET, P.; MOUVIER, G.; NIKOLAOU, K. Relative decay index and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, v. 20, p. 439-446, 1986.

MCKINNEY, R. A.; PRUELL, R. J; BURGESS, R. M. Ratio of the concentration of anthraquinone to anthracene coastal. *Chemosphere*, v. 38, p. 2415-2430, 1999.

MENDELL, M. J.; HEATH, G. A. Do indoor pollutants and thermal conditions in schools influence student performance? A critical review of the literature. *Indoor Air*, v. 15, p. 27-52, 2005.

MIGUEL, A. H, et al. Characterization of Indoor Air Quality in the Cities of São Paulo and Rio de Janeiro, Brazil. *Environmental Science & Technology*, v. 29, p. 338-345, 1995.

MIRANDA, R. M. et al. Urban air pollution: A representative survey of PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities. *Air Quality, Atmosphere and Health*, v. 5, p. 63-77, 2012.

MIRANTE, F. et al. Size fractionated aerosol composition at roadside and background environments in the Madrid urban atmosphere. *Atmosphere Research*, v. 138, p. 278-292, 2014.

MKOMA, S. et al. Atmospheric particle dry deposition of major ions to the South Atlantic coastal area observed at Baía de Todos os Santos, Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 86, p. 37-55, 2014

MOHAMMED, H. Comparison of AAS, EDXRF, ICP-MS and INAA performance for determination of selected heavy metals in HFO ashes. *Microchemical Journal*, v. 128, p. 1-6, 2016.

MUMTAZ, M. M. et al. ATSDR evaluation of health effects of chemicals. IV. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): understanding a complex problem. *Toxicological and Industrial Health*, v. 12, p. 742-971, 1996.

NIKOLAOU, K.; MASCIET P.; MOUVIER, G. Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere- a critical review. *The Science of the Total Environment*, v. 32, p. 103-132, 1984.

NIOSH (NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH), 2017. Disponível em: <https://www.osha.gov/dts/osta/otm/otm_iii/otm_iii_2.html>. Acesso em: 03/12/2017.

NIOSH (NATIONAL INSTITUTE FOR OCCUPATIONAL SAFETY AND HEALTH), 1989. Personal Correspondence to Long Loo, Occupational Safety and Health Administration Disponível em: <https://www.osha.gov/dts/osta/otm/otm_iii/otm_iii_2.html#footnote1>. Acesso em: 07/04/2016.

NISBET, I. C. T.; LAGOY, P. K. Toxic Equivalency factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, v. 16, p. 290-300, 1992.

NIST (NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY), 2017. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=84-54-8>>. Acesso em: 27/01/2018.

NOZIÈRE, B. et al. The Molecular Identification of Organic Compounds in the Atmosphere: State of the Art and Challenges. *Chemical Reviews*, v. 115, p. 3919-3983, 2015.

NUNES, T. et al., 2010. Comparison of methods for the quantification of the different carbon fractions in atmospheric aerosol samples. Disponível em:

<<http://adsabs.harvard.edu/abs/2010EGUGA..1211595N>>. Acesso em: 04/12/2017.

OCDE (ORGANIZAÇÃO PARA A COOPERAÇÃO E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO), 2016. The Economic Consequences of Outdoor Air Pollution, OCDE Publishing, Paris. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1787/9789264257474-en>>. Acesso em: 19/08/2016.

ODA, J. et al. Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel. *Atmospheric Environment*, v. 35, p. 4819-4827, 2001.

OKONA-MENSAH, K. B. et al. An approach to investigating the importance of high potency polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the induction of lung cancer by air pollution. *Food and Chemical Toxicology*, v. 43, p. 1103-1116, 2005.

OLIVEIRA, M. et al. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air of preschool environments (3-5 years old children). *Environmental Pollution*, v. 208, p. 382-394, 2016.

OMS (ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE), 2014. Burden of disease from Household Air Pollution for 2012. Disponível em: <http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/FINAL_HAP_AAP_BoD_24March2014.pdf>. Acesso em 21/01/2016.

OMS (ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE), 2012. Health effects of black carbon. Disponível em: <http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0004/162535/e96541.pdf>. Acesso em: 06/12/2016.

OMS (ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE), 2010. WHO guidelines for indoor air quality- selected pollutants. Disponível em: <http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0009/128169/e94535.pdf>. Acesso em: 13/02/2016.

OMS (ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE), 2006. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Disponível em: <http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/69477/1/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf>. Acesso em 03/02/2016.

OMS (ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE), 2000. Air quality guidelines for Europe (second edition). Disponível em: <http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/74732/E71922.pdf>. Acesso em 25/09/2017.

OREL, A. E.; SEINFELD, J. H. Nitrate Formation in Atmospheric Aerosols. *Environmental Science & Technology*, v. 11, p. 1000-1007, 1977.

PEGAS, P. N. et al. Indoor and outdoor characterisation of organic and inorganic compounds in city centre and suburban elementary schools of Aveiro, Portugal. *Atmospheric Environment*, v. 55, p. 80-89, 2012.

PEREIRA, G. M. et al. Chemical composition of aerosol in São Paulo, Brazil: influence of the

transport of the pollutants. *Air Quality, Atmosphere and Health*, v. 10, p. 457-468, 2017.

PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B.; MIGUEL, A. H. Measurements of semivolatile and particulate polycyclic aromatic hydrocarbons in a bus station and an urban tunnel in Salvador, Brazil. *Journal of Environmental Monitoring Home*, v. 4, p. 558-561, 2002.

PERRAUDIN, E.; BUDZINSKI, H.; VILLENAVE, E. Identification and quantification of ozonation products of anthracene and phenanthrene adsorbed on silica particles. *Atmospheric Environment*, v. 41, p. 6005-6017, 2007.

PÖSCHL, U. Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angewandte Chemie*, v. 44, p. 7520-7540, 2005.

POWER, M. C et al. Traffic-related air pollution and cognitive function in a cohort of older men. *Environmental Health Perspectives*, v. 119, p. 682-687, 2011.

PREFEITURA MUNICIPAL DE NOVA GRANADA, 2018. Disponível em: <<https://www.novagranada.sp.gov.br/portal/cidade/16/Dados-Meteorol%C3%B3gicos>>. Acesso em: 30/01/2018.

PREFEITURA MUNICIPAL DE NOVA GRANADA, 2017. Disponível em: <<https://www.novagranada.sp.gov.br/portal/cidade/14/Aspectos-Geogr%C3%A1ficos>>. Acesso em: 20/11/2017.

QUALAR (SISTEMA DE INFORMAÇÕES DA QUALIDADE DO AR), 2017. Disponível em: <<http://qualar.cetesb.sp.gov.br/qualar/relValoresDiarios.do?method=gerarRelatorio>>. Acesso em: 22/03/2017.

RAES, F. et al. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment*, v. 34, p. 4215-4240, 2000.

RAMDAHL, T. Characterization of polar compounds such as polycyclic ketones in air pollution including wood smoke, *Environmental International*, v.11, p. 197-203, 1985.

RAVINDRA, K.; SOKHI R.; GRIEKEN R. V. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, v. 42, p. 2895-2921, 2008.

RAW, G. J. Sick Bulding Syndrome: a review of the evidence on causes and solutions. Disponível em: < http://www.hse.gov.uk/research/crr_pdf/1992/crr92042.pdf>. Acesso em: 27/12/2017.

RENGARAJAN, R.; SUDHEER, A. K.; SARIN, M. M. Wintertime PM_{2.5} and PM₁₀ carbonaceous and inorganic constituents from urban site in western India. *Atmospheric Research*, v. 102, p. 420-431, 2011.

RIBEIRO F. A. L. et al. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. *Química Nova*, v. 31, p. 164-171, 2008.

RINGUET, J. et al. 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.

ROGGE, W. F. Sources of Fine Organic Aerosol. 2. Noncatalyst and Catalyst-Equipped Automobiles and Heavy-Duty Diesel Trucks. *Environmental Science & Technology*, v. 27, p. 636-651, 1993.

ROSASCO, F. V. Estudo sazonal e caracterização do aerossol black carbon medido no INPE de São José dos Campos. 2009. 157 f. Dissertação (Mestre em Meteorologia) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos.

SABINO, F. C. et al. HPA e nitro-HPA em Ambiente Semifechado Impactado por Emissão da Combustão de Diesel/Biodiesel (B5). *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, v. 7, p. 245-252, 2015.

SALTHAMMER, T. Critical evaluation of approaches in setting indoor air quality guidelines and reference values. *Chemosphere*, v. 82, p. 1507-1517, 2011.

SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R. et al. Vehicular particulate emissions in road tunnels in Sao Paulo, Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 149, p. 241-249, 2009.

SATSANGI, A. et al. Water Soluble Ionic Species in Atmospheric Aerosols: Concentrations and Sources at Agra in the Indo-Gangetic Plain (IGP). *Aerosol and Air Quality Research*, v. 13, p. 1877-1889, 2013.

SAXENA, M., et al. Water soluble inorganic species of PM₁₀ and PM_{2.5} at an urban site of Delhi, India: Seasonal variability and sources. *Atmospheric Research*, v. 184, p. 112-125, 2017.

SCHLEMITZ, S.; PFANNHAUSER, W. Supercritical fluid extraction of mononitrated polycyclic aromatic hydrocarbons from tea- correlation with the PAH concentration. *Zeitschrift Fur Lebensmittel-Untersuchung Und -Forschung*, v. 205, p. 305-310, 1997.

SEGALIN, B. et al. Size-segregated particulate matter inside residences of elderly in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment*, v. 148, p. 139-151, 2017.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics From Air Pollution to Climate Change*. 2 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2006.

SIENRA, M. R. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter. *Atmospheric Environment*, v. 40, p. 2374-2384, 2006.

SILVA, M. F. et al. Characterization of Metal and Trace Element Contents of Particulate Matter (PM₁₀) Emitted by Vehicles Running on Brazilian Fuels- Hydrated Ethanol and Gasoline with 22% of Anhydrous Ethanol. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, v. 73, p. 901-909, 2010.

SINGH, P.; JAIN, S., BHARGAVA, S. A 1,4-Anthraquinone derivative from Tectona Grandis. *Phytochemistry*, v. 28, p. 1258-1259, 1989.

SOUZA, D. Z. et al. Composition of PM_{2.5} and PM₁₀ Collected at Urban Sites in Brazil. *Aerosol*

and *Air Quality Research*, v. 14, p. 168-176, 2014.

SRIVASTAVA, A.; JAIN, V. K. A study to characterize the suspended particulate matter in an indoor environment in Delhi, India. *Builing and Environment*, v. 42, p. 2046-2052, 2007.

TAHA, G. et al. Black carbon measurement using laser integrating plate method. *Aerosol Science and Technology*, v. 41, p. 266-276, 2007.

TCHOUNWOU, P. B. et al. Heavy Metals Toxicity in the Environment. *EXS*, v. 101, p. 133-164, 2012.

THOLKAPPIAN, M. Assessing heavy metal toxicity in sediments of Chennai Coast of Tamil Nadu using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy (EDXRF) with statistical approach. *Toxicology Reports*, v. 5, p. 173-182, 2018.

TOBISZEWSKI, M.; NAMIESNIK, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environmental Pollution*, v. 162, p. 110-119, 2012.

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.

UCAR (UNIVERSITY CORPORATION FOR ATMOSPHERIC RESEARCH), 2015. Disponível em: <<https://scied.ucar.edu/atmosphere-layers>>. Acesso em: 19/12/2017.

VASCONCELLOS, P. C. et al. Comparative study of the atmospheric chemical composition of three South American Cities. *Atmospheric Environment*, v. 45, p. 5770-5777, 2011.

VASCONCELLOS, P. C. Um estudo sobre a caracterização de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados, e hidrocarbonetos alifáticos saturados em material particulado atmosférico proveniente em sítios urbanos, suburbano e florestais. 1996. 122 f. Tese de doutorado (Doutor em Ciências) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

VIANA, M. et al. Indoor/outdoor relationships and mass closure of quasi-ultrafine, accumulation and coarse particles in Barcelona schools. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 14, p. 4459-4472, 2014.

VIEIRA-FILHO, M.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. Water-soluble ions species of size-resolved aerosols: Implications for the atmospheric acidity in São Paulo megacity, Brazil. *Atmospheric Research*, v. 181, p. 281-287, 2016.

WALGRAEVE, C. et al. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence. *Atmospheric Environment*, v. 44, p. 1831-1846, 2010.

WEI, S. et al. Characterization of PM_{2.5}-bound nitrated and oxygenated PAHs in two industrial sites of South China. *Atmospheric Research*, v. 9-10, p. 76-83, 2012.

WINGFORS, H.; HÄGGLUND, L.; MAGNUSSON, R. Characterization of the size-distribution of aerosols and particle-bound content of oxygenated PAHs, PAHs and n-alkanes

- in urban environments in Afghanistan. *Atmospheric Environment*, v. 45, p. 4360-4369, 2011.
- XIU, G. et al. Characterization of major water-soluble inorganic ions in size-fractionated particulate matters in Shanghai campus ambient air. *Atmospheric Environment*, v. 38, p. 227-236, 2004.
- YU, H. Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: photochemistry and phototoxicity. *Journal of Environmental Science and Health Part C Environmental Carcinogenesis & Ecotoxicology Reviews*, v. 20, 1-43, 2002.
- YUAN, H. et al. Mixing of mineral with pollution aerosols in dust season in Beijing: Revealed by source apportionment study. *Atmospheric Environment*, v. 42, p. 2141-2157, 2008.
- YUNKER, M. B. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, v. 33, p. 489-515, 2002.
- ZHANG, J.; LIU, C. L. Riverine Composition and Estuarine Geochemistry of Particulate Metals in China-Wheating Features, Anthropogenic Impact and Chemical Fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 54, p. 1051-1070, 2002.
- ZHANG, W. et al. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff, dust, rain and canopy throughfall. *Environmental Pollution*, v. 153, p. 594-601, 2008.
- ZHAO, Y.; GAO, Y. Acidic species and chloride depletion in coarse aerosol particles in the US east coast. *Science of the total environment*, v. 407, p. 541-547, 2008.
- ZISSIMOS, A. M. et al. Distribution of water-soluble inorganic ions in the soil of Cyprus. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 146, p. 1-8, 2014.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Daniela Cristina de Almeida Pereira
Local e data de nascimento: São Paulo, 09/05/1991

EDUCAÇÃO

Colégio EMECE, São Paulo, ano 2008.

Universidade de São Paulo, São Paulo, em 20/03/2014.
Bacharela em Química

Universidade de São Paulo, Paulo, 2018.
Mestrado- de julho de 2014 a março de 2018.

ESTÁGIO NO EXTERIOR

Universidade de Aveiro, julho de 2015.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Especialização em Análise Instrumental Avançada, São Paulo, em 22/09/2015. *Latu Sensu*.
Faculdades Oswaldo Cruz.

Curso de Espanhol na *Education First*, Barcelona, agosto de 2015.

PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e Resumos em Congressos)

Participação da 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. “Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) and oxygenated-PAH in aerosols from Amazon region”.
Alves, N. O.; Caumo, S. E. S.; Pereira, D. C. A.; Hacon, S. S.; Artaxo, P.; Batistuzzo, S.; Vasconcellos, P. C.

Participação da 40ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. “Indoor Air Quality in São Paulo primary schools”.
Pereira, D. C. A.; Vasconcellos, P. C.; Andrade, M. F.