

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**Autarquia Associada à Universidade de São Paulo**

**AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR ELEMENTOS INORGÂNICOS E**  
**ÉSTERES FTÁLICOS EM POEIRA DOMÉSTICA DA**  
**REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO**

**VALDIRENE DE OLIVEIRA SCAPIN**

**Tese apresentada como parte dos**  
**requisitos para a obtenção do Grau de**  
**Doutor em Ciências na Área de**  
**Tecnologia Nuclear – Materiais.**

**Orientadora:**  
**Profa. Dra. Ivone Mulako Sato**

**SÃO PAULO**

**2009**

*“Por mais longa que seja a caminhada o  
mais importante é dar o primeiro passo.”*

*Vinícius de Moraes*

*Dedico este trabalho aos meus anjos, Irene A.  
A. de Oliveira e Ortis de Oliveira, por suas  
histórias de sucesso na educação dos filhos,  
diante de todas as adversidades.*

*As minhas irmãs, Gilmara e Fabiana que com  
bastante carinho me apoiaram em tudo.*

*Ao meu adorado esposo Marcos A. Scapin,  
que me ensinou as prioridades na vida.*

*A minha filha, Mariane de Oliveira Scapin,  
motivo de entusiasmo e paixão pela vida.*

## *AGRADECIMENTOS*

*Primeiramente agradeço a Deus por tudo.*

*À Dra. Ivone Mulako Sato, que acreditou na minha capacidade de desenvolver este trabalho e ajudou a torná-lo realidade. Agradeço ainda pelas críticas e opiniões sempre muito valiosas para o meu crescimento profissional.*

*Ao Dr. Marcos Antonio Scapin, pelo incentivo e por todas as suas recomendações e críticas que ajudaram a enriquecer bastante o desenvolvimento deste trabalho.*

*À Dra. Vera Lucia Ribeiro Salvador, pela ajuda em todos os aspectos, amizade e carinho.*

*À Dra. Maria Aparecida Faustino Pires, Gerente do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) pelo apoio e incentivo para a realização deste trabalho.*

*Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade.*

*Ao Dr. José Oscar Willian V. Bustillos pela realização das análises orgânicas por CGMS.*

*À SHIMADZU do Brasil que gentilmente cedeu o Cromatógrafo Gasoso-Espectrômetro de Massa e toda a infra-estrutura para a realização das análises.*

*À Eng<sup>a</sup> Kumi Shiota Ozawa, responsável pela realização das análises orgânicas por GCMS e o carinho que sempre me recebeu.*

*À minha amiga Dra. Andreza Portella Ribeiro por sua ajuda nos tratamentos estatísticos dos resultados e sugestões, o qual foi fundamental para a finalização do trabalho.*

*Ao Dr. Nelson B. Lima e Rene Olivier pela amizade e tempo despendido nas análises realizadas no laboratório de XRD.*

*Ao Dr. Jorge Eduardo de S. Sarkis pela gentileza em permitir a utilização do agitador eletromagnético para o fracionamento das amostras.*

*Às funcionárias da Secretaria Acadêmica Ilze Cristina Puglia, Vera Lúcia Mariano Garcia e Maria do Rosário T. Ferreira pela amizade, presteza, apoio e atenção que contribuíram para a realização deste trabalho.*

*Aos meus familiares que sempre torceram por mim.*

*A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa do doutorado.*

# **AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO POR ELEMENTOS INORGÂNICOS E ÉSTERES FTÁLICOS EM POEIRA DOMÉSTICA DA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO**

**Valdirene de Oliveira Scapin**

## **RESUMO**

A poeira doméstica tem sido identificada como um importante vetor de exposição por substâncias inorgânicas e orgânicas, potencialmente tóxicas, em crianças e adultos. A composição da poeira tem uma forte influência de contaminantes provenientes de ambientes internos e externos. Durante o uso normal ou por intempéries, de uma variedade de artefatos e materiais, as substâncias químicas são desincorporadas para o meio ambiente. Uma vez liberadas, elas tendem a se acumular e enriquecer na poeira doméstica; e por meio de exposição contínua (mecanismos de inalação, ingestão e contato direto com a pele) afeta a saúde humana. Neste trabalho, foi realizada uma avaliação da contaminação por constituintes inorgânicos e ésteres ftálicos em poeira doméstica; e a correlação com as prováveis fontes antropogênicas. As amostras de poeira foram coletadas de 69 residências, nos bairros Pirituba, Freguesia do Ó, Jaraguá e Perus, da região metropolitana de São Paulo, entre 2006 e 2008. As amostras foram separadas nas frações: 850, 850-300, 300-150, 150-75, 75-63 e <63  $\mu\text{m}$ . A análise por fluorescência de raios X (WDXRF) mostrou a presença de Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Zr e Pb. A análise por cromatografia de fase gasosa acoplada o espectrômetro de massa (GCMS) a presença de ésteres ftálicos (DEHP, DnBP, DEP, DEHA, BBP e DMP). A partir do fator de enriquecimento (FE), os elementos P, S, Cr, Ni, Cu, Zn e Pb foram classificados como sendo significativamente e extremamente enriquecidos na poeira. As contribuições naturais e antropogênicas foram identificadas por meio de ferramentas estatísticas como análise de fatores (AF) e *cluster* (AC). Os elementos Cr, Ni, Cu, Zn e Pb foram encontrados em concentrações significativamente elevadas com relação aos valores de exposição total (ingestão, inalação e contato dérmico) e de risco.

**ASSESSMENT OF CONTAMINATION FOR INORGANIC ELEMENTS AND  
PHTHALATE ESTERS IN HOUSEHOLD DUST FROM THE METROPOLITAN  
REGION OF SÃO PAULO**

**Valdirene de Oliveira Scapin**

**ABSTRACT**

Household dust has been identified as an important vector of exposure by inorganic and organic substances potentially toxic in children and adults. The dust composition has a strong influence of contaminants provided from internal and external environments. During the natural process of wearing or weather incidents of artifacts and materials variety, the chemical substances are released into the environment in the steam form or by leaching from final products. Once released, they can be accumulated and enriched in the dust; and by continuous exposure (inhalation, ingestion and dermal contact mechanisms), these substances are harmful to human health. In this work, a study to determine the inorganic constituents and phthalate esters concentrations in residential indoor environment dust samples, correlating them with the probable anthropogenic sources was proposed. Dust samples were collected from 69 residences in neighborhoods Pirituba, Freguesia do Ó, Jaraguá and Perus of the São Paulo metropolitan region, using a domestic vacuum cleaner, between 2006 and 2008. The samples were sieved in the fractions of 850, 850-300, 300-150, 150-75, 75-63 and <63  $\mu\text{m}$ . The analysis by X-ray fluorescence (WDXRF) showed the presence of Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Zr and Pb. The presence of phthalate esters (DEHP, DnBP, DEP, DEHA, DMP and BBP) was detected, by GCMS analyses. From the enrichment factor (EF), the elements P, S, Cr, Ni, Cu, Zn and Pb were classified as being significant and extremely enriched in the dust. The natural and anthropogenic contributions by statistical tools as factor analysis (AF) and cluster were identified. The elements Cr, Ni, Cu, Zn and Pb were present significantly elevated concentrations in relation to the total exposure values (ingestion, inhalation and skin contact) and to risk.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 A poeira.....	3
1.2 Fontes de contaminação da poeira .....	6
1.3 Contaminantes potencialmente tóxicos presentes na poeira.....	8
1.3.1 Ésteres ftálicos.....	8
1.3.2 Metais tóxicos.....	15
1.3.3 Agentes microbiológicos.....	17
1.4 Os riscos de exposição à poeira doméstica.....	19
1.4.1 Efeitos adversos provocadas pela exposição à poeira.....	21
1.4.2 Avaliação da exposição a contaminantes.....	25
1.5 Métodos de coleta.....	27
1.5.1 Processamento e ensaios de amostras de poeira.....	29
<b>2. OBJETIVO GERAL</b> .....	32
2.1 Objetivos específicos.....	32
<b>3. CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS</b> .....	33
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	35
4.1 Local de estudo.....	36
4.2 Amostragem.....	38
4.3 Análises granulométricas (AG).....	40
4.4 Perda de massa por queima (PF).....	42



4.5 Determinação dos constituintes inorgânicos por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF).....	43
4.5.1 Preparação de amostras para análise por WDXRF.....	44
4.5.2 Método de parâmetros fundamentais (FP).....	45
4.6 Determinação de ésteres ftálicos por cromatografia de fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massa (GCMS).....	52
4.6.1 Preparação de amostras para análises por GCMS.....	54
4.7 Determinação das fases cristalinas por difração de raios X (XRD).....	56
4.8 Determinação do fator de enriquecimento (FE).....	57
4.9 Qualificação da poeira.....	58
4.10 Determinação das fontes de contaminação por Análises de Fatores (AF) e <i>Cluster</i> (AC).....	60
4.10.1 Análise de fatores (AF).....	60
4.10.2 Análise de <i>Cluster</i> (AC).....	62
4.11 Avaliação do nível de exposição para os parâmetros de ingestão, inalação e contato dérmico.....	64
4.12 Mapas de Distribuição.....	65
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>67</b>
5.1 Ensaio físicos.....	68
5.1.1 Análises granulométricas (AG).....	68
5.1.2 Perda de massa por queima (PF).....	70
5.2 Ensaio químicos.....	72
5.2.1 Avaliação da metodologia WDXRF.....	72

5.2.2 Resultados das análises dos constituintes inorgânicos na poeira doméstica.....	77
5.2.3 Resultados das análises de ésteres ftálicos por cromatografia de fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massa (GCMS).....	82
5.2.4 Identificação das fases cristalinas por difração de raios X (XRD).....	89
5.3 Fator de enriquecimento (FE).....	94
5.4 Qualificação da poeira doméstica.....	96
5.5 Determinação das fontes de contaminação por análises de fatores (AF) e <i>cluster</i> (AC).....	100
5.6 Determinação dos níveis de exposição para ingestão, inalação e contato dérmico.....	111
5.7 Mapas de distribuição.....	115
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>127</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>130</b>
<b>APENDICE A.....</b>	<b>131</b>
<b>APENDICE B.....</b>	<b>133</b>
<b>APENDICE C.....</b>	<b>134</b>
<b>APENDICE D.....</b>	<b>135</b>
<b>APENDICE E.....</b>	<b>136</b>
<b>APENDICE F.....</b>	<b>137</b>
<b>APENDICE G.....</b>	<b>138</b>
<b>APENDICE H.....</b>	<b>139</b>
<b>APENDICE I.....</b>	<b>140</b>
<b>APENDICE J.....</b>	<b>141</b>

<b>APENDICE K</b> .....	143
<b>APENDICE L</b> .....	147
<b>APENDICE M</b> .....	150
<b>APENDICE N</b> .....	152
<b>APENDICE O</b> .....	155
<b>APENDICE P</b> .....	158
<b>ANEXO A</b> .....	161
<b>ANEXO B</b> .....	165
<b>ANEXO C</b> .....	167
<b>ANEXO D</b> .....	168
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	170

## LISTAS DE FIGURAS

FIGURA 1 – Poeira solta (a) e assentada (b) a um dissipador de calor de uma CPU.....	4
FIGURA 2 – Principais fontes de contaminação de ambiente residencial.....	7
FIGURA 3 – Mecanismos de obtenção dos ésteres ftálicos .....	11
FIGURA 4 – Concentração total de contaminantes testados em amostras de poeira doméstica .....	12
FIGURA 5 – Concentração de ésteres ftálicos encontrados em poeira doméstica .....	12
FIGURA 6 – Concentração média de ésteres ftálicos em poeira doméstica de diferentes países .....	13

FIGURA 7 – Mapa da Região Metropolitana de São Paulo e os municípios Freguesia do Ó, Pirituba, Perus e Jaraguá amostrados .....	38
FIGURA 8 – Mapa da região em estudo com os pontos de coleta de amostras de poeira doméstica ( $n=60$ ) .....	39
FIGURA 9 – Foto da coleta de amostras de poeira doméstica com aspiradores e sacos de papel de filtro descartável .....	40
FIGURA 10 – Foto da amostra de poeira (a) e do agitador eletromagnético (b) para separação granulométrica.....	41
FIGURA 11 – Foto do espectrômetro RIGAKU Co., modelo RIX 3000 .....	44
FIGURA 12 – Foto mostrando as etapas de preparação de pastilha prensada de poeira para análises por WDXRF.....	45
FIGURA 13 – Foto do equipamento GCMS, SHIMADZU Co., modelo QP2010 Plus .....	53
FIGURA 14 – Esquema das etapas de preparação das amostras de poeira para análise por GCMS.....	54
FIGURA 15 – Foto do difratômetro de raios X Multiflex, Rigaku Co.....	56
FIGURA 16 – Porcentagem em massa das frações <b>A</b> , <b>B</b> , <b>C</b> , <b>D</b> , <b>E</b> e <b>F</b> de 69 amostras.....	68
FIGURA 17 – Distribuição granulométrica nas frações <b>D</b> , <b>E</b> e <b>F</b> .....	69
FIGURA 18 – Valores de <i>Z-score</i> calculados para os MRCs 2781, 1547 e N <sup>o</sup> 9..	76
FIGURA 19 – Difratoograma da análise direta em amostras de poeira de ambiente residencial. Quartzo (Q), Albita (A), Gibbsita (G), Rutile (R), Calcita (C), Dolomita (D), Caulinita (Ca) e Coesita (Co) .....	91
FIGURA 20 – Difratoograma da análise direta em amostras de poeira de ambiente residencial. Quartzo (Q), Albita (A), Gibbsita (G), Dolomita (D), Sulfeto de silício (SS) e Caulinita (Ca) .....	92
FIGURA 21 – Difratoograma da análise direta em amostras de poeira de ambiente residencial. Quartzo (Q), Rutile (R), Dolomita (D), Calcita (C).....	93
FIGURA 22 – Carta de controle das razões para as frações <b>D</b> , <b>E</b> e <b>F</b> .....	99
FIGURA 23 – Dendograma do resultado do método <i>Ward's</i> de análise de <i>cluster</i> hierárquico para as três frações <b>D</b> .....	106

FIGURA 24 – Dendograma do resultado do método <i>Ward's</i> de análise de <i>cluster</i> hierárquico para as três frações <b>E</b> .....	107
FIGURA 25 – Dendograma do resultado do método <i>Ward's</i> de análise de <i>cluster</i> hierárquico para as três frações <b>F</b> .....	107
FIGURA 26 – Mapa de distribuição do Ni para as frações <b>D</b> e <b>F</b> .....	117
FIGURA 27 – Mapa de distribuição do Zn para as frações <b>D</b> e <b>F</b> .....	118
FIGURA 28 – Mapa de distribuição do Cu para as frações <b>D</b> e <b>F</b> .....	119
FIGURA 29 – Mapa de distribuição do Pb para as frações <b>D</b> e <b>F</b> .....	120
FIGURA 30 – Mapa de distribuição do Cr para as frações <b>D</b> e <b>F</b> .....	121
FIGURA 31 – Mapa de distribuição do S para as frações <b>D</b> e <b>F</b> .....	122
FIGURA 32 – Mapa de distribuição do P para as frações <b>D</b> e <b>F</b> .....	123
FIGURA 33 – Mapa de distribuição do DEHP e DnBP para a fração <b>F</b> .....	124
FIGURA 34 – Mapa de distribuição do DEP e DEHA para a fração <b>F</b> .....	125
FIGURA 35 – Mapa de distribuição do BBP e DMP para a fração <b>F</b> .....	126

## LISTAS DE TABELAS

TABELA 1 – Características físicas da poeira doméstica assentada .....	6
TABELA 2 – Principais propriedades físico-químicas de alguns ftalatos .....	9
TABELA 3 – Média Aritmética ( $\bar{X}$ ) e intervalo de concentração (IC) para os elementos Pb, Cd, Cu e Zn em amostras de poeira doméstica em regiões distintas .....	16
TABELA 4 – Perda de massa por queima das 69 amostras de poeira (frações <b>D</b> , <b>E</b> e <b>F</b> ) de cada ponto de amostragem (PA=69) .....	71

TABELA 5 – Valores certificados, média aritmética ( $\bar{X}$ ) e desvio padrão (DP) determinados, desvio padrão relativo percentual (DPR%) e erro relativo percentual (ER%) para os MCRS <i>Domestic Sludge</i> , <i>Peach Leaves</i> e <i>Sargasso</i> .....	73
TABELA 6 – Valor certificado, determinado e o limite de determinação do método (LQ) para o MRC NIST 2781 .....	75
TABELA 7 – Concentração elementar ( $\bar{X}$ ) e intervalo de concentração de elementos (IC) (massa relativa) de 69 amostras de poeira nas frações <b>D</b> , <b>E</b> e <b>F</b> e os valores de <i>background</i> (CC) .....	79
TABELA 8 – Concentração elementar ( $\bar{X}$ ) e intervalo de concentração de elementos (IC) (massa real) de 69 amostras de poeira nas frações <b>D</b> , <b>E</b> e <b>F</b> e os valores de <i>background</i> (CC).....	81
TABELA 9 – Valores dos desvios padrão relativo percentual (DPR%), intervalo de concentração (IC), limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os ésteres ftálicos .....	83
TABELA 10 – Média Aritmética ( $\bar{X}$ ) e intervalo de concentração (IC) (masa relativa) para os compostos DEHP, DnBP, DEP, DEHA, BBP e DMP determinados por GCMS, na fração <b>F</b> .....	84
TABELA 11 – Valores de percentis dos compostos DEHP, DnBP e, BBP reportados na literatura nos anos de 1991, 1998, 2001, 2003 e 2004, na Alemanha e neste estudo (NE) .....	87
TABELA 12 – Média Aritmética ( $\bar{X}$ ) e intervalo de concentração (IC) (masa real) para os compostos DEHP, DnBP, DEP, DEHA, BBP e DMP determinados por GCMS, na fração <b>F</b> e valores orientadores (VO) .....	88
TABELA 13 – Valores de fator de enriquecimento (FE) e classe de contaminação. (Salomons e Forstner, 1984; Sinex e Wright, 1988; Klerks e Levinton, 1989; Sutherland et al., 2000; Zhang e Liu, 2002; Loska e Wiechula, 2003; Han et al., 2006) .....	95
TABELA 14 – Média e intervalo do fator de enriquecimento (FE) nas frações <b>D</b> , <b>E</b> e <b>F</b> , para a massa real .....	96
TABELA 15 – Valores médios ( $\bar{X}$ ) e intervalo (IC) determinados neste estudo (NE) e os orientadores de Referência de Qualidade (RQ) e Prevenção (PR) para solo no Estado de São Paulo (CETESB, 2005) .....	98

TABELA 16 – Matriz de fatores <i>loadings</i> obtida a partir da análise de fatores (AF) da fração <b>D</b> .....	101
TABELA 17 – Matriz de fatores <i>loadings</i> obtida a partir da análise de fatores (AF) da fração <b>E</b> .....	103
TABELA 18 – Matriz de fatores <i>loadings</i> obtida a partir da análise de fatores (AF) da fração <b>F</b> .....	105
TABELA 19 – Média Aritmética ( $\bar{X}$ ) e intervalo de concentração (IC) de 69 amostras de poeira doméstica, nas frações <b>D</b> , <b>E</b> e <b>F</b> , em $\mu\text{g g}^{-1}$ por dia .....	112
TABELA 20 – Valores das vias de exposição total, ingestão diária tolerável (TDI) e risco para adultos e crianças (CETESB, 2001) .....	113

## 1. INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico vem promovendo melhores condições de qualidade de vida, entretanto, associado a estes benefícios, nota-se a degradação da biosfera com a mesma velocidade. Este fato passou a ser intensificado a partir da revolução industrial nos séculos XVIII e XIX, visto que, uma economia industrializada centrada no espaço urbano e baseada no consumo elevado de matérias-primas e energia modificou significativamente o impacto do homem sobre a natureza. Naquele período, pensava-se que os recursos da natureza seriam infinitos e o meio ambiente teria capacidade de absorver indefinidamente os detritos gerados pela sociedade industrial (Resende, 2007).

A influência negativa do ser humano sobre o meio ambiente passou a ser percebida somente a partir do século XX, especialmente, após a primeira e segunda guerra mundial. Entretanto, o crescimento da população e da atividade econômica global mostrou que a preocupação apenas com o controle da poluição e regulamentações ambientais de proteção a fauna e a flora eram insuficientes perante o problema que se estabelecia (John, 2000).

Dentro do pensamento sustentável, o ciclo de vida de um produto, ou seja, suas etapas de obtenção de matéria prima, fabricação, operação, desgaste e o seu descarte, devem estar inseridos no conceito de se produzir a menor quantidade de resíduos, de modo a minimizar os impactos ambientais, sociais e econômicos. Assim, a escolha por materiais que provenham de fontes de recursos renováveis e recicláveis e que consumam pouca energia nos processos de fabricação são os apropriados para a obtenção de um sistema sustentável.

Entretanto, mesmo inserido neste conceito, de acordo com alguns órgãos ambientais nacionais e internacionais, muitos produtos e materiais (ao qual se tem contato diário) apresentam em sua composição química, substâncias potencialmente tóxicas e agressivas ao meio ambiente e à saúde humana (WHO 1997, ECA, 2000, INDEX, 2005, California EPA, 2005). Estas substâncias são



incorporadas a estes materiais para lhes conferir propriedades específicas e também diminuição de custos.

Como exemplos, podem ser citados o uso de hormônios disruptores alcalinofenóis em cosméticos e produtos de higiene pessoal, causadores de disfunções hormonais; uso de ésteres ftálicos e parafinas cloradas em brinquedos, artefatos automobilísticos, cosméticos, tintas, adesivos e outros, que são prejudiciais ao sistema reprodutivo e potenciais causadores de câncer. Os retardadores de chama, a base de compostos bromados, utilizados especialmente em aparelhos eletro-eletrônicos, contém teores significativos de metais como Ni, Zn, Cd, Sn, As, Ba, Hg, Pb e outros. Compostos orgânicos usados em plásticos, carpetes e pisos de PVC como agentes contra o mofo, poeira e ácaros, são prejudiciais ao sistema imunológico (Peters, 2003a; Peters, 2004).

A literatura apresenta que muitos artefatos tendem a desincorporar estas substâncias em decorrência do uso normal ou por intempéries, contaminando os ambientes externos e internos. Nos ambientes internos esta contaminação é mais acentuada, visto que, estas substâncias são adsorvidas pela poeira presente no ambiente, especialmente porque muitas pessoas ficam a maior parte de seu tempo em ambientes fechados.

Os primeiros estudos sobre a qualidade de ambientes internos se iniciaram em 1970, por grupos de profissionais de países desenvolvidos, das áreas de química, biologia, arquitetura, medicina e engenharia civil, demonstrando que os teores de CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> e material particulado estavam significativamente mais altos que os em ambientes externos (WHO, 2000).

Posteriormente, os estudos realizados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U. S. EPA), mostraram que os teores de gases poluentes e materiais particulados estavam de duas a cinco vezes acima dos determinados em ambientes externos. Além disto, foi observada também que a concentração destes parâmetros independe das cidades de serem pouco ou muito industrializadas (U.S. EPA, 1987 e 1997).

No Brasil, os estudos sobre a qualidade do ar de ambientes internos se iniciaram por volta de 1993. Os resultados obtidos para escritórios, hotéis e restaurantes mostraram uma variedade de substâncias tóxicas e teores acima ou próximo aos limites de tolerância estabelecidos pelas legislações internacionais. Entre 1995-96, outros estudos mostram que os teores de materiais particulados, CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> e outros estariam cerca de dez vezes acima aos determinados em ambientes externos (Brickus, 1999).

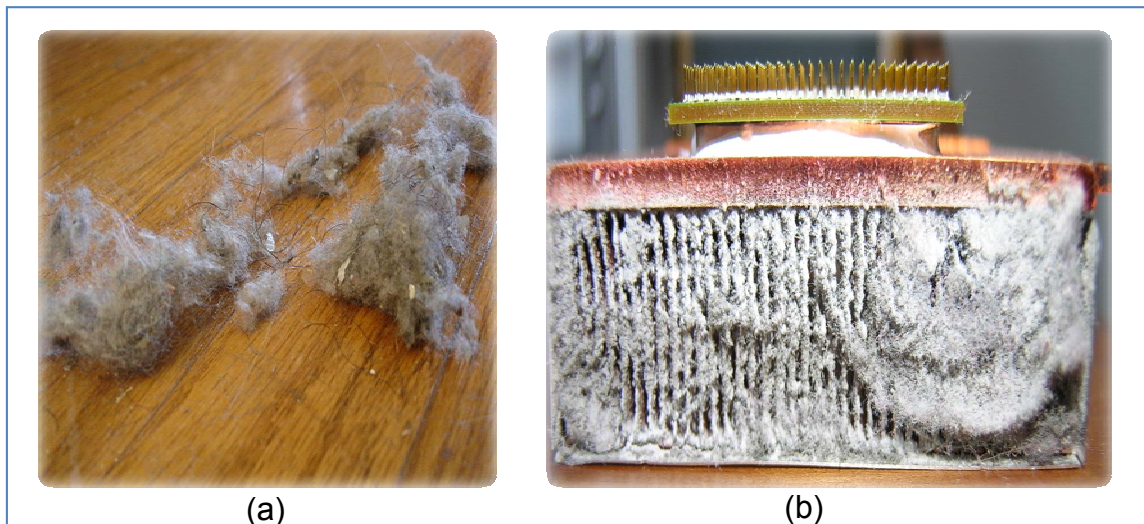
Atualmente, uma grande importância é dada para a qualidade do ar interno, visto que, é vasta a documentação que aborda as questões quanto aos tipos de poluentes, fontes e efeitos sobre a saúde, planos de prevenção, normativas e padrões de qualidade. Entretanto, é constatada a inexistência de trabalhos científicos no que diz respeito à qualidade da poeira dos ambientes internos, especialmente domésticos.

Neste trabalho foi proposta a determinação de constituintes inorgânicos e ésteres ftálicos, potencialmente tóxicos, em amostras de poeira doméstica, da Zona Norte, da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Além disso, foi realizada uma avaliação do nível de contaminação e comparação com os valores de exposição para ingestão, inalação, contato dérmico e de risco a saúde humana e identificação das prováveis fontes de contaminação.

## **1.1 A poeira**

A poeira ou simplesmente pó é um nome genérico atribuído a materiais sólidos com tamanho de partícula inferior a 500 µm. As suas características químicas e físico-químicas são diferenciadas por ambientes residenciais, escolares, trabalho (escritórios), localidade, qualidade do ar exterior, idade do ambiente, materiais utilizados na edificação, mobílias e seus estados de conservação, sistemas de ventilação e aquecimento, hábitos de limpeza, atividades dos ocupantes ou usuários e outros, além dos fatores sazonais. Este

material é composto de poeira solta (solta no ambiente) e assentada, aderida sobre uma superfície (*bunnies dust*, Lioy et al., 2002). Na FIG. 1 é mostrado um exemplo de poeira solta (a) e assentada (aderida a um dissipador de calor da CPU do *laptop* após três anos de uso e sem limpeza) (b), como ilustração.



Fonte: Audrius Meskauskas ([http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Laptop\\_dust.jpg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Laptop_dust.jpg))

FIGURA 1 – Poeira solta (a) e assentada (b) a um dissipador de calor de uma CPU

A composição química deste material varia entre os espaços de um ambiente e fatores anteriormente mencionados. Em decorrência disso, a poeira é definida como um material de composição química complexa e heterogênea (U.S. EPA, 1997; Edwards et al., 1998; Butte e Heinzow, 2002; Morawska, 2003).

A literatura tem relatado que os diâmetros aerodinâmicos de partículas variam, entre  $<1$  a  $100 \mu\text{m}$  e que as partículas com tamanho superior a  $30 \mu\text{m}$  tende a se depositar como poeira assentada e as inferiores, permanecerem em suspensão no ar (Morawska e Salthammer, 2003). Para exemplificar os diferentes diâmetros aerodinâmicos de partículas e suas respectivas massas relativas serão apresentados três estudo em amostras de poeira doméstica:

Que Hee et al. (1985) realizaram um estudo em amostras de poeira doméstica para avaliar a relação entre os diâmetros aerodinâmicos de partículas e suas massas relativas. Obtiveram os seguintes resultados: partículas <44  $\mu\text{m}$ : <18%; entre 44-149  $\mu\text{m}$ : <58%; 149-177  $\mu\text{m}$ : <4,5%; 177-246  $\mu\text{m}$ : <2,7%; 246-392  $\mu\text{m}$ : <6,1%; 392-833  $\mu\text{m}$ : <11%.

Mølhavé et al. (2000) realizaram um estudo semelhante, porém para amostras de escritórios. Obtiveram os seguintes resultados: partículas entre 0-3  $\mu\text{m}$ : <0,1%; 3-6  $\mu\text{m}$ : <0,1%; 6-10  $\mu\text{m}$ : <0,4%; 10-25  $\mu\text{m}$ : <6,3%; 25-50  $\mu\text{m}$ : <12%; 50-125  $\mu\text{m}$ : <41%; maiores que 125  $\mu\text{m}$ : <40%.

Estudo posterior com amostras de ambientes residenciais mostrou massa relativa entre 10 a 36% para a fração <63  $\mu\text{m}$  e 13-76%, fração entre 63  $\mu\text{m}$ -2 mm (Salthammer (2003) apud Morawska, 2003).

Os trabalhos acima mencionados comprovam a variabilidade nos diâmetros aerodinâmicos de partículas e massa relativa, demonstrando que as características da poeira variam consideravelmente em função dos fatores sazonais, localidade, sistemas de ventilação e aquecimento e outros, acima citados.

Os parâmetros físicos como taxa de deposição, umidade e conteúdo de matéria orgânica também contribuem para confirmar a influência dos fatores ambientais sobre as características da poeira. Na TAB 1, são apresentados os valores típicos de massa, taxa de deposição, distribuição do tamanho de partícula e perda de massa por queima, determinados em amostra de poeira assentada.

TABELA 1 - Características físicas da poeira doméstica assentada

Características	Valores típicos	Referências
Massa	0,6-1,3 g m <sup>2</sup>	Roberts et al., 1991; Thatcher et al., 1995 e Calabrese et al., 1992
Taxa de deposição	0,0022-0,08 g m <sup>2</sup> por dia	Hawley, 1985; Edwards et al., 1998; Seifert et al., 2000.
Distribuição do tamanho de partícula	>125 µm (40%)	Molhave et al., 2000
	50-125 µm (41%)	
	25-50 µm (18,3%)	
	<10 µm (0,6%)	
	63 µm-2 mm (37,2%)	
Perda de massa por queima*	>63 µm (23,1%)	Salthammer, 2003
	63 µm-2 mm (38,6%)	
	>63 µm (58,6%)	

\*conteúdo de matéria orgânica

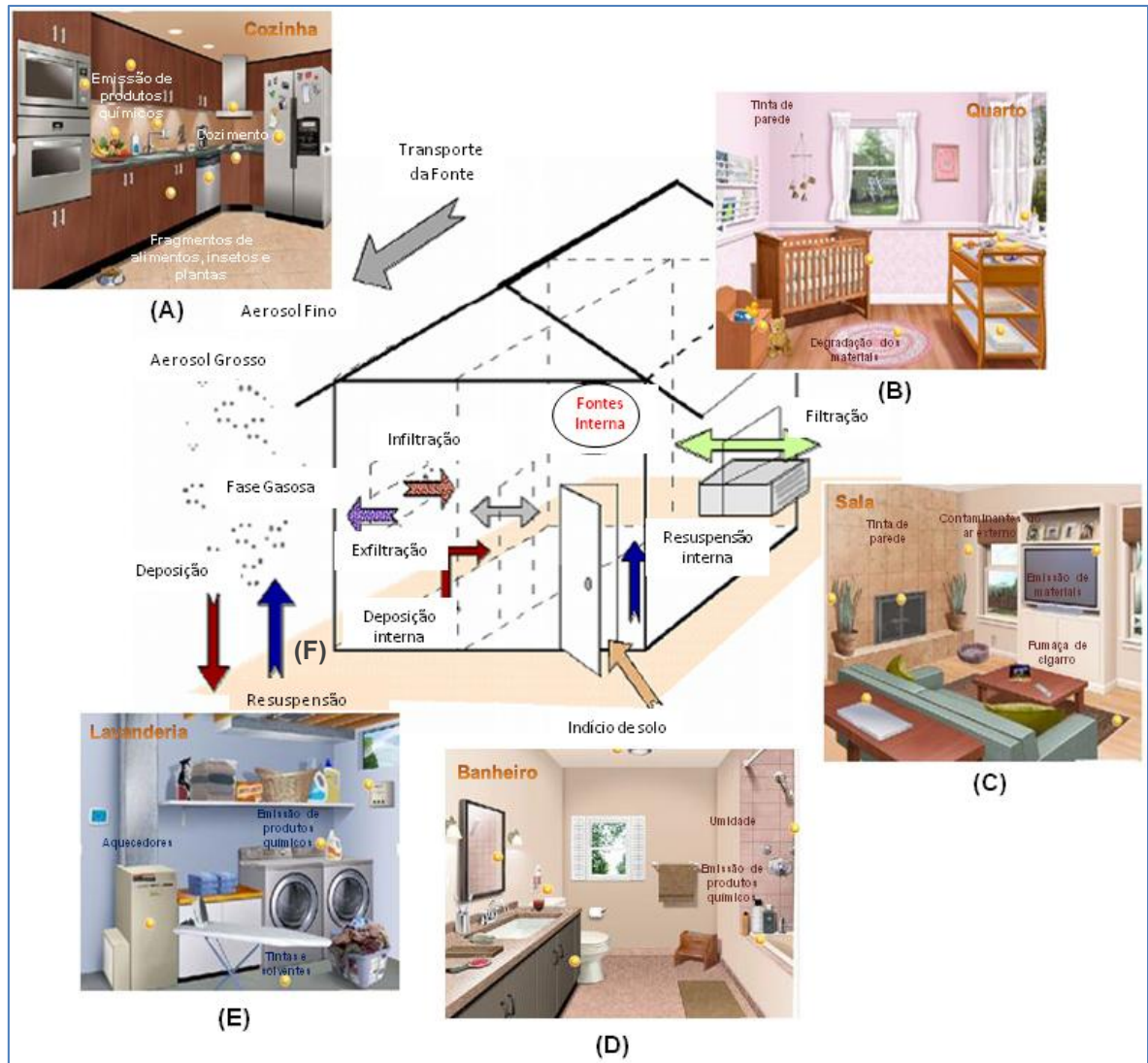
## 1.2 Fontes de contaminação da poeira doméstica

As fontes de contaminação da poeira doméstica são classificadas como naturais e/ou antropogênicas de origem interna e externa.

As contaminações naturais, de origem interna, estão associadas aos resíduos da decomposição de animais, insetos, plantas, desgaste ou deterioração de materiais e detritos como cabelos, peles, pelos e outros; e a de origem externa, são os fragmentos de solo, rochas, erupções vulcânicas, sal marinho, partículas formadas das emissões gasosas (H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> e HC) e outros (Morawska e Salthammer, 2003).

As contaminações antropogênicas de origem interna estão associadas a atividades gerais, desenvolvidas no ambiente como, fumar, cozinhar, limpar, dedetizar, reformar, decorar e outros; e as externas são resíduos provenientes de atividades desenvolvidas na indústria, agricultura, mineração, transportes, construção e outros (Morawska e Salthammer, 2003).

Na FIG. 2, é mostrado um esquema, de uma residência e os seus ambientes típicos como a cozinha (A), quarto (B), sala de estar (C), banheiro (D), lavanderia (E) e quintal (F) e as prováveis fontes (naturais e/ou antropogênicas) que contribuem para a contaminação da poeira formada nas residências.



Fonte: Foto adaptada da WebMD (<http://www.webmd.com/default.htm>) e Jin-Hwa Lee

FIGURA 2 – Principais fontes de contaminação de ambiente residencial

De acordo com a literatura, a poeira doméstica tem apresentado níveis de concentração significativamente elevados para algumas substâncias potencialmente tóxicas. Dentre elas, ésteres ftálicos (aditivo de materiais plásticos), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (aditivos de adesivos), bifenila policloradas (aditivos na formulação de plastificantes, tintas, adesivos e

pesticidas), retardadores de chama (aditivos de equipamentos eletro-eletrônicos) e asbesto (revestimentos e coberturas de edifícios, gessos e estuques) e metais, especialmente o chumbo (aditivo de tintas). A presença destas substâncias, em poeira doméstica, é atribuída aos processos de degradação dos artefatos presentes nos ambientes (A, B, C, D e E), hábitos ocupacionais e processos de infiltração (ventilação e trânsito de pessoas) (Farfel et al., 1994c; HUD 2001; Lanphear et al., 1997, 1998; Bercker et al., 2002).

### 1.3 Contaminantes potencialmente tóxicos presentes na poeira

Os contaminantes potencialmente tóxicos presentes na poeira podem ser classificados como substâncias orgânicas, inorgânicas e agentes biológicos. Entre as orgânicas são destacados os ésteres ftálicos, alquilfenóis, pesticidas, eter-difenil-polibromado, organoestânicos e retardadores de chama bromados. As contaminações inorgânicas, apresentam em sua estrutura os elementos como cromo, manganês, níquel, cobre, zinco, arsênio, cádmio, chumbo e outros; e entre os agentes biológicos encontram-se os ácaros, fungos, bactérias e outros.

Estas substâncias quando adsorvidas pela poeira doméstica tornam-se uma fonte potencial de risco, provocando efeitos adversos à saúde humana.

#### 1.3.1 Ésteres ftálicos

Os ésteres ftálicos (EFs), também conhecidos como ftalatos, são substâncias orgânicas derivadas do ácido 1,2-benzeno dicarboxílico. Estruturalmente, apresentam um anel benzênico ligado a dois grupos ésteres. As configurações *meta* e *para* são conhecidas como isoftalato e tereftalato respectivamente, enquanto que a *orto* é conhecida pelo nome genérico de ftalato (Kirk e Othmer (1967) apud Loureiro, 2002).

Os EFs foram sintetizados pela primeira vez na década de 1850, mas só encontraram aplicação no mercado de materiais de alta polimerização em 1920. A produção aumentou significativamente nos anos 50, após a síntese do di (2-etilhexil) ftalato (DEHP) em 1933, que demonstrou eficiência no aumento da flexibilidade do PVC (Inchalik e Rubin( 1996) apud Loureiro, 2002).

Na TAB. 2, são apresentadas algumas propriedades dos EFs como estado físico (EF), ponto de ebulição (PE) e solubilidade em água (SA), expressas nas unidades:  $-\log C_w^{\text{sat}}$ ,  $\mu\text{g.mL}^{-1}$  e  $\log K_{\text{oc}}/\text{água}$ , dos ésteres ftálicos (EFs) mais utilizados no PVC.

Tabela 2 -Principais propriedades físico-químicas de alguns ftalatos

EFs	EF (25 °C)	PE (°C)	$-\log C_w^{\text{sat}}$ (#)	SA	
				$\mu\text{g.mL}^{-1}$	$\log K_{\text{oc}}/\text{água}$
Dimetil ftalato (DMP)	líquido incolor viscoso	283,7°C	1,646	4,5x104 *	1,53*/1,83 #
Dietil ftalato (DEP)	líquido incolor viscoso	298°C	2,364	1,2x103 *	2,35*/2,76 #
Butil benzil ftalato (BBP)	líquido incolor viscoso	370°C	5,180	<100	4,91*/4,59 #
Dirnbutil ftalato (DnBP)	óleo incolor	340°C	4,402	1,01 *	4,57*/4,37 #
Di etilhexil ftalato (DEHP)	óleo incolor	384°C	6,374	4,1x10-2 *	9,64*/7,06 #
Di n-octil ftalato (DNOP)	óleo levemente colorido	220°C	6,137	< 100	6,99#
Di hexil ftalato (DHP)	líquido incolor viscoso	350°C	6,144	--	6,30#
Di isobutil ftalato (DIBP)	líquido incolor viscoso	296°C	--	6,2	4,11
Di ciclohexil ftalato (DCHP)	sólido granular branco	220°C	2,630	--	4,90#
Di metoxi etil ftalato (DMEP)	líquido incolor viscoso	--	1,860	--	2,90#
Di etoxi etil ftalato (DEEP)	líquido incolor viscoso	--	3,090	--	4,05#
Di pentil ftalato (DPP)	líquido incolor	342°C	5,839	--	4,85#
Di propil ftalato (DPrP)	líquido incolor	304°C	3,401	--	3,64#

Fonte: NTP(1991); \* Leyder e Boulanger (1983); # Thomsen,M. (1999) apud Loureiro, 2002



A volatilidade nas condições normais de temperatura e pressão é geralmente baixa, especialmente para os compostos com grupos de cadeia longa como o DEHP. Isto, pode ser verificado pelos pontos de ebulição dos produtos. Os ftalatos com pequenos grupos alquil são razoavelmente solúveis em água, enquanto, que os de cadeia maiores, diminuem a solubilidade no meio aquoso por causa de predominância da estrutura lipofílica. A solubilidade em água pode ser medida em  $-\log C_w^{\text{sat}}$  ou  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . O primeiro parâmetro mede a saturação do produto na água sob a forma logarítmica, enquanto o segundo demonstra de forma mais direta esta solubilidade (Loureiro, 2002).

O coeficiente de partição octanol/água ( $\text{Log } K_{\text{Oct/água}}$ ) mede a tendência do produto de permanecer na fase orgânica ou na aquosa, também refletindo o caráter lipofílico do produto.

Entre os ésteres ftálicos mencionados, na TAB. 2, o DEHP foi e continua sendo o mais utilizado. Em 1997, foram produzidas cerca de 595.000 t na Europa Ocidental (relatório da avaliação de risco do DEHP, 2008), das quais 250.000 t, na Alemanha. Em 2007, houve uma diminuição significativa, entretanto foram produzidas cerca de 340.000 t; das quais 60.000 t foram exportadas (Lassen et al., 2009).

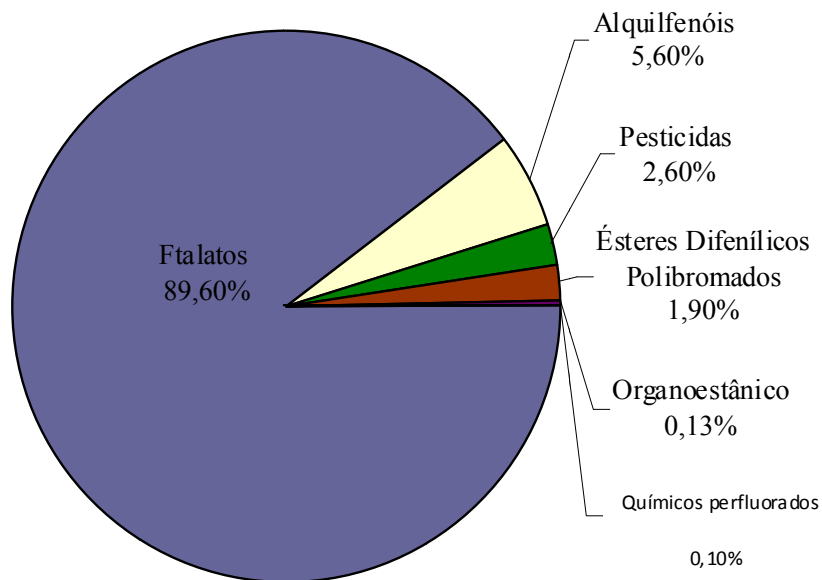
O segundo ftalato mais utilizado, refere-se ao DINP, cuja produção em 1994 foi próxima a 185.000 t (relatório da avaliação de risco do DEHP, 2003) – a sua produção também tem diminuído ao longo dos últimos 10 anos chegando a 10.000 t em 2007.

Os EFs, com cadeias alquil muito longas, não se ligam quimicamente aos polímeros, deste modo, se desincorporam dos materiais aos quais foram introduzidos. Assim, migram para o ambiente e, conseqüentemente, podem ser absorvidos por pessoas que nele interajam (Ittershagen et al. (2007) apud Loureiro, 2002).

A literatura tem reportado que os EFs estão presentes em diferentes meios como esgotos e águas residuais (Gimeno et al., 2003; López-Jiménez et al., 2005; Cháfer-Pericás et al., 2008), ar de ambientes internos (Fromme et al., 2004; Toda et al., 2004), poeira doméstica (Rudel et al., 2003; Becker et al., 2004; Bornehag et al., 2005; Abb et al., 2009), leite materno (Main et al., 2006; Zhu et al., 2006), alimentos (especialmente oleífero) (Di Bella et al., 1999; Sørensen, 2006) e produtos de consumo (Chen et al., 2005; De Orsi et al., 2006). Os dados acima mencionados têm motivado as indústrias químicas a substituir os EFs (especialmente o DEHP) por outras substâncias como, adipatos, acelatos, trimelitados ou sebacatos (Ahrens et al., 2003).

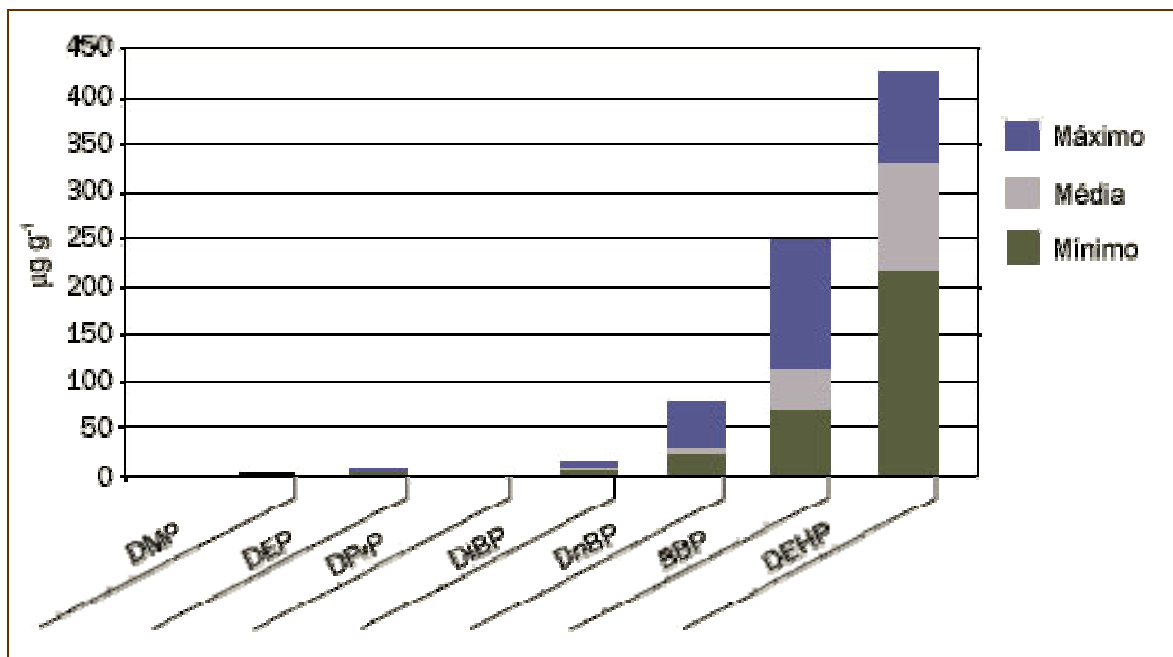
Em relação aos ambientes internos residenciais, pode ser destacado um estudo realizado nos estados da Califórnia, Maine, Massachusetts, Michigan, Nova Iorque, Oregon e Washington (U.S.A.). Por meio de aspirador de pó comercial foram coletadas amostras de poeira doméstica em dez residências de cada estado. Para cada amostra foram analisados 7 ésteres ftálicos (EFs), 7 éteres difenil polibromados (PBDE), 14 pesticidas (incluindo pentaclorofenol), 7 alquilfenóis, 7 organoestânicos e 2 perfluorados (PFC), totalizando um conjunto de 44 substâncias (Costner et al., 2005).

Costner et al. (2005) mostraram que entre o total de substâncias analisadas, os EFs apresentaram teores próximos a 90%, alquilfenóis, 5,60%; pesticidas, 2,60%; ésteres difenílicos polibromados, 1,90%; organoestânico, 0,13% e químicos perfluorados, 0,10% (FIG. 4). Em relação aos sete EFs determinados, o DEHP apresentou a maior concentração ( $329,45 \mu\text{g g}^{-1}$ ), cerca de 5 vezes maior que o BBP ( $69,37 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e cerca de 20 vezes maior que o DBP ( $20,15 \mu\text{g g}^{-1}$ ), mostrado na FIG. 5.



Fonte: Costner et al., 2005.

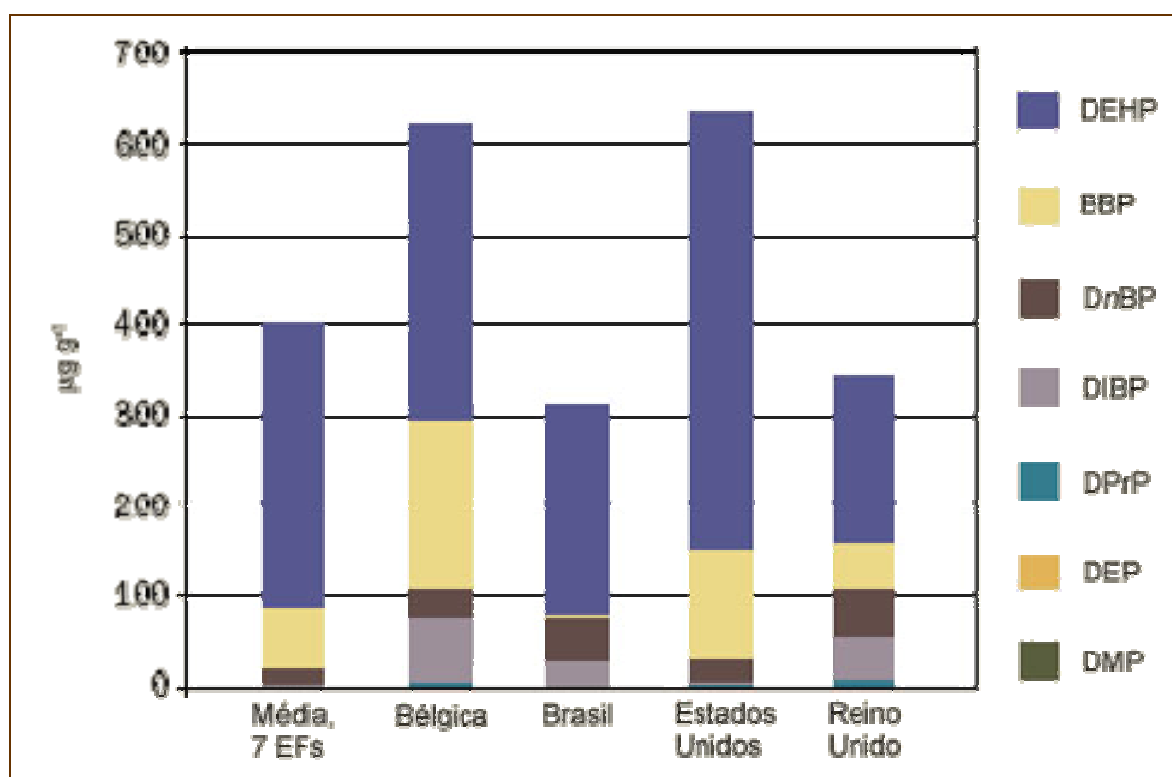
FIGURA 4 - Concentração total de contaminantes testados em amostras de poeira doméstica.



Fonte: Costner et al., 2005

FIGURE 5 - Concentração de ésteres ftálicos encontrados em poeira doméstica

Neste mesmo estudo, os seus resultados foram comparados com os obtidos na Bélgica (Al Bitar, 2004), Brasil (Santillo et al., 2003), Reino Unido (Rudel et al., 2003) e Estados Unidos (Costner et al., 2004) e verificou a mesma relação de concentração para os EFs, DEHP>BBP>DnBP>DIBP (FIG. 6); e que a concentração dos EFs é significativamente superior nos Estados Unidos e Bélgica em comparação com o Reino Unido e Brasil.



Fonte: Al Bitar (2004); Costner et al. (2004); Rudel et al. (2003); Santillo et al. (2003) apud Costner, 2005.

FIGURA 6 - Concentração média de ésteres ftálicos em poeira doméstica de diferentes países

Por causa das propriedades toxicológicas dos EFs e os riscos para a saúde humana frente a sua exposição, estas substâncias são classificadas como agentes desreguladores endócrinos e degeneradores do fígado e testículos (Jorgensen et al., 2000; Jonsson et al., 2005; Duty, 2005; Hauser et al., 2006; Heudorf et al., 2007).

Em Janeiro de 2007 foi implementada a legislação (*DIRECTIVA 2005/84/EC do Parlamento Europeu e do Conselho de 14 de Dezembro de 2005, que altera, pela vigésima segunda vez, a Directiva 76/769/CEE do Conselho relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas dos Estados-Membros respeitantes à limitação da colocação no mercado e da utilização de determinadas substâncias e preparações perigosas (ftalatos nos brinquedos e artigos de puericultura* (ANEXO A, p. 161), que restringe à utilização de EFs e determina que o compostos di (2-etilhexil) ftalato (DEHP), di-*n*-butil ftalato (DnBP) e benzil butil ftalato (BBP) *não podem ser utilizados, como substâncias ou componentes de preparações em concentrações superiores a 0,1% em massa de material plastificado, em brinquedos e artigos de puericultura. Os brinquedos e artigos de puericultura que contiverem estes ftalatos numa concentração superior ao limite referido não devem ser colocados no mercado. Além disso, estes ftalatos não devem ser utilizados em cosméticos em razão de sua toxicidade a reprodução. O DEHP pode ser utilizado em materiais que não tenham contato com alimentos gordurosos, desde que, não exceda o limite de migração da substância (SML) 1,5 mg kg<sup>-1</sup> de alimento. DEHP não é permitido para utilização em aplicações de uso único, tais como selos boné ou juntas. Os EFs di-isononilo (DINP), di-isodecilo (DIDP) e di-*n*-octilo (DNOP) não podem ser utilizados, como substâncias ou componentes de preparações, em concentrações superiores a 0,1 % em massa de material plastificado, em brinquedos e artigos de puericultura que as crianças possam pôr na boca. Os brinquedos e artigos de puericultura que contenham estes ftalatos numa concentração superior ao limite acima determinado não podem ser comercializados.*

O Ministério da Economia e da Inovação do Brasil, por meio do Decreto-Lei N<sup>o</sup> 10/2007 (ANEXO B, p. 165) também limitou o uso dos EFs acima mencionados, com as mesmas restrições da Comunidade Européia.

### 1.3.2 Metais tóxicos

A presença de constituintes inorgânicos e partículas metálicas, especialmente metais tóxicos em amostras de poeira doméstica estão associados às fontes naturais e/ou antropogênicas, como mencionado anteriormente.

Os estudos realizados, em amostras de poeira doméstica têm mostrado a presença de metais como Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb e outros em concentrações significativas, demonstrando que estas amostras encontram-se enriquecidas quando comparadas com os teores da crosta continental (Fergusson e Kim, 1991; Rasmussen, 2004).

A seguir é apresentada a comparação entre cinco estudos realizada por Morawska e Salthammer (2003), em que foram determinados os teores dos elementos Pb, Cd, Cu e Zn por espectrometria de massa com acoplamento de plasma induzido (ICPMS) em amostras de poeira doméstica de diferentes localidades e metodologias. Estes elementos foram selecionados por serem potenciais causadores de efeitos adversos à saúde humana, especialmente para as crianças entre 1 e 4 anos. De acordo com a literatura, crianças expostas às poeiras com concentrações elevadas de Pb ( $>10 \mu\text{g dL}^{-1}$ ) podem desencadear vários efeitos à saúde como hiperatividade, letargia, perda de audição ou de memória, e/ou dificuldades de aprendizagem (Paoliello e Chasin, 2001; von Lindern et al., 2003; Riederer et al., 2005).

Davies et al. (1985) analisaram 59 amostras, com tamanho de grão  $<1\text{mm}$ , coletadas na Pensilvânia (U. S. A.) pelos próprios moradores, utilizando aspirador de pó comercial. Foram realizados ensaios de perda de massa por queima ( $430^\circ\text{C}$  por 24 h) e determinação de Pb, Cd, Cu e Zn após o processo de digestão em meio ácido nítrico.

Kim e Fergusson (1993) determinaram os mesmos elementos em 120 amostras, coletadas na Nova Zelândia por meio de bomba de vácuo e filtro de fibra de vidro e processo de digestão em meio ácido nítrico.

O'Rourke et al. (1999) analisaram 176 amostras, com tamanho de grão <65,5  $\mu\text{m}$ , coletadas no Arizona (U. S. A.) e digestão em meio ácido nítrico.

Seifer et al. (2000b) utilizaram de 3900 amostras, coletadas pelos próprios moradores, utilizando aspirador de pó comercial, na Alemanha e os teores de Pb, Cd, Cu e Zn foram determinados após o processo de digestão em meio ácido nítrico.

Tong e Lam (2000) determinaram os mesmos elementos em 151 amostras, coletadas na China, por meio de um mini aspirador de pó, com tamanho de grão <0,25 mm, após digestão em meio ácido nítrico.

Na TAB. 3, é apresentada a média aritmética e o intervalo de concentração para os elementos Pb, Cd, Cu e Zn referente aos trabalhos acima mencionados.

TABELA 3 – Média aritmética ( $\bar{X}$ ) e intervalo de concentração (IC) para os elementos Pb, Cd, Cu e Zn em amostras de poeira doméstica para em regiões distintas

Região	$\bar{X}$ e IC ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )				
	Pb	Cd	Cu	Zn	
Pensilvânia (1985)	$\bar{X}$	346	0,7	159	937
	IC	56-2061	0,2-2,3	26-813	187-4315
Nova Zelândia (1993)	$\bar{X}$	573	4,23	165	8980
	IC	101-3510	0,557-21,0	54,2-1010	871-205000
Arizona (1999)	$\bar{X}$	58,8	***	***	***
	IC	***	***	***	***
Alemanha (2000)	$\bar{X}$	4	0,9	76	469
	IC	0,1-37000	0,05-220	12-540	30-600
China (2000)	$\bar{X}$	157,4	4,3	310,8	1408,8
	IC	0,1-1415,2	0,02-2340,6	46,6-32611	71,8-12940,2

\*\*\*  $\equiv$  Não determinado; Fonte: Morawska e Salthammer, 2003 (p. 413)

Os resultados evidenciam que as fontes de contaminação variam de região para região. Entretanto, em relação aos teores médios de Pb, foi verificada uma correlação entre os determinados na Pensilvânia ( $346 \mu\text{g g}^{-1}$ ) com os da Nova Zelândia ( $573 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Segundo os autores, estes teores estariam associados ao desgaste de tinta a base de chumbo. Outra associação refere-se aos teores de zinco,  $8980 \mu\text{g g}^{-1}$  (Nova Zelândia) e  $1408,8 \mu\text{g g}^{-1}$  (China), os autores atribuem a presença deste elemento ao desgaste, de tapetes de borracha e rufos galvanizados (chapa de *flander*). Eles encerram a discussão, concluindo que a presença de elementos está associada com os fatores de desgaste de artefatos, e questões socioeconômicas, especialmente as edificações muito antigas e baratas.

### 1.3.3 Agentes microbiológicos

Os agentes microbiológicos presentes na poeira são parâmetros tão importantes quanto às substâncias potencialmente tóxicas, visto que, um dos principais agentes causadores de alergia respiratória (alergênico) está correlacionado com a presença de ácaro, mofo (fungos), bactérias e outros. Neste caso, uma característica importante é a idade da poeira, ou seja, quanto mais antiga maior é seu malefício (alergenicidade), por causa da degeneração, decomposição e maior acúmulo de substâncias químicas.

- Ácaros

Os ácaros (*Dermatophagoides*) são artrópodes que pertencem à classe dos aracnídeos, sobrevivem a uma temperatura de  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e umidade relativa do ar entre 70 e 80 % (Arlain et al. apud Moraes, 2006). Eles se desenvolvem nos móveis, papéis de parede, carpetes, acolchoados, travesseiros e colchões e se alimentam basicamente de pele humana naturalmente descamada. A propriedade alérgica provém de suas fezes, que apresenta a proteína alergizante, geralmente



em flocos de 10 a 14  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Elas podem entrar em suspensão no ar ambiente por processos de varredura, aspiração ou ventilação e se depositarem na poeira (Platts-Mills et al. , 2005). Os sintomas alérgicos são a falta de ar, chiado do peito, coriza, lágrima nos olhos e outros.

- Fungos, bactérias e vírus

Os fungos, as bactérias e os vírus podem desencadear a asma, uma doença inflamatória crônica das vias aéreas, causada especialmente pela inalação de uma toxina integrante da parede celular de algumas bactérias, a qual, é libertada após a destruição desta parede. A sua identificação e quantificação é feita por meio de ensaios de contagem da unidade de formação de colônias (UFCs) (Hunter et al. (1996) apud Moraes et al., 2006). Pesquisadores do *National Institute of Environmental Health Sciences* (NIEHS) e da Universidade de Iowa, descobriram uma forte associação entre os níveis de endotoxina e os sintomas da asma. De acordo com os cientistas as maiores concentrações foram determinadas no chão da cozinha, porém verificou-se que o ambiente mais agressivo para a saúde é o quarto.

- Insetos

Os insetos compõem o grupo de animais mais diversificado existente na Terra, apresentando mais de 800 mil espécies descritas. Dentre elas, as mais comuns nos ambientes domésticos estão às baratas. Elas, assim como os ácaros produzem alérgenos, que se acumulam na poeira dos ambientes internos, como por exemplo, colchões, roupas de cama, móveis estofados, carpetes e especialmente, cozinha (por causa dos alimentos), contribuindo para doenças relacionadas com a inflamação de vias aéreas (De Lucca et al., 1999; Eggleston et al., 1998; De Blay et al. (1999) apud Moraes et al., 2006).

- Animais domésticos

Entre os animais domésticos, os mais comuns são os cães e gatos. Além dos alérgenos presentes em suas salivas e pele, outro parâmetro que contribui com as doenças alérgicas, são seus pelos, visto que, em razão de suas pequenas dimensões permanecem suspensos no ar, por várias horas (D'Amato et al. apud Moraes, 2006).

#### **1.4 Os riscos de exposição à poeira doméstica**

A literatura tem reportado que a exposição à poeira doméstica tem sido uma fonte potencial de risco à saúde (Roberts, 1992), visto que, este material adsorve substâncias potencialmente tóxicas e por meio de inalação, contato dérmico ou ingestão, estas substâncias podem ser absorvidas pelas pessoas (Hawley, 1985). Os pesquisadores de todo mundo tem procurado mostrar uma correlação entre alguns efeitos adversos a saúde como irritação dos olhos e mucosas, alergias, insuficiência respiratória e cardiovascular, alterações do sistema imunológico, deficiência no aparelho reprodutor e até o desenvolvimento de câncer, em razão a exposição frente à poeira doméstica.

Hawley (1985) reportou que a absorção dérmica pode ocorrer pelo contato direto com mobílias, pisos e outros objetos. Neste artigo, é estimado que cerca de 30 mg por dia de poeira seja absorvida pelas mãos das crianças e 50 mg dos adultos. A inalação pode ocorrer pela suspensão ou resuspensão após as atividades como limpeza, brincadeiras e outros. Segundo o autor, as crianças inalam entre 0,15 a 0,34 mg de poeira por dia, enquanto que os adultos cerca de 0,80 mg.

Segundo Lewis (1994), as crianças compõem o grupo de risco mais preocupante, já que, possui o hábito de rastejar-se no chão e de levar objetos ou as mãos a boca após entrarem em contato com o piso ou tapetes empoeirados.

A contaminação indireta geralmente ocorre por meio de ingestão acidental de partículas aderidas aos alimentos, objetos ou a pele. Estimam-se que as crianças mais jovens ingiram entre 50 e 100 mg de poeira por dia e os adultos cerca de 0,56 mg. Além disso, uma pequena porcentagem de crianças com comportamento intencional de ingerir itens não alimentares (*Pica*) pode ingerir até 10 g de solo e poeira por dia. Um estudo realizado na Alemanha (Lewis et al., 2001), mostrou que a quantidade de poeira ingerida por crianças com idade entre 1 a 6 anos é de 20-100 mg dia<sup>-1</sup>; 7 a 14 anos, 5-25 mg dia<sup>-1</sup>; adolescentes e adultos (15-75 anos de idade) 2-10 mg dia<sup>-1</sup>. A quantidade diária de poeira contida no carpete que pode ser ingerida por crianças é estimada em 100 µg dia<sup>-1</sup>.

Morawska (2003) reportou que as partículas maiores que 10 µm ficam geralmente retidas no nariz, na garganta ou trato respiratório superior, ao passo que as menores que 2,5 µm, adentram no sistema respiratório e são mais difíceis de eliminação.

A literatura, nesses últimos, anos tem relatado muitos estudos sobre a exposição à poeira doméstica, cujo enfoque tem sido, especialmente, os teores de chumbo (Lisiewicz et al., 2000; Jabeen et al., 2001; Chattopadhyay et al., 2003; Turner e Simmonds et al., 2006; Spalinger et al., 2007), pesticidas, biocidas e retardadores de chama (Becker et al., 1998; Kersten e Reich, 2003; Abdallah et al., 2008). Trabalhos sobre a presença de ésteres ftálicos, também têm sido reportados (Kolarik et al., 2008; Abb et al., 2009), uma vez que, eles são classificados como substâncias carcinogênicas e mutagênicas (Schettler et al., 2006; Heudorf et al., 2007; Weschler et al., 2008).

### 1.4.1 Efeitos adversos provocados pela exposição à poeira

Como mencionado anteriormente, por causa da adsorção de substâncias potencialmente tóxicas, a poeira doméstica tem sido objeto de estudo para avaliação de efeitos adversos provocados à saúde humana frente a sua exposição, uma vez que, a contaminação pode ocorrer por meio de absorção dérmica, inalação e ingestão.

Dentro deste contexto, a seguir é apresentada uma breve descrição sobre algumas enfermidades associadas à contaminação por metais (Pb, Cr, Ni, Zn e Cu) e ésteres ftálicos (bis (2-etilhexil) ftalato (DEHP), di (*n*-butil) ftalato (DnBP), (benzil butil ftalato (BBP), bis (2-etilhexil) adipato (DEHA), dietil ftalato (DEP) e dimetil ftalato (DMP)).

Os constituintes inorgânicos e os compostos orgânicos citados acima foram selecionados porque são os mais estudados e apresentam maiores correlações com as enfermidades.

- Chumbo

O chumbo é um elemento amplamente utilizado pelo homem, desde seus primórdios, e por causa de sua neurotoxicidade tem sido o enfoque de muitos estudos ao longo desses últimos anos.

A sua contaminação por exposição à poeira doméstica pode ocorrer por absorção dérmica, inalação e ingestão. Em razão do difícil metabolismo, acumula-se no organismo humano e concentram-se especialmente, no fígado, rins, ossos, dentes e cérebro (Landrigan et al., 1985).

Os teores de Pb, presente no sangue, acima de  $60 \mu\text{g dL}^{-1}$  podem danificar os órgãos internos e o sistema nervoso central, provocando efeitos adversos a saúde como anemia, insuficiência renal e disfunção cerebral (Nriagu, 1988;

Hammond e Dietrich, 1990). Os abaixo de  $25 \mu\text{g dL}^{-1}$ , não representam sintomas clínicos de toxicidade, entretanto, associado a massa corporal, são verificados desabilidades de aprendizagem, aumento do limiar auditivo, deficiência na inteligência psicométrica e outras consequências cognitivas e comportamentais em crianças jovens (Needleman et al., 1979, 1990; Schwartz e Otto, 1987; Fergusson et al., 1988a, b, c; Thacker et al., 1992; Dietrich et al., 1993; Schwartz, 1994; Bellinger, 1995).

Em virtude da onipresença de Pb e os efeitos subclínicos de intoxicação, os Centros de Controle de Doenças (1991) recomendaram o limite máximo aceitável no sangue, para a intervenção médica seja de  $25 \mu\text{g dL}^{-1}$  a  $10 \mu\text{g dL}^{-1}$  de sangue total.

A intoxicação por Pb na infância continua sendo um perigo toxicológico. Uma estimativa de crianças americanas (idade entre 1 e 5 anos) infectadas adversamente ou com valores acima de exposição foi de 1,7 milhões (ou 8,9%) (Pirkle et al., 1998).

- Cromo

A principal via de contaminação por cromo presente em poeira doméstica ocorre por ingestão de alimentos e água. São descritos na literatura casos letais em humanos com doses de 1,5 gramas de dicromato de potássio e para o ácido crômico consideram-se 3,0 gramas como dose letal. Os íons  $\text{Cr}^{6+}$  são mais tóxicos que o  $\text{Cr}^{3+}$ . A exposição aguda ao  $\text{Cr}^{6+}$  produz náuseas, diarreias, danos no fígado e rim, hemorragias internas, dermatites e problemas respiratórios, enquanto que o  $\text{Cr}^{3+}$  raramente reflete em efeitos tóxicos. A exposição aguda, geralmente está associada com alergias. Os envenenamentos por ingestão podem provocar necrose no fígado e rim. No caso de inalação pode provocar irritações do trato respiratório, ulceração ou perfurações no septo nasal. Os casos como bronquite, rinite e pneumonia, também, têm sido relatados. Muitas nações usam o padrão de potabilidade recomendado pela Organização Mundial de Saúde

de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ , neste caso é assumido que o  $\text{Cr}^{+6}$  é a espécie dominante. A EPA (1989) desenvolveu padrão menos restritivo de  $0,12 \text{ mg L}^{-1}$ , que foi derivado com base em ingestão crônica de água contendo  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{6+}$ . (CETESB, 2005).

- Níquel

A inalação é uma via importante de contaminação por níquel (nível de risco mínimo, MRL:  $0,0002 \text{ mg/m}^3$ ) e a via gastrointestinal é menos importante. O Ni está normalmente presente em tecidos humanos e sob condições de alta exposição, esses níveis podem aumentar significativamente. A ocorrência de toxicidade aguda é rara, mas pode provocar irritação de pele e olhos. As dermatites são resultados comuns à sua exposição, especialmente para as mulheres. A rinite, sinusite, perfurações no septo nasal e asma têm sido relatadas para trabalhadores de refinaria e siderúrgicas (CETESB, 2005).

- Zinco

A principal via de contaminação por zinco é a ingestão (MRL:  $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$  por dia). A alta ingestão de zinco induz, no intestino, a síntese de uma proteína que liga o cobre chamado de metaloproteína. Essa proteína aprisiona o cobre nas células intestinais impedindo a sua absorção causando a hipocupremia. A deficiência de cobre pode provocar a síndrome de neutropenia, anemia e desmineralização dos ossos. Outros problemas que pode advir do excesso do elemento constituem de irritação gastrintestinal, dor abdominal, vômito e diarreia (King & Keen (1999) apud SHUQAIR, 2002). O Zn não é considerado carcinogênico, aproximadamente 34% do total emitido na atmosfera são de fonte natural, o restante, 66%, tem origem na produção do metal, fertilizantes e cimento, queima de carvão e óleo e outros (CETESB, 2005).

- Cobre

O cobre é essencial para uma boa saúde, entretanto teores elevados no organismo podem ser prejudiciais. A exposição ao pó com Cu pode irritar o nariz, boca e olhos, e causar dores de cabeça, tonturas, náuseas e diarreia. A ingestão pode provocar náuseas, vômitos, cólicas estomacais, diarreias, danos aos rins e fígado, tornando-se letal. A contaminação de ambientes internos residenciais pode ocorrer por meio das mineradoras, fábricas que fazem uso de Cu metálico ou composto de Cu, combustão de combustíveis fósseis e resíduos, produção de madeira, adubação fosfatada e de fontes naturais (solos, vulcões, vegetação em decomposição, incêndios florestais e brisa marítima). Muitas nações usam como limite máximo na água, para proteção à saúde humana,  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ . Os valores de menor dose com efeito observado (LOAEL) para homens e animais é de  $1,3 \text{ mg L}^{-1}$  (U.S. EPA, 2009).

- Ésteres ftálicos

Testes realizados com animais, mostram diversos efeitos como diminuição da fertilidade em fêmeas, defeitos fetais, redução da sobrevivência dos filhotes, defeitos de nascimento, níveis de hormônio alterado e danos uterinos. Os ésteres ftálicos que podem desencadear um ou mais destes efeitos são BBP (Ema et al., 1992; Ema et al., 1994; Ema et al., 1995; Ema et al., 1998; Sharpe et al., 1995; Gray et al., 2000; Nagao et al., 2000), DnBP (40 Jones et al., 1993) e DEP (Field et al., 1993; Jones et al., 1993). Nos machos, causam danos da próstata, feminilidade como auréolas/mamilos e malformações reprodutivas em recém-nascidos, incluindo os níveis hormonais alterados, atrofia testicular, produção reduzida de espermatozoides e motilidade, a hipospádia (defeito de nascimento da uretra), danos às células de Sertoli e tumores de células de Leydig (células do interior do testículo). Os ésteres ftálicos relacionados a um ou mais desses efeitos incluem BBP (Agarwal et al., 1985; Sharpe et al., 1995; Gray et al., 2000; Nagao et al., 2000; Piersma et al., 2000; Rochelle et al., 2004), DBP (Foster et al., 1983; Murature et al., 1987; Fredricsson et al., 1993; Mylchreest et al., 2000; Scarano et

al., 2009), o DEHP (Fredricsson et al., 1993; Arcadi et al., 1998; Gray et al., 2000; Li et al., 2000; Berger et al., 2001; Borch et al., 2004; Borch et al., 2005), DEP (Lamb et al., 1987; Jones et al., 1993; Contzen et al., 2008).

#### **1.4.2 Avaliação da exposição a contaminantes**

A exposição é definida como o contacto de um organismo (humano, no caso da avaliação de risco para a saúde humana) com um agente físico, químico ou biológico (U.S. EPA, 1989) e sua magnitude é determinado por medição ou estimativa da quantidade de um agente disponível nas fronteiras de troca como pulmões, pele, intestino e outros órgãos internos, durante um período específico de tempo.

A avaliação de exposição é a determinação ou estimativa (qualitativa ou quantitativa) da magnitude, duração e percurso de exposição.

A estimativa da magnitude de exposição corresponde à quantificação das substâncias químicas de interesse que estarão em contato com o receptor durante o período de exposição. Essas magnitudes são estimadas usando os dados de monitoramento do ambiente em conjunto com os modelos matemáticos de transporte de contaminantes. Esta última é realizada em duas etapas: estimativa de concentrações de exposição e cálculo de entrada da substância química no organismo.

A estimativa de concentração de exposição – determina a concentração de substância química que terão contato com o ser vivo durante o período de exposição. Para tal, utilizam-se modelos de monitoramento de dados e/ou de transporte de químicos e de comportamento ambiental dessas substâncias, para situações atuais e predições futuras.

A entrada de substância química no organismo calcula as exposições específicas para cada percurso de exposição. As estimativas de exposição são



expressas em termos de massa de substância em contato com o organismo por unidade de peso do corpo por unidade de tempo ( $\text{mg kg}^{-1}$  por dia).

Estas concentrações de “entrada” (*intake*) de substâncias químicas são calculadas utilizando concentrações de exposição, taxa de contacto, frequência de exposição, duração de exposição, peso do organismo e média temporal da exposição. Alguns destes valores dependem das condições do local e das características da população exposta.

A avaliação de exposição é concluída com uma síntese dos cálculos de ingestão para cada percurso avaliado. Assim, as decisões devem ser baseadas numa estimativa de exposição máxima razoável (RME – *Reasonable Maximum Exposure*) de ocorrência para condições de uso atuais e futuras. A exposição máxima razoável é definida como a exposição razoável mais elevada (que se espera que ocorra no local). As RMEs são valores estimados para os percursos individuais. A entrada de substâncias químicas é calculada pela equação geral (Eq. 1) (CETESB, 2005).

$$I = C \times \frac{IR \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (1)$$

Na qual,

- I  $\equiv$  quantidade (Ingresso) de contaminante que ingressa no organismo humano por uma via de exposição ( $\text{mg kg}^{-1}$  por dia);
- C  $\equiv$  concentração do contaminante no meio focado ( $\text{mg L}^{-1}$  ou  $\text{mg kg}^{-1}$ );
- IR  $\equiv$  taxa de contato com o meio focado ( $\text{L dia}^{-1}$  ou  $\text{kg dia}^{-1}$ );
- EF  $\equiv$  frequência de exposição ( $\text{dias ano}^{-1}$ );
- ED  $\equiv$  duração da exposição (ano);
- BW  $\equiv$  peso corporal (kg);
- AT  $\equiv$  período de exposição (dias).

## 1.5 Métodos de coleta

As diferentes origens, quantidade e composição de amostras de poeira são fatores a serem considerados sobre a influência dos resultados finais de análises, assim como, os métodos de amostragem.

Os métodos de amostragem podem ser divididos entre passivo e ativo. Nos passivos são colocadas placas estacionárias que retém aproximadamente 99% de partículas com diâmetro  $<50 \mu\text{m}$  (Edwards et al., 1998). No ativo é utilizado à aspiração, esfregação e escovação.

A Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) e a Associação de Engenheiros Alemães (VDI), para obtenção de informações mais confiáveis e de maior reprodutibilidade de resultados, estabeleceram dois métodos padrão para amostragem de poeira doméstica.

O método D 5438-00 (ASTM) utiliza um amostrador de alto volume para pequenas superfícies (*High Volume Small Surface Sampler-HVS3*), ou seja, um aspirador de pó modificado, que coleta partículas maiores que  $5 \mu\text{m}$  usando vários ciclones (ASTM, 2000).

O método VDI 4300 (VDI) descreve as técnicas de amostragem por aspirador de pó doméstico, esfregação de superfície e coleta por deposição (VDI, 2001). A aspiração é o procedimento mais utilizado, já que, permite uma coleta em áreas definidas e de várias frações. Entretanto, a eficiência desta amostragem diminui para partículas  $>250 \mu\text{m}$ . Por outro lado, este procedimento pode ser realizado pelos próprios ocupantes, com a restrição de coletar a poeira em um tempo mínimo de 14 dias, o qual garante um maior equilíbrio entre a amostra e o ambiente interno (Butte e Walker apud Morawska, 2003).

Uma série de estudos vem sendo realizada para se verificar os possíveis métodos de amostragem de poeira de ambientes interno. Lioy et al. (1992) verificaram que, apesar de se obter uma quantidade maior de poeira pelo método

de esfregação, em comparação com a vácuo, as concentrações de metais são semelhantes.

Os métodos de esfregação e a vácuo são projetados para medir a quantidade de massa contaminada por unidade de área ( $\mu\text{g m}^{-2}$ ); no entanto, dentro do contexto de exposição e avaliação de riscos, as concentrações são expressas em massa por massa ( $\mu\text{g g}^{-1}$  poeira).

Os aspiradores de pó doméstico e seus específicos sacos (filtros de papel) são os mais usados para a coleta de amostras de poeira residencial (Lioy et al. 2002) e têm sido utilizados por diversos pesquisadores (Colt et al. 1998; Hysong et al. 2003 ; Hinwood et al. 2004). Contudo, este método, tem apresentado dificuldades em reter as partículas inferiores a 10  $\mu\text{m}$  (Morawska e Salthammer, 2003).

Zhipeng et al. (2003) avaliaram os métodos de esfregação, etiqueta adesiva, filtro de papel C18, vácuo e lavagem das mãos, para a coleta de poeira interna residencial contaminada por chumbo, depositada sobre tapetes. Os autores concluíram que a amostragem por esfregação apresentou melhor resultado para a determinação de chumbo, enquanto a vácuo, maior eficácia nas informações sobre o teor de chumbo total (concentração de longo período).

Que Hee et al. (1985) utilizaram um aspirador de pó com sacos (filtros de papel) descartáveis. A poeira contida no saco foi peneirada na fração 149  $\mu\text{m}$  e pesada (10, 20, 30, 40, 50 e 100 mg). As alíquotas foram colocadas sobre uma mesa e novamente aspiradas, porém utilizando um amostrador (suporte com filtro de papel acoplado ao tubo de aspiração). Por meio deste procedimento, verificaram a eficiência da amostragem e a correlação entre a concentração de chumbo e o tamanho de partículas. Os resultados obtidos foram: 44-149  $\mu\text{m}$  (76%), 149-177  $\mu\text{m}$  (71%), 177-246  $\mu\text{m}$  (47%), 246-392  $\mu\text{m}$  (5%), e 392-833  $\mu\text{m}$  (14%).

A U.S. EPA (1989) utilizou o método F608-79 (ASTM, 1987), para testar a eficiência de coleta sobre o tapete. Foram realizadas simulações com duas composições diferentes de amostras, uma contendo 90% de areia e 10% de talco (m/m) e outra 45, 45, 9,5 e 0,5% (m/m) de areia, talco, amido de milho e grafite, respectivamente. Estas, foram depositadas uniformemente sobre um tapete e os resultados mostraram que as partículas da primeira composição foram: 20%, >300  $\mu\text{m}$ ; 70%, entre 300-150  $\mu\text{m}$ ; 2%, 150-106  $\mu\text{m}$ ; 7%, 106-75  $\mu\text{m}$  e 1% <75  $\mu\text{m}$ . A segunda foi inferior a 75  $\mu\text{m}$ .

### **1.5.1 Processamento e ensaios de amostras de poeira**

As amostras de poeira doméstica, após a coleta, são “processadas”, ou seja, por meio de catação ou peneiramento, é realizada a separação das partículas de maiores tamanhos como cabelos, pelos, objetos atípicos e material grosso (grampos, brinquedos, botões e outros) do fino. De acordo com o procedimento de ensaio analítico, são utilizados também os processos de secagem e pesagem.

Nas determinações dos constituintes inorgânicos, cujos procedimentos utilizam agentes químicos no processo de preparação de amostras, como digestão por ácidos, cuidados especiais devem ser atentados, visto que, pode ocorrer a perda de analito por causa da volatilização e/ou solubilização incompleta.

Dentro deste contexto, a técnica de fluorescência de raios X (XRF) tem se destacado, já que, procedimentos de tratamentos químicos prévios na preparação de amostras não são necessários, além disto, é uma técnica de análise multielementar e permite a determinação de elementos mais leves como o boro até os mais pesados, o urânio. O fato de ser não destrutiva é uma grande vantagem, já que, as amostras são preservadas quando adequadamente armazenadas, possibilitando a repetição do ensaio no mesmo testemunho. Outra vantagem refere-se à possibilidade de análises quantitativas sem a necessidade

de curva de calibração individual. Atualmente, os espectrômetros de fluorescência de raios X disponibilizam métodos de algoritmos matemáticos, como o de parâmetros fundamentais (Lachance e Claisse, 1995), que permite a determinação de maiores e menores constituintes e traços em diversos tipos de materiais, com acurácia comparáveis as técnicas de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica acoplado com fonte de plasma induzido (ICPOES) e análise por ativação com nêutrons (NAA). Em razão desta e outras vantagens, a XRF nestes últimos anos tem sido amplamente utilizada para análise de materiais de interesse nuclear, geológicos, biológicos, ambientais e outros (Sato, 1988; Ribeiro, 2002; Ferreira, 2004; Scapin, 2004; Salvador, 2005; Scapin, e 2008; Marguí, 2009; Özdemir, 2009).

Na literatura, as técnicas analíticas mais utilizadas para a caracterização química de amostras de poeira doméstica são as destrutivas como AAS, ICPOES e ICPMS.

Com relação à determinação de compostos orgânicos, a literatura é razoavelmente ampla, demonstrando que as técnicas mais adequadas são as de cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (GCMS) e por ionização de chama (GCFID) (Colt et al., 1998; Hong et al., 2001; Butte e Heinzow, 2002; Clausen et al., 2003; Rudel et al., 2003; Butte, et al., 2004; Abb, 2009).

No Brasil, um único trabalho sobre a determinação de ésteres ftálicos refere-se ao de *Greenpeace* (2003). Neste estudo, foi realizada a coleta de quatro amostras de poeira doméstica em 15, 10, 10 e 15 residências das cidades de São Paulo, Campinas, Rio de Janeiro e Porto Alegre, respectivamente. Foram coletadas duas amostras em escritórios governamentais em Brasília, especificamente, 6 gabinetes de deputados federais, mais a poeira dos gabinetes de 2 senadores e diversas salas e corredores de diferentes andares do prédio do Ministério do Meio-Ambiente. Os ésteres ftálicos estudados foram: dimetil ftalato (DMP), dietil ftalato (DEP), di-iso-butil ftalato (DIBP), di-n-butil ftalato (DBP), butilbenzil ftalato (BBP), diciclohexilo ftalato (DCHP), di-(2-etil-exil) ftalato (DEHP),

Di-n-pentyl ftalato (DPP), di-n-octil ftalato (DOP), di-isooctil ftalato (DIOP), di-isononil ftalato (DINP) e di-iso-decil ftalato (DIDP).

Os resultados mostraram que os 12 ésteres ftálicos analisados foram encontrados em todas as amostras de poeira, com exceção do DDP e DIOP. O éster ftálico mais abundante foi o DEHP 1018 ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), seguido do DINP ( $151 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e DIDP ( $174 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

## 2. OBJETIVO GERAL

Determinar os teores de constituintes inorgânicos e os principais ésteres ftálicos em amostras de poeira doméstica, dos bairros de Pirituba, Freguesia do Ó, Jaraguá e Perus, da região metropolitana da cidade de São Paulo.

### 2.1. Objetivos específicos

- Estabelecer e avaliar uma metodologia de análise para determinar os elementos Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Zr, Cd, Ba, Hg e Pb e outros, utilizando a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF);
- Adaptar e implantar uma metodologia de análise, do método EPA 525.5, para determinar os principais ésteres ftálicos (PAEs) (benzil butil ftalato (BBP), bis (2-etilhexil) adipato (DEHA), bis (2-etilhexil) ftalato (DEHP), di (*n*-butil) ftalato (*Dn*BP), dietil ftalato (DEP) e dimetil ftalato (DMP)), utilizando a técnica de cromatografia de fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massa (CGMS);
- Analisar a morfologia das amostras por difração de raios X (XRD);
- Comparar os resultados obtidos com os publicados na literatura e avaliar o nível de contaminação;
- Avaliar os resultados por meio de ferramentas estatísticas como análises de Fatores e *Cluster* para identificar as prováveis fontes de contaminação;
- Avaliar o nível de exposição para os parâmetros de ingestão, inalação e contato dérmico por meio de modelos matemáticos.

### 3. CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS

A abertura de mercado e a globalização no Brasil iniciado na década de noventa permitiram a aquisição de produtos importados com maior facilidade e ao mesmo tempo, criou uma competitividade entre estes países, disseminando uma busca por processos industriais menos dispendiosos.

Dentre os vários procedimentos que foram otimizados e criados para atender este propósito, é destacada a utilização de materiais reciclados, um conceito correto dentro do contexto político ambiental. No entanto, os estudos mais recentes mostraram que muitos produtos utilizados nos diversos setores industriais (automobilístico, eletro-eletrônico, eletro-doméstico e outros) apresentaram em sua composição química, compostos classificados como perigosos e carcinogênicos, conseqüentemente, uma correlação entre estes compostos e o aumento de algumas enfermidades foram estabelecidas.

Assim, os estudos relacionados às questões de impacto ambiental ganharam mais um enfoque, ou seja, a avaliação humana frente à exposição destes produtos “de menor custo”. Os países mais desenvolvidos estão considerando como fonte amostral, o sedimento depositado em ambientes internos residenciais (poeira doméstica), já que, estes são promissores para diferenciar fontes potenciais de poluição. Contudo, a maioria dos trabalhos relaciona-se com os métodos de determinação de constituintes inorgânicos ou de compostos orgânicos e caracterização físico-química do material. Ainda, pouco trabalho é realizado utilizando tratamentos estatísticos para a identificação das fontes de contaminação e avaliação do nível de exposição de poeira doméstica.

Apesar de o Brasil possuir os parâmetros sobre a qualidade do ar, água e solo estabelecido, a ausência de um estudo sistemático sobre a qualidade da poeira doméstica é verificada.



Neste trabalho, foram determinados os elementos dentre os quais se encontram Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Sr, Zr, Cd, Ba, Hg, Pb pela técnica de WDXRF. Os compostos orgânicos (benzil butil ftalato, bis (2-etilhexil) adipato, bis (2-etilhexil) ftalato, di (*n*-butil) ftalato, dietil ftalato e dimetil ftalato) determinado por GCMS e a determinação de fases cristalinas por XRD. Além disso, os ensaios físicos como análise granulométrica e perda de massa por queima.

O estudo foi realizado na poeira doméstica dos bairros de Pirituba, Freguesia do Ó, Jaraguá e Perus integrantes da região metropolitana de São Paulo.

A contribuição inédita deste trabalho de pesquisa está na determinação conjunta dos parâmetros inorgânicos e orgânicos potencialmente tóxicos, em poeira doméstica, introduzindo as técnicas como XRF e XRD na sua caracterização; e na correlação com as suas prováveis fontes de emissão, assim como, o nível de exposição e mapeamento de distribuição de poluentes. Na interpretação dos dados obtidos foram usados os modelos matemáticos para a determinação do fator de enriquecimento, qualificação da poeira, determinação das fontes de contaminação por análise de fatores de *cluster*, avaliação da exposição por cálculos de ingestão, inalação e contato dérmico e para o mapeamento de distribuição dos poluentes.

Este estudo contribuirá para definição de valores de referência da qualidade da poeira, além de servir como um alerta para o governo brasileiro e aos cidadãos em relação a exposição de substâncias potencialmente tóxicas.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir são descritos os materiais e os métodos utilizados neste trabalho de pesquisa, nos seguintes tópicos:

- Local de estudo;
- Amostragem;
- Ensaio físicos:
  - Análise granulométrica (AG);
  - Perda de massa por queima (PF);
- Ensaio Químicos:
  - Determinação de constituintes inorgânicos por espectrometria de fluorescência de raios X (WDXRF);
  - Determinação de ésteres ftálicos por cromatografia de fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massa (GCMS);
  - Determinação de fases cristalinas por difração de raios X (XRD);
- Modelos matemáticos:
  - Determinação do fator de enriquecimento (FE);
  - Qualificação da poeira;
  - Determinação das possíveis fontes de contaminação por Análise de Fatores (AF) e *Cluster* (AC);
  - Avaliação da exposição para os parâmetros de ingestão; inalação e contato dérmico;
  - Mapas de distribuição.

#### **4.1 Local de estudo**

O local de estudo deste trabalho abrange parte norte da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) que compõe um dos maiores conglomerados de metrópoles do mundo e está localizado no estado de São Paulo na região sudeste do Brasil. Ela é constituída por 39 municípios que compõem uma área urbanizada de 2.209 km<sup>2</sup> e em virtude do acentuado crescimento passa por um intenso processo de conurbação, o qual fez com que as cidades perdessem seus limites físicos dando origem a uma mancha urbana contínua.

A RMSP está localizada geograficamente na Bacia Sedimentar do Planalto Atlântico, possui uma extensão de 7.944 km<sup>2</sup> com altitudes que variam de 650 a 1200 m. Estas altitudes máximas são caracterizadas por serras ao redor da região urbanizada tendo a Serra do Mar a leste, a Serra de Paranapiacaba ao sul, Serra da Cantareira ao norte e a oeste formando uma barreira à dispersão dos poluentes. O município de São Paulo está localizado a 23° 32'S e 46° 38'W e é drenado pela bacia do Rio Tietê com seus afluentes, rio Pinheiros, Tamanduateí e outros. Está a uma distância de 60 km a noroeste do litoral e a uma altitude média de 860 m do nível do mar. Possui uma população de 11 milhões de habitantes (IBGE, 2007), estando entre os seis maiores aglomerados urbanos do mundo.

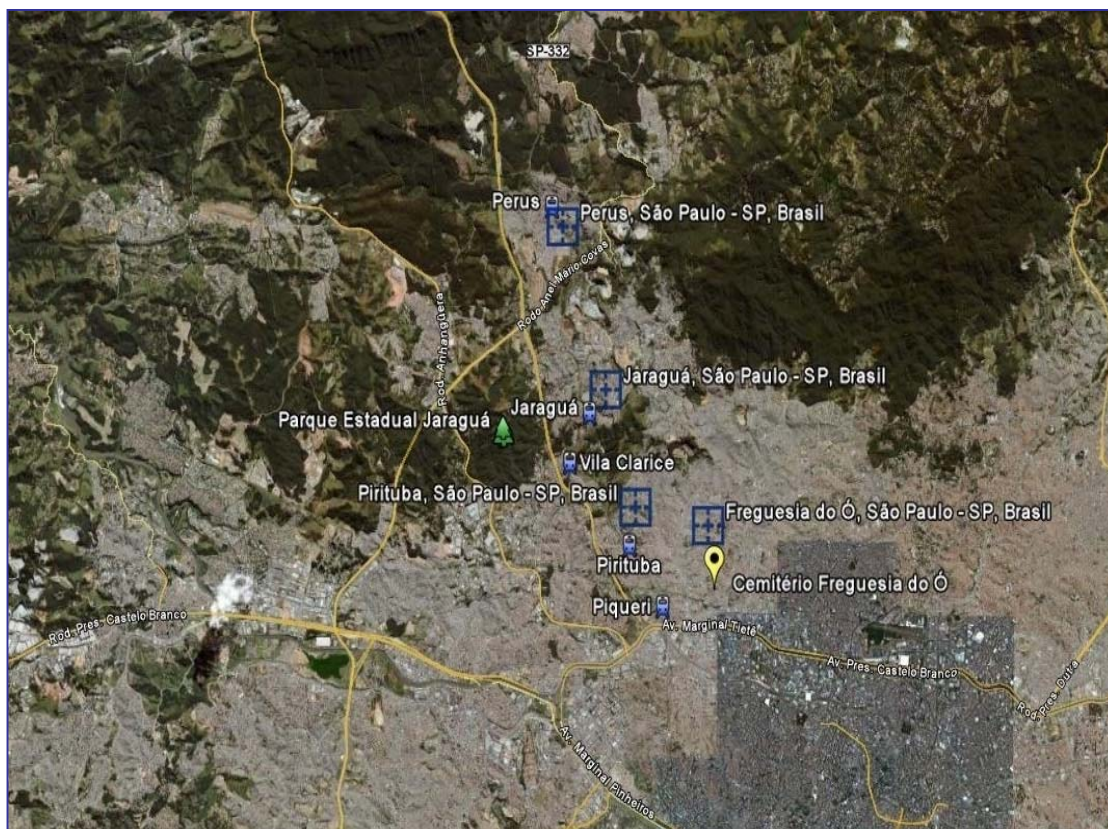
O clima pode ser resumido em duas estações bem definidas com um verão chuvoso e um inverno seco. O inverno é caracterizado pela ocorrência de frequentes inversões térmicas com topo em baixas altitudes, o que é desfavorável à dispersão de poluentes (CETESB, (1997a); Andrade (1993) apud Castanho 1999).

A escolha dos locais de amostragem dentro de toda a cidade de São Paulo não é uma tarefa fácil. Desta forma, foram escolhidos os locais de amostragem que satisfizessem algumas prioridades como volumes de tráfego (leve e pesado);

agrupamento residencial (apartamentos e casas); proximidades a estações ferroviárias, parques, aterros sanitários, cemitérios e renda per capita (estimada entre 2 a 20 salários mínimos).

Os bairros Freguesia do Ó (**FO**), Pirituba (**PI**), Jaraguá (**JA**) e Perus (**PE**) estiveram de acordo com os pré-requisitos. Estes, estão localizados na zona noroeste da cidade de São Paulo, com distâncias entre si de aproximadamente 10 km. As principais vias que interligam estes bairros e as outras regiões da cidade são: Rod. Anhanguera, Rod. dos Bandeirantes, Rod. Castelo Branco, Rodoanel Mario Covas, Marginal Tietê e Pinheiros, caracterizando assim um tráfego intenso. Além disso, fazem parte cinco estações ferroviárias, Piqueri, Pirituba, Vila Clarice, Jaraguá e Perus; três cemitérios, da Freguesia do Ó, Jaraguá e Perus; um aterro sanitário “Bandeirantes”, em Perus (desativado desde março de 2007) e um parque estadual “Jaraguá”.

Os bairros FO, PI, JA e PE vêm se destacando em razão do seu crescimento populacional, assim como, a expansão do comércio e de indústrias de pequeno porte. De acordo com o censo de 2000, a população é de 1.044.742 habitantes e a renda média de R\$ 751,60 (prefeitura do município de SÃO PAULO, 2000). Na FIG. 7, é mostrado o mapa da Região Metropolitana de São Paulo e a localização dos bairros FO, PI, PE e JA.

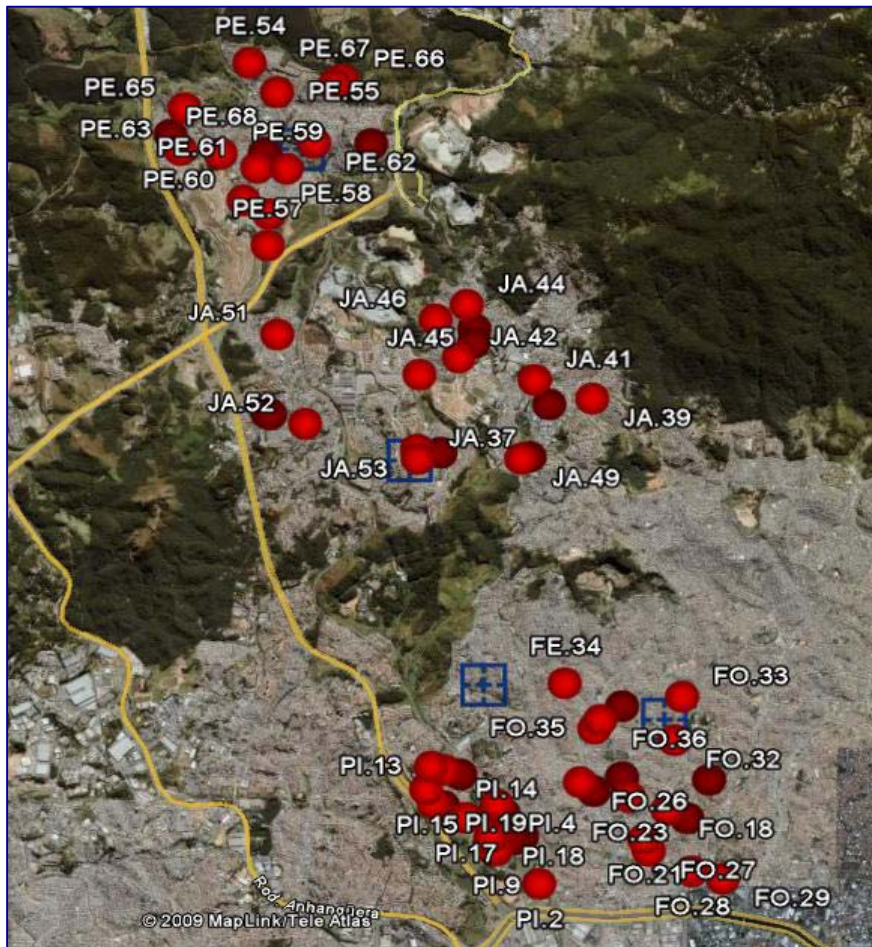


Fonte: Google Earth, 2009.

FIGURA 7 – Mapa da Região Metropolitana de São Paulo e os bairros Freguesia do Ó, Pirituba, Perus e Jaraguá

## 4.2 Amostragem

A amostragem foi realizada em 69 residências (FIG. 8), pelos próprios moradores, usando seus respectivos aspiradores e sacos de papel de filtro descartável, apropriado para cada modelo (FIG. 9). Para este trabalho, foi realizada uma campanha de amostragem que compreendeu o período de Janeiro de 2006 a Julho de 2008.



Fonte: Google Earth, 2009.

FIGURA 8 – Mapa da região em estudo com os pontos de coleta de amostras de poeira doméstica (n=69) (APÊNDICE A, p. 129)

O procedimento de coleta seguiu um protocolo (APÊNDICE B, p. 133) elaborado com base nos documentos da Agência de Proteção Ambiental Americana (U.S. EPA, 2005). Os participantes foram instruídos a aspirar somente às áreas internas das residências, as quais incluem pisos com/sem tapetes, carpetes, móveis, cortinas e outros. O tempo de acúmulo no reservatório foi de 1-4 meses, para que houvesse um equilíbrio entre o ambiente interno e o externo. As informações sobre as residências como a idade, a extensão, as características da construção, as fontes de aquecimento, os histórico sobre

restauração/decoração, a proximidade entre a rua e a residência, o número de adultos, crianças e animais de estimação, hábitos ocupacionais, de fumar e outros foram registradas em um formulário (APÊNDICE C, p. 134).



FIGURA 9 – Foto da coleta de amostras de poeira doméstica com aspiradores e sacos de papel de filtro descartável

Após a coleta, as amostras foram seladas e armazenadas para os ensaios posteriores.

#### **4.3 Análises granulométricas (AG)**

As análises granulométricas (ABNT/NBR 7181/82) foram realizadas em um agitador de peneiras eletromagnético Bertel, utilizando as peneiras de 30 cm de diâmetro, Tyler 20, 48, 100, 200 e 250 (850  $\mu\text{m}$  (**A**), 850-300  $\mu\text{m}$  (**B**), 300-150  $\mu\text{m}$  (**C**), 150-75  $\mu\text{m}$  (**D**), 75-63  $\mu\text{m}$  (**E**) e <63  $\mu\text{m}$  (**F**)) (ABNT/NBR 5734/80). As amostras foram previamente pesadas e adicionadas sobre a peneira **A** e

posteriormente submetidas à agitação, sob uma frequência de 60 Hz por uma hora (FIG. 10).

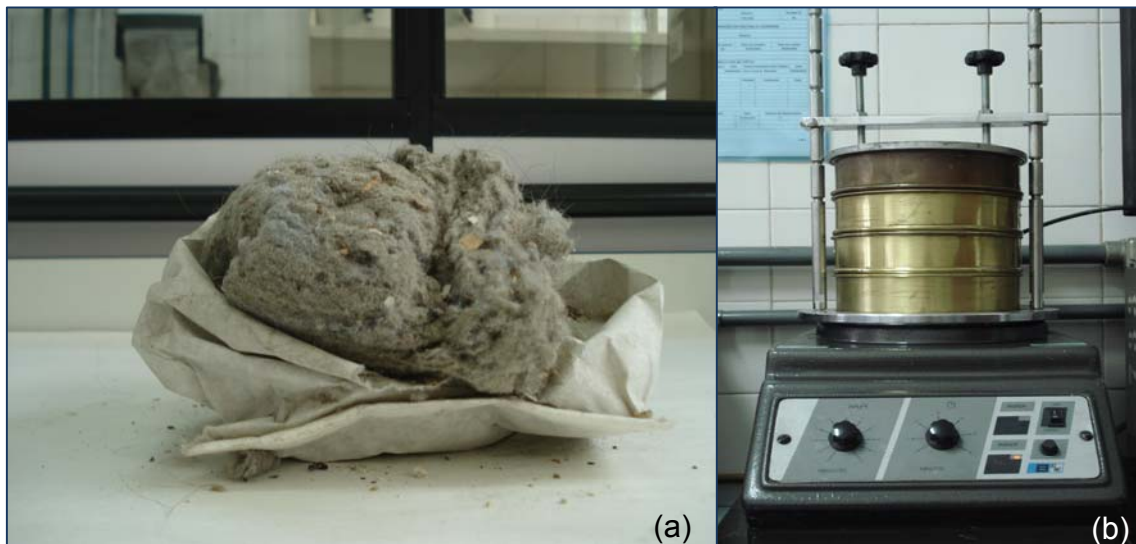


FIGURA 10 – Foto da amostra de poeira (a) e do agitador eletromagnético (b) para separação granulométrica

A distribuição do tamanho de grão foi calculada por meio da Eq. 2:

$$Q_g = 100 \times (M_r/M_t) \quad (2)$$

Na qual,

$Q_g$   $\equiv$  porcentagem de material passado em cada peneira;

$M_t$   $\equiv$  massa total da amostra bruta;

$M_r$   $\equiv$  massa do material retido acumulado em cada peneira.



#### 4.4 Perda de massa por queima (PF)

A perda de massa por queima (F) foi realizada somente nas frações 150-75  $\mu\text{m}$  (**D**), 75-63  $\mu\text{m}$  (**E**) e <63  $\mu\text{m}$  (**F**), uma vez que, a maior afinidade dos constituintes inorgânicos e ésteres ftálicos estarem presentes são nas partículas mais finas.

O procedimento consistiu em pesar cerca de 1 g de amostra de cada fração, separadamente; e posteriormente, transferiu-se para um cadinho de porcelana (previamente tarado) e a perda de massa foi realizada em forno mufla a  $950\pm 30$  °C por 4 horas.

A perda de massa foi calculada de acordo com a Eq 3:

$$PF = 100 - \frac{n_2}{n_1} \times 100 \quad (3)$$

Na qual,

- PF = porcentagem de massa queimada;
- $n_1$  = amostra inicial;
- $n_2$  = amostra restante após a queima.

#### **4.5 Determinação dos constituintes inorgânicos por espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF)**

Para a determinação dos constituintes inorgânicos nas amostras de poeira doméstica utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF), modelo RIX 3000, da RIGAKU Co. (FIG. 11); utilizando o método de parâmetros fundamentais (FP).

O espectrômetro possui os seguintes acessórios: tubo de Rh (3,0 kW), 6 diafragmas para o feixe dos raios X (35, 30, 25, 20, 10 e 5 mm), 4 filtros (Zr, Ti, Al e Ni), 3 colimadores (160, 460, 520  $\mu\text{m}$ ) 8 cristais de difração ((LiF (200), PET (002), GE (111), TAP, RX 70, RX 80, RX 4)\* e 2 detectores (SC e FPC)\*. Além disso, encontram-se acoplados *softwares* de métodos de algoritmos como Parâmetros Fundamentais, Espalhamento *Thomson*, Espalhamento *Compton* e Regressão Linear, que permite executar correções de efeitos de matriz como sobreposição de linhas características, absorção, excitação e absorção/excitação.

Os recursos disponibilizados por este *software*, assim como, os acessórios mencionados acima, permitem estabelecer condições ótimas de análises e resultados confiáveis, bem como, limites de detecção suficientes para a determinação de constituintes inorgânicos.

\*LiF 200, Fluoreto de Lítio; PET (002), Pentaeritrol; GE (111), Germânio; TAP, Fosfato de Tálcio; RX, denominação RIGAKU Co.; SC, Detector de cintilação (NaI:TI); FPC, Detector proporcional de fluxo (mistura argônio/metano).



FIGURA 11 – Foto do espectrômetro de WDXRF, da RIGAKU Co., modelo RIX 3000

#### 4.5.1 Preparação de amostras para análises por WDXRF

As amostras de poeira doméstica foram preparadas na forma de pó compactado. Cerca de 2g a 3g de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) foram previamente compactados em molde cilíndrico (da prensa hidráulica - B. Herzog, modelo HTP40) a 100 Pa por 1 minuto; sobre esta “base” cerca de 0,3 a 0,5g de cada amostra das frações **D**, **E** e **F** (separadamente) foram adicionadas e compactadas a uma pressão de 203 Pa por 1 minuto, obtendo-se uma pastilha de  $20 \pm 1$  mm de diâmetro e  $10 \pm 1$  mm de espessura (FIG. 12).

Neste procedimento, há uma redução significativa no tempo de preparação de amostras, uma vez que, etapas de pesagem e dissolução das amostras não são necessárias.



FIGURA 12 – Foto mostrando as etapas de preparação de pastilhas prensada de poeira para análises por WDXRF

#### 4.5.2 Método de parâmetros fundamentais (FP)

A técnica de fluorescência de raios X permite o uso de várias metodologias de análises químicas quantitativas, como as de método de regressão linear, padrão interno, efeito *Compton*, quimiométricos e de algoritmos. Entre os métodos de algoritmos, o de parâmetros fundamentais (FP) permite determinar a composição química de uma amostra, sem a utilização de padrões similares as amostras. A partir da medida da intensidade da linha de emissão do analito, em materiais e padrões certificados, com os valores tabelados de parâmetros fundamentais como distribuição espectral primária (fonte), coeficiente de absorção (fotoelétrico e de massa) e rendimento de fluorescência (Lachance, 1995; Scapin (2003) apud Scapin, 2008), é obtida curva de sensibilidade do espectrômetro.

O cálculo do algoritmo envolve duas etapas fundamentais, previsão e calibração. Na primeira etapa, a equação de FP é utilizada para prever a intensidade das linhas características de um padrão de calibração (um material com concentração conhecida e certificada). Os cálculos são realizados especificamente para condições de medidas, uma vez que, na equação de FP são computados aspectos de geometria, fonte e forma de excitação e condições instrumentais de medidas. As intensidades teoricamente calculadas são relacionadas com as

intensidades medidas (experimentais) para cada linha característica e a sensibilidade instrumental (um fator de conversão) do equipamento é determinada para cada elemento analisado.

Na segunda etapa, o algoritmo estima inicialmente uma composição aproximada da amostra. O cálculo é realizado considerando a somatória de todas as intensidades relativas das linhas de emissão detectadas para cada elemento presente na matriz, assumindo uma composição total de 100% em massa.

A partir desta equação, o *software*, acoplado ao espectrômetro, calcula as intensidades observadas para a suposta composição, compara-as com os valores medidos, ajusta a composição assumida e calcula um novo conjunto de intensidades esperadas. Este processo de interação é repetido automaticamente até que a composição suposta forneça uma intensidade de raios X correspondente ao valor medido, dentro de uma faixa de erro de 0,05 % de significância (Nagata et al (2001) apud Scapin, 2008).

A correlação entre a sensibilidade instrumental e o número atômico (Z) do elemento fornece a curva de sensibilidade instrumental (*Instrumental sensitivity curve*, ISC), que é armazenada em uma biblioteca comum (*Common Library*, CL). A sensibilidade para os elementos não medidos é determinada por interpolação nesta curva (Scapin (2003) apud Scapin, 2008).

Por meio dos dados armazenados na CL é possível analisar do elemento boro ao urânio em concentrações que podem variar entre 0,001 a 100%, independente do objeto de estudo, ou seja, materiais geológicos, biológicos, ambientais e outros (Scapin (2003) apud Scapin, 2008).

Entretanto, dependendo da complexidade da composição química da amostra e da concentração do analito, especialmente quando presente em traços ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ),

parâmetros como o erro relativo percentual (ER%) pode variar até 100%, numa faixa de concentração de 10 a 1  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Os ERs% podem ser minimizados por meio de uma biblioteca auxiliar (*Matching Library, ML*) combinada à comum (CL), na qual é armazenada a sensibilidade instrumental, calculada para materiais com a composição química muito próxima das amostras de estudo.

Neste trabalho foram criadas duas ML, uma com o SRM 2584, *Domestic Dust* e a outra com o SRM 2781, *Domestic Sludge*, ambos do *National Institute of Standard and Technology* (NIST).

As condições de operação instrumental (posição do ângulo de Bragg para o pico e *background*, cristais analisadores, colimadores, detectores, potência do tubo de raios X), estabelecidas para a curva de sensibilidade são apresentadas no APÊNDICE D (p. 135) para os SRMs 2584 e 2781. Nos APÊNDICES E e F (p. 136 e 137) são apresentados as linhas de emissão características, intensidades experimentais (IEX) e teóricas (IT) e a sensibilidade para os elementos Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Ba, Hg e Pb. No APÊNDICE G e H (p. 138 e 139) são mostradas as curvas de sensibilidade instrumental (relação entre sensibilidade instrumental e número atômico para as linhas de emissão K e L) do espectrômetro de fluorescência de raios X utilizado.

O limite de quantificação (LQ), para o método de parâmetros fundamentais, está correlacionado com a sensibilidade instrumental, aonde o espectro do contínuo e as linhas características emitidas dos elementos são parâmetros de cálculos para a sensibilidade ( $m$ ). No entanto, para cada linha de emissão, há uma área específica relacionada ao espectro do contínuo e uma parte do contínuo relacionada a intensidade de *background* (BG). Geralmente, o limite de quantificação para cada elemento expressa como uma concentração elementar ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ), a um nível de

significância 0,05; obtida de três vezes a intensidade líquida do *background* (Eq. 4) (Rousseau, 2001; Scapin, 2008)

$$LQ_{\mu\text{g g}^{-1}} = \frac{3}{m} \cdot \frac{\sqrt{BG}}{T_{BG}} \quad (4)$$

Na qual,

- $LQ_{\mu\text{g g}^{-1}}$  ≡ limite de quantificação;
- $m$  ≡ sensibilidade (quociente entre a intensidade teórica e experimental) extraída da curva de sensibilidade;
- BG ≡ intensidade de *background* na posição de pico, expressa em contagem por segundo (cps);
- $T_{BG}$  ≡ tempo total (tempo medido nas posições de *background* e pico  $2\theta$ ).

A intensidade de BG foi calculada de acordo com a Eq. 5:

$$BG = \frac{I_1(2\theta_3 - 2\theta_2) + I_3(2\theta_2 - 2\theta_1)}{2\theta_3 - 2\theta_1} \quad (5)$$

Na qual,

- $I_1, I_3$  ≡ intensidade de *background*, a esquerda e direita do pico, respectivamente;
- $2\theta_2, 2\theta_1, 2\theta_3$  ≡ posição do ângulo de *Bragg*  $2\theta$  no pico, esquerdo e direito, respectivamente;

A metodologia foi avaliada utilizando os materiais de referência certificados (MCRs) 2781 - *Domestic sludge*, 1547 - *Peach Leaves* da *National Institute of Standards and Technology* (NIST) e *Sargasso* N° 9 da *National Institute for Environmental Studies* (NIES). Réplicas de três amostras foram preparadas e para cada espécime foram realizadas quatro medidas, para cada elemento, totalizando

um conjunto de doze medidas por elemento. As intensidades fluorescentes experimentais foram interpoladas na curva de sensibilidade e as concentrações de Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Sr e Pb determinadas. Os resultados foram avaliados por meio de testes estatísticos, descritos a seguir.

A precisão, em termos de repetitividade e a exatidão, erro percentual relativo, foram calculadas por meio de seguintes etapas (INMETRO, 1998; INMETRO, 2003; Scapin (2003) apud Scapin, 2008):

Primeiramente, foi aplicado o teste do critério de *Chauvenet* (Santos, 2001) para a eliminação dos valores dispersos (*outliers*), seguindo-se o procedimento descrito abaixo:

- mede-se a variável de número N de vezes e estima-se a média da distribuição (Eq 6) (Santos, 2001):

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_N}{N} \quad (6)$$

Na qual,

$\bar{x}$  ≡ valor médio;

$x_i$  ≡ valor de cada medida;

N ≡ número de repetições.

- posteriormente o desvio padrão (Eq. 7) (Santos, 2001):

$$\sigma = \left[ \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$



Na qual,

$\sigma$   $\equiv$  desvio padrão;

$N$   $\equiv$  número de repetições;

$x_i$   $\equiv$  valor de cada medida;

$\bar{x}$   $\equiv$  valor médio.

- calcula-se o desvio entre cada medida e a média dividindo-se o resultado por  $\sigma$  (Eq. 8) (Santos, 2001):

$$|\bar{d}_i| = \frac{1}{n} \sum_i^n |d_i| = \frac{1}{n} \sum_i^n |x_i - \bar{x}| \quad (8)$$

Na qual,

$d_i$   $\equiv$  desvio de cada medida;

$x_i$   $\equiv$  valor de cada medida;

$\bar{x}$   $\equiv$  valor médio.

- usando um número de leituras  $N$ , compara-se o valor de  $d_i/\sigma$  com  $d_{max}/\sigma$  (ANEXO C, p. 167). Se for maior, rejeita-se o valor e recalcula-se a média e o desvio novamente.

Após a eliminação dos *outliers* foi calculada a incerteza usando a Eq. 9 (Scapin, 2008):

$$U = \pm t_{n-1\left(\frac{\alpha}{2}\right)} * \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (9)$$

Na qual,

- $n$        ≡     número de repetições;  
 $\sigma$        ≡     desvio padrão;  
 $t_{n-1\left(\frac{\alpha}{2}\right)}$  ≡   valor tabelado teste *t-Student*.

Em sequência, foi aplicado o teste *Z-score*, para a avaliação da exatidão usando a Eq. 10 (Scapin, 2008):

$$z = \frac{\bar{x}_{det} - x_{cert}}{\sqrt{\sigma_{det}^2 + \sigma_{cert}^2}} \quad (10)$$

Na qual,

- $\bar{x}_{det}$    ≡     valor médio determinado;  
 $x_{cert}$    ≡     valor certificado;  
 $\sigma_{det}^2$  ≡     variância calculada;  
 $\sigma_{cert}^2$  ≡     variância certificada.

A avaliação foi realizada de acordo com a classificação: valores  $|Z| \leq 2$  são considerados satisfatório;  $2 < |Z| \leq 3$  valores questionáveis e  $|Z| > 3$  insatisfatório.

#### 4.6 Determinação de ésteres ftálicos por cromatografia de fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massa (GCMS)

Para a determinação de ésteres ftálicos nas amostras de poeira doméstica utilizou-se um cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massa (GCMS), modelo QP2010 Plus (FIG. 13), da SHIMADZU Co. Este equipamento possui os seguintes acessórios: 1 injetor *Split/splitless* (SPL-2010), 1 coluna capilar de fase 5% difenil e 95% dimetil-polisiloxano (modelo RTX5ms, 30mx0,25mm id 0,25  $\mu$ m), 3 interfaces (microbore (0,1mm) capilares (0,25-0,32mm) ou megabore (0,53mm), 1 fonte de íons, 1 analisador e 1 detector (MS). Um *software* permite o controle operacional (injetor e amostrador automático), gerenciamento (liga e desliga os sistemas de bombas, as unidades do MS, GC e periféricos), aquisição dos dados do detector de massas, integração da área do pico, quantificação por meio da normalização corrigida (padrão interno e externo), pesquisa os compostos em até 5 (cinco) bibliotecas simultaneamente e supre o *background* no espectro de massas. As condições instrumentais definidas, tais como: pressão; gás de arraste e temperatura são apresentadas no APÊNDICE I (p. 140).

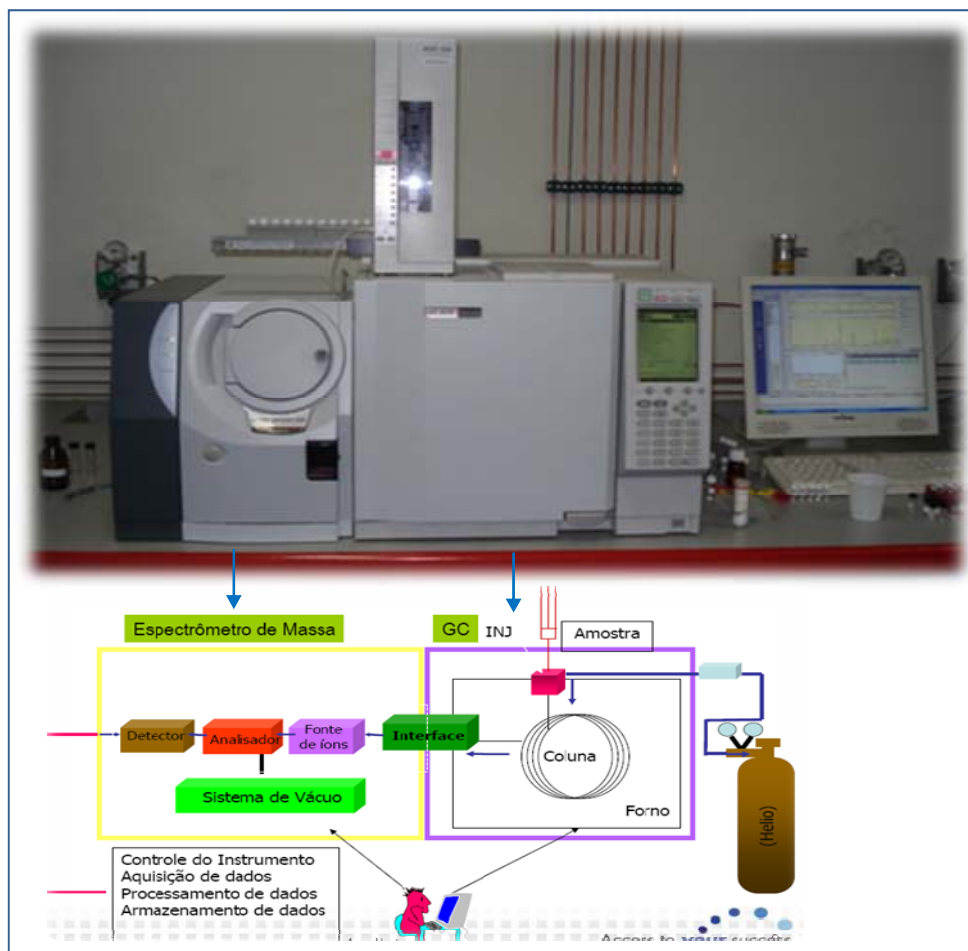


FIGURA 13 – Foto do equipamento GCMS, SHIMADZU Co., modelo QP2010 Plus

As análises quantitativas foram realizadas de acordo com o método EPA 525.5. O diclorometano e o metanol (PA) foram utilizados para a extração em fase sólida (SPE), de acordo com o método EPA 3535A.12. As curvas de calibração foram obtidas da solução certificada “EPA 525.5 update phthalate esters mix”, contendo benzil butil ftalato (BBP), bis (2-etilhexil) adipato (DEHA), bis (2-etilhexil) ftalato (DEHP), di (*n*-butil) ftalato (*Dn*BP), dietil ftalato (DEP), dimetil ftalato (DMP) e pentaclorofenol, em um faixa de concentração de 0,1 a 10,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . A solução de Extran neutro e Água Tipo I foram utilizadas para a descontaminação de todos os materiais de vidro utilizados na preparação de amostras.

#### 4.6.1 Preparação de amostras para análises por GCMS

Para a extração em fase sólida (SPE) pesou-se  $500,00 \pm 0,01$  mg da fração **F** e cada amostra foi transferida para um frasco de vidro de volume 20 mL. Em cada frasco foram adicionados 10 mL de diclorometano que permaneceram em repouso por 48 horas a uma temperatura de  $25 \pm 2$  °C. Posteriormente, os frascos foram centrifugados a 3000 rpm por 2 minutos e alíquotas de 500  $\mu$ L do sobrenadante foram transferidas para um frasco de vidro de 5 mL. Em cada frasco foi adicionado 1 mL de metanol. As amostras foram agitadas por 3 minutos em um agitador de tubos tipo Vortex (Biomixer) e armazenadas sob refrigeração até o momento de análise. Na FIG. 14 é mostrado o esquema de preparação de amostra para análise por cromatografia.

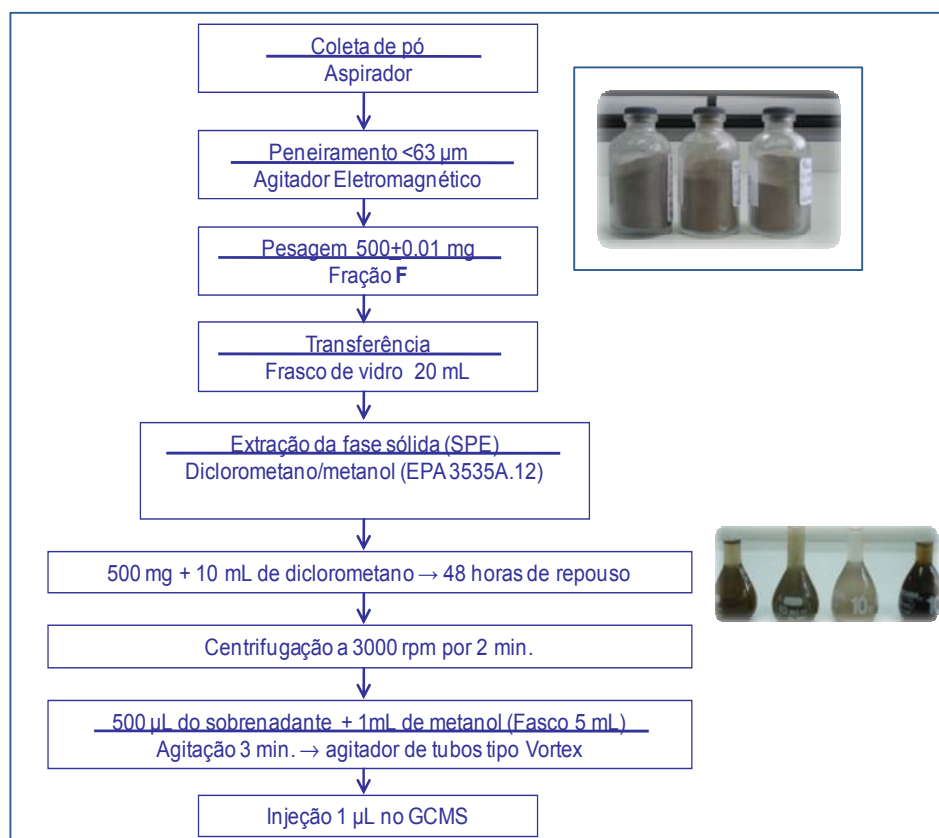


FIGURA 14 – Esquema das etapas de preparação das amostras de poeira para análise por GCMS

A metodologia foi avaliada utilizando a solução certificada EPA 525.5 *update phthalate esters mix* (descrito p. 51). Foram preparadas três amostras e obtidas três medidas para cada éster ftálico, totalizando um conjunto de nove medidas por composto. As concentrações foram determinadas por meio de curvas de calibração para os compostos: DMP, DEP, DnBP, BBP, DEHA e DEHP. Os resultados foram avaliados por meio de testes estatísticos, recomendado pelo guia EURACHEM/CITAC.

A avaliação da precisão, em termos de repetitividade, foi realizada por meio de testes estatísticos como mencionados anteriormente (p. 49).

O limite de detecção foi determinado analisando sete vezes a menor concentração da curva analítica, e o desvio padrão foi multiplicado por 3, este limite é referente à alíquota de análise. Pode ser determinado pela Equação 11 (INMETRO, 2007):

$$LD = \frac{3 \times \sigma}{IC} \quad (11)$$

Na qual,

LD = limite de detecção;

$\sigma$  = desvio padrão (obtido a partir da curva de calibração proveniente da análise de uma amostra do branco, medidas sete vezes);

IC = inclinação da curva de calibração.

O limite de quantificação é estabelecido por meio da análise de soluções contendo concentrações decrescentes dos compostos até a menor concentração determinável com precisão e exatidão aceitáveis, expresso pela equação 12 (INMETRO, 2007):

$$LQ = \frac{10 \times \sigma}{IC} \quad (12)$$

#### 4.7 Determinação das fases cristalinas por difração de raios X (XRD)

A determinação das fases cristalinas foi realizada por difração de raios X em um difratômetro de raios X Multiflex, Rigaku Co. (FIG. 15).

Os acessórios usados neste equipamento foram: ângulo Theta/Theta, alinhamento automático, gerador de alta frequência 2kW, feixe monocromador de Grafite, divergência fixa antiespalhamento e detector "slits".



FIGURA – 15 – Foto do difratômetro de raios X Multiflex, Rigaku Co.

Nas análises de XRD, cada amostra foi colocada em um porta-amostra e pressionada suavemente para evitar possíveis orientações preferenciais. As condições de operação foram: extensão ( $\theta - 2\theta$ ): 5 ° a 80 °; 2,0 °/min; radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ); 40 kV; 20 mA; fendas de: divergência = 1/2 °; espalhamento = 1/2 °;

recepção = 0,03 mm. O conjunto de dados (*Plot*) obtidos por XRD foram estudados utilizando o *software Crystallographica (Search-Match)*, versão 3.0, da *InstallShield Software Corporation*, de reconhecimento automático de pico, identificação mineral e cálculos de intensidade de pico.

#### 4.8 Determinação do fator de enriquecimento (FE)

A avaliação da contaminação por constituintes inorgânicos em amostras de poeira doméstica foi realizada por meio do cálculo do fator de enriquecimento (FE), que consiste na razão metal/normalizante observada dividida pela razão metal/normalizante de referência. O FE determina o fator de enriquecimento em relação aos teores considerados naturais (Salomons e Föstner, 1984; Fergusson et al., 1991). Os teores médios da crosta continental (CC) foram utilizados como referência. Os elementos normalizantes mais comumente usados são Al, Li, Fe e Mn, em razão da possibilidade de ocorrência de aportes antrópicos em relação a outros elementos.

A definição do marcador mais adequado foi realizada de acordo com os testes de distância de *Mahalanobis* e *Shapiro-Wilk* (W) (APÊNDICE J, p. 141), para se detectar os valores atípicos (*outliers*) (Harbottle, 1976) e análise de fatores (AF), para se verificar a correlação mais significativa entre o metal normalizador e os demais elementos constituintes das amostras de poeira doméstica.

O cálculo do fator de enriquecimento (FE), é dado pela Eq. 13:

$$FE = \frac{\left(\frac{Me}{Me_{normalizante}}\right)_{amostra}}{\left(\frac{Me}{Me_{normalizante}}\right)_{background}} \quad (13)$$



Na qual,

$Me_{amostra}$  = concentração do metal observado nas frações de poeira **D**, **E** e **F**;

$Me_{background}$  = concentração do metal natural *background* (crosta continental);

$Me_{normalizante}$  = concentração do metal identificado como normalizador.

#### 4.9 Qualificação da poeira

Um procedimento estatístico para qualificar a poeira doméstica foi realizado por meio do cálculo da razão Al/Si para 109 materiais de referência certificados (argila, sedimento, areia e lodo da NIST, GSJ, BCS e IPT), e dos valores reportados na literatura referente à composição da crosta continental e os obtidos por WDXRF.

Os resultados foram avaliados estatisticamente por meio da análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey, utilizando os *softwares Microsoft EXCEL* e *Origin* versão 7.5. Os valores *outliers* foram excluídos por meio do teste de intervalo interquartil (IQR). Após, a eliminação dos *outliers* foi aplicado novamente o teste de análise de variância (ANOVA).

A ANOVA foi aplicada para verificar se existe diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente. Considerando uma variável de interesse com média ( $\mu$ ) e variância ( $\sigma^2$ ) temos dois estimadores da variância:

O teste  $F$  é aplicado com Eq. 14:

$$F = \frac{S_B^2}{S_W^2} \quad (14)$$

Na qual,

$S_B^2$  = dispersão entre os grupos;

$S_W^2$  = dispersão dentro dos grupos.

Com  $k-1$  graus de liberdade no numerador e  $N-k$  no denominador, no qual  $K$  é o número de fatores ou grupos e  $N$  o número de observações, e  $N-1=(k-1) + (k-N)$ .

O teste de ANOVA relata a diferença significativa entre as médias, dessa forma, a partir de um teste de comparações múltiplas foi verificada a magnitude das diferenças.

O teste de Tukey permite testar qualquer contraste, sempre, entre duas médias, ou seja, não permite comparar grupos entre si. O teste baseia-se na Diferença Mínima Significativa (DMS)  $\Delta$ . A estatística do teste é dada de acordo com a Eq. 15:

$$\Delta = q \sqrt{\frac{QMRes}{r}} \quad (15)$$

Na qual,

$\Delta$   $\equiv$  diferença mínima significativa;

$q$   $\equiv$  amplitude total studentizada;

$QMRes$   $\equiv$  quadrado médio do resíduo;

$r$   $\equiv$  número de repetições.

#### 4.10 Determinação das fontes de contaminação por Análises de Fatores (AF) e *Cluster* (AC)

As prováveis fontes de contaminação foram estimadas por meio dos testes de análise de fatores (AF) e análise de *Cluster* (AC), ambos utilizando-se o *software*, "STATISTICA", version 6.

##### 4.10.1 Análise de fatores (AF)

A análise de fatores (AF) é um método estatístico amplamente utilizado para a identificação de fontes poluidoras. Ela permite trabalhar com grupo grande de variáveis com unidades distintas e ordens de grandeza bastante díspares, agrupando-as sob uma mesma "tendência", não necessitando, *a priori*, do conhecimento do número e da composição das fontes de poluentes.

Para que os resultados da aplicação da AF sejam estatisticamente significativos é necessário, como condição mínima, um número considerável de amostras em relação ao número de variáveis (Eq. 16):

$$N \geq 30 + \frac{n+3}{2} \quad (16)$$

Na qual,

$N$  ≡ número total de amostras;

$n$  ≡ número de variáveis.

A AF consiste de uma técnica de análise multivariada que trata das relações internas de um conjunto de variáveis, substituindo um conjunto inicial de variáveis correlacionadas por um conjunto menor de "fatores", que podem, ou não, ser correlacionados, justificando assim a maior parte da variância do conjunto original de

dados. Desta forma, é estudada a estrutura de correlação de um conjunto inicial de “p” variáveis ( $X_1, X_2 \dots X_p$ ). Substituindo este por um conjunto menor de variáveis hipotéticas, os fatores comuns, com menor número e estrutura mais simples. A AF consiste de três etapas básicas: preparação da matriz de correlação; a extração dos Fatores e a possível rotação de dados para uma solução final à procura de fatores mais simples e interpretáveis. O procedimento mais detalhado de uma análise dos fatores é apresentado no APÊNDICE K (p. 143).

No presente estudo, o conjunto de 69 amostras de poeira doméstica foi empregado como matriz. As variáveis avaliadas ( $n=23$ ) foram os constituintes inorgânicos, a perda de massa por queima e massa total das amostras (análise granulométrica, AG) nas frações **D**, **E** e **F**.

#### 4.10.2 Análise de *cluster* (AC)

A análise de *cluster* é uma técnica de análise multivariada bastante utilizada para interpretação de dados analíticos. O objetivo principal da Análise de *Cluster* (AC) é de identificar grupos de objetos com propriedades semelhantes dentro de um grande conjunto de dados (Johnson (1982) apud Castanho, 1999). Esta técnica de agrupamento surgiu exatamente da necessidade de se obter informações seguras estatisticamente de uma série de dados, os quais seriam muito extensos para serem analisados um a um.

Partindo-se do espaço de N dimensões (por exemplo, variáveis ou amostras) são calculadas as distâncias entre todos os pontos (objetos) deste espaço. Inicia-se agrupando os objetos com distâncias menores. Nestes grupos são calculadas, novamente, as distâncias entre eles formando um segundo nível de agrupamento. Sucessivamente, são criados níveis até que se tenha um último nível agrupando todos os elementos. Esta estrutura é representada na forma de dendograma o que promove uma fácil interpretação dos resultados. O método de agrupamento utilizado foi o método *Ward*, que é considerada uma das melhores estratégias para agrupamento hierárquico (Gerab (1996) apud Castanho, 1999).

Inicia-se preparando uma base de dados fazendo-se um escalonamento da matriz de dados para facilitar a interpretação destes. Neste caso, utilizou-se a Normalização Padrão como mostrado na Eq. 17.

$$Z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{\sigma_j} \quad (17)$$

Na qual,

$Z_{ij}$   $\equiv$  elementos da matriz normalizada;

$X_{ij}$   $\equiv$  concentração elementar da amostra ( $i$ ) e variável ( $j$ );

$X_j$   $\equiv$  média das concentrações da variável ( $j$ );

$\sigma_j$   $\equiv$  desvio padrão das variáveis ( $j$ ) da variável ( $j$ ).

Tem-se então a matriz que será utilizada nas análises de *clusters*. A medida entre dois pontos pode ser feita em distância Eucladiana quadrática dada pela Eq. 18.

$$d_{ij}^2 = \sum_{k=1}^n (Z_{ik} - Z_{jk})^2 \quad (18)$$

Este tipo de medida é geralmente utilizado quando as variáveis são independentes entre si.

Utilizando-se esta técnica por variável, cada *cluster* formado agrupa variáveis que possuem distância geométrica próxima. Cada *cluster* identifica a composição elementar caracterizando qualitativamente uma fonte ou um processo de emissão de poluente.

A AC foi calculada com rotação *varimax* para as 69 amostras (casos) versus os 22 elementos (Si, Ca, Al, Mg, Fe, S, K, Cl, Na, Ti, Zn, Cu, P, Mn, Pb, Sr, Cr, Ni, Zr, Rb, Br - variáveis), além de dois parâmetros perda de massa por queima (PF) e massa relativa (AG) nas frações **D**, **E** e **F**.

#### **4.11 Avaliação do nível de exposição para os parâmetros de ingestão, inalação e contato dérmico**

Na maior parte dos projetos de avaliação de risco, os dados de monitoramento não são suficientes para estimar as concentrações nos pontos de exposição. Nestes casos é necessária a utilização de modelos matemáticos de transporte de contaminantes.

A utilização de modelos matemáticos para quantificação de concentrações em pontos de exposição de dificuldade ou não representativa a medição realizada em um determinado meio. Por exemplo, a concentração de compostos voláteis no ar, quando é calculado utilizando os resultados de monitoramento do solo ou água.

O modelo matemático de transporte e atenuação natural de contaminantes poderá simular uma concentração em um ponto de exposição, a partir de uma fonte secundária de contaminação. A fonte secundária de contaminação pode ser a fase dissolvida do contaminante no solo (CETESB, 2005).

O cálculo do ingresso por caminho de exposição é expresso como a quantidade do composto químico presente na interface de contato com o organismo exposto (pele, pulmões, intestino) e disponível para absorção. Nesta etapa é estimado o ingresso para todos os caminhos de exposição possíveis para uma determinada área de estudo.

O ingresso a partir da poeira contaminada, o receptor humano pode ser exposto a um composto químico pelas vias de ingestão, inalação e contato dérmico; os quais são considerados cenários de exposição diretos, ou seja, o receptor encontra-se em contato com o meio contaminado. As equações utilizadas para os cálculos deste ingresso são apresentados no APÊNDICE L (p. 147). No

ANEXO D (p. 168) é apresentado os parâmetros de exposição utilizados para o cálculo da ingestão de poeira contaminado (CETESB, 2005 e U.S. EPA, 1997).

#### 4.12 Mapas de distribuição

Os mapas de distribuição foram construídos a partir dos teores determinados para os constituintes inorgânicos. Para isto, foram utilizados o aplicativo *Excel* (*Microsoft Office XP*) e o programa de modelagem geoestatística *Surfer 8*.

O *Surfer* é um programa de mapeamento georreferenciado de superfície em 3D (tridimensional) e de contorno, desenvolvido pela Golden Software (<http://www.goldensoftware.com>), que cria ou importa e abre arquivos para que sejam internamente processados.

Os dados foram tabulados no programa de computador Microsoft Excel. Posteriormente estes dados foram transferidos para o programa *Surfer 8*, para avaliação dos teores determinados para os constituintes inorgânicos. Sendo que para isto utilizou-se como interpolador o método da *Krigagem*. A execução inicia-se do seguinte modo: No menu *File* (arquivo) criou-se o arquivo na opção *New* (novo) na opção secundária *Worksheet* (planilha de trabalho). Em seguida este é salvo na extensão *dat* e este é fechado. Abre-se um novo arquivo desta vez na opção *Plot* (demarcação de pontos) e pode-se gerar o mapa com os pontos no menu *Map* (mapa) opção *Post* (e ainda um *overlay* com outras variáveis em forma de espacialização com preenchimento colorido ou com hachuras distintas por meio de linhas curvas). Para este passo faz-se necessário o *Gridding* do arquivo *dat* gerado anteriormente transformando-o em um arquivo com extensão *grb*. Este processo faz-se no menu *Grid* na opção *Data*, então se seleciona o arquivo *dat* e escolhe as colunas correspondentes para se gerar determinado cartograma e por fim pressiona-se *OK*, com um clique do *mouse* ou ainda pressionando a tecla



<enter> no teclado. Após este processo pode-se gerar cartogramas e espacializar as informações que se desejar (georreferenciados em SIG Sistema Informação Geográfica) cada qual com a sua temática, desde que se faça o seu devido *gridding* da coluna e do arquivo, usando-se a opção *Data Columns* e as opções X, Y e Z (X, posição do ponto no eixo da ordenada leste-oeste (latitude); Y na posição na abscissa norte-sul (longitude) e Z são os observados da variável nesse ponto) para se fazer a escolha da coluna, e em seguida a opção *Gridding Method*, *Kriging* e *OK*. Uma vez feito esse processo gera-se o cartograma usando-se o menu *Map* e a opção *Contour* e aí se escolhe o arquivo com extensão *.grd*. As coordenadas Geográficas são convertidas em coordenadas planas Universal Transversa de Mercator – UTM (Camponogara et al., 2005; Ribeiro, 2006).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e a discussão serão apresentados nos seguintes tópicos:

### 5.1 Ensaio físicos:

5.1.1 Análise granulométrica (AG);

5.1.2 Perda de massa por queima (PF);

### 5.2 Ensaio químicos:

5.2.1 Avaliação da metodologia WDXRF;

5.2.2 Resultados das análises dos constituintes inorgânicos;

5.2.3 Resultados das análises de ésteres ftálicos por GCMS;

5.2.4 Identificação das fases cristalinas por XRD;

### 5.3 Fator de enriquecimento (FE);

### 5.4 Qualificação da poeira doméstica;

### 5.5 Determinação das fontes de contaminação por análises de fatores (AF) e *cluster* (AC);

### 5.6 Determinação dos níveis de exposição para ingestão, inalação e contato dérmico;

### 5.7 Mapas de distribuição de contaminantes dos bairros estudados.

## 5.1 Ensaio físicos

A seguir são apresentados os resultados das análises granulométricas (AG) e perda de massa por queima (PF), realizadas para as 69 amostras de poeira doméstica.

### 5.1.1 Análises granulométricas (AG)

Os resultados das análises granulométricas, mostrado na FIG 16, revelaram a predominância da fração **A** (67%), fração mais grossa para todas as amostras analisadas. Assim, pode-se verificar que a maior parte do material coletado é constituída, especialmente, por fibras como de cabelo, de tapete, papéis e outros. Os 23% estão distribuídos nas frações intermediárias (**B**, **C**, **D** e **E**) e os 10% restantes, na fração mais fina (**F**). Esta fração apresenta o maior poder de adsorção de substâncias potencialmente tóxicas, além de ácaros e fungos. Os resultados (APÊNDICE M, p. 150) confirmam a variabilidade nos diâmetros aerodinâmicos de partículas e massa relativa, e que as características da poeira variam consideravelmente, que podem ser atribuídas aos fatores sazonais, localidade, sistema de ventilação e aquecimento e outros.

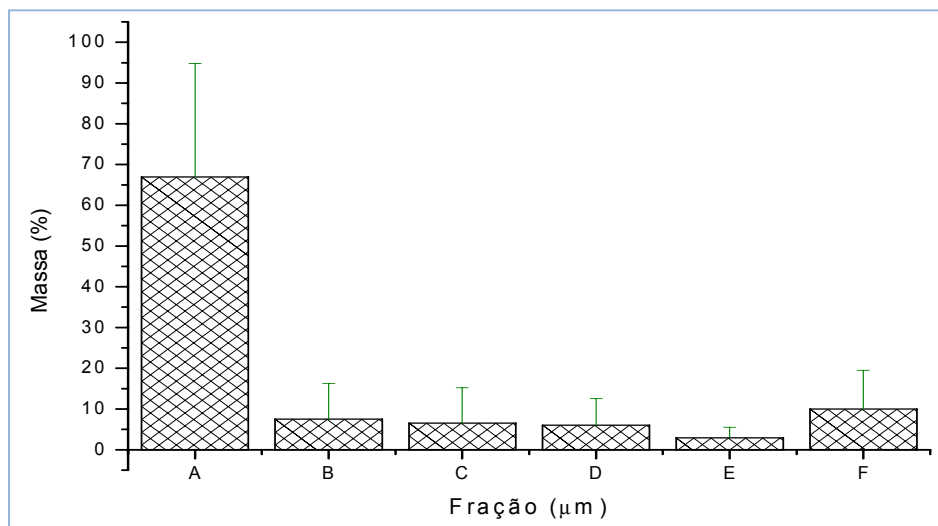


FIGURA 16 – Porcentagem em massa das frações **A**, **B**, **C**, **D**, **E** e **F**, de 69 amostras

Na FIG. 17 são mostrados a distribuição das frações **D**, **E** e **F**, em termos de massa relativa percentual, referente aos bairros de coleta.

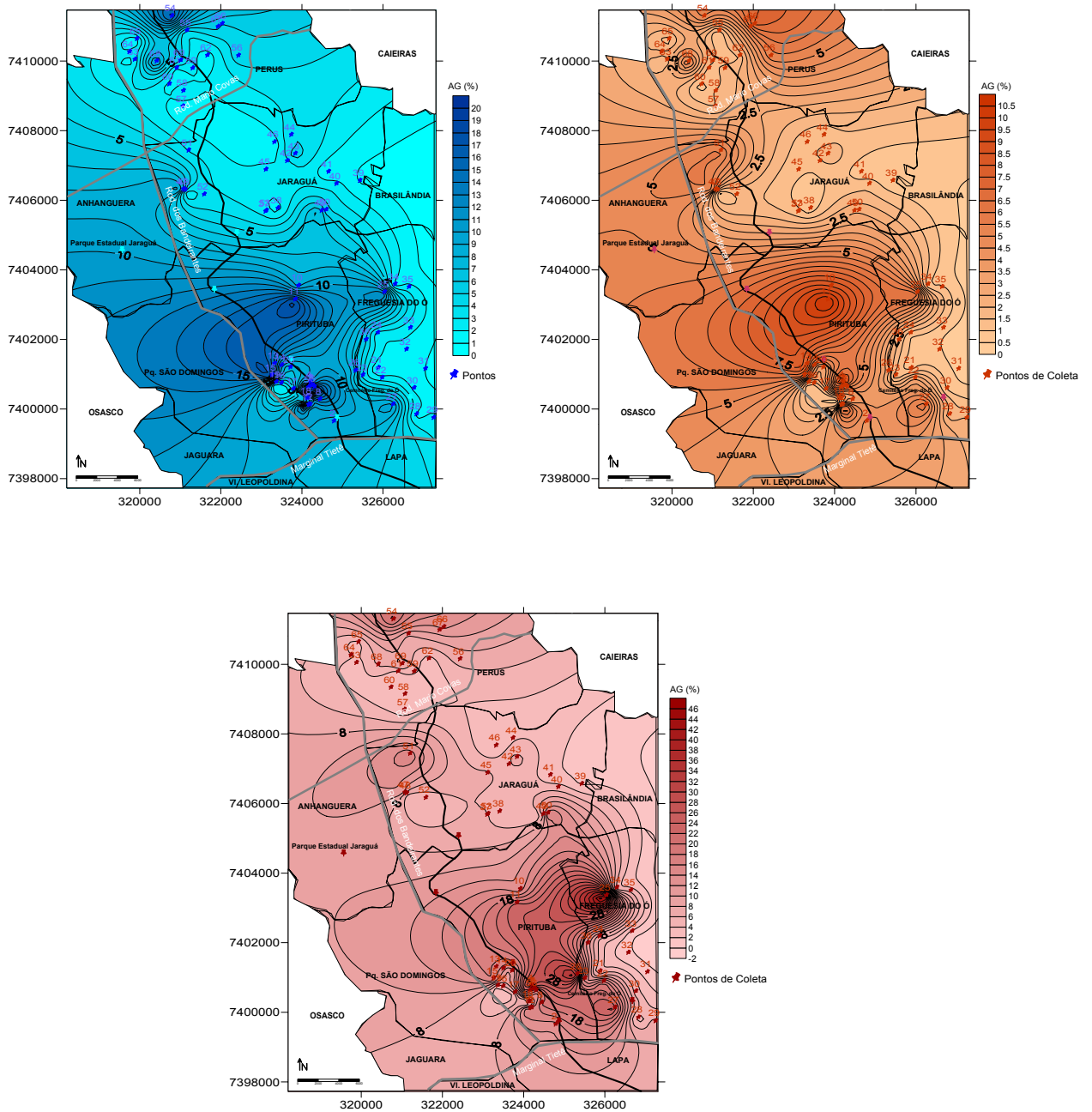


FIGURA 17 – Distribuição granulométrica nas frações **D**, **E** e **F**

Os resultados mostram que o bairro de Pirituba detém a maior quantidade das frações **D**, **E** e **F**, seguido da Freguesia do Ó. O bairro do Jaraguá apresentou o menor valor. Este fato pode estar relacionado à proximidade dos pontos amostrados, no bairro de Pirituba, e as principais vias de tráfego como Rod. dos Bandeirantes e Anhanguera, Marginais Tietê e Pinheiros. Nestas localidades, de intenso tráfego a poeira da rua pode ser resuspensa e transportada para dentro das residências.

### **5.1.2 Perda de massa por queima (PF)**

As análises de perda de massa por queima (PF) (Butte et al., 2004) realizada nas frações **D**, **E** e **F**, mostraram que 71% das amostras ( $n= 49$ ) nas frações **D** e **E** perderam de 33 a 94% de massa. Para a fração **F**, os 29% restante das amostras ( $n= 20$ ), ocorreu uma perda de massa de 22 a 76% (TAB. 4). Os resultados mostraram a menor perda para a fração **F**; concordando com os valores reportados na literatura por Salthammer apud Morawska (2003) e Butte e Heinzow (2002). Os resultados confirmam a hipótese de quanto menor o tamanho de partícula menor a perda de massa, indicando que os maiores constituintes presentes nesta fração são inorgânicos.

TABELA 4 – Perda de massa por queima de poeira (frações D, E e F) de cada ponto de amostragem (PA = 69)

Perda de massa por queima (%)							
PA	D	E	F	PA	D	E	F
1	39,2	73,3	37,2	36	36,0	40,3	21,9
2	47,3	66,5	45,6	37	66,4	79,9	60,4
3	49,1	67,9	46,1	38	64,3	73,4	57,3
4	48,8	71,2	50,9	39	67,2	76,0	63,7
5	50,1	75,4	46,8	40	64,6	73,6	55,7
6	46,3	65,3	42,0	41	62,7	70,4	60,2
7	40,0	72,4	37,2	42	53,4	60,2	46,9
8	44,5	68,9	41,4	43	55,6	64,1	48,9
9	50,7	65,9	46,7	44	54,5	61,6	44,6
10	60,0	72,1	55,1	45	47,1	54,2	42,3
11	52,1	74,8	48,2	46	55,5	69,6	49,2
12	49,8	69,9	47,0	47	44,9	53,5	39,4
13	60,1	70,8	55,2	48	66,7	71,0	57,6
14	63,0	73,0	58,0	49	64,7	67,9	56,2
15	46,6	75,3	44,0	50	83,2	85,6	68,4
16	48,4	71,1	45,3	51	84,5	88,4	73,8
17	43,6	68,7	39,9	52	86,0	90,0	75,8
18	51,2	70,3	50,5	53	88,3	89,7	69,8
19	53,4	71,1	45,7	54	40,6	50,1	39,2
20	52,8	74,7	48,9	55	40,2	47,9	34,8
21	46,1	63,0	45,4	56	43,8	62,9	57,3
22	43,0	62,7	38,3	57	69,3	90,2	53,9
23	47,9	60,0	46,9	58	71,8	80,8	65,8
24	38,8	59,1	44,9	59	61,3	82,1	55,6
25	48,7	57,3	53,8	60	66,1	76,8	59,9
26	50,0	60,0	53,0	61	65,6	61,2	56,3
27	49,8	56,3	52,8	62	68,4	75,1	56,7
28	63,1	69,8	56,7	63	60,0	67,4	55,7
29	65,1	73,6	41,5	64	61,1	65,9	60,0
30	57,8	61,0	53,1	65	84,6	88,6	66,8
31	39,6	49,2	37,5	66	86,6	93,9	64,6
32	61,6	65,5	54,7	67	85,4	90,0	65,7
33	33,5	45,9	26,1	68	40,3	45,5	38,2
34	41,6	57,0	47,9	69	46,3	50,5	39,5
35	51,8	60,3	45,4				

## 5.2 Ensaio químicos

A seguir são apresentados os resultados para as análises químicas realizadas por WDXRF, GCMS e XRD.

### 5.2.1 Avaliação da metodologia WDXRF

A avaliação da metodologia foi realizada com os materiais de referência certificados (MRCs) NIST 2781 (*Domestic Sludge*), NIST 1547 (*Peach Leaves*) e NIES N<sup>o</sup> 9 (*Sargasso*). Estes materiais foram selecionados porque apresentam composição química diferenciada, ou seja, são sedimento doméstico (NIST 2781), folhas de pêssigo (NIST 1547) e algas (NIES N<sup>o</sup> 9), permitindo assim, verificar a aplicabilidade do método de Parâmetros Fundamentais para diferentes matrizes e composições.

Os resultados obtidos para os elementos majoritários (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Fe e Sr), mostraram que a dispersão, em termos de desvio padrão relativo percentual (DPR%) é satisfatória, visto que, para os três MRCs analisados, os valores são menores que 5%, exceção ao Na e Ti, no NIST 2781, cujos valores são 7,4 e 5,5%, respectivamente. Os elementos minoritários (Cr, Ni, Cu, Zn, Se, Pb, Cl, Mn, Zn, S e As) mostraram também dispersão satisfatória (<5%) nos três MRCs, com exceção do Ni e Se no NIST 2781 e As no NIES N<sup>o</sup> 9, cujos valores foram 5,9, 5,9 e 7,7%, respectivamente (TAB.5).

A exatidão avaliada em termos de erro relativo percentual (ER%), também se apresentou satisfatória, visto que, os valores calculados para todos os elementos, nos três MCRs são menores que 5%, exceto Cr e Ni no NIST 2781, cujos valores são 5,4 e 6,0%, respectivamente (TAB 5).

Os valores de Z score dependem do material de referência usado. No caso do material de referência certificado MRC 2781, são satisfatórios: Na, Mg, Al, Si,

P, K, Ca, Ti, Fe, Ni e Se, porém, questionável para Cr, Cu, Zn e Pb. No caso do MRC 1547, são satisfatórios: Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Mn, Fe, Ni, Zn, As e Sr e para o MRC N<sup>o</sup> 9, são satisfatórios: Na, Mg, P, S, Cl, K, Ca, Fe, As e Sr (FIG. 18).

Assim, pode ser constatado que a metodologia proposta é adequada e confiável para a determinação de constituintes inorgânicos em amostras de poeira doméstica.

TABELA 5 - Valores certificados, média aritmética ( $\bar{X}$ ) e desvio padrão (DP) determinados, desvio padrão relativo percentual (DPR%) e erro relativo percentual (ER%) para os MCRs Domestic Sludge, Peach Leaves e Sargasso

<b>MRC - Domestic Sludge – 2781 - NIST</b>				
Elemento	Valor Certificado	Valor Determinado	DPR	ER
		$\bar{X} \pm DP$ (%)		
Na	0,21±0,02	0,202±0,015	7,4	3,8
Mg	0,59±0,04	0,573±0,014	2,4	2,9
Al	1,6,0±0,1	1,595±0,038	2,4	0,3
Si	5,1±0,2	5,013±0,125	2,5	1,7
P	2,42±0,09	2,387±0,047	2,0	1,4
K	0,49±0,03	0,513±0,018	3,5	4,7
Ca	3,9±0,1	3,966±0,106	2,7	1,7
Ti	0,32±0,03	0,311±0,017	5,5	2,8
Fe	2,8±0,1	2,916±0,082	2,8	4,1
Cr	202±9	213±4	2,3	5,4
Ni	80,2±2,3	85±5	5,9	6,0
Cu	627±13	639±2	0,3	1,8
Zn	1273±53	1296±6	0,5	1,8
Se	16,0±1,6	17±1	5,9	6,3
Pb	202,1±6,5	211±8	3,8	4,4



TABELA 5 - Valores certificados, média aritmética ( $\bar{X}$ ) e desvio padrão (DP) determinados, desvio padrão relativo percentual (DPR%) e erro relativo percentual (ER%) para os MCRs Domestic Sludge, Peach Leaves e Sargasso

<b>MRC – Peach Leaves – 1547 - NIST</b>				
Elemento	Valor Certificado	Valor Determinado	DPR	ER
%				
Mg	0,432±0,008	0,444±0,018	4,2	2,7
P	0,137±0,007	0,132±0,002	1,7	3,8
K	2,43±0,03	2,453±0,038	1,5	0,9
Ca	1,56±0,02	1,606±0,016	1,0	2,9
$\mu\text{g g}^{-1}$				
Al	249±8	247±2	0,8	0,8
Cl	360±19	363±2	0,6	0,8
Mn	98±3	97,8±0,9	0,9	0,2
Fe	218±14	224±3	1,3	2,8
Zn	17,9±0,4	18,4±0,3	1,7	2,8
Sr	53±4	55±1	1,8	3,8
<b>MRC - Sargasso – Nº 9 - NIES</b>				
Elemento	Valor Certificado	Valor Determinado	DPR	ER
%				
Na	1,70±0,08	1,75±0,08	4,6	2,9
Mg	0,65±0,03	0,64±0,03	4,7	1,5
K	6,1±0,2	6,06±0,25	4,1	1,5
Ca	1,34±0,05	1,35±0,05	3,7	0,7
Sr	0,100±0,003	0,095±0,004	4,2	5,0
P	0,260±0,003	0,265±0,011	4,2	1,9
$\mu\text{g g}^{-1}$				
S	1,2±0,1	1,23±0,05	4,1	2,5
Cl	5,1±0,2	5,2±0,2	4,6	2,9
Fe	187±6	180±8	4,4	3,7
As	115±9	117±9	7,7	1,7

Os valores calculados para o limite de quantificação (LQ) (TAB. 6) apresentaram valores adequados para a determinação de elementos constituintes Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti e Fe. Na determinação de menores constituintes, os valores de LQ determinados para Cr, Ni, Cu, Zn, Se, Pb, As e Hg, também se mostraram adequados (TAB. 6). Estes valores são suficientes para a avaliação de conteúdos de constituintes inorgânicos em amostras de poeira doméstica, conforme o objetivo deste trabalho; além disso, o método demonstra a grande potencialidade para as análises multi-elementares nestes materiais, de forma rápida, precisa e exata, sem a necessidade de tratamentos químicos prévios na preparação das amostras.

TABELA 6 – Valor certificado, determinado e o limite de determinação do método (LQ) para o MRC NIST 2781

MRC – Domestic Sludge - 2781			
Elemento	Valor Certificado	Valor Determinado	LQ
		%	$\mu\text{g g}^{-1}$
Na	0,21±0,02	0,202±0,015	5
Mg	0,59±0,04	0,573±0,014	5
Al	1,6,0±0,1	1,595±0,038	5
Si	5,1±0,2	5,013±0,125	5
P	2,42±0,09	2,387±0,047	5
K	0,49±0,03	0,513±0,018	5
Ca	3,9±0,1	3,966±0,106	6
Ti	0,32±0,03	0,311±0,017	15
Fe	2,8±0,1	2,916±0,082	7
		$\mu\text{g g}^{-1}$	
Cr	202±9	213±4	7
Ni	80,2±2,3	85±5	8
Cu	627±13	639±2	9
Zn	1273±53	1296±6	13
Se	16,0±1,6	17±1	1
Pb	202,1±6,5	211±8	12
Hg	3,64±0,25	5,1±0,6	10

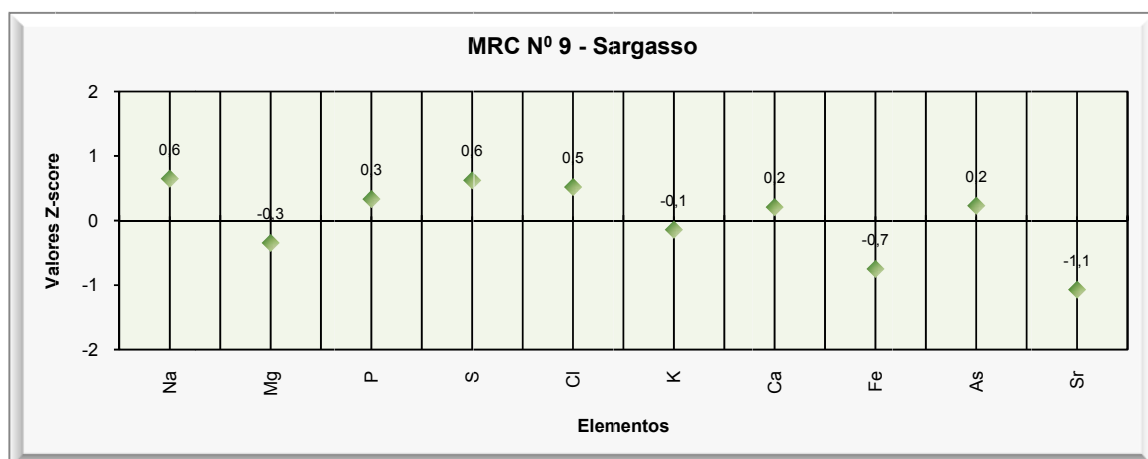
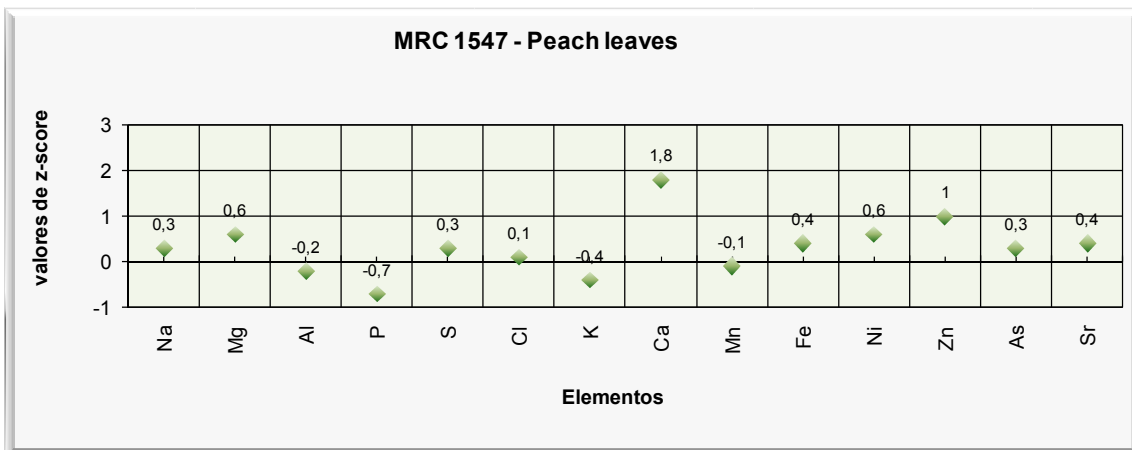
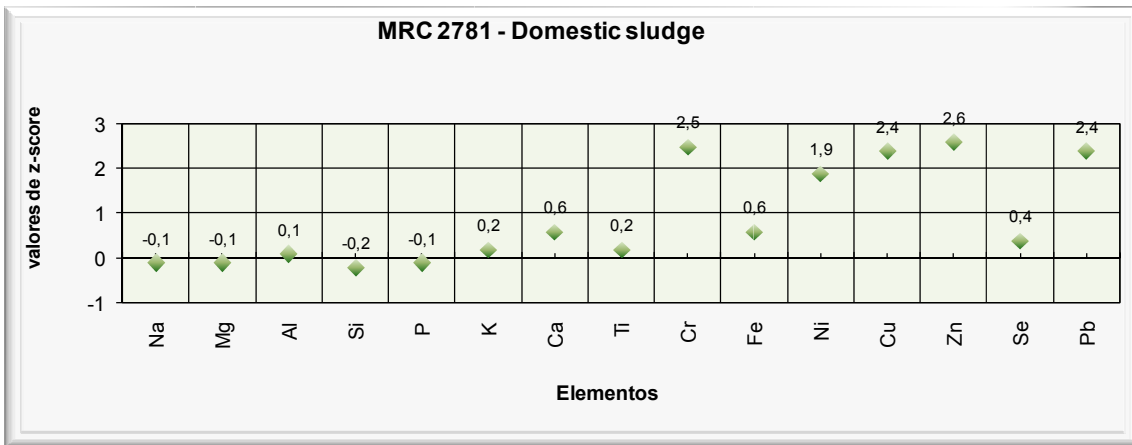


FIGURA 18 - Valores de Z-score calculados para os MRCs 2781, 1547 e Nº 9

### 5.2.2 Resultados das análises dos constituintes inorgânicos nas poeira doméstica

A seguir são apresentados os resultados das análises dos constituintes inorgânicos que serão discutidos em relação a massa relativa, ou seja, a massa total acumulada no reservatório do aspirador de pó e a massa real. Os metais tem tendência a permanecerem retidos nas frações mais finas, desta forma, a massa relativa foi corrigida pelas porcentagens em massa das frações **D**, **E** e **F** para cada ponto de amostragem, obtendo-se valores mais realísticos (massa real).

- Resultados em relação à massa relativa

As análises químicas realizadas para as frações **D**, **E** e **F** (APÊNDICES N, O e P, respectivamente, p. 152, 155 e 158) mostraram a presença de Si, Ca, Al, Mg, Fe, S, K, Cl e Na, como elementos majoritários para as três frações. Na fração mais fina (**F**) a concentração destes elementos é significativamente maior, da ordem de 3 e 7 vezes em relação às frações **D** e **E**, respectivamente, com exceção para o S, cuja concentração, manteve-se praticamente constante entre **D**, **E** e **F** ( $\bar{x}$  = 0,97, 0,91 e 0,91%, respectivamente) (TAB. 7). Este mesmo fato também é observado para Cl e Na. Porém o S é o único que fornece evidências de contaminação ambiental, visto que, apresenta valores acima do *background* (0,06%) e está relacionado com fontes de emissão veicular.

Em relação aos elementos minoritários (Ti, Zn, Cu, P, Mn, Pb, Sr, Cr, Ni, Zr, Rb e Br) foi observado também que a fração mais fina (F) detém a maior concentração, a qual varia entre 2 a 6 vezes em relação à fração D, e 1 a 10 vezes para a E, com exceção do Ni que apresentou maior concentração ( $10 \mu\text{g g}^{-1}$ ) na fração E.

Uma avaliação geral da qualidade das amostras de poeira doméstica foi realizada por meio da comparação entre os elementos determinados acima com os valores da crosta continental (CC), conhecidos como valores de *background* (Swaine, 1955; Taylor e McLennan, 1985; Rudnick e Fountain, 1995). Em relação aos maiores constituintes observou-se que todos são consideravelmente menores, exceto o S, sugerindo serem provenientes de fontes naturais, não sendo classificados como contaminantes. Os elementos minoritários (Ti, Zn, Cu, P, Mn, Pb, Sr, Cr, Ni, Zr, Rb e Br) apresentaram teores menores que os do *background*; com exceção do Zn, Cu, P, Pb, Cr e Ni, com valores que variam de 13-29; 11-75; 1,2-1,6; 5-10; 1,2-1,3; e 1,6-1,9 vezes, respectivamente, acima dos valores de *background*; demonstrando que há um enriquecimento destes elementos nas amostras analisadas. As fontes antropogênicas podem ser atribuídas ao tráfego intenso de veículos; combustão de gás natural, gasolina e carvão; detritos de esgoto; *spray* marinho; desgaste de pneus; águas residuais (Reimann & Caritat, 1998; Dias Cunha et al., 2004); atividades industriais, proximidades a aterros sanitários, estações ferroviárias, bem como, utensílios domésticos e atividades ocupacionais.

TABELA 7 – Concentração média ( $\bar{X}$ ) e intervalo de concentração de elementos (IC) (massa relativa) nas frações **D**, **E** e **F** de amostras de poeira e os valores de *background* (CC)

Elemento	$\bar{X}$			IC			CC
	D	E	F	D	E	F	
%							
Si	3,18±1,77	3,49±1,49	6,59±2,40	0,60-9,58	1,02-7,56	0,89-12,98	30,5
Ca	2,76±1,80	2,92±1,70	4,74±3,29	0,39-12,45	0,47-12,39	0,43-22,29	2,0
Al	1,07±0,62	1,28±0,57	2,02±0,75	0,16-3,72	0,31-3,72	0,23-3,59	7,8
Mg	0,43±0,25	0,37±0,57	1,68±1,42	0,06-1,09	0,11-3,75	0,09-6,00	1,5
Fe	0,96±0,45	1,03±0,35	1,42±0,57	0,23-2,63	0,38-1,87	0,30-3,01	4,1
S	0,97±1,05	0,91±1,00	0,91±0,97	0,14-9,02	0,15-9,02	0,15-8,15	0,06
K	0,58±0,32	0,63±0,36	0,82±0,38	0,04-2,25	0,16-2,24	0,05-2,47	1,9
Cl	0,98±0,49	0,91±0,47	0,74±0,47	0,11-2,72	0,17-2,31	0,04-2,06	***
Na	0,70±0,41	0,67±0,36	0,61±0,38	0,03-2,74	0,14-1,91	0,06-1,80	2,0
$\mu\text{g g}^{-1}$							
Ti	1786±760	1806±741	2312±848	803-4469	926-4105	973-4330	4067
Zn	839±539	1182±771	1890±3131	119-3648	145-4882	121-25415	65
Cu	263±513	656±1259	1734±6071	29-4244	67-8479	41-48155	23
P	964±971	1029±601	1203±694	238-6807	293-4441	207-5185	750
Mn	128±11	185±95	309±176	44-974	62-659	82-1177	750
Pb	67±231	172±325	145±141	1-1346	8-1884	17-1047	14
Sr	38±87	56±90	127±151	9-739	8-614	16-872	325
Cr	75±118	116±150	104±37	1-125	12-878	10-229	85
Ni	60±22	62±21	69±25	20-154	26-126	27-146	37
Zr	20±23	31±29	34±24	4-184	2-210	9-177	204
Rb	6±5	8±6	22±28	1-24	2-31	1-118	90
Br	12±17	18±21	17±26	1-100	1-105	1-157	***

\*\*\*  $\equiv$  valor não reportado pela literatura.

De acordo com a literatura (Föstner e Salomons, 1980), os metais têm maior afinidade a ficarem retidos em frações mais finas, como pode ser observado na TAB. 7. Assim, os dados de concentrações totais obtidos para os elementos Si, Ca, Al, Mg, Fe, S, K, Cl, Na, Ti, Zn, Cu, P, Mn, Pb, Sr, Cr, Ni, Zr, Rb e Br foram corrigidos pelas porcentagens das frações finas: 150-75 (**D**); 75-63 (**E**) e <63  $\mu\text{m}$  (**F**), em cada ponto de coleta, resultando em concentrações mais reais (massa real).

- Resultados em relação à massa real

Em relação aos maiores constituintes Si, Ca, Al, Mg, Fe, S, K, Cl, Na (TAB. 8), estes se encontram em concentração consideravelmente menores nas três frações (**D**, **E** e **F**). No entanto, o S ( $\bar{X} = 0,06\%$ ) apresenta o mesmo valor médio, do valor de *background* (0,06%) na fração **F**. Mas, os intervalos variam de 0,14 a 9,02%, demonstrando que as amostras de poeira doméstica estão enriquecidas, possivelmente causadas por fontes antropogênicas como queima de combustível veicular.

Em relação aos elementos minoritários, Ti, Zn, Cu, P, Mn, Pb, Sr, Cr, Ni, Zr, Rb e Br, provavelmente provêm de fontes naturais, uma vez que, os seus valores são menores que os do *background* (CC) para as três frações. No entanto, os elementos Zn (IC = 3-197, 4-81 e 9-966  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), Cu (IC = 0,8-61,6, 1-85 e 2-963  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e Pb (IC = 0,01-41,4, 0,1-79 e 1-160  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) apresentam intervalos de concentração superiores aos valores de CC (65 e 23  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente) nas três frações **D**, **E** e **F** (TAB. 8). Os elementos P (IC = 11-1090  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e Ni (IC = 0,62-58  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) apresentam intervalos acima dos valores de CC (750 e 37  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente) apenas na fração **F**. Estes resultados, demonstram que há um enriquecimento destes elementos nas amostras analisadas, possivelmente

causadas por tráfegos veicular, atividades industriais, proximidades a aterros sanitários, estações ferroviárias, bem como utensílios domésticos, produtos em geral e atividades ocupacionais

TABELA 8 – Concentração média ( $\bar{X}$ ) e intervalo de concentração de elementos (IC) (massa real) nas frações **D**, **E** e **F** de amostras de poeira e os valores de *background* (CC)

Elemento	$(\bar{X})$			IC			CC
	D	E	F	D	E	F	
	%						
Si	0,16±0,41	0,07±0,15	0,65±1,86	0,005-3,281	0,007-1,257	0,018-14,753	30,5
Ca	0,13±0,26	0,06±0,11	0,36±0,58	0,004-1,829	0,004-0,729	0,009-3,613	2,0
Al	0,05±0,13	0,03±0,05	0,20±0,61	0,002-0,989	0,002-0,431	0,005-4,996	7,8
Mg	0,02±0,04	0,01±0,02	0,12±0,23	0,001-0,303	0,001-0,120	0,002-1,583	1,5
Fe	0,04±0,08	0,02±0,03	0,12±0,28	0,002-0,541	0,003-0,262	0,009-2,148	4,1
S	0,04±0,03	0,02±0,05	0,06±0,08	0,002-0,811	0,003-0,414	0,009-0,456	0,06
K	0,02±0,05	0,01±0,03	0,07±0,16	0,001-0,350	0,001-0,212	0,003-1,248	1,9
Cl	0,03±0,03	0,01±0,01	0,05±0,07	0,002-0,161	0,003-0,068	0,003-0,360	***
Na	0,02±0,03	0,01±0,01	0,05±0,09	0,001-0,149	0,002-0,079	0,004-0,665	2,0
	µg g <sup>-1</sup>						
Ti	87±192	39±68	200±454	7-1491	5-514	19-3502	4067
Zn	30±35	18±18	99±136	3-197	4-81	9-866	65
Cu	10±12	9±13	57±126	0,8-61,6	1-85	2-963	23
P	40±57	17±18	92±178	3-354	3-115	11-1090	750
Mn	6±14	4±6	28±60	0,4-100,9	0,4-49	2-143	750
Pb	4±7	4±10	11±23	0,01-41,4	0,1-79	1-160	14
Sr	3±9	1±4	10±21	0,06-66,5	0,1-30	1-108	325
Cr	3±4	2±5	7±10	0,03-19,6	0,3-37	1-58	85
Ni	2±4	10±1	5±9	0,3-23,9	0,2-8	0,62-58	37
Zr	1±4	0,8±3	5±22	0,04-34,2	0,02-22	0,20-179	204
Rb	0,3±0,5	0,2±0,3	1±3	0,01-3,4	0,01-2	0,03-18	90
Br	0,6±1,0	0,4±0,8	2±3	0,01-7,9	0,01-5	0,02-20	***

\*\*\* ≡ valor não reportado pela literatura.



### 5.2.3 Resultados das análises de ésteres ftálicos por cromatografia de fase gasosa acoplado ao espectrômetro de massa (GCMS)

A determinação quantitativa dos ésteres ftálicos (DMP, DEP, DnBP, BBP, DEHA e DEHP) por GCMS, realizada de acordo com o procedimento EPA 525.5, por meio de curvas de calibração individuais, ajustadas pelo método de regressão linear, apresentou-se satisfatória. Os valores calculados para os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) de cada curva estiveram entre 0,9988 e 0,9999, demonstrando uma excelente correlação.

A avaliação da precisão, em termos de desvio padrão relativo percentual (DPR%), demonstrou repetitividade satisfatória para o DEP (11,30%) e DEHP (13,71%). Os outros 4 ésteres ftálicos apresentaram valores entre 20 a 37%, consideravelmente altos, entretanto, estes valores são aceitos para o intervalo de concentração em que se realizaram as análises (0,1 a 10  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ). Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) demonstram uma sensibilidade satisfatória para a determinação dos compostos acima mencionados. Os valores calculados são apresentados na TAB. 9.

TABELA 9 - Valores dos desvios padrão relativo percentual (DPR%), intervalo de concentração (IC), limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para os ésteres ftálicos.

Ésteres ftálicos	IC ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	DPR%	LD ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )	LQ ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )
DMP	2-206	29,9	0,001	0,1
DEP	4-522	11,3	0,01	0,1
DnBP	191-5686	23,8	0,01	0,1
BBP	5-86	36,6	0,002	0,2
DEHA	18-393	36,7	0,001	0,2
DEHP	407-19234	13,7	0,002	0,1

DMP: dimetil ftalato; DEP: dietil ftalato; DnBP: di-n-butil ftalato; BBP: butil benzil ftalato; DEHA: 2-etilhexil adipato; DEHP: 2-etilhexil ftalato

Todas as 69 amostras de poeira doméstica (fração F) mostraram a presença de DEHP, DnBP, DEP, DEHA, BBP e DMP.

O teste de Shapiro-Wilk's W foi aplicado ao conjunto de dados para verificar o tipo de distribuição. Os resultados revelaram uma distribuição normal, permitindo um tratamento estatístico como dados paramétricos, assim foi aplicada a estatística descritiva. Os resultados obtidos para a média aritmética, calculada para cada composto mostrou que o mais abundante é o DEHP ( $\bar{X} = 5048 \pm 3066 \mu\text{g g}^{-1}$ ), para um intervalo de 407 a 19234  $\mu\text{g g}^{-1}$ , seguido do DnBP ( $\bar{X} = 1541 \pm 1235 \mu\text{g g}^{-1}$ ), intervalo entre 191 a 5686  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Os menos abundantes, de menor concentração são DEP, DEHA e DMP,  $\bar{X} = 150 \pm 107$ ,  $89 \pm 49$  e  $24 \pm 32 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente (TAB. 10).

TABELA 10 – Média aritmética ( $\bar{X}$ ) e intervalo de concentração (IC) (massa relativa) para os compostos DEHP, DnBP, DEP, DEHA, BBP e DMP determinados por GCMS, na fração F

PA	DEHP	DnBP	DMP	DEP	BBP	DEHA
	$\mu\text{g g}^{-1}$					
1	4401	1767	4	413	49	32
2	1867	940	4	406	79	55
3	6414	1117	11	199	24	55
4	4469	1383	14	120	47	39
5	1952	820	4	362	46	87
6	3732	863	18	91	41	75
7	1656	681	4	407	52	97
8	2048	767	4	349	74	72
9	5142	1588	7	291	15	118
10	2282	831	7	238	43	92
11	2451	537	4	294	85	97
12	3276	680	18	85	53	87
13	2811	676	6	284	52	86
14	3905	1281	8	203	34	76
15	2848	787	2	522	60	93
16	3945	210	27	283	53	76
17	2524	902	22	101	34	75
18	6769	973	18	93	38	62
19	6022	1331	19	72	26	99
20	4815	954	28	137	41	87
21	407	5424	17	83	8	59
22	2443	854	17	83	86	36
23	6377	758	10	242	69	18
24	6618	1200	19	93	62	29
27	2806	1414	14	140	15	99
25	3861	1356	11	263	10	114
26	4374	908	18	89	33	90
28	1623	1247	19	73	27	80
29	5523	723	20	101	36	84
30	3407	771	18	92	36	84
31	4185	738	18	79	50	78
32	3271	1752	14	118	14	95
33	3287	934	17	83	33	91
34	3632	5686	10	81	7	85
35	19234	1488	30	309	5	94

TABELA 10 – Média aritmética ( $\bar{X}$ ) e intervalo de concentração (IC) (massa relativa) para os compostos DEHP, DnBP, DEP, DEHA, BBP e DMP determinados por GCMS, na fração F

PA	DEHP	DnBP	DMP	DEP	BBP	DEHA
	$\mu\text{g g}^{-1}$					
36	1523	1147	153	4	49	76
37	3980	2412	22	80	13	158
38	6973	1972	10	60	28	79
39	5216	568	18	79	61	75
40	3550	782	18	83	40	83
41	4175	734	19	72	47	84
42	9395	4942	20	97	5	86
43	4732	771	17	67	65	70
44	5850	1701	9	212	10	77
45	4994	724	20	71	49	82
46	6203	2325	15	67	25	59
47	4148	3561	10	70	12	77
48	5053	1736	25	64	20	75
49	5779	1494	30	83	13	88
50	7781	4912	9	92	22	27
51	3107	5015	29	95	5	393
52	8442	1660	21	86	20	76
53	12133	1726	26	121	17	77
54	14828	191	206	212	26	34
55	5020	2803	11	165	9	84
56	11663	307	112	210	17	49
57	5943	3471	9	119	11	147
58	6030	1411	19	100	21	103
59	4205	2228	15	95	17	146
60	7843	419	66	193	17	75
61	6712	1018	65	108	9	137
62	4098	2708	43	35	11	170
63	4379	769	22	155	27	71
64	6229	1431	30	97	16	97
65	6354	1321	22	89	21	81
66	2861	808	16	73	58	74
67	7423	1320	23	149	14	134
68	2372	2091	19	104	15	105
69	4941	1495	23	96	22	189
$\bar{X}$	<b>5048±3066</b>	<b>1541±1235</b>	<b>24±32</b>	<b>150±107</b>	<b>33±21</b>	<b>89±49</b>
Mediana	<b>4379</b>	<b>1200</b>	<b>18</b>	<b>97</b>	<b>27</b>	<b>83</b>
IC	<b>407-19234</b>	<b>191-5686</b>	<b>2-206</b>	<b>4-522</b>	<b>5-86</b>	<b>18-393</b>

Os valores de percentis (50-P e 95-P) calculados por meio da estatística descritiva foram comparados com os valores reportados nos 7 estudos realizados na Alemanha, por diferentes pesquisadores e regiões nos anos de 1991, 1998, 2001, 2003 e 2004. Estes trabalhos foram selecionados por apresentarem similaridade nos procedimentos de amostragem e métodos de análises (B.A.U.C.H., 1991; UBA, 1998; Butte et al., 2001; Mattulat, 2001; Kersten & Reich, 2003; Bercker et al., 2004 e Fromme et al., 2004) (TAB. 11).

Em relação ao composto DEHP (o mais abundante neste estudo) 95-P = 11663  $\mu\text{g g}^{-1}$  pode ser verificado que o valor determinado, é cerca de 4 vezes maior que o reportado por B.A.U.C.H. (95-P = 3065  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e cerca de 10 vezes maior que o reportado por UBA (95-P = 1190  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), (TAB. 11). Os resultados mostram que as amostras deste estudo apresentam-se consideravelmente contaminadas e reforçam a hipótese de que a fonte mais provável de contaminação seja a migração deste composto para o ambiente interno por causa de desgaste de artefatos e/ou objetos, visto que, este composto é utilizado principalmente como aditivo de materiais plásticos. No aspecto de saúde humana, o resultado é muito preocupante, uma vez que, a literatura tem reportado, em muitos trabalhos, uma correlação entre doenças alérgicas por pessoas expostas a este composto (Bornehag et al., 2004; Bornehag et al., 2005; Calafat et al., 2006; Kolarik et al., 2008) e distúrbios endócrinos, cânceres e outros em animais de experimentação (Blount et al., 2000; ATSDR, 2002; Borch et al., 2004; Borch et al., 2005).

Com relação ao composto DnBP, valor determinado 95-P = 4942  $\mu\text{g g}^{-1}$ , apesar de apresentar menor concentração que o DEHP, o caso parece ser mais crítico, visto que este composto quando comparado aos valores da TAB. 4, apresenta-se cerca de 16 vezes maior que o valor superior (Mattulat, 95-P = 311  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e cerca de 38 vezes maior que o valor inferior (Fromme, 95-P = 130  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Este resultado confirma a hipótese de contaminação da poeira doméstica por

aditivos de materiais plásticos. Estes resultados alertam para problema toxicológico frente à exposição humana, por ésteres ftálicos.

O BBP é cerca de 4 vezes menor que os valores reportados na TAB. 10. Este resultado não descarta a hipótese da fonte de contaminação, apresentada anteriormente, já que, este composto é utilizado em menores proporções nos diversos artefatos e objetos.

TABELA 11 - Valores de percentis dos aos compostos DEHP, DnBP e BBP, reportados na literatura nos anos de 1991, 1998, 2001, 2003 e 2004, na Alemanha e neste estudo (NE)

Pesquisador	Fração	Amostra	DEHP		DnBP		BBP	
			50-P	95-P	50-P	95-P	50-P	95-P
( $\mu\text{g g}^{-1}$ )								
B.A.U.C.H., 1991 <sup>13</sup>	não especificado	12	470	3065	30	301		
UBA, 1998 <sup>14</sup>	< 2 mm	199	416	1190	42	160	15	207
Butte et al., 2001 <sup>15</sup>	$\leq 63 \mu\text{m}$	286	740	2600	49	240	31	320
Mattulat, 2001 <sup>16</sup>	não especificado	600	699	3470	48	311		
Kersten & Reich, 2003 <sup>17</sup>	$\leq 63 \mu\text{m}$	65	600	1600	47	180	19	230
Bercker et al., 2004 <sup>18</sup>	63 $\mu\text{m}$	252	515	1840				
Fromme et al., 2004 <sup>8</sup>	fine dust	30	703	1542	60	130		
NE, 2009	$\leq 63 \mu\text{m}$	69	4379	11663	1200	4942	27	74

De acordo com a literatura (Butte e Heizon, 2002), os ésteres ftálicos, assim como os constituintes inorgânicos, são adsorvidos às frações finas da poeira doméstica. Assim, os dados de concentrações totais obtidos para os compostos DEHP, DnBP, DMP, DEP, BBP e DEHA foram corrigidos das porcentagens da

fração fina (< 63  $\mu\text{m}$ ) para massa total, resultando em concentrações mais reais (massa real) (TAB. 12).

TABELA 12 – Média aritmética ( $\bar{X}$ ) e intervalo de concentração (IC) (massa real) para os compostos DEHP, DnBP, DEP, DEHA, BBP e DMP determinados por GCMS, na fração F e valores orientadores (VO)

Ésteres ftálicos	$\bar{X}$	IC	Valores orientadores		
			Referência* ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Prevenção	Intervenção
DEHP	415,6 $\pm$ 945,2	33,1-7116,7	0,6	1,2	4
DnBP	129,7 $\pm$ 281,9	4,2-2141,1	0,25	0,5	1,6
DEP	9,4 $\pm$ 17,4	0,7-114,5	***	***	***
DEHA	6,8 $\pm$ 17,3	1,0-142,1	***	***	***
BBP	3,3 $\pm$ 11,4	0,1-91,5	***	***	***
DMP	5,4 $\pm$ 34,3	0,1-285,8	0,7	***	***

\*Valores de referência  $\equiv$  valores mínimos aceitáveis

Os resultados dos ésteres ftálicos DEHP, DnBP e DMP (TAB. 12) foram comparados com os valores orientadores para solo, publicados pela CETESB (2005) (TAB. 12). Em relação ao composto DEHP pode ser verificado que o valor determinado, é cerca de 693 vezes maior que os de referência, 346 de prevenção e 104 de intervenção. O DnBP também apresenta valores significativamente superiores aos de referência, prevenção e intervenção, cerca de 519, 294 e 81 vezes. O menos concentrado, mas tão importante quanto os outros se apresentou cerca de 7,7 vezes maior que os valores de referência. Estes fatos confirmam a hipótese, de desincorporação destes compostos para o ambiente, o que torna a poeira doméstica uma fonte de exposição para os seres humanos.

Os valores de ésteres ftálicos determinados foram comparados com os valores orientadores da Comunidade Européia, que culturalmente abnegam a utilização de materiais plásticos em utensílios domésticos e brinquedos. No Brasil, país em desenvolvimento, especialmente para a região metropolitana de São Paulo (renda mensal estimada de 2 a 20 salários mínimos) a utilização de materiais plásticos é abusiva em todos os aspectos domésticos. Apesar da existência de normativas para a utilização de aditivos em plásticos, ainda é precária a fiscalização de sua aplicabilidade.

#### 5.2.4 Identificação das fases cristalinas por difração de raios X (XRD)

Das 69 amostras de poeira doméstica (fração F) foi selecionado um total de 23, dos bairros em estudo, como segue: quatro pontos de amostragem em Pirituba (PA1, PA19, PA10, PA14 e PA3); seis na Freguesia do Ó (PA33, PA31, PA26, PA36 PA27 e PA34); nove no Jaraguá (PA37, PA49, PA48, PA47, PA50, PA51, PA38 e PA45) e quatro em Perus (PA56, PA58, PA57 e PA65). Estas amostras foram escolhidas usando como critérios, as proximidades das residências com as vias de alto tráfego, estações ferroviárias e aterro sanitário.

As amostras foram analisadas por XRD, com o propósito de se determinar as fases cristalinas presentes. Os difratogramas experimentais foram comparados com os padrões de difração por meio do *software Crystallographica (Package For The Web Stub)*.

Pelos resultados obtidos verificou-se que todas as amostras apresentaram picos de difração (cristalitos) e a presença majoritária foram: quartzo [ $\text{SiO}_2$ ], dolomita [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ], gibsita [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ], albita [ $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ ] e caulinita [ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ], seguidos de calcita [ $\text{CaCO}_3$ ], rutilo [ $\text{TiO}_2$ ], coesita [ $\text{SiO}_2$ ], e sulfeto de silício [ $\text{SiS}_2$ ] (FIGs. 19, 20 e 21). Estes resultados estão correlacionados com os



valores determinados por XRF, demonstrando que os maiores constituintes são o Si, Al, Ca, Mg e Na. Porém, foi verificada a presença de S na forma de sulfeto, indícios de contaminação; a entrada de S no solo ou poeira pode ocorrer pelo intemperismo de minerais sulfatados, pela adsorção direta do S atmosférico por causa do tráfego veicular.

Os resultados evidenciam a influência de fontes externas para os ambientes internos, já que, os elementos mais comuns na crosta terrestre são, oxigênio, silício, alumínio, ferro, cálcio, sódio, potássio e magnésio, assim como, os minerais compostos destes elementos – especialmente sílica e oxigênio – constituem a maior fração mineral da terra. Os componentes minerais mais comuns do solo são divididos em: quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), ortoclásio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ), epidote ( $4\text{CaO} \cdot 3(\text{AlFe})_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), geothite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_2$ ), carbonatos de cálcio e magnésio ( $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ ) e óxidos de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) e titânio ( $\text{TiO}_2$ ).

De acordo com a literatura estima-se que a quantidade de solo que adentra para o ambiente interno pode ser da ordem de 20-30% (Davies et al., 1985; Culbard et al., 1988; Rutz et al., 1997;) e 30-45% (Fergusson e Kim, 1991; Trowbridge e Burmaster, 1997), e em alguns casos até 85% (Roberts et al., 1991) de solo externo. Estes valores estão correlacionados com os determinados por análise granulométrica, uma vez que, a soma das três frações **D**, **E** e **F**, qualificadas como solo (APÊNDICE M, p. 150), é de  $\bar{X}=19\%$  e um intervalo de  $\text{IC}=0,2-51\%$ .

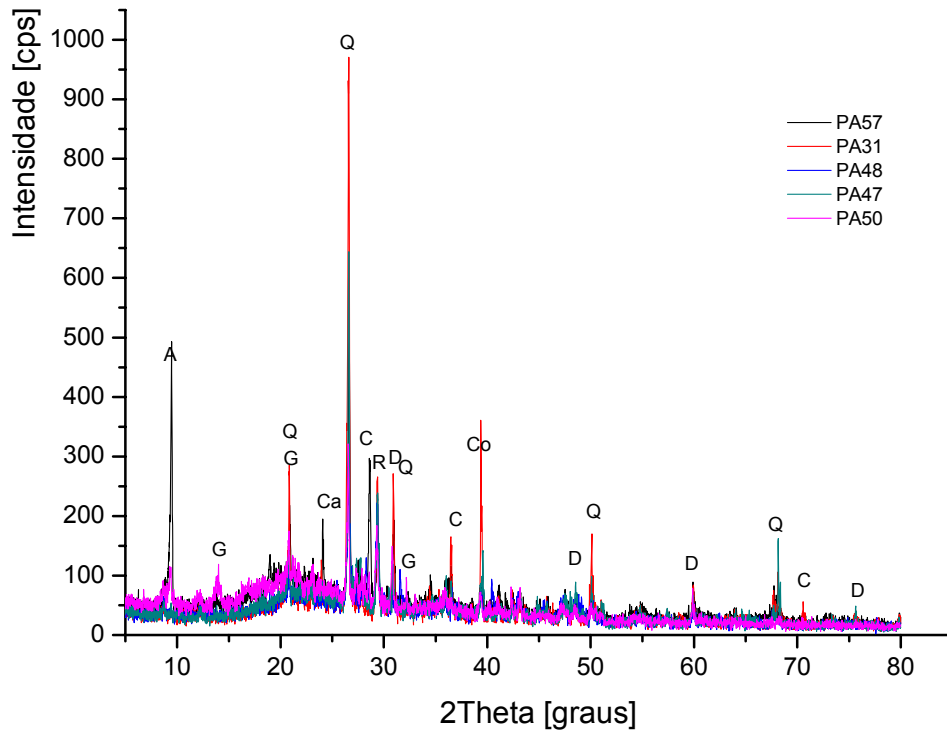
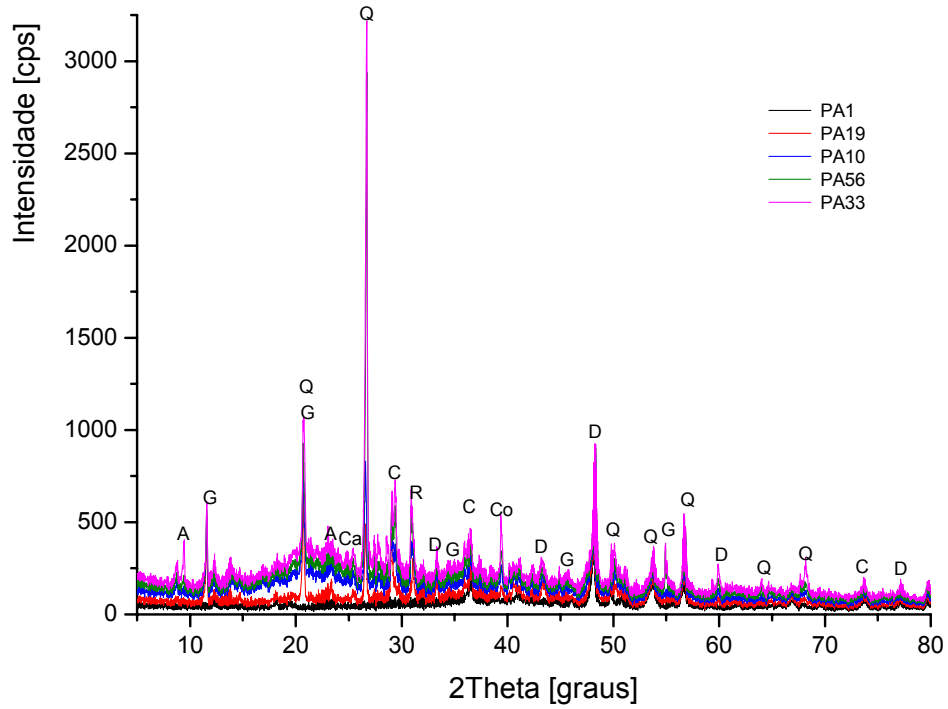


FIGURA 19 – Difratoograma da análise direta em amostras de poeira doméstica. Quartzo (Q), Albita (A), Gibbsita (G), Rutile (R), Calcita (C), Dolomita (D), Caulinita (Ca), Coesita (Co)

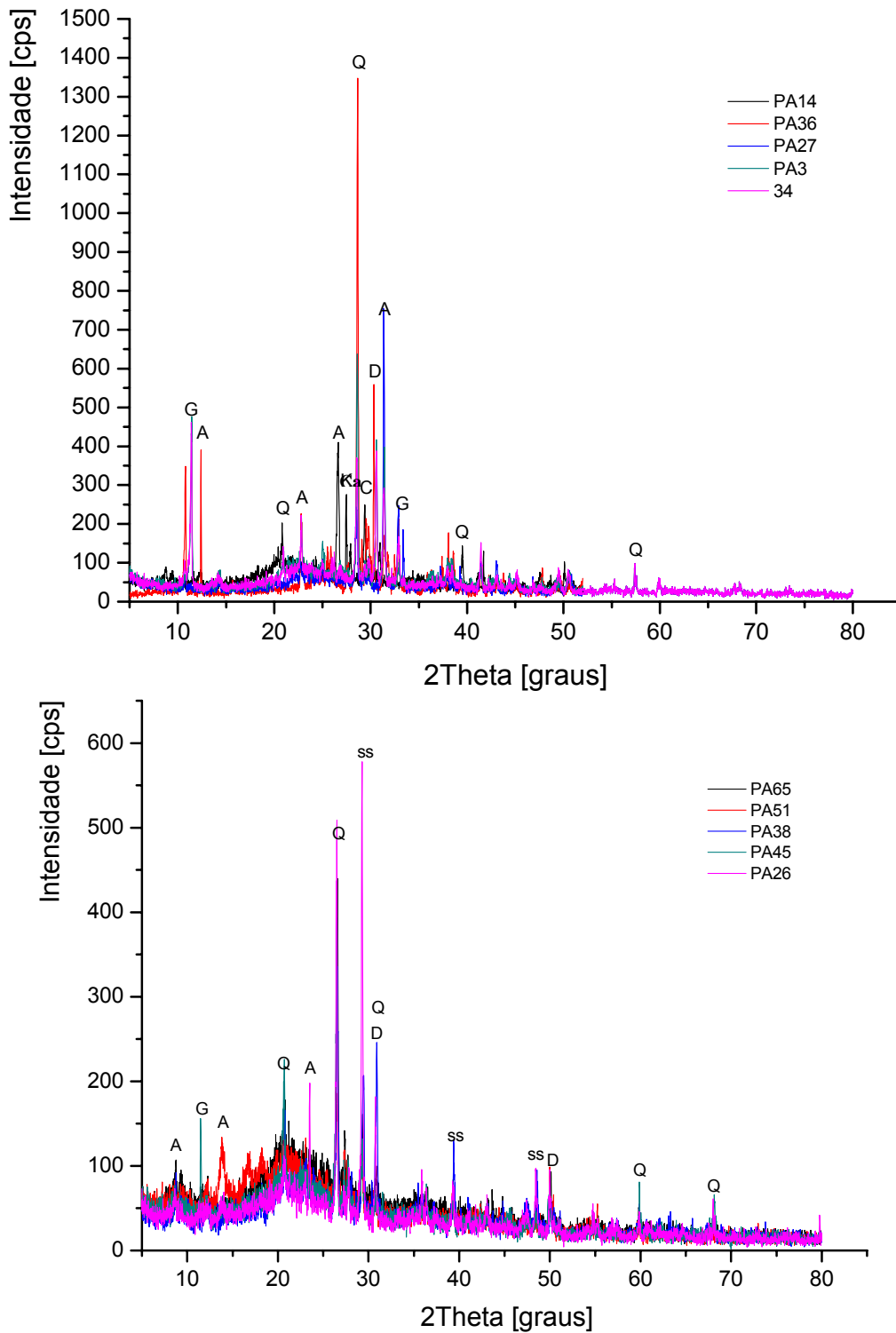


FIGURA 20 – Difratoograma da análise direta em amostras de poeira doméstica. Quartzo (Q), Albite (A), Gibbsita (G), Dolomita (D), Calcita (C), Sulfeto de silício (SS) e Caulinita (Ca)

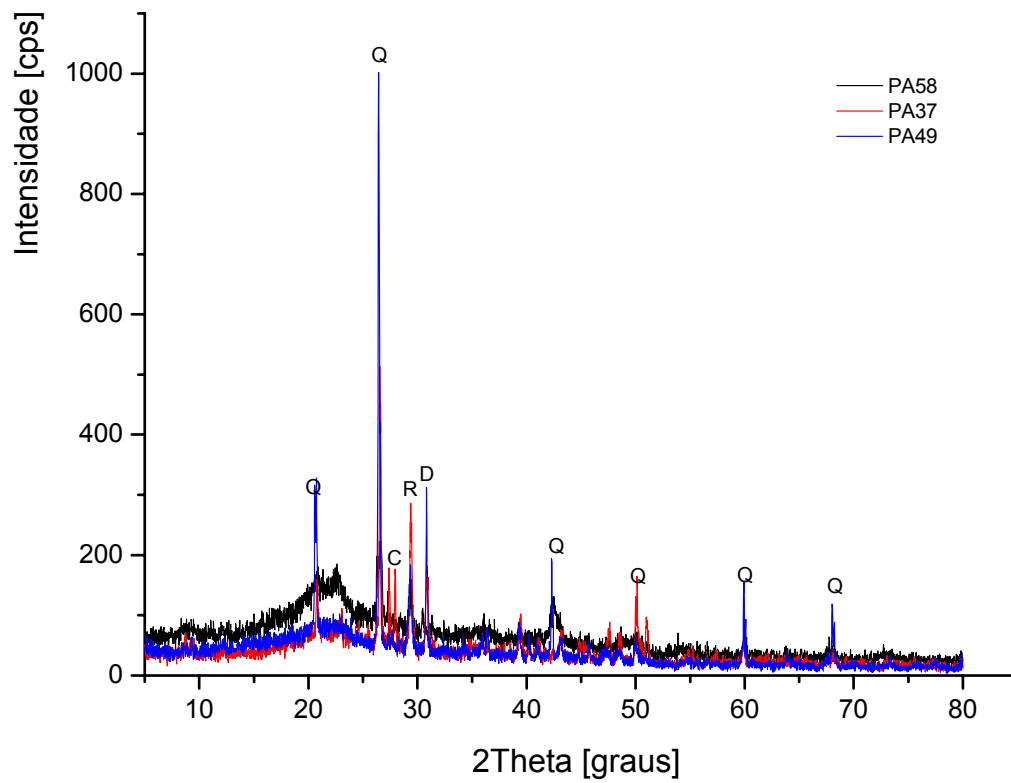


FIGURA 21 – Difratoograma da análise direta em amostras de poeira doméstica. Quartzo (Q), Rutile (R), Dolomita (D) e Calcita (C)

### 5.3 Fator de enriquecimento (FE)

O fator de enriquecimento é um método de normalização que permite identificar se um determinado elemento é contaminante ou constituinte. Normalmente, é utilizado em amostras de solo, sedimento e poeira. Para se aplicar este método é necessário identificar o elemento normalizante, um dos constituintes da crosta terrestre, isento de contaminação. De acordo com a literatura, os mais utilizados são o Al, Fe, Mn, Sc e Ti (Quevauviller et al., 1989; Fergusson et al., 1986; Lee et al., 1998; Mishra et al., 2004; Yongming et al., 2006e Zhang et al., 2009). A seleção do elemento normalizante é realizada por meio da avaliação da correlação deste elemento com os constituintes do material analisado.

Neste estudo, para a escolha do elemento normalizante mais apropriado, primeiramente foram descartados os valores *outliers*, por meio do teste de distância de Mahalanobis. Para o conjunto de 69 amostras não ocorreu nenhum valor aberrante (APÊNDICE K, p. 84). Em seguida, foi aplicado o teste de Shapiro Wilk W para se verificar a hipótese de normalidade. Posteriormente, foi utilizada a análise de fatores (AF) para se calcular as correlações entre as variáveis e extrair os fatores latentes, também chamados de *loadings*, utilizando uma matriz contendo as concentrações dos elementos (massa real) nas frações **D**, **E** e **F** (69 casos) versus os 23 elementos determinados (variáveis). O Al apresentou a maior correlação com os demais elementos constituintes; e este foi escolhido como elemento normalizador.

Foi calculado para cada amostra a razão da concentração de cada elemento com a concentração de Al. O mesmo cálculo foi realizado para as concentrações dos elementos constituintes da crosta terrestre.

O fator de enriquecimento (FE) foi obtido por meio do quociente entre a razão das amostras pela razão da crosta terrestre (Eq. 13, p. 57). O FE também

calculado com a concentração da massa relativa, apresentou os mesmos resultados da massa real. Na TAB. 13, são apresentados os valores de fator de enriquecimento e classe de contaminação, disponível na literatura (Salomons e Förstner, 1984; Sinex e Wright, 1988; Klerks e Levinton, 1989; Sutherland et al., 2000; Zhang e Liu, 2002; Loska e Wiechuła, 2003; Han et al., 2006).

TABELA 13 – Valores de fator de enriquecimento (FE) e classe de contaminação. (Salomons e Förstner, 1984; Sinex e Wright, 1988; Klerks e Levinton, 1989; Sutherland et al., 2000; Zhang e Liu, 2002; Loska e Wiechuła, 2003; Han et al., 2006)

Fator de enriquecimento (FE)	Classe de contaminação de enriquecimento
<2	mínimo
2-5	moderado
5-20	significante
20-40	muito alto
>40	extremamente alto

A comparação do fator de enriquecimento determinadas, neste estudo, com os disponíveis na literatura permitiram selecionar 7 elementos potencialmente enriquecidos, S, Zn, Cu, P, Cr, Pb e Ni (TAB. 14). Destes, pode-se verificar que S, Zn, Cu e Pb apresentam-se classificados como extremamente alto (>40) em todas as frações **D**, **E** e **F**, exceto Pb na fração **E**. O fator de enriquecimento do Zn mantém-se praticamente constante nas três frações (**D**, **E** e **F**), já o de Cu aumentam consideravelmente da fração mais fina (**F**). A fração mais contaminada por P, Cr e Ni é na mais grossa e eles estão inseridos no grupo dos contaminantes significantes.

A hipótese mais provável para a fonte de contaminação está relacionada à frota veicular, não somente por causa das emissões de gases proveniente da combustão dos motores, mas pelo desgaste por mecanismos e acessórios destes

veículos (pneus, freios e outros). Os estudos recentes sobre fontes de contaminação veicular têm utilizados estes elementos como traçadores.

TABELA 14 – Média ( $\bar{x}$ ) e intervalo do fator de enriquecimento (IC) nas frações D, E e F, para a massa real

Elementos	Fator de enriquecimento (FE)					
	Fração D		Fração E		Fração F	
	$\bar{x}$	IC	$\bar{x}$	IC	$\bar{x}$	IC
S	165 $\pm$ 18	15-1144	116 $\pm$ 131	14-752	86 $\pm$ 184	7-1459
Zn	158 $\pm$ 182	12-897	150 $\pm$ 172	13-935	155 $\pm$ 298	8-2280
Cu	149 $\pm$ 286	10-2177	255 $\pm$ 628	10-4564	444 $\pm$ 1555	13-12144
P	15 $\pm$ 16	2-88	10 $\pm$ 10	2-48	8 $\pm$ 10	2-84
Cr	12 $\pm$ 20	0-117	12 $\pm$ 26	1-144	6 $\pm$ 3	0-23
Pb	92 $\pm$ 223	0-1292	12 $\pm$ 8	3-1829	42 $\pm$ 38	4-260
Ni	16 $\pm$ 12	2-64	10 $\pm$ 10	2-53	9 $\pm$ 7	2-53

#### 5.4 Qualificação da poeira doméstica

A avaliação dos resultados de maneira rápida e eficiente para inclusão de outros elementos, não considerados enriquecidos pelo método FE, foi realizada por outro modelo matemático.

Neste procedimento foi calculada a razão Al/Si para as 69 amostras de poeira, 109 materiais de referência certificados (selecionados pelo critério de similaridade na composição química) e para os valores reportados para a composição da crosta continental (Swaine, 1955; Taylor e McLennan, 1985; Rudnick e Fountain, 1995).

Os testes estatísticos (ANOVA e de Tukey) aplicados a este conjunto de dados demonstraram a desigualdade entre as médias. O teste de intervalo interquartil (IQR) foi aplicado para a eliminação dos *outliers* (primeiro,  $Q_1$  e terceiro,  $Q_3$  quartil). Os novos resultados foram avaliados novamente, pela ANOVA (para um nível de significância de 0,05) e estes mostram igualdade entre as médias, para as três frações testadas (**D**, **E** e **F**), mostrando que todas as amostras se apresentam, estatisticamente, uma composição química de solo.

Em vista disto, foi realizada uma comparação entre os valores médios obtidos (TAB. 14) e os valores orientadores para solo (TAB. 15) (CETESB, 2005). Os resultados mostraram que nenhum elemento foi acrescentado ao resultado anterior, porém, na fração mais fina (**F**), pode ser observado que os valores médios de Zn ( $\bar{x} = 99 \pm 136 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e Cu ( $\bar{x} = 57 \pm 126 \mu\text{g g}^{-1}$ ) estão acima dos valores de referência de qualidade (RQ) (60 e 35  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente). Os valores do Cu próximo ao de prevenção (PR,  $\bar{x} = 60 \mu\text{g g}^{-1}$ ), enquanto que Pb, Cr e Ni estão abaixo dos valores RQ. No entanto, estes elementos apresentam os níveis de concentração acima dos valores de referência de qualidade (RQ) e o de prevenção (PR) quando se observa a área pontuada (a localização da amostra coletada individual), com exceção do Cr (IC = 1-58  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) para o valor de PR (75  $\mu\text{g g}^{-1}$ ). Os resultados demonstram que a fração **F** é a mais enriquecida, estando em concordância com os modelos anteriormente descritos (comparação com os valores de *background* e fator de enriquecimento) e demonstra a potencialidade deste material para monitoramento de contaminação ambiental por metais.



TABELA 15 – Valores médios ( $\bar{X}$ ) e intervalos (IC) determinados neste estudo (NE) e os orientadores de Referência de Qualidade (RQ) e Prevenção (PR) para solo no Estado de São Paulo. (CETESB, 2005)

Elem.	$\bar{X}$ (NE)			IC (NE)			RQ	PR
	D	E	F	D	E	F		
	$\mu\text{g g}^{-1}$							
Zn	30±35	18±18	99±136	3-197	4-81	9-866	60	300
Cu	10±12	9±13	57±126	0,8-62	1-85	2-963	35	60
Pb	4±7	4±10	11±23	0,01-41	0,1-79	1-160	17	72
Cr	3±4	2±5	7±10	0,03-20	0,3-37	1-58	40	75
Ni	2±4	10±1	5±22	0,3-24	0,2-8	0,62-58	13	30

Cartas ou gráficos de controle foram construídos para ilustrar de maneira dinâmica a qualificação das amostras de poeira doméstica e informar se possuem características de solo/sedimento. As razões (Al/Si) das 69 amostras, de 36 materiais de referência certificados e da crosta continental, foram utilizadas como variáveis nos intervalos  $\mu \pm \sigma$ ;  $\mu \pm 2\sigma$  e  $\mu \pm 3\sigma$  (68%, 95% e 99,7%) estabelecidos (Figura 22).

Os gráficos mostram que as razões das amostras, dos materiais de referência certificados e da crosta continental encontram-se no intervalo de  $\mu \pm 2\sigma$  (95%), com exceção das amostras 34, 38, 66 e 67 e os materiais de referência certificados 72, 102, 124, 126, 127, 132, 140, 141, 150, 152 e 154, que estão no intervalo de  $\mu \pm 3\sigma$  (99,7%). Contudo, todos os materiais estão compreendidos entre o limite superior e inferior estabelecido; assim, classificando todas as amostras como solo/sedimento.

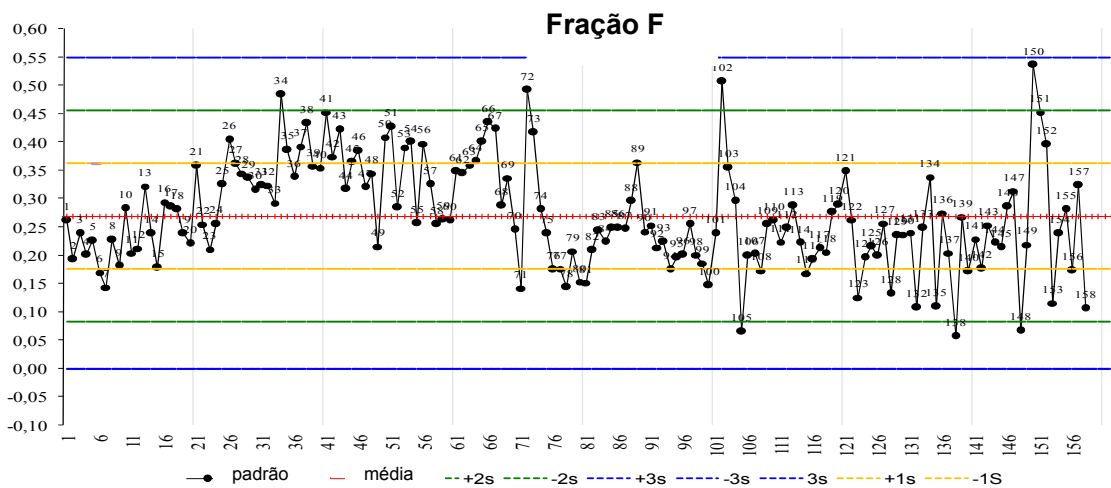
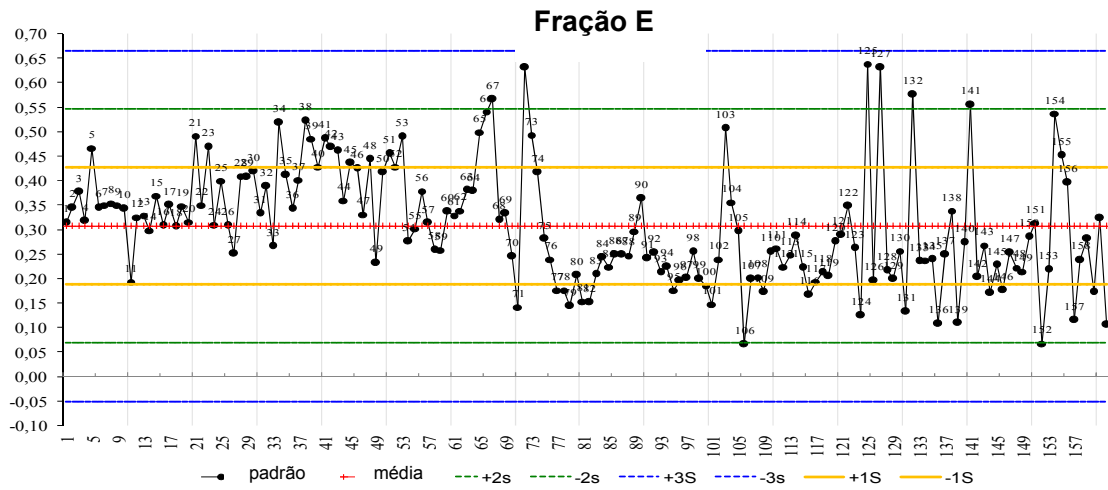
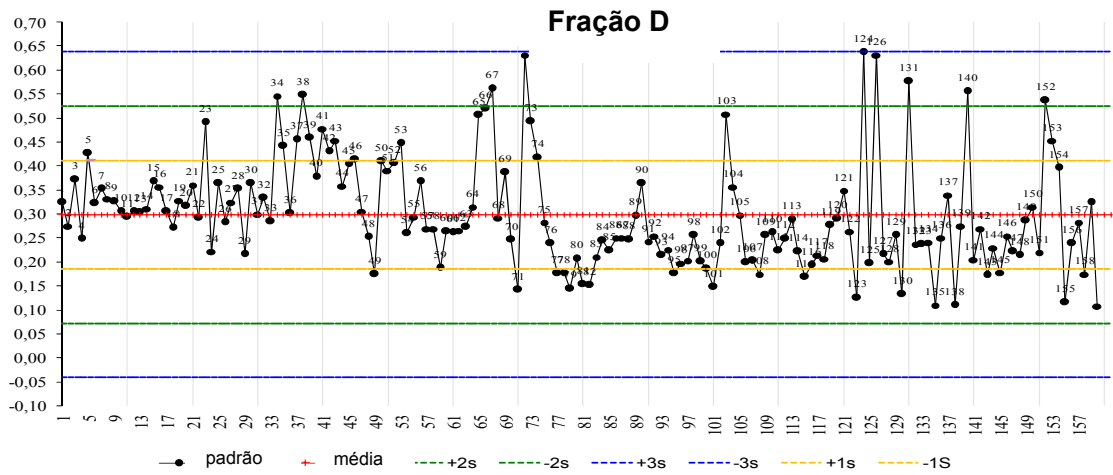


FIGURA 22 - Carta de controle das razões para as frações D, E e F

### 5.5 Determinação das fontes de contaminação por análises de fatores (AF) e *cluster* (AC);

A análise de fatores (AF) foi aplicada para diferenciar fontes antropogênicas de naturais para as frações **D**, **E** e **F**, sobre base de dados com 23 variáveis (AG, PF, Si, Ca, Mg, Al, S, Fe, K, Cl, Na, Zn, Ti, P, Mn, Cu, Sr, Cr, Pb, Zr, Ni, Br e Rb) e 69 casos (amostras).

Com os dados da fração **D**, os cálculos foram realizados para a extração dos autovalores da matriz de correlação, do número dos fatores *loadings* significantes, da porcentagem de variância e da comunalidade explicada por cada um dos parâmetros. Após a rotação VARIMAX, cinco fatores foram obtidos, explicando 81,5% da variabilidade dos dados. As comunalidades foram maiores que 0,7; o que indica que os fatores obtidos explicam maior parte da variabilidade de cada variável, porém isto não ocorreu para análise granulométrica, AG (0,35) e perda de massa por queima, PF (0,50). Cada fator é identificado como uma fonte ou processo de formação, pelas variáveis com *loadings* maiores que 0,7 (TAB. 16).

O fator 1 apresenta associação com os elementos Si, Ca, Mg, Al, Fe, K, Ti, Mn e Br que são característicos de composição do solo (Mason, 1966). Portanto, pode ser classificado como fonte de resuspensão de solo ou transportado pelos moradores e ventilações. O fator 2 com Cr e Pb que são indicativos de contaminação por fontes antropogênicas, já que, são comumente utilizados em veículos automotores, baterias, soldas, pigmentos e outros aditivos de tintas (basicamente tintas anticorrosivas e de sinalização de segurança), vidros e cerâmicas, aditivos para PVC (ex. estearato de chumbo) e outros. O fator 3 apresenta associação dos elementos S, Cl, Na, Zn, P, Cu e Ni são indícios de contaminação por fontes veiculares e contribuições marinhas. O fator 4, associação de Sr, Zr e Rb, característicos de fontes naturais do solo. O fator 5,

com análise granulométrica (AG) e perda de massa por queima (PF), indica que quanto mais finas as frações menor a perda de massa.

TABELA 16 – Matriz de fatores *loadings* obtida a partir da análise de fatores (AF) da fração D

Elementos	Análise de fatores					Comunalidades
	Fração D (n = 69)					
	1	2	3	4	5	
AG	-0,237218	-0,129435	-0,194880	-0,070731	-0,645817	0,35
PF	-0,077789	0,135155	0,181347	0,004757	0,814379	0,50
Si	0,779860	0,076101	0,501352	0,127819	-0,009371	0,97
Ca	0,896468	0,121546	0,132497	0,117566	0,007021	0,94
Mg	0,934417	0,009686	0,094327	0,148640	-0,013807	0,97
Al	0,782155	0,205629	0,471953	0,039372	0,059474	0,98
S	0,393259	0,082334	0,653328	0,421648	0,139937	0,93
Fe	0,740952	0,115108	0,549809	0,169763	0,042179	0,95
K	0,655281	0,066691	0,576956	-0,009300	0,097345	0,91
Cl	0,400485	0,033017	0,794252	0,199283	0,202187	0,96
Na	0,480817	0,084492	0,809244	0,089404	0,167897	0,97
Zn	0,205767	0,076331	0,918257	0,147209	0,053319	0,97
Ti	0,623034	0,514579	0,494410	0,125905	0,151130	0,97
P	0,339921	0,018493	0,767581	0,196479	0,152754	0,90
Mn	0,752769	0,179023	0,471194	0,164139	0,103413	0,93
Cu	-0,006042	0,078709	0,789854	-0,104715	-0,044140	0,88
Sr	0,532111	-0,045765	0,334872	0,547395	0,146123	0,89
Cr	0,141143	0,955923	0,099679	0,019286	0,049210	0,99
Pb	0,038996	0,981826	0,033796	0,047011	0,075250	0,99
Zr	0,068554	0,374156	0,151212	0,740041	-0,092513	0,76
Ni	0,537766	0,354456	0,621575	0,291903	0,008084	0,97
Br	0,609852	-0,194290	0,125704	0,367221	-0,058827	0,76
Rb	0,505830	-0,148073	0,278499	0,646937	0,147040	0,83
<b>Autovalor</b>	<b>12,4</b>	<b>2,4</b>	<b>1,9</b>	<b>1,1</b>	<b>1,0</b>	<b>Variância total</b>
<b>% Total de variância</b>	<b>53,8</b>	<b>10,3</b>	<b>8,2</b>	<b>4,8</b>	<b>4,4</b>	<b>81,5</b>

A análise de fatores sobre base de dados da fração **E**, 23 variáveis (AG, PF, Si, Ca, Mg, Al, S, Fe, K, Cl, Na, Zn, Ti, P, Mn, Cu, Sr, Cr, Pb, Zr, Ni, Br e Rb) e 69 amostras. Após a rotação VARIMAX, cinco fatores foram retidos, explicando 76,4% da variabilidade dos dados. As comunalidades foram sistematicamente maiores que 0,7; indicando que os fatores obtidos explicam a maior parte da variabilidade de cada variável, exceto para a análise granulométrica, AG (0,39) e perda de massa por queima, PF (0,48), o Zr (0,51) e Br (0,62) (TAB. 17).

O fator 1 apresenta associação com Si, Ca, Mg, Al, Fe, K, Ti, Mn, Ni e Br, que são característicos de composição do solo (Mason, 1966). Portanto, pode-se classificar este fator como fonte de resuspensão de solo. O fator 2 possui associação com os elementos S, Cl, Na, Zn, P e Cu, os quais são indicativos de contaminação, que pode ter sido agregado à poeira por deposição seca ou úmida. Segundo a literatura o Cu foi identificado como produto de emissões em motores a diesel (Puri, et al., 1996); Cl e Na brisa marítima (Andrade, 1993); o Zn do desgaste das pastilhas de freio e pneus dos automóveis, bem como, das fachadas dos edifícios com revestimentos metálicos e o S da queima de combustíveis fósseis (Sweet e Gatz, 1998), um dos principais processos de formação destas partículas, na forma de sulfatos, sulfato de amônia e bissulfatos de amônia, é a partir da transformação gás partícula, na oxidação do SO<sub>2</sub>. O fator 3 apresenta associação com Cr e Pb, indicando ser de uma fonte de poluição industrial, produto da queima de combustível veicular e/ou tintas de parede. O fator 4 é constituído por análise granulométrica e perda de massa por queima, indicando que as frações mais finas apresentam menor perda de massa. O fator 5 possui associação com Sr, Zr e Rb indicando ser de uma fonte natural.

TABELA 17 – Matriz de fatores *loadings* obtida a partir da análise de fatores (AF) da fração E

Elementos	Análise de fatores					Comunalidades
	Fração E (n = 69)					
	1	2	3	4	5	
AG	0,096143	-0,379558	0,009861	<b>-0,635188</b>	-0,202387	0,39
PF	-0,071005	0,206053	-0,057456	<b>-0,739222</b>	0,284149	0,48
Si	<b>0,899353</b>	0,169826	0,033320	-0,139921	0,251158	0,99
Ca	<b>0,837200</b>	0,227393	-0,008790	0,147700	0,149367	0,85
Mg	<b>0,832261</b>	-0,095597	-0,027571	-0,257835	0,101234	0,90
Al	<b>0,855800</b>	0,252950	0,092059	-0,023410	0,206215	0,99
S	0,329792	<b>0,598392</b>	0,016562	0,157661	0,212862	0,82
Fe	<b>0,825268</b>	0,383762	0,078205	0,035337	0,277245	0,98
K	<b>0,591441</b>	0,473949	-0,043051	0,153950	0,275725	0,83
Cl	0,311997	<b>0,846757</b>	0,033474	0,112252	0,243008	0,96
Na	0,424490	<b>0,821647</b>	0,075104	0,137834	0,119481	0,96
Zn	0,167328	<b>0,923996</b>	-0,001520	-0,174923	-0,051326	0,97
Ti	<b>0,579627</b>	0,532131	0,329151	0,152975	0,150820	0,91
P	0,368220	<b>0,708353</b>	0,003145	0,193714	0,355506	0,89
Mn	<b>0,676039</b>	0,360671	0,015235	0,086901	0,446849	0,88
Cu	-0,108796	<b>0,790343</b>	-0,038249	-0,176504	-0,269264	0,94
Sr	0,255638	0,069984	-0,141525	-0,035533	<b>0,771545</b>	0,86
Cr	0,096988	0,076282	<b>0,959993</b>	0,054201	0,017084	0,95
Pb	-0,071722	-0,040285	<b>0,973525</b>	0,001071	0,000060	0,95
Zr	0,230586	0,068510	0,342387	-0,204565	<b>0,580305</b>	0,51
Ni	<b>0,659290</b>	0,491706	0,111191	-0,075060	0,189331	0,92
Br	<b>0,588347</b>	0,085393	-0,032870	0,098860	0,096590	0,62
Rb	0,404658	0,060199	0,039719	0,048819	<b>0,752601</b>	0,77
<b>Autovalor</b>	<b>10,1</b>	<b>2,8</b>	<b>2,1</b>	<b>1,3</b>	<b>1,3</b>	<b>Variância total</b>
<b>% Total de variância</b>	<b>44,1</b>	<b>12,0</b>	<b>9,2</b>	<b>5,6</b>	<b>5,5</b>	<b>76,4</b>

A análise de fatores sobre a base de dados da fração **F**, 23 variáveis (PF, Si, Ca, Mg, Al, S, Fe, K, Cl, Na, Zn, Ti, P, Mn, Cu, Sr, Cr, Pb, Zr, Ni, Br e Rb) e 69 amostras. Após a rotação VARIMAX, cinco fatores foram retidos, explicando 79,1% da variabilidade dos dados. As comunalidades foram também sistematicamente maiores que 0,7; indicando que os fatores obtidos explicam a maior parte da variabilidade de cada variável, porém isto não ocorreu para análise granulométrica, AG (0,35) e perda de massa por queima, PF (0,47), o Br (0,60) e Rb (0,65). Cada fator é identificado como uma fonte ou processo de formação, pelas variáveis com *loadings* maiores que 0,7 (TAB. 18).

A associação dos elementos Si, Ca, Al, Fe, Ti, Mn, Sr e Rb, também é verificado no fator 1, que são característicos de composição do solo. O fator 2 é constituído por perda de massa por queima, S, K, Cl, Na, P, Zr e Ni, são indicativos de contaminação por fontes antropogênicas que estão agregados ao solo. O fator 3 apresenta associação com Mg, Cr e Br atribuídos ao solo. O fator 4 com Zn e Cu, indicativo de contaminação, já que, de acordo com a literatura foram identificados como produto de emissões em motores a diesel e desgaste de peças (Puri, et. al., 1996). O fator 5 análise granulométrica e Pb, indicativo de contaminação por fontes antropogênicas como tintas utilizadas nas paredes das residências e está agregado na fração mais fina.

TABELA 18 – Matriz de fatores *loadings* obtida a partir da análise de fatores (AF) da fração F

Elementos	Análise de fatores					Comunalidades
	Fração F (n = 69)					
	1	2	3	4	5	
AG	-0,225081	-0,325648	0,318585	-0,077844	-0,435595	0,35
PF	0,136204	0,582704	-0,047685	0,018582	0,093903	0,47
Si	0,682841	0,125754	0,611104	0,082667	0,303921	0,99
Ca	0,907410	0,125487	0,191926	-0,024825	0,122988	0,92
Mg	0,203251	-0,230922	0,843902	0,013375	-0,030749	0,96
Al	0,697141	0,284241	0,392841	0,100214	0,438244	0,99
S	0,223350	0,617635	0,095231	0,032975	0,093283	0,87
Fe	0,632354	0,468707	0,263632	0,172913	0,475579	0,98
K	0,554323	0,607819	0,288917	0,083318	0,019679	0,90
Cl	0,105623	0,884471	0,032925	0,284586	0,160639	0,98
Na	0,126634	0,741947	0,040802	0,437025	0,318729	0,98
Zn	-0,002294	0,225668	0,007927	0,960320	0,056667	1,00
Ti	0,658967	0,568805	0,169704	0,065673	0,394151	0,97
P	0,368012	0,811924	0,181779	0,141024	0,147976	0,90
Mn	0,820322	0,461341	0,148974	0,007928	0,122453	0,95
Cu	-0,021640	0,153428	-0,053926	0,969572	0,013698	1,00
Sr	0,914785	0,185609	-0,044738	-0,052526	0,005868	0,94
Cr	0,299110	0,386209	0,741840	0,054644	0,265249	0,92
Pb	0,143562	0,207454	0,163814	0,051925	0,816970	0,71
Zr	0,514665	0,534241	0,073896	0,076699	0,118722	0,84
Ni	0,261582	0,609397	0,497964	0,227331	0,358196	0,96
Br	-0,057118	0,411700	0,660714	-0,207282	-0,070128	0,60
Rb	0,569595	0,103152	-0,046713	-0,061015	0,501085	0,65
<b>Autovalor</b>	<b>11,0</b>	<b>2,9</b>	<b>1,9</b>	<b>1,4</b>	<b>1,0</b>	<b>Variância total</b>
<b>% Total de variância</b>	<b>47,7</b>	<b>12,6</b>	<b>8,2</b>	<b>6,1</b>	<b>4,4</b>	<b>79,1</b>



A análise por agrupamento (*Cluster*) de variáveis foi realizada sobre as mesmas bases de dados utilizadas para a AF. Os dendogramas (FIGs. 23, 24 e 25) mostram graficamente o resultado da análise por agrupamento, fornecendo uma idéia qualitativa do grau de associação entre os elementos da poeira doméstica, para as três frações.

Antes da análise de *cluster* (AC), as variáveis foram padronizadas pelas médias de *Z-scores*; e as distâncias Euclidianas para similaridade nas variáveis foram calculadas. Finalmente, um agrupamento hierárquico por meio do método *Ward's* foi determinado com o conjunto de dados padronizados. A distância de *cluster* representa o grau de associação entre os elementos, quanto menor o valor mais significante a associação.

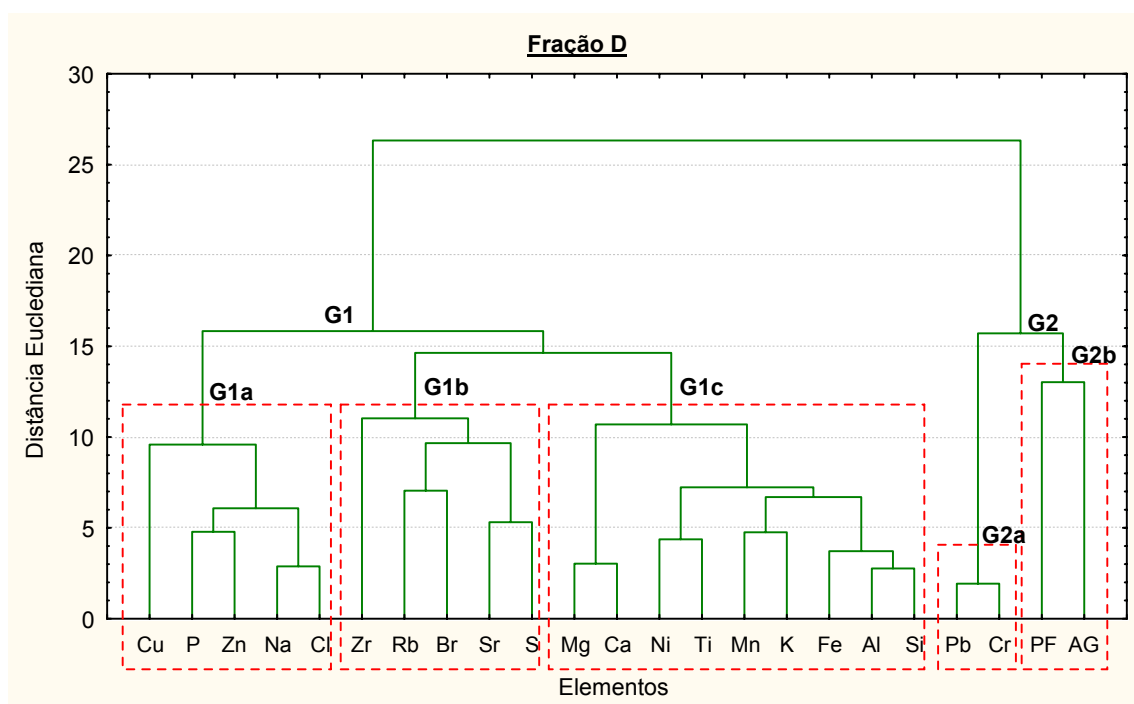


FIGURA 23 – Dendrograma do resultado do método *Ward's* de análise de *cluster* hierárquico para as três frações **D**

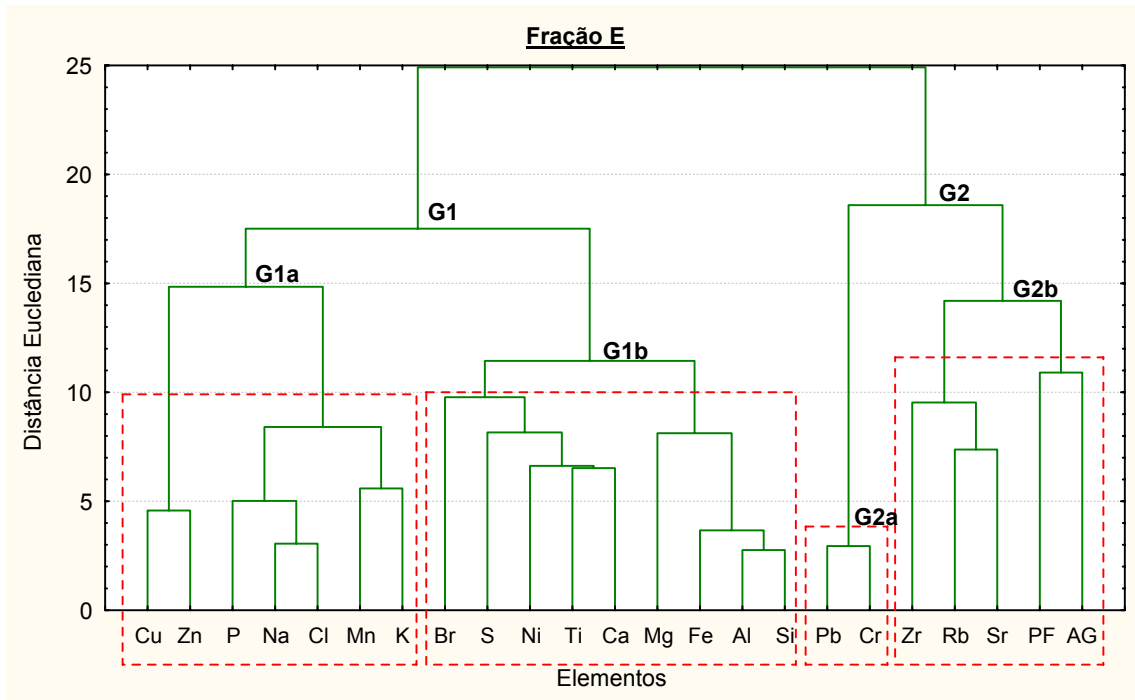


FIGURA 24– Dendrograma do resultado do método *Ward's* de análise de *cluster* hierárquico para as três frações **E**

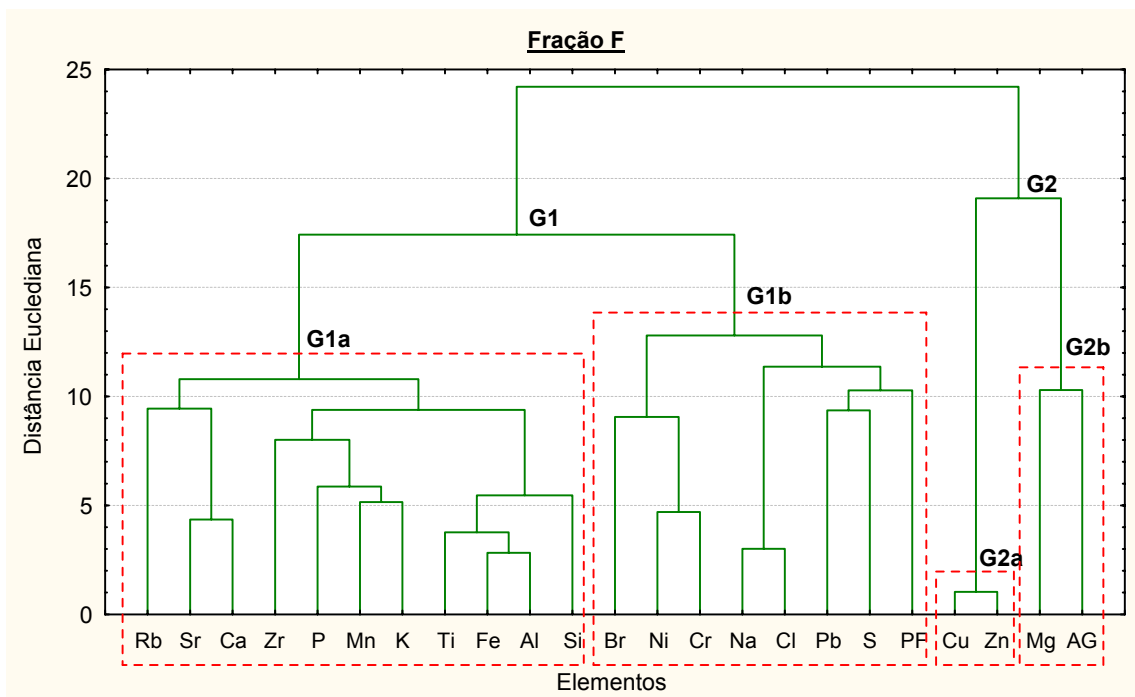


FIGURA 25– Dendrograma do resultado do método *Ward's* de análise de *cluster* hierárquico para as três frações **F**

A poeira doméstica, das frações **D**, **E** e **F**, foram identificadas por duas distâncias de *cluster* G1 e G2, subdividindo-se em, G1a, G1b, G1c, G2a e G2b.

### **Fração D (FIG. 23)**

- G1a: contém Cu, P, Zn, Na e Cl. Este grupo de elementos reflete a grande influência de fontes antropogênicas como partículas geradas do tráfego veicular. Segundo Jiries et al., (2002 e 2003), o Zn e o Cu podem ser derivados do desgaste mecânico dos veículos (pneus, banhos metálicos, desgaste de pastilha de freios e queima de combustível). Além disso, o desgaste de aterfatos e/ou objetos domésticos a base de plásticos, borrachas, vidros e cerâmicas que podem influenciar no enriquecimento dos poluentes na poeira. Os elementos Na e Cl caracteriza a influência marítima que atravessa a cidade no final da tarde (Andrade et al., 1993).
- G1b: contém Zr, Rb, Br, Sr e S. Este grupo apresenta elementos característicos do solo, no entanto, a forte correlação entre Sr e S é um sinal de contaminação causada pela queima de combustíveis fósseis (Sweet e Gatz, 1998);
- G1c: Mg, Ca, Ni, Ti, Mn, K, Fe, Al e Si, estes elementos podem ser de origem natural, uma vez que, são constituintes da composição química do solo (Mason, 1966). No entanto, a associação entre Ti e Ni pode refletir a contribuição de algumas atividades antropogênicas e/ou natural, já que, comparando as concentrações com o do fator de enriquecimento, há contaminação do Ni nas amostras de poeira doméstica;
- G2a: contém Pb e Cr, esta associação reflete a grande influência de fontes antropogênicas no ambiente domestico. Segundo a literatura (Lu et al., 2003; Imperato et al., 2003), isto pode ser atribuído a queima de gasolina, contendo uma

substância anti-detonante, denominada chumbo tetraetila. No Brasil essa substância foi substituída pelo álcool, deixando de ser um dos principais responsáveis pela contaminação veicular. O Pb é um dos metais tóxicos que apresenta menor mobilidade (Kabata-Pendias e Pendias, 1984) e as quantidades determinadas nas amostras de poeira podem estar relacionadas com as deposições no solo ocorridas antes da substituição do Pb da gasolina. Além disso, sua presença pode ser proveniente de produtos domésticos como inseticidas, tintas, cerâmicas, vidros, impermeabilização, soldas e baterias. O elemento Cr indica ser de origem antropogênica, uma vez que, ele é usado por várias indústrias na manufatura de porcelana, móveis de madeira, componentes eletro-eletrônicos e outros;

- G2b: perda de massa por queima (PF) e análise granulométrica (AG), este grupo indica que de quanto menor a fração granulométrica, menor também a perda de massa por queima, já que, as amostras de poeira na fração **D** são qualificadas como solo e que seus maiores constituintes são inorgânicos.

#### **Fração E (FIG. 24)**

- G1a: contém Cu, Zn, P, Na, Cl, Mn e K. Este apresenta elementos característicos do solo, no entanto, a correlação entre Cu e Zn é um sinal de contaminação (Galego et al., 2002; Manta et al., 2002; Li et al., 2004), o qual pode ter sido agregado à poeira por deposição úmida ou seca. A associação entre Na e Cl, caracteriza a influência marítima na cidade;
- G1b: Br, S, Ni, Ti, Ca, Mg, Fe, Al e Si. Este grupo é típico da composição do solo, o qual pode ser transportado pelos calçados e roupas dos ocupantes de ambientes externos para os internos, bem como, as partículas depositadas trazidas pelo ar. A associação entre S e Ni dependendo de suas concentrações,

estes elementos podem estar associados à contaminação antrópica dos solos urbanos;

- G2a: contém Pb e Cr, estes elementos são fortes indicativos de fontes antropogênicas agregados a poeira;
- G2b: Zr, Rb, Sr, PF e AG, estes elementos são característicos da composição do solo; e suas associações com a perda de massa por queima e análise granulométrica condizem com a hipótese de que os metais tem maior afinidade com as frações mais finas;

#### **Fração F (FIG. 25)**

- G1a: contém Rb, Sr, Ca, Zr, P, Mn, K, Ti, Fe, Al e Si. Este grupo de elementos é constituinte da composição do solo;
- G1b: Br, Ni, Cr, Na, Cl, Pb, S e PF, este grupo apresenta elementos característicos do solo, entretanto, a associação entre Ni e Cr, indica possíveis contaminação por fontes antropogênicas. Os elementos Na e Cl indica influência da brisa do mar;
- G2a: contém Cu e Zn, este grupo reflete a grande influência das fontes antropogênicas na poeira. Isto, é corroborado pelas altas concentrações de massa relativa e real e o fator de enriquecimento;
- G2b: Mg e AG, esta associação confere a tendência de que os metais ficam retidos nas frações mais finas.

## 5.6 Determinação dos níveis de exposição para ingestão, inalação e contato dérmico

Os tópicos anteriores permitiram verificar a ocorrência de contaminação no ambiente interno residencial por substâncias potencialmente tóxicas e associá-las as possíveis fontes de poluição. A exposição humana frente a estes contaminantes, seja por inalação, ingestão ou contacto com a pele, pode acarretar efeitos adversos à saúde, em especial as crianças, já que, em termos de absorção por peso corporal, elas ingerem maiores quantidades de metais quando comparadas a um adulto.

Em vista disso, os teores de Ni, Zn, Cu, Pb e Cr (TAB. 7, p. 85) e dos ésteres ftálicos DEHP, DnBP, DEP, DEHA, BBP e DMP (TAB. 10, p. 88) foram convertidos para níveis de concentração por dia ( $\mu\text{g g}^{-1}$  dia) (TAB. 19). Estes valores foram comparados com os de exposição total (soma de todas as vias de contaminação), ingestão diária tolerável (TDI) e valores de risco.

A exposição total foi calculada somando as três vias de contaminação ingestão, inalação e contato dérmico (APÊNDICE L, p. 147, 148 e 149) para os ambientes internos. Os parâmetros utilizados para base de cálculos são os reportados pela CETESB (2005) (ANEXO D, p. 168). Na Tabela 20, são apresentados os valores de exposição total para adultos e crianças com massa corporal de 60 e 15 kg, respectivamente, em ambientes internos, os de ingestão diária tolerável (TDI) e os valores de risco.

TABELA 19 – Média aritmética ( $\bar{X}$ ) e intervalo de concentração (IC) de 69 amostras de poeira doméstica, nas frações **D**, **E** e **F**, em  $\mu\text{g g}^{-1}$  por dia

Elementos	$\bar{X}$			IC		
	D	E	F	D	E	F
	$\mu\text{g g}^{-1}$ por dia					
Zn	0,71 $\pm$ 0,87	0,41 $\pm$ 0,43	1,9 $\pm$ 2,0	0,06-4,9	0,04-3	0,1-11
Cu	0,24 $\pm$ 0,36	0,18 $\pm$ 0,26	1,2 $\pm$ 2,3	0,01-2,1	0,02-1,4	0,03-16
Pb	0,08 $\pm$ 0,18	0,08 $\pm$ 0,19	0,2 $\pm$ 0,4	0,0003-1,4	0,002-1,3	0,01-3
Cr	0,06 $\pm$ 0,07	0,05 $\pm$ 0,08	0,1 $\pm$ 0,1	0,001-0,4	0,003-0,6	0,02-1
Ni	0,06 $\pm$ 0,12	0,03 $\pm$ 0,04	0,1 $\pm$ 0,2	0,004-0,8	0,003-0,3	0,01-6
DEHP	***	***	8,5 $\pm$ 18,0	***	***	0,3-118,6
DnBP	***	***	3,04 $\pm$ 8,76	***	***	0,1-71,4
DEP	***	***	0,2 $\pm$ 0,3	***	***	0,01-1,91
DEHA	***	***	0,2 $\pm$ 0,6	***	***	0,02-4,74
BBP	***	***	0,1 $\pm$ 0,4	***	***	0,002-3,049
DMP	***	***	0,2 $\pm$ 1,2	***	***	0,002-9,53

\*\*\*  $\equiv$  análises não realizadas por GCMS em amostras de poeira doméstica para as frações **D** e **F**

Os teores determinados por dia de Zn, Cu, Pb, Cr e Ni aumentam da fração grossa para a mais fina, permanecendo mais concentrados na fração **F**. Este evento pode ser comparado com a literatura (Lisiewicz et al., 2000), aonde foi constatado que os teores desses elementos aumentam com a diminuição do tamanho de partícula da poeira. Este fato, confirma a hipótese da poeira ser um repositório de substâncias potencialmente tóxicas; tornando uma significativa fonte de exposição aos seres humanos.

TABELA 20 – Valores das vias de exposição total, ingestão diária tolerável (TDI) e risco para adultos e crianças (CETESB, 2001)

Cont.	$\bar{X}$	Vias de exposição								TDI	Risco	
		Contato dérmico		Inalação		Ingestão		Exposição Total (TE)			Adulto	Criança
		Adulto	Criança	Adulto	Criança	Adulto	Criança	Adulto	Criança			
$\mu\text{g g}^{-1}$ por dia												
Zn	1,9 $\pm$ 2,0	5,78 10 <sup>-07</sup>	1,72 10 <sup>-04</sup>	1,35 10 <sup>-06</sup>	5,25 10 <sup>-06</sup>	2,39 10 <sup>-05</sup>	2,43 10 <sup>-4</sup>	2,58 10 <sup>-05</sup>	4,20 10 <sup>-04</sup>	0,005	0,0006	0,008
Cu	1,2 $\pm$ 2,3	2,89 10 <sup>-06</sup>	8,60 10 <sup>-04</sup>	2,36 10 <sup>-06</sup>	2,36 10 <sup>-06</sup>	1,19 10 <sup>-4</sup>	1,22 10 <sup>-3</sup>	1,25 10 <sup>-04</sup>	2,08 10 <sup>-03</sup>	1,0	0,0001	0,002
Pb	0,2 $\pm$ 0,4	1,44 10 <sup>-06</sup>	4,30 10 <sup>-04</sup>	3,37 10 <sup>-06</sup>	2,19 10 <sup>-06</sup>	5,97 10 <sup>-05</sup>	6,08 10 <sup>-4</sup>	6,45 10 <sup>-05</sup>	1,04 10 <sup>-03</sup>	0,14	0,0004	0,007
Cr	0,1 $\pm$ 0,1	1,01 10 <sup>-06</sup>	3,01 10 <sup>-04</sup>	2,36 10 <sup>-06</sup>	1,53 10 <sup>-06</sup>	4,18 10 <sup>-05</sup>	4,25 10 <sup>-4</sup>	4,52 10 <sup>-05</sup>	7,30 10 <sup>-04</sup>	0,036	0,01	0,2
Ni	0,1 $\pm$ 0,2	2,02 10 <sup>-06</sup>	6,02 10 <sup>-04</sup>	4,72 10 <sup>-06</sup>	1,84 10 <sup>-06</sup>	8,36 10 <sup>-05</sup>	8,51 10 <sup>-4</sup>	9,03 10 <sup>-05</sup>	1,45 10 <sup>-03</sup>	0,005	0,02	0,2
DEHP	8,5 $\pm$ 18,0									50		
DnBP	3,04 $\pm$ 8,76									52		
DEP	0,2 $\pm$ 0,3									200		
DEHA	0,2 $\pm$ 0,6									n.a.*		
BBP	0,1 $\pm$ 0,4									500		
DMP	0,2 $\pm$ 1,2									n.a.*		

\*TDI não disponível



Os resultados indicam que os elementos Zn ( $1,9 \pm 2,0 \mu\text{g g}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ ), Cu ( $1,2 \pm 2,3 \mu\text{g g}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ ), Pb ( $0,2 \pm 0,4 \mu\text{g g}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ ), Cr ( $0,1 \pm 0,1 \mu\text{g g}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ ) e Ni ( $0,1 \pm 0,2 \mu\text{g g}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ ) apresentam valores maiores que o de exposição total para adultos (Zn:  $2,58 \cdot 10^{-05}$ ; Cu:  $1,25 \cdot 10^{-04}$ ; Pb:  $6,45 \cdot 10^{-05}$ ; Cr:  $4,52 \cdot 10^{-05}$  e Ni:  $9,03 \cdot 10^{-05} \mu\text{g g}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ ), variando da ordem de 664 a 3721 vezes maior; e crianças (Zn:  $4,20 \cdot 10^{-04}$ ; Cu:  $2,08 \cdot 10^{-03}$ ; Pb:  $1,04 \cdot 10^{-03}$ ; Cr:  $7,30 \cdot 10^{-04}$  e Ni:  $1,45 \cdot 10^{-03} \mu\text{g g}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ ) de ambientes internos, da ordem de 34 a 1154 vezes maior (TAB. 20).

Em relação com os valores de ingestão diária tolerável (TDI), as concentrações diárias dos elementos citados acima se mostram também elevados, com exceção do Cu e Pb para as frações **D** ( $0,24$  e  $0,08 \mu\text{g g}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ ) e **E** ( $0,18$  e  $0,08 \mu\text{g g}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ ); cujos valores são menores que TDI ( $1,0$  e  $0,14 \mu\text{g g}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ ).

Em relação aos valores de risco pode ser verificado que os teores dos elementos Zn, Cu, Pb, Cr e Ni (três frações), estão acima para adultos (Zn:  $0,0006$ , Cu:  $0,0001$ , Pb:  $0,0004$ , Cr:  $0,01$  e Ni:  $0,02 \mu\text{g g}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ ) e crianças (Zn:  $0,008$ , Cu:  $0,002$  e Pb:  $0,007 \mu\text{g g}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ ), enquanto que Cr e Ni são menores somente para as crianças.

Os cálculos para exposição total e de risco para os compostos orgânicos não foram possíveis de serem realizados, porque a CETESB não dispõe de dados. A comparação dos ésteres ftálicos somente foi realizada com os valores de TDI, a qual mostra que os valores de DEHP, DnBP, DEP, DEHA, BBP e DMP estão inferiores aos de TDI. Contudo, estes compostos encontram-se presentes em todas as amostras, confirmando o seu desprendimento dos artefatos domésticos aos quais as pessoas têm acesso diariamente.

## 5.7 Mapas de distribuição

Os Mapas de distribuição construídos, por modelagem geoestatística (*Surfer* 8, p. 72), para as frações 150-75  $\mu\text{m}$  (**D**) e <63  $\mu\text{m}$  (**F**) mostram, por meio do gradiente de cor, os bairros que apresentam maior contaminação de Ni, Zn, Cu, Pb, Cr, S e P (FIGs. 26, 27, 28, 29, 30, 31 e 32, respectivamente) e de DEHP e DnBP, DEP e DEHA e BBP e BMP sequencialmente os bairros de Pirituba (PI), Freguesia do Ó (FO), Jaraguá (JA) e Perus (PE) (FIGs. 33a e b, 34a e b e 35a e b, respectivamente).

Em relação à fração **D**, pode ser observado (FIGs 26, 27, 28, 29, 30 e 31), que o bairro de Perus apresenta contaminação de Ni, Zn, Cu, Pb, Cr e S. Este fato, deve estar associado à sua proximidade com as rodovias dos Bandeirantes, Anhanguera e rodanel Mario Covas, aonde o tráfego veicular é intenso e, conseqüentemente, a contaminação da poeira doméstica pode ser atribuída à quantidade de resíduos, a principal fonte de fragmentos provenientes do desgaste peças automotivos (pneus, freios e outros); bem como, da queima de combustível. Nesta mesma fração, pode ser observado (FIG. 32), o enriquecimento de P no bairro do Jaraguá. Este fato pode estar relacionado a uma reserva ecológica, conseqüentemente, uma área considerável não pavimentada e edificada; portanto, a principal fonte pode ser associada ao solo.

Em relação à fração **F**, pode ser verificado que a contaminação por Zn, Cu e S (FIGs 27, 28 e 31, respectivamente), ocorre no bairro de Perus; e a contaminação está associada à fonte veicular.

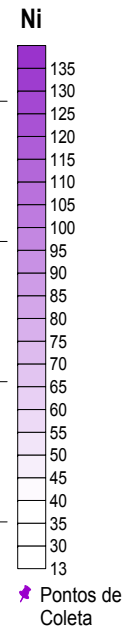
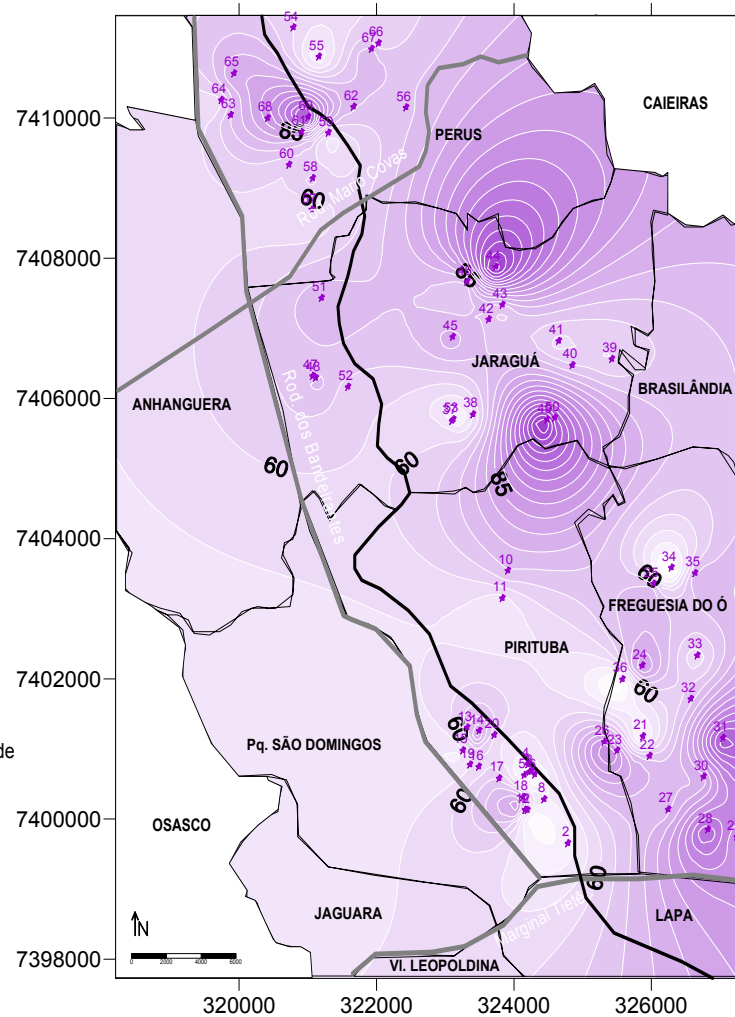
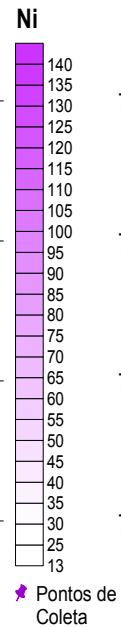
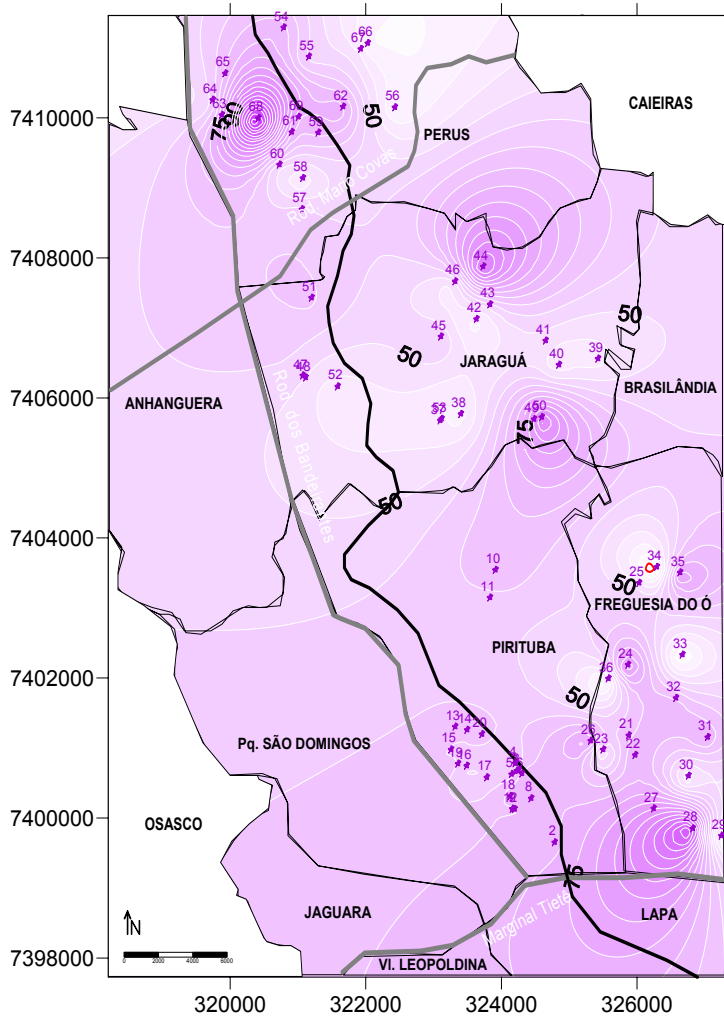
O bairro de Pirituba mostra a contaminação de Ni e Cr (FIGs. 26 e 30). Esta contaminação pode estar relacionada também a fontes veiculares, por situar-se muito próximos as marginais e a estação ferroviária.

O bairro do Jaraguá apresenta contaminação de P e Pb (FIGs. 32 e 29). O P pode ser atribuído a reserva ecológica, ou seja, a principal fonte pode ser associada ao solo. No entanto, para o Pb, a fonte mais provável de contaminação esteja relacionada com os artefatos interno das residências, especialmente nos produtos cerâmicos, tintas, vidros e outros.

Os mapas construídos para a avaliação da contaminação por ésteres ftálicos mostram que o bairro da Freguesia do Ó é o mais contaminado por DEHP, DEP e DEHA (FIGs 33a, 34a e 34b, respectivamente). A fonte mais provável de contaminação pode ser relacionada à migração destes compostos do desgaste de equipamentos eletro-eletrônicos, a forte indicação baseia-se no maior poder aquisitivo deste bairro e a existência de um número maior de equipamentos eletrônicos em suas residências.

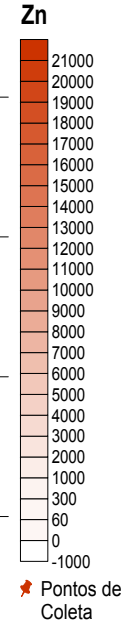
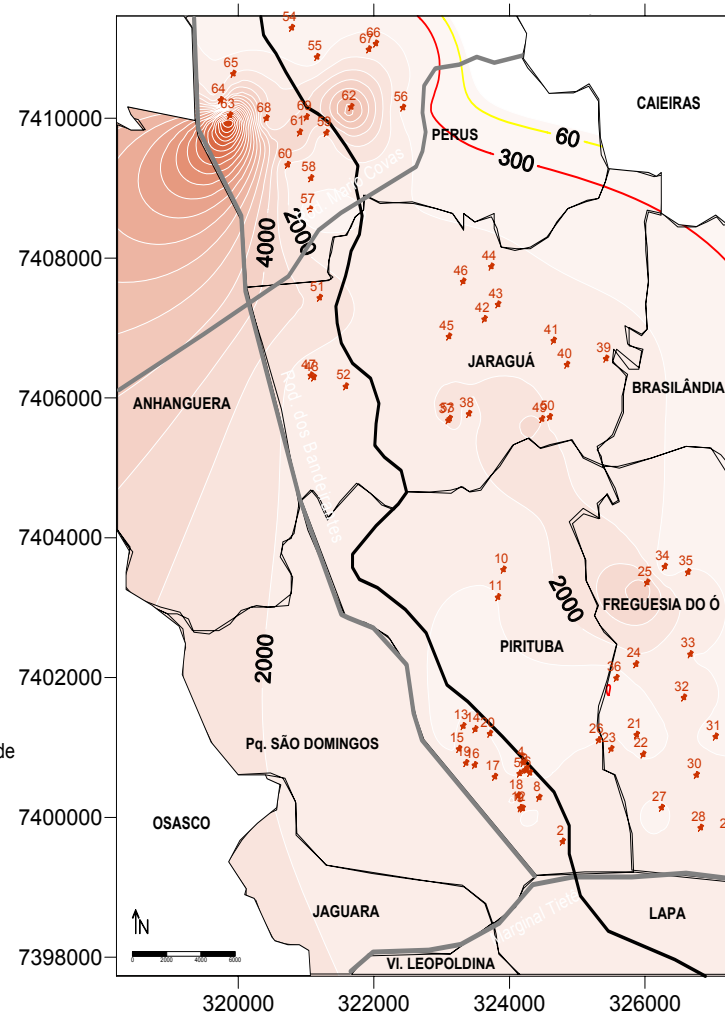
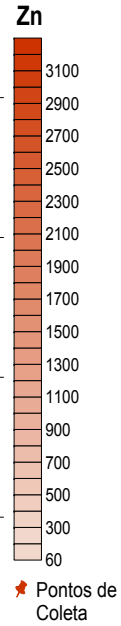
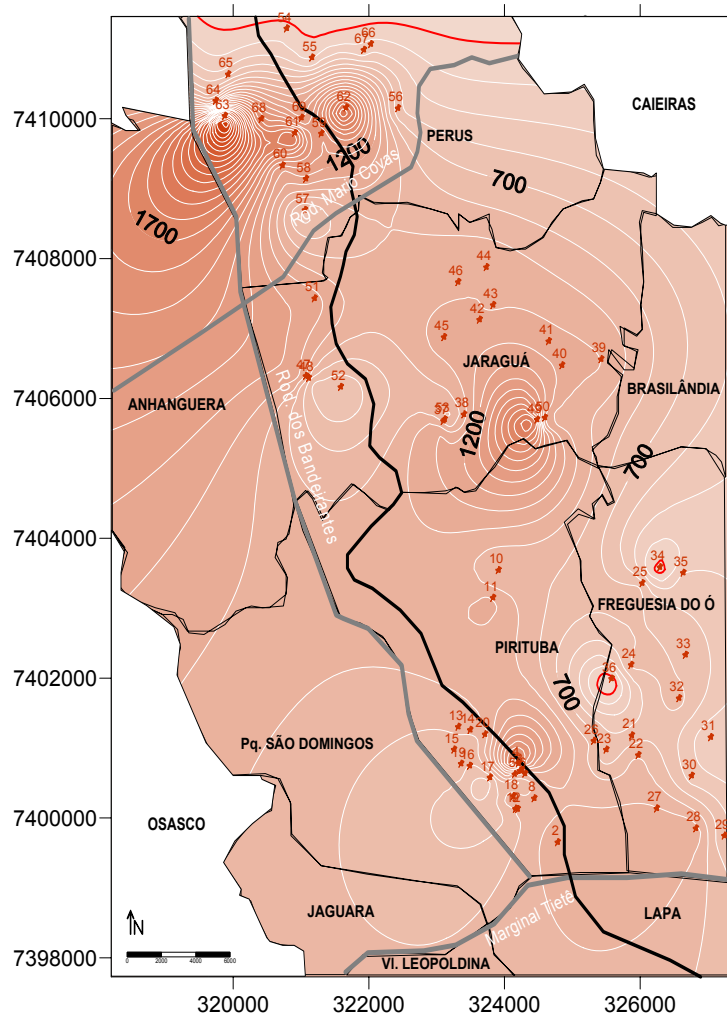
Para os compostos DnBP, BBP e DMP, é verificada a contaminação nos bairros de Perus, Jaraguá e Pirituba (FIGs. 33b, 35a e 35b, respectivamente). A provável fonte de contaminação também está relacionada ao desprendimento destes compostos dos artefatos presentes nas residências. Estes compostos são normalmente utilizados em materiais plásticos mais baratos e os residentes destes bairros, possuem poder aquisitivo, consideravelmente, menor que os do bairro da Freguesia do Ó.

FIGURA 26 – Mapa de distribuição do Ni para as frações D e F



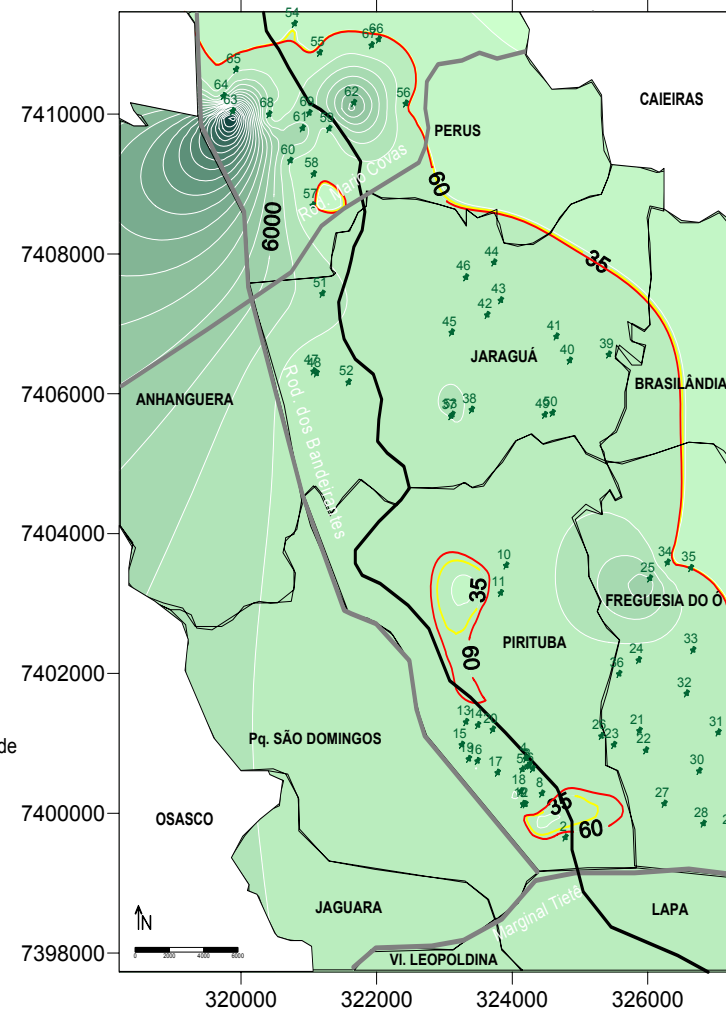
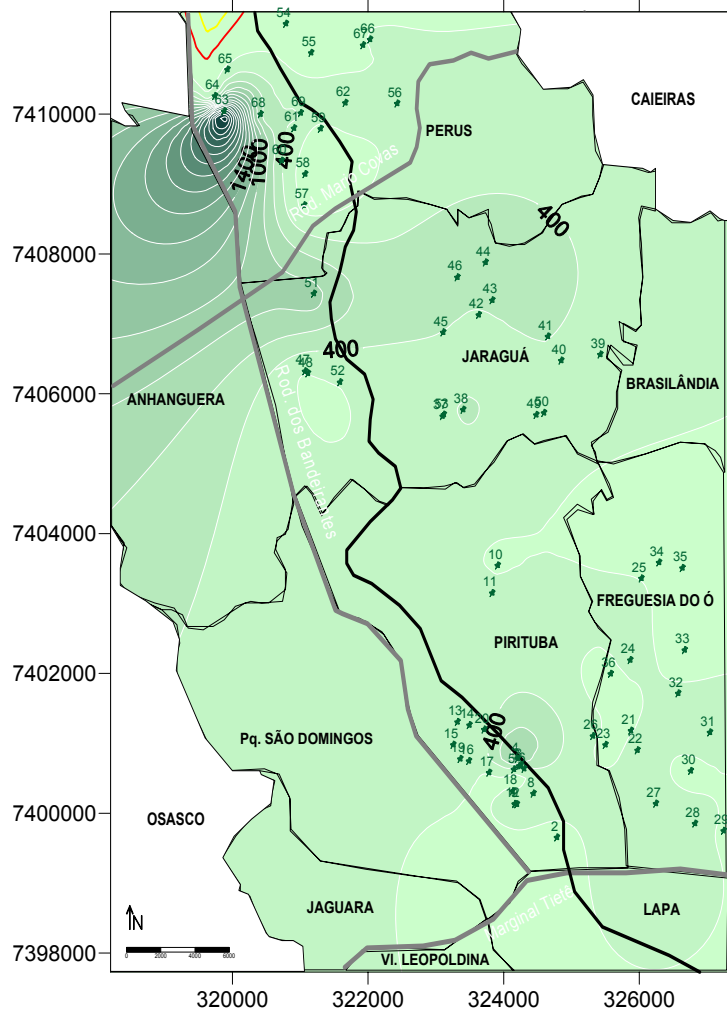
— valores orientadores de Referência de Qualidade (RQ) para solo no Estado de São Paulo  
 — valores orientadores de Referência de Prevenção (PR) para solo no Estado de São Paulo

FIGURA 27 – Mapa de distribuição do Zn para as frações D e F



— valores orientadores de Referência de Qualidade (RQ) para solo no Estado de São Paulo  
 — valores orientadores de Referência de Prevenção (PR) para solo no Estado de São Paulo

FIGURA 28 – Mapa de distribuição do Cu para as frações D e F



— valores orientadores de Referência de Qualidade (RQ) para solo no Estado de São Paulo  
 — valores orientadores de Referência de Prevenção (PR) para solo no Estado de São Paulo

FIGURA 29 – Mapa de distribuição do Pb para as frações D e F

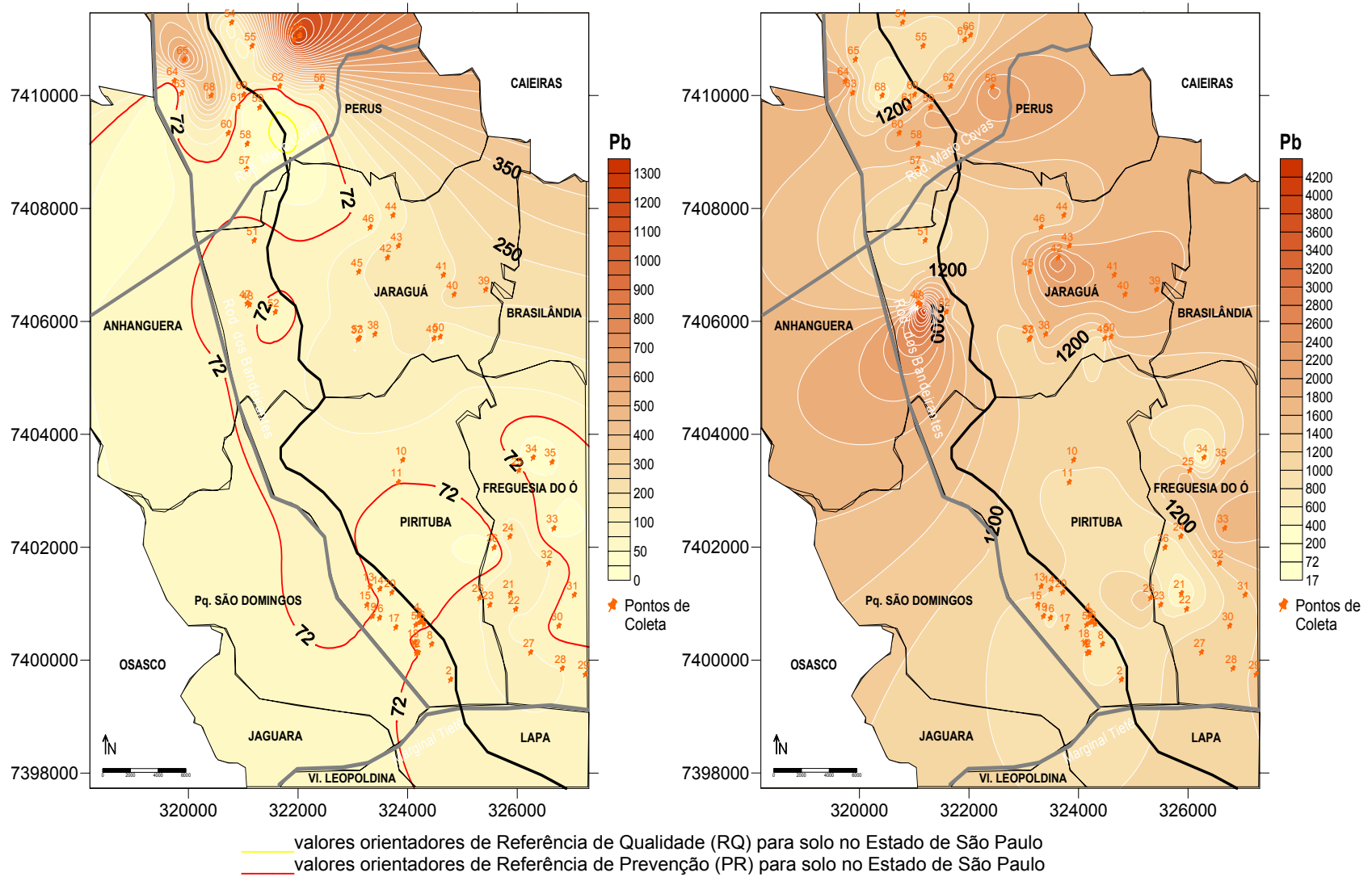
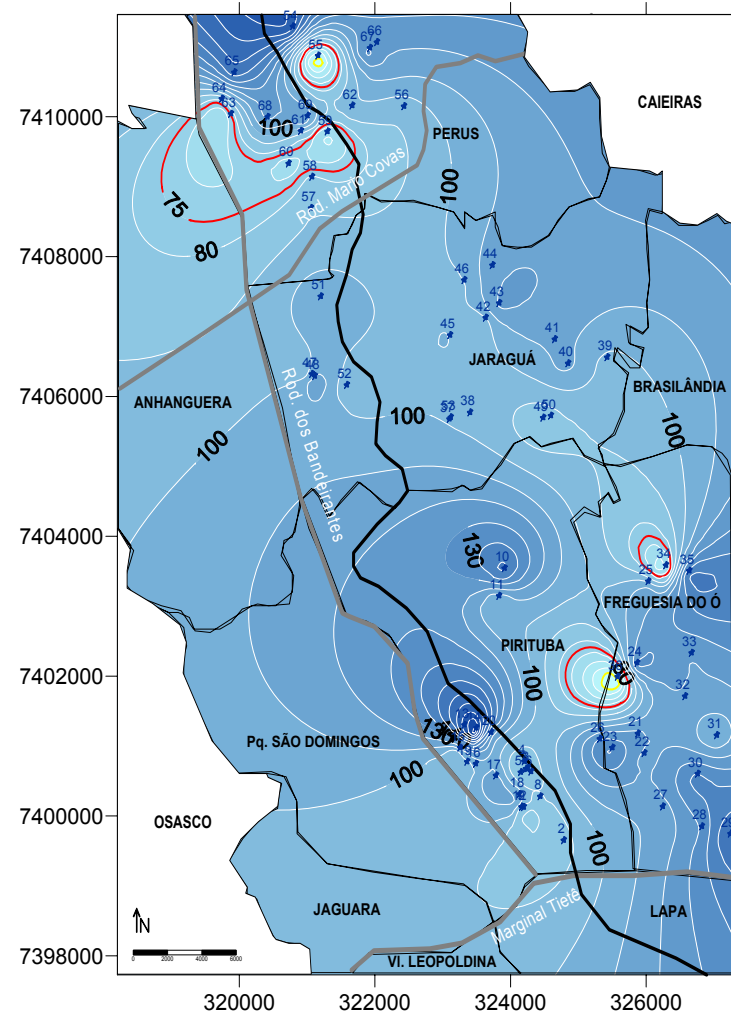
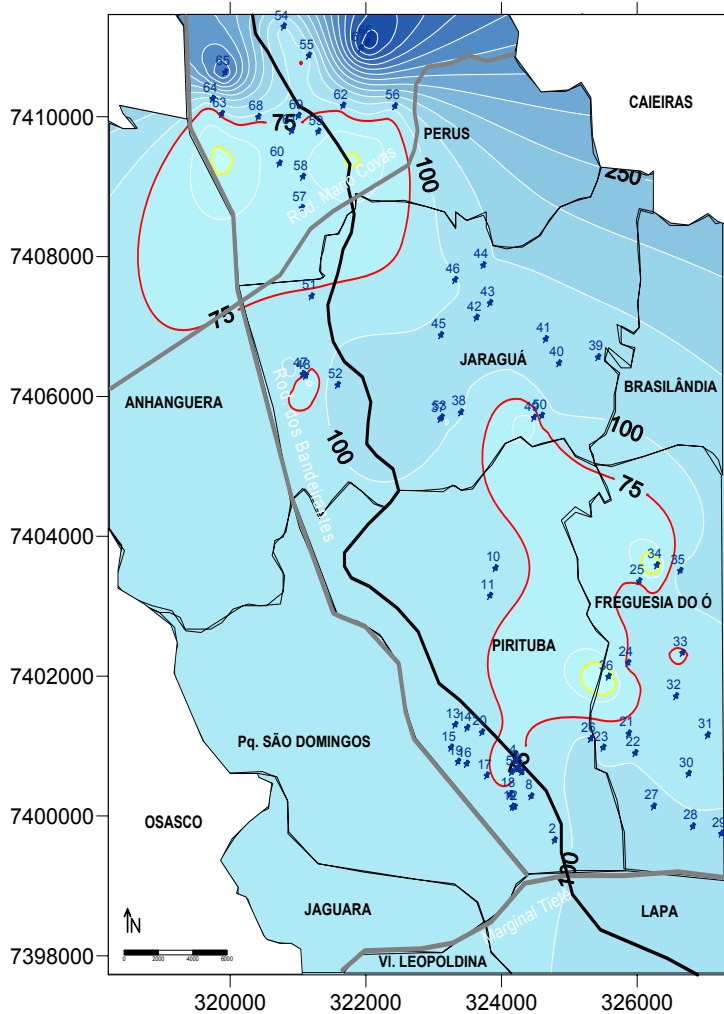


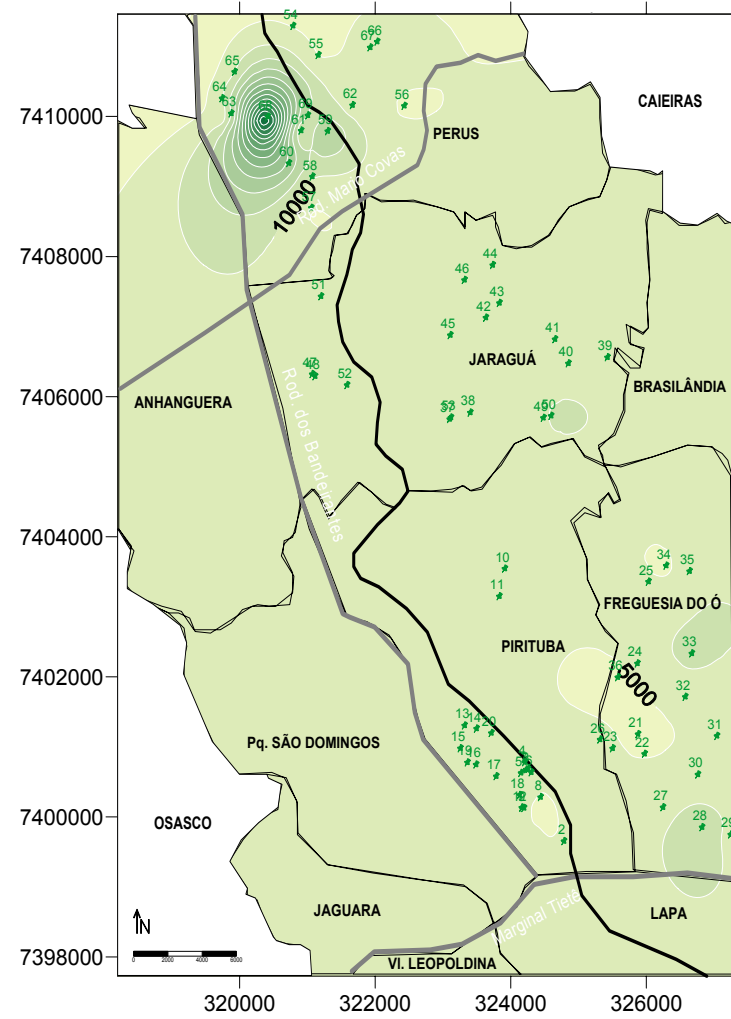
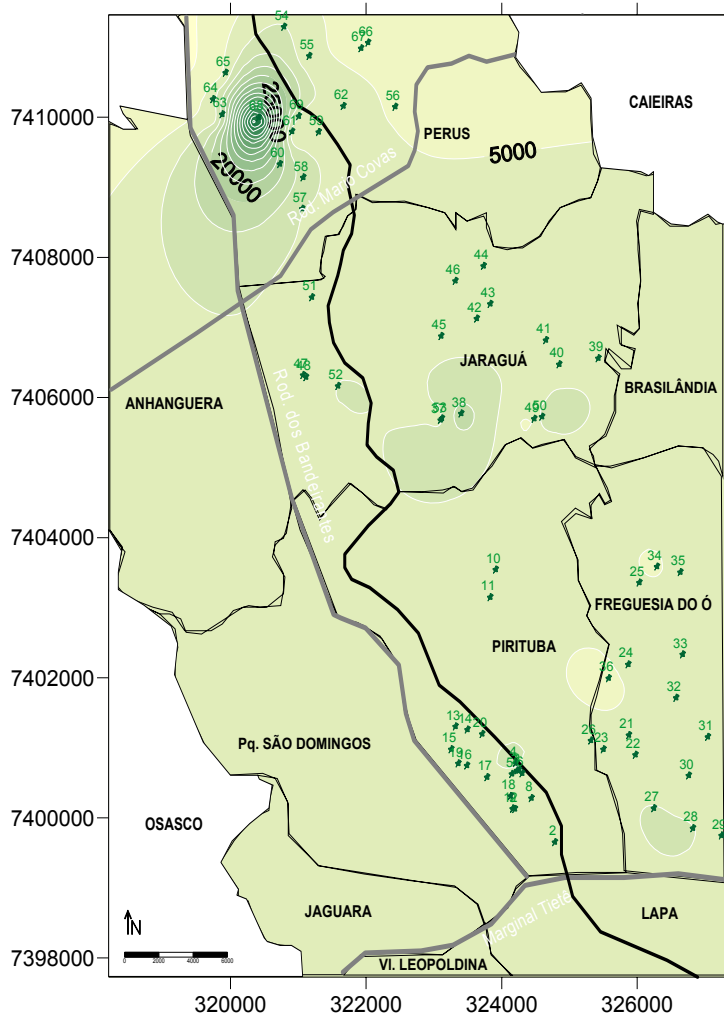
FIGURA 30 – Mapa de distribuição do Cr para as frações D e F



— valores orientadores de Referência de Qualidade (RQ) para solo no Estado de São Paulo  
 — valores orientadores de Referência de Prevenção (PR) para solo no Estado de São Paulo

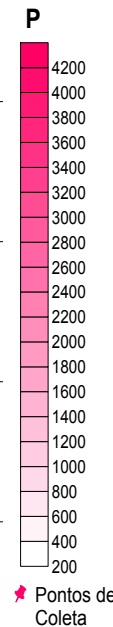
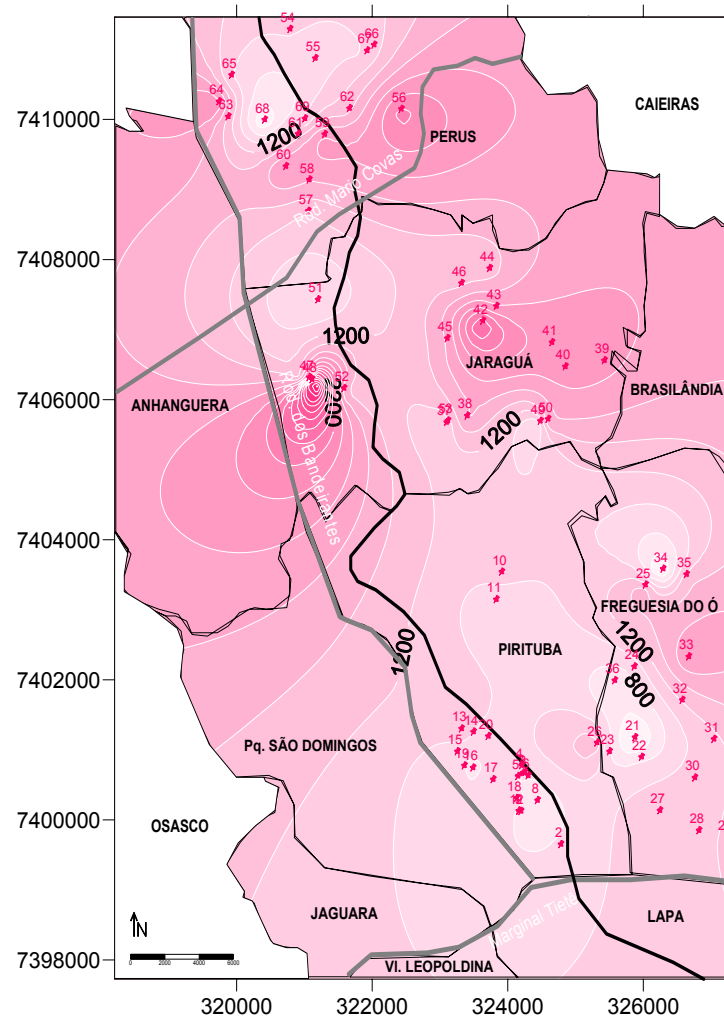
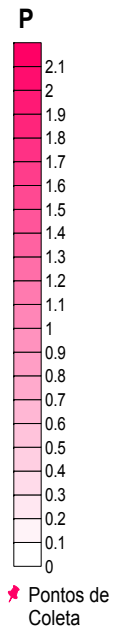
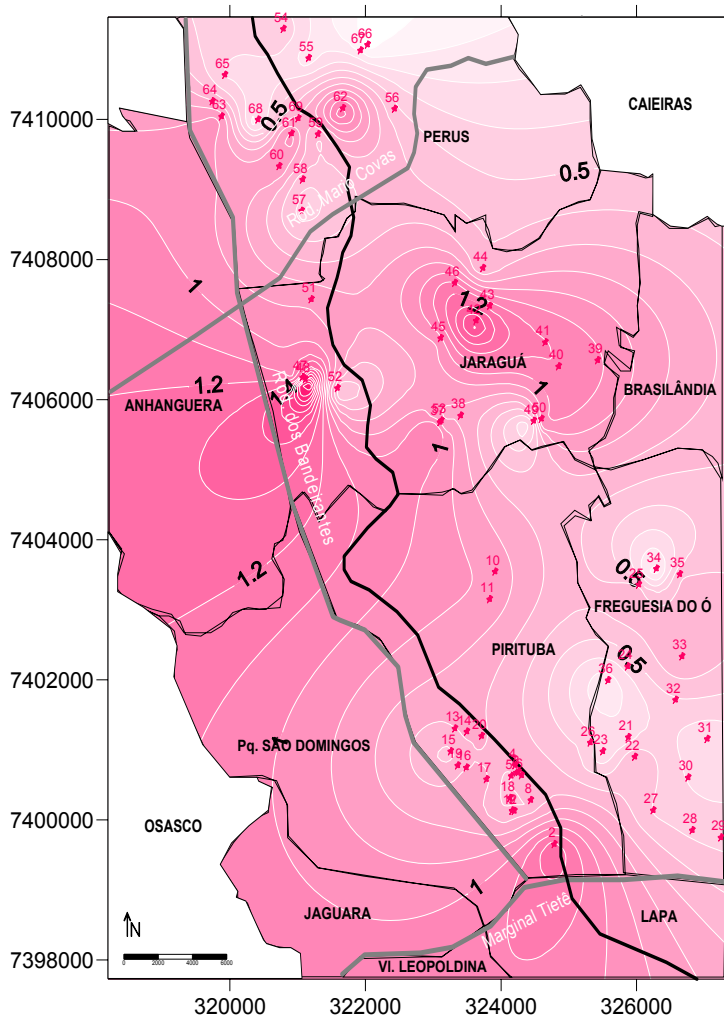


FIGURA 31 – Mapa de distribuição do S para as frações D e F



— valores orientadores de Referência de Qualidade (RQ) para solo no Estado de São Paulo  
 — valores orientadores de Referência de Prevenção (PR) para solo no Estado de São Paulo

FIGURA 32 – Mapa de distribuição do P para as frações D e F



— valores orientadores de Referência de Qualidade (RQ) para solo no Estado de São Paulo  
 — valores orientadores de Referência de Prevenção (PR) para solo no Estado de São Paulo

FIGURA 33a e b – Mapa de distribuição do DEHP e DnBP para a fração F

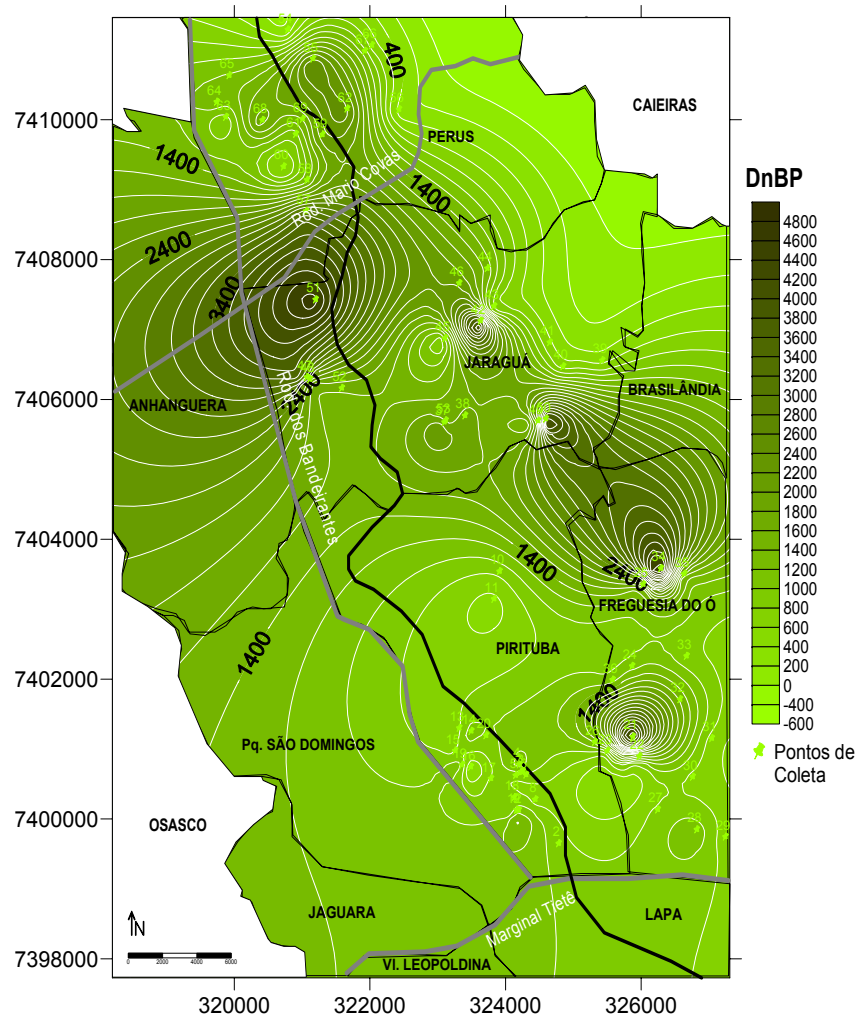
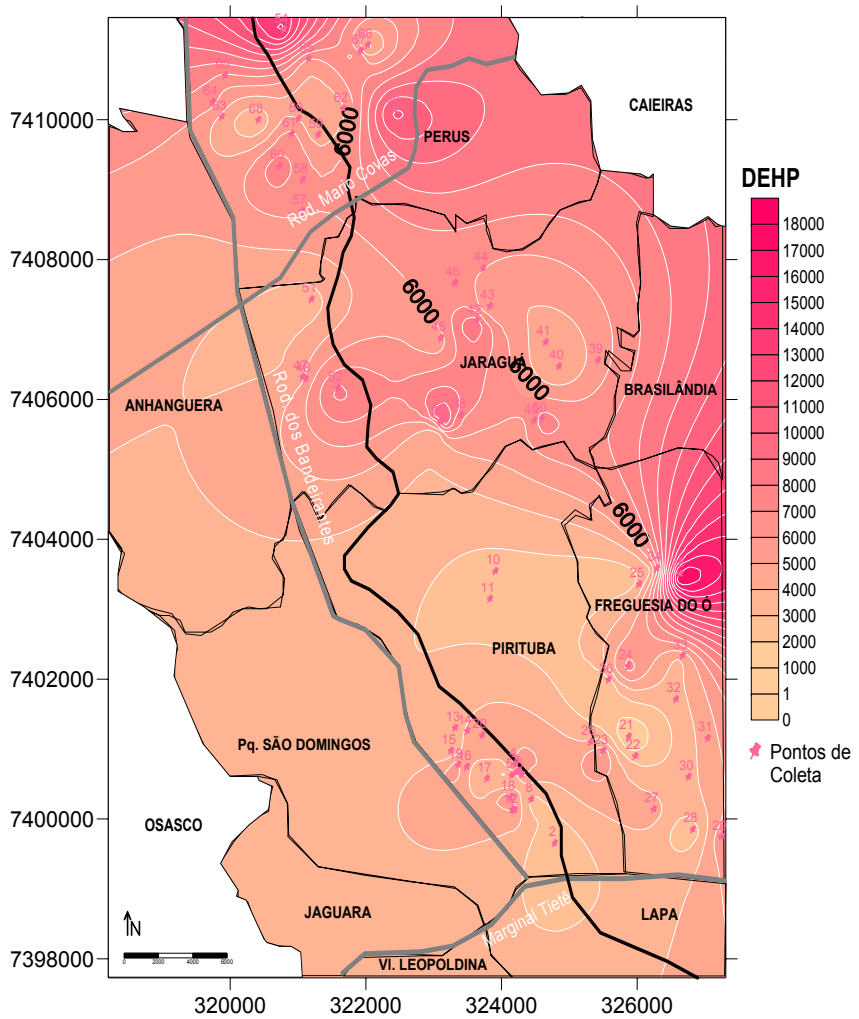


FIGURA 34a e b – Mapa de distribuição do DEP e DEHA para a fração F

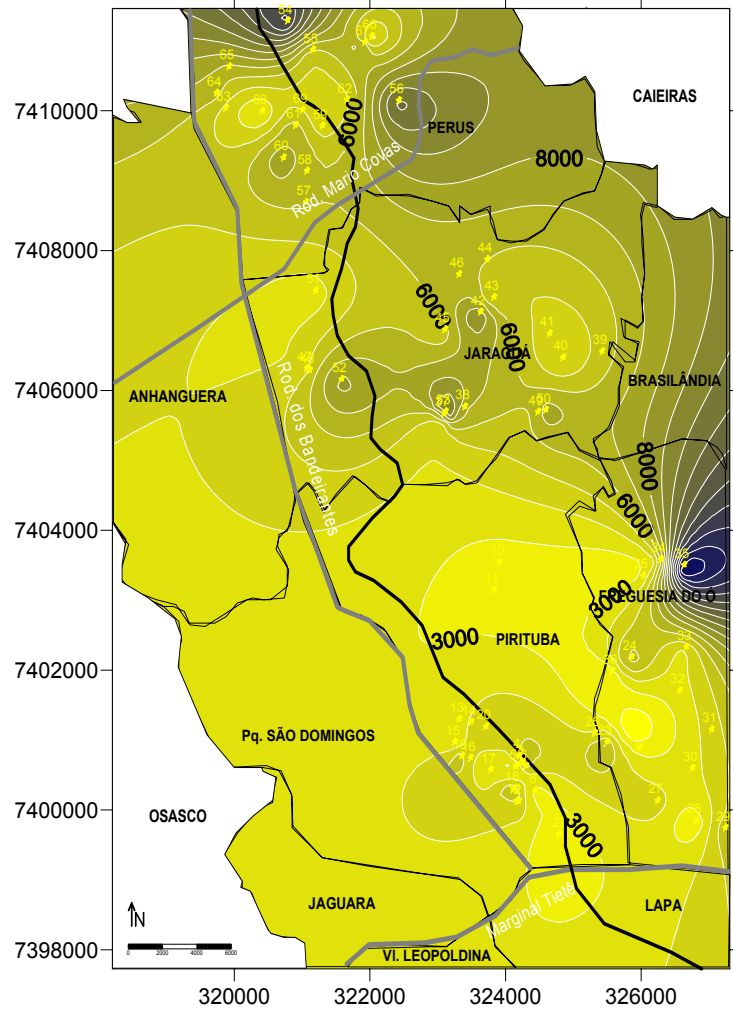
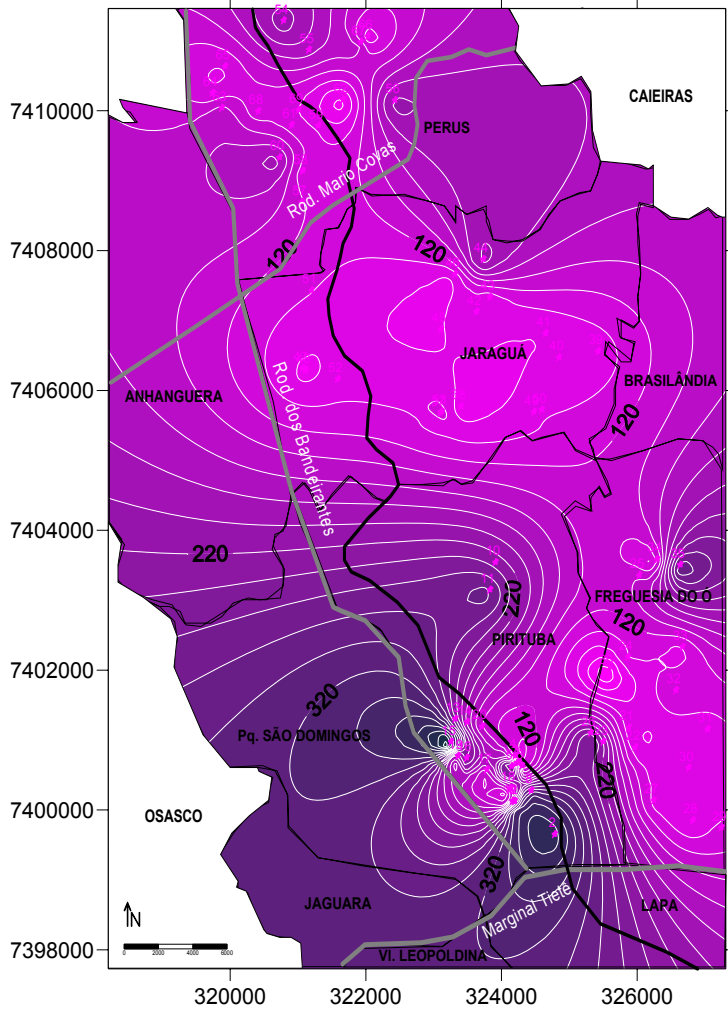
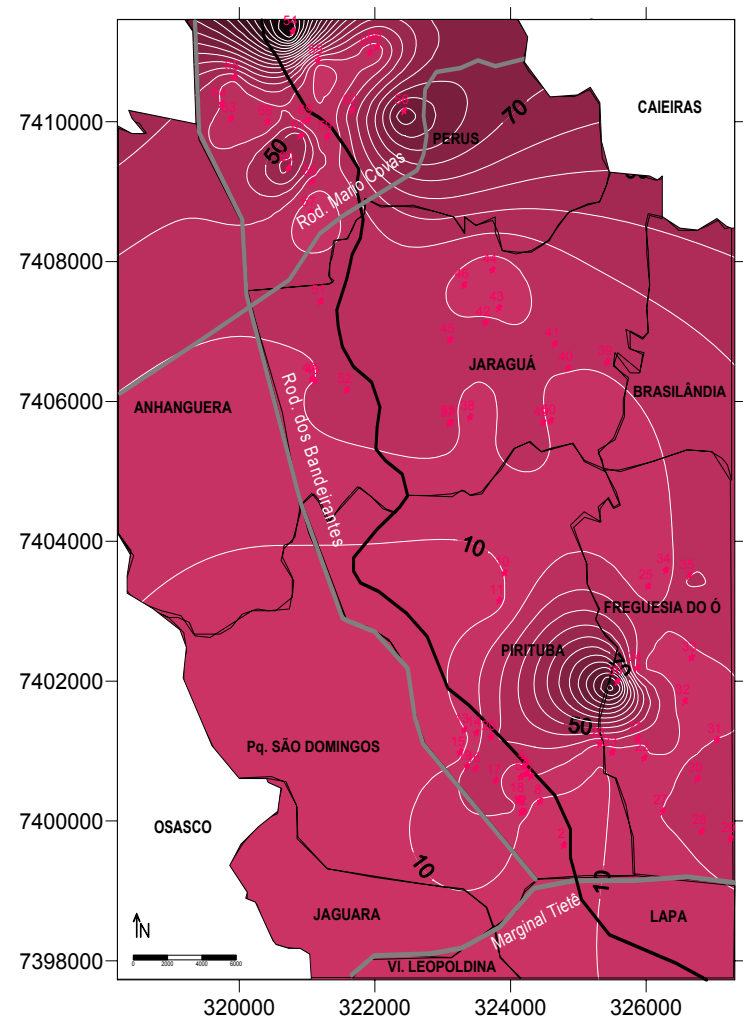
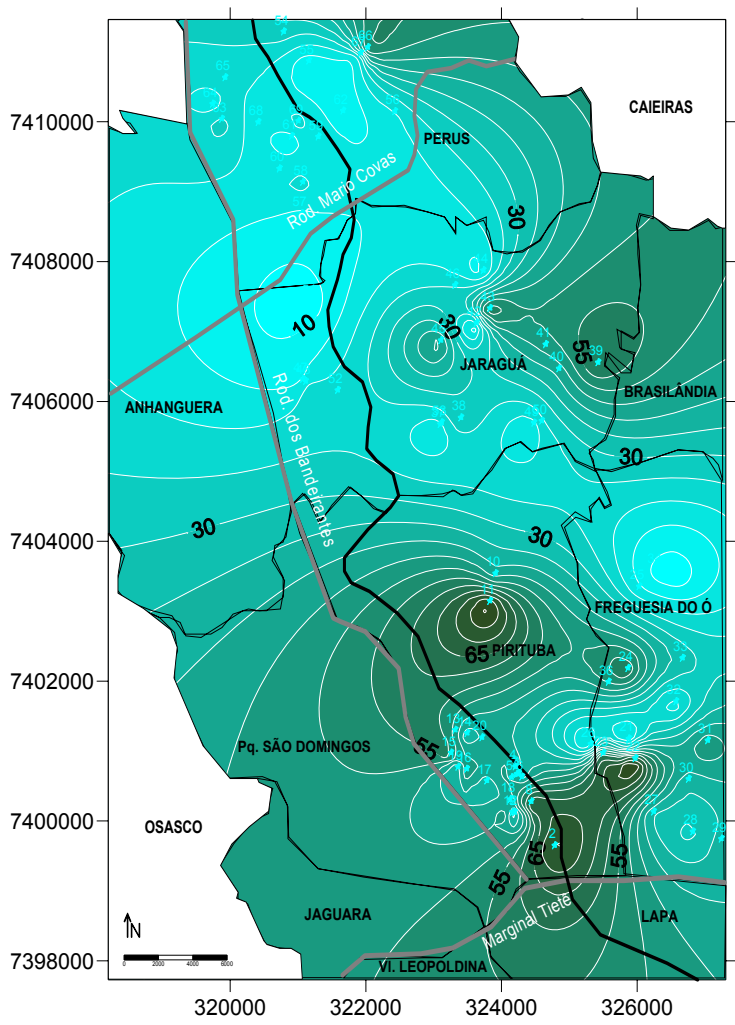


FIGURA 35a e b – Mapa de distribuição do BBP e DMP para a fração F



## 6. CONCLUSÕES

- As metodologias de análises químicas (WDXRF e GCMS) utilizadas para a caracterização de poeira doméstica (PD) foram estatisticamente avaliadas, demonstrando a confiabilidade dos resultados na caracterização química da poeira doméstica.
- As análises por XRD, realizados para a fração **F**, mostram que a poeira doméstica é constituída de materiais cristalinos, evidenciando a influência das fontes externas para os ambientes internos como os compostos presentes na crosta terrestre (óxidos de Si, Al, Fe, Ca, Na, K, e Mg).
- O tratamento matemático utilizado para a qualificação de poeira doméstica, mostrou que a sua composição química é muito semelhante á do solo, permitindo a comparação com os valores orientadores para solo, publicado pela CETESB. Os resultados mostram que as amostras estão enriquecidas pelos elementos P, S, Cu, Ni, Cr, Zn e Pb; concordantes com os obtidos por meio dos cálculos de fator de enriquecimento. Portanto, a utilização de dois modelos comprova a contaminação destes elementos em poeira doméstica.
- Nas frações **D** (150-75  $\mu\text{m}$ ), **E** (75-63  $\mu\text{m}$ ) e **F** (<63  $\mu\text{m}$ ) foram determinados os elementos majoritários Si, Ca, Al, Mg, Fe, S, K, Cl e Na e os minoritários Ti, Zn, Cu, P, Mn, Pb, Sr,Cr, Ni, Zr, Rb e Br. Os resultados mostraram concentração, significativamente maior na fração **F**. A comparação dos valores dos elementos majoritários, das três frações, com os da crosta continental (CC), é menor, demonstrando que as presenças destes elementos provem de fontes naturais; com exceção do S, que apresentou valores superiores nas três frações. Assim, pode-se concluir que a amostras analisadas estão contaminadas por S. Em relação aos elementos minoritários, foi verificado que Zn e Cu apresentam teores acima ao da

crosta continental, demonstrando que a poeira doméstica está enriquecida por estes elementos.

- O fator de enriquecimento (FE) das frações **D**, **E** e **F** quando comparado com o reportado pela literatura, mostra o enriquecimento de P, S, Cu, Ni, Cr, Zn e Pb e que as fontes antropogênicas são internas e externas. A hipótese mais provável de fonte interna, é a migração destes elementos de artefatos, objetos e produtos em geral dispostos nas residências; e para a fonte externa, oriundos de desgastes de resíduos e fragmentos oriundos de peças veiculares.
- As análises de fatores (AF) e *cluster* (AC), utilizadas para identificar as fontes de contaminação, das frações **D**, **E** e **F** permitiram o agrupamento de constituintes inorgânicos, possibilitando a distinção entre fontes antropogênicas e naturais. Os resultados mostram que os elementos majoritários (Si, Ca, Al, Mg, Fe, K, Cl e Na) são provenientes de fontes naturais e os minoritários (Zn, Cu, P, Pb, Cr e Ni) de antropogênicas. A fonte mais provável de contaminação antropogênica pode ser atribuída à frota veicular.
- Os teores Zn, Cu, Pb, Cr e Ni, determinados nas frações **D**, **E** e **F**, comparados com os valores de exposição total, mostram-se significativamente superiores nas três frações. Em relação a ingestão diária de Cu e Pb são toleráveis, nas frações **D** e **E**. Em relação aos valores de risco os teores dos elementos Zn, Cu, Pb, Cr e Ni, das três frações encontram-se superiores aos valores recomendados para adultos e crianças. O Cr e Ni são menores somente para as crianças.
- Os teores de DEHP, DnBP, DEP, DMP, DEHA e BBP, na fração **F** são mais elevados, o que demonstra a contaminação ( Decreto-Lei nº 10/2007) por fonte interna, decorrente da migração destes compostos para o ambiente

interno, por causa do desgaste natural e intempérie dos objetos e produtos dispostos nas residências. O estudo, aponta para a necessidade de normativas mais restritas de incorporação destes compostos em materiais, visto que, muitas enfermidades humanas estão associadas à sua exposição.

- Os mapas de distribuição construídos para identificar qual dos bairros estudados apresentam maior contaminação por constituintes inorgânicos e ésteres ftálicos. O bairro de Perus está mais contaminado por Ni, Zn, Cu, Pb, Cr e S (fração **D**); enquanto, que no Jaraguá por P. Os teores de Zn, Cu e S, da fração **F**, apresentam-se elevados no bairro de Perus. Nesta mesma fração, é verificada a contaminação por Ni e Cr em Pirituba, enquanto que P e Pb, no Jaraguá. Em relação aos ésteres ftálicos, foi constatado o bairro da Freguesia do Ó é o mais contaminado por DEHP, DEP e DEHA e os compostos *DnBP*, *BBP* e *DMP*, nos bairros de Perus, Jaraguá e Pirituba, respectivamente. As prováveis fontes para a contaminação por constituintes inorgânicos são as proximidades com rodovias, visto que, os bairros com maiores teores destes compostos estão localizados próximos a vias de tráfego bastante intenso. Por outro lado, os teores de ftalatos podem ser atribuídos ao desprendimento destas substâncias, incorporadas aos artefatos, produtos de limpeza e higiene presentes nas residências.
- Os resultados indicam quão preocupante é a exposição do ser humano frente a poeira doméstica contaminada. Ainda, este material pode ser um excelente monitor para a avaliação de poluição ambiental e identificador de fontes antropogênicas.



## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Dando seguimento aos estudos, sugerem-se os seguintes tópicos para futuros trabalhos:

- Determinar a razão isotópica para se verificar a contribuição do chumbo de ambientes externos para o interno;
- Determinar outros compostos orgânicos como, pesticidas, retardadores de chama bromados (PBDEs), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), bifenil policlorado (PCB) e éter difenil polibromado (PBDE) presentes na poeira;
- Avaliar a fração granulométrica e a composição química do solo de ambiente externo e relacionar com a poeira do ambiente interno residencial, usando modelos matemáticos;
- Avaliação toxicológica da poeira por ácaros, fungos e bactérias;
- Avaliar os teores de metais potencialmente tóxicos em outros bairros da zona leste, já que, esta é uma região diversificada (comercial e residencial com processos de urbanização e regularização de áreas risco, canalização de córregos, além da verticalização); bem como, estender o estudo para a zona central de São Paulo que conta com um alto grau de verticalização, além de integrar com um tráfego intenso de veículos.
- Avaliar os teores de constituintes inorgânicos e compostos orgânicos em creches, uma vez que, as crianças são mais suscetíveis em desencadear algum tipo de doenças.

APÊNDICE A – Georreferenciamento dos pontos de coleta das amostras de poeira doméstica

PA	Longitude (grau)	Latitude	UTM (metro)	
			Eixo x	Eixo y
1	-46,722336	-23,499961	324130,9453	7400078,6948
2	-46,716321	-23,504343	324751,0666	7399600,7812
3	-46,721378	-23,494973	324222,1688	7400632,2440
4	-46,721863	-23,494101	324171,4757	7400728,2166
5	-46,722419	-23,495481	324116,5200	7400574,7132
6	-46,720924	-23,495421	324269,1327	7400583,1875
7	-46,721673	-23,495047	324192,1370	7400623,6881
8	-46,719634	-23,498632	324405,1437	7400229,1758
9	-46,722040	-23,500004	324161,2334	7400074,2954
10	-46,724416	-23,469121	323877,8310	7403491,3920
11	-46,725245	-23,472674	323797,5702	7403096,9205
12	-46,722351	-23,499948	324129,3960	7400080,1161
13	-46,730479	-23,489273	323285,0283	7401252,3032
14	-46,728759	-23,489694	323461,2707	7401207,7956
15	-46,731128	-23,492204	323222,6494	7400926,9219
16	-46,728888	-23,494327	323454,2678	7400694,5728
17	-46,725999	-23,495865	323751,3861	7400527,8005
18	-46,722646	-23,498323	324097,1091	7400259,7091
19	-46,730134	-23,494044	323326,6283	7400724,3807
20	-46,726628	-23,490285	323679,7174	7401144,9644
21	-46,705448	-23,490666	325843,5249	7401128,6059
22	-46,704540	-23,493213	325939,6125	7400847,6507
23	-46,709152	-23,492459	325467,5656	7400925,5534
24	-46,705425	-23,481554	325833,9007	7402137,6990
27	-23,491300	-46,710946	325997,6137	7403305,7862
25	-46,710946	-23,491300	325282,8031	7401051,7210
26	-46,701968	-23,500132	326211,3844	7400084,5529
28	-46,696356	-23,502769	326787,9919	7399799,3111
29	-46,692239	-23,503745	327209,7292	7399696,1887
30	-46,696873	-23,495965	326726,2908	7400552,1630
31	-46,694051	-23,491021	327008,0579	7401103,0624
32	-46,698565	-23,485929	326540,3430	7401661,5080
33	-46,697556	-23,480346	326636,1027	7402280,9866
34	-46,701113	-23,468994	326257,8965	7403533,8115
35	-46,697749	-23,469745	326602,5275	7403454,7065
36	-46,708279	-23,483300	325544,6752	7401940,8850
37	-46,732117	-23,449753	323065,0135	7405626,7762
38	-46,729127	-23,448952	323369,4389	7405719,1526
39	-46,709244	-23,442043	325391,8231	7406508,5179
40	-46,714894	-23,442766	324815,4813	7406421,5882
41	-46,716780	-23,439628	324618,6345	7406766,7942
42	-46,726724	-23,436740	323598,7377	7407074,4635
43	-46,724745	-23,434871	323798,4747	7407283,8605
44	-46,725654	-23,429972	323699,0913	7407825,2650

APÊNDICE A – Georreferenciamento dos pontos de coleta das amostras de poeira doméstica

PA	Longitude (grau)	Latitude	UTM (metro)	
			Eixo x	Eixo y
45	-46,731886	-23,438936	323074,2047	7406824,9432
46	-46,729749	-23,431847	323283,1329	7407612,6077
47	-46,751894	-23,443735	321036,2603	7406268,7638
48	-46,751470	-23,444018	321079,9643	7406237,9511
49	-46,718589	-23,449744	324447,1671	7405644,3409
50	-46,717471	-23,449498	324561,0686	7405672,9464
51	-46,750488	-23,433725	321166,4446	7407379,0332
52	-46,746868	-23,445208	321551,7774	7406111,8818
53	-46,731932	-23,449559	323083,6566	7405648,4874
54	-46,754055	-23,398823	320754,9153	7411239,6920
55	-46,750461	-23,402623	321127,3690	7410823,3392
56	-46,738141	-23,409307	322395,4906	7410098,3805
57	-46,751738	-23,422300	321023,3297	7408642,7004
58	-46,751535	-23,418271	321038,6518	7409089,1291
59	-46,749234	-23,412446	321265,9758	7409737,0521
60	-46,754894	-23,416508	320692,9981	7409280,1901
61	-46,753073	-23,412334	320873,4777	7409744,6889
62	-46,745615	-23,409138	321631,4027	7410107,8666
63	-46,763124	-23,410009	319843,1089	7409989,6349
64	-46,764432	-23,408040	319706,7591	7410206,0496
65	-46,762572	-23,404652	319892,2725	7410583,5672
66	-46,741949	-23,400992	321995,1798	7411014,4919
67	-46,742966	-23,401721	321892,2091	7410932,5061
68	-46,757866	-23,410469	320381,1114	7409945,2562
69	-46,752076	-23,410382	320972,7443	7409962,0944

APÊNDICE B – Protocolo sobre o procedimento de coleta das amostras de poeira doméstica

**Procedimento de amostragem**

1. Colocar o reservatório de papel dentro do saco do aspirador;
2. Anotar no formulário e no saco de papel a data do início da coleta;  
**Início da coleta:** \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_      **Término da coleta:** \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_
3. A aspiração deverá ser realizada **apenas no ambiente interno da residência;**
4. Quando o reservatório de papel estiver cheio, retirar do saco do aspirador, fechar e colocá-lo dentro de um envelope;
5. Guardar o saco plástico em ambiente seco e levar ao local de coleta.

Substâncias Tóxicas	De onde vem	Efeitos
Cádmio	fabricação de tubos para TV, pigmentos, esmaltes e tinturas têxteis; baterias e pilhas.	Câncer de pulmões e próstata; lesão nos rins
Chumbo	proveniente de carros, pinturas, água contaminada, indústrias.	Afeta o cérebro, causando retardo mental e outros graves efeitos na coordenação motora e na capacidade de atenção.
Cromo	Indústrias de corantes, esmaltes, tintas, ligas com aço e níquel; cromagem de metais.	Asma (bronquite); câncer
Fósforo amarelo	Veneno para baratas; rodenticidas (tipo de inseticida usado na lavoura) e fogos de artifício.	Náuseas; gastrite; odor de alho; fezes e vômitos fosforescentes; dor muscular; torpor; choque; coma e até morte
Mercúrio	tem origem em centrais elétricas e na incineração de lixo.	Intoxicação do sistema nervoso central
Níquel	Baterias; aramados; fundição e niquelagem de metais; refinarias.	Câncer de pulmão e seios paranasais
Enxofre (S)	libertado na queima de combustíveis	gás irritante para as mucosas dos olhos e das vias respiratórias;
Benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno (BTEX)	provenientes de poluição metropolitana, principalmente do diesel	agentes de câncer de pulmão e distúrbios de via respiratória
Ftalatos	são aditivos aos plásticos, especialmente PVC, que lhes conferem uma variedade de características que vão desde a flexibilidade até a retardação de chamas	Por não estarem quimicamente ligados ao plástico, os ftalatos podem vazar para o meio-ambiente. Em animais silvestres e de laboratórios, foram relacionados a efeitos na saúde reprodutiva, aborto, defeitos congênitos, contagem anormal de esperma e dano testicular, como também câncer do fígado e dos rins
Dioxinas	provenientes de detritos e do lixo.	podem causar câncer, má-formação de fetos, doenças neurológicas

APÊNDICE C – Formulário para registro das informações sobre as características das residências e as atividades ocupacionais dos moradores

**FORMULÁRIO**

Nome: \_\_\_\_\_  
 Endereço: \_\_\_\_\_  
 Telefone: \_\_\_\_\_  
 Proximidades: \_\_\_\_\_

Localização dentro da cidade	Norte										
Início da coleta											
Término da coleta											
Bairro:	Freguesia do Ó	Pirituba	Jaraguá	Perus							
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>							
Características da residência	Casa					Apartamento					
	<input type="checkbox"/>					<input type="checkbox"/>					
Tamanho											
Reformas/Decoração/Redecoração Quantidade: _____ Período: _____	Sim					Não					
	<input type="checkbox"/>					<input type="checkbox"/>					
Idade da residência											
Número de cômodos	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Tipo de piso	Carpete			Madeira				Frio			
	<input type="checkbox"/>			<input type="checkbox"/>				<input type="checkbox"/>			
Adultos residentes	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Idades	<input type="checkbox"/> 21-30		<input type="checkbox"/> 31-40		<input type="checkbox"/> 41-50		<input type="checkbox"/> 51-60		<input type="checkbox"/> 61-70		
Crianças residentes	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Idades	<input type="checkbox"/> 0-5		<input type="checkbox"/> 6-10			<input type="checkbox"/> 11-15			<input type="checkbox"/> 16-20		
Animais de estimação	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Quais?											
Doenças pré-existentes	Sim					Não					
	<input type="checkbox"/>					<input type="checkbox"/>					
Qual?											
Fumantes	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Ar condicionado	Sim					Não					
	<input type="checkbox"/>					<input type="checkbox"/>					
Tipo de aspirador											
Aspiração da poeira	diário			semanal				mensal			
	<input type="checkbox"/>			<input type="checkbox"/>				<input type="checkbox"/>			
Massa de poeira coletada											

APÊNDICE D - Condições de medidas utilizadas para a obtenção da curva de sensibilidade (Espectrômetro WDXRF RIGAKU, RIX 3000)

Elemento/ Linha de emissão	Pico 2 $\theta$ grau	BG(1) grau	BG(2) grau	Cristal analisador	Colimador	Detector	Potência kV x mA	PHA	Filtro
Na-K $\alpha$	55.230	53.500	57.120	TAP	480 $\mu$ m	FPC	50x50	100-300	***
Mg-K $\alpha$	45.300	43.190	47.190	TAP	480 $\mu$ m	FPC	50x50	100-300	***
Al-K $\alpha$	144.700	139.610	146.810	PET-001	480 $\mu$ m	FPC	50x50	100-300	***
Si-K $\alpha$	109.045	106.040	112.040	PET-001	480 $\mu$ m	FPC	50x50	100-300	***
P-K $\alpha$	141.100	139.180	143.180	GE	480 $\mu$ m	FPC	50x50	100-300	***
K-K $\alpha$	70.000	68.000	72.000	GE	480 $\mu$ m	FPC	50x50	100-300	***
Ca-K $\alpha$	61.980	59.980	63.980	GE	480 $\mu$ m	FPC	50x50	100-300	***
Ti-K $\alpha$	86.110	85.510	86.710	LiF-200	480 $\mu$ m	SC	50x50	100-300	***
Cr-K $\alpha$	69.340	68.730	69.930	LiF-200	480 $\mu$ m	SC	50x50	100-300	***
Mn-K $\alpha$	62.950	62.350	63.550	LiF-200	480 $\mu$ m	SC	50x50	100-300	***
Fe-K $\alpha$	57.500	56.900	58.000	LiF-200	480 $\mu$ m	SC	50x50	100-300	***
Ni-K $\alpha$	48.660	48.050	49.250	LiF-200	480 $\mu$ m	SC	50x50	100-300	***
Cu-K $\alpha$	45.020	44.410	45.610	LiF-200	480 $\mu$ m	SC	50x50	100-300	***
Zn-K $\alpha$	41.780	41.180	42.380	LiF-200	480 $\mu$ m	SC	50x50	100-300	***
Rb-K $\alpha$				LiF-200	480 $\mu$ m	SC	50x50	100-300	***
Sr-K $\alpha$	25.060	24.530	25.730	LiF-200	480 $\mu$ m	SC	50x50	100-300	***
Ag-K $\alpha$	16.750	15.400	16.600	LiF-200	480 $\mu$ m	SC	50x50	100-300	***
Ba-L $\alpha$	87.130	86.530	87.730	LiF-200	480 $\mu$ m	SC	50x50	100-300	***
Pb-L $\beta_1$	28.240	27.640	28.840	LiF-200	480 $\mu$ m	SC	50x50	100-300	***

TAP: fosfato de tálio; LiF: fluoreto de lítio e Ge: germânio. FPC: Detector proporcional com fluxo de gás; SC: Detector de cintilação (NaI (TI)).

APÊNDICE E - Linhas de emissão, intensidades experimentais (I EX\*) e teóricas (I T\*\*) e sensibilidade (S) determinada para o SRM 2584 e o espectrômetro Rigaku Co.; RIX 3000

Nº Atômico	Elemento	Linhas	I EX*	I T**	S
11	Na	Na-K $\alpha$	0,956	2,971	3,109
12	Mg	Mg-K $\alpha$	2,130	3,979	1,868
13	Al	Al-K $\alpha$	10,595	11,793	1,113
14	Si	Si-K $\alpha$	40,729	111,321	2,733
15	P	P-K $\alpha$	8,525	3,098	0,363
19	K	K-K $\alpha$	13,713	21,140	1,542
20	Ca	Ca-K $\alpha$	133,178	198,929	1,494
22	Ti	Ti-K $\alpha$	2,472	17,852	7,220
24	Cr	Cr-K $\alpha$	0,334	0,985	2,953
25	Mn	Mn-K $\alpha$	1,036	3,256	3,144
26	Fe	Fe-K $\alpha$	63,743	182,315	2,860
28	Ni	Ni-K $\alpha$	0,817	1,362	1,667
29	Cu	Cu-K $\alpha$	2,862	5,475	1,913
30	Zn	Zn-K $\alpha$	30,538	52,954	1,734
38	Sr	Sr-K $\alpha$	2,682	7,057	2,631
82	Pb	Pb-L $\beta$ 1	91,406	109,269	1,195

I EX\* = Intensidade Experimental (kcps);

I T\*\* = Intensidade calculada - Método de Parâmetros Fundamentais (kcps).

APÊNDICE F - Linhas de emissão, intensidades experimentais (I EX<sup>\*</sup>) e teóricas (I T<sup>\*\*</sup>) e sensibilidade (S) determinada para o SRM 2781 e o espectrômetro Rigaku Co.; RIX 3000.

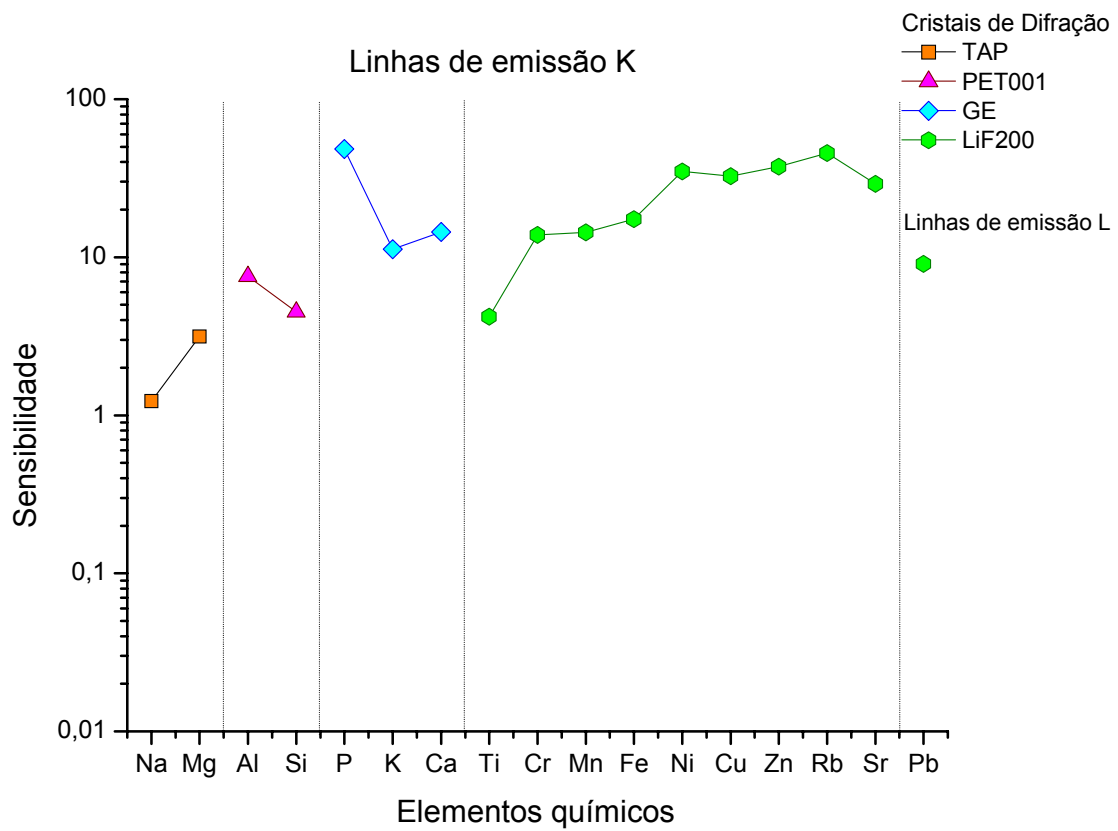
N <sup>o</sup> Atômico	Elemento	Linhas	I EX <sup>*</sup>	I T <sup>**</sup>	S
11	Na	Na-K $\alpha$	0,060	0,215	3,577
12	Mg	Mg-K $\alpha$	0,871	1,504	1,727
13	Al	Al-K $\alpha$	8,323	5,586	1,032
14	Si	Si-K $\alpha$	26,231	58,347	2,226
15	P	P-K $\alpha$	119,622	45,794	0,383
19	K	K-K $\alpha$	9,183	13,612	1,482
20	Ca	Ca-K $\alpha$	115,655	159,296	1,377
22	Ti	Ti-K $\alpha$	2,696	18,720	6,944
24	Cr	Cr-K $\alpha$	0,576	2,052	3,561
26	Fe	Fe-K $\alpha$	164,114	418,071	2,547
28	Ni	Ni-K $\alpha$	0,864	1,450	1,679
29	Cu	Cu-K $\alpha$	7,308	12,815	1,753
30	Zn	Zn-K $\alpha$	17,741	31,131	1,755
33	As	As-K $\beta$ 1	0,027	0,049	1,841
34	Se	Se-K $\alpha$	0,515	0,588	1,143
42	Mo	Mo-K $\alpha$	3,615	4,525	1,252
47	Ag	Ag-K $\alpha$	1,242	3,455	2,781
48	Cd	Cd-K $\alpha$	0,326	0,126	0,388
80	Hg	Hg-L $\alpha$	0,147	0,002	0,012
82	Pb	Pb-L $\beta$ 1	2,276	2,854	1,254

I EX<sup>\*</sup> = Intensidade Experimental (kcps);

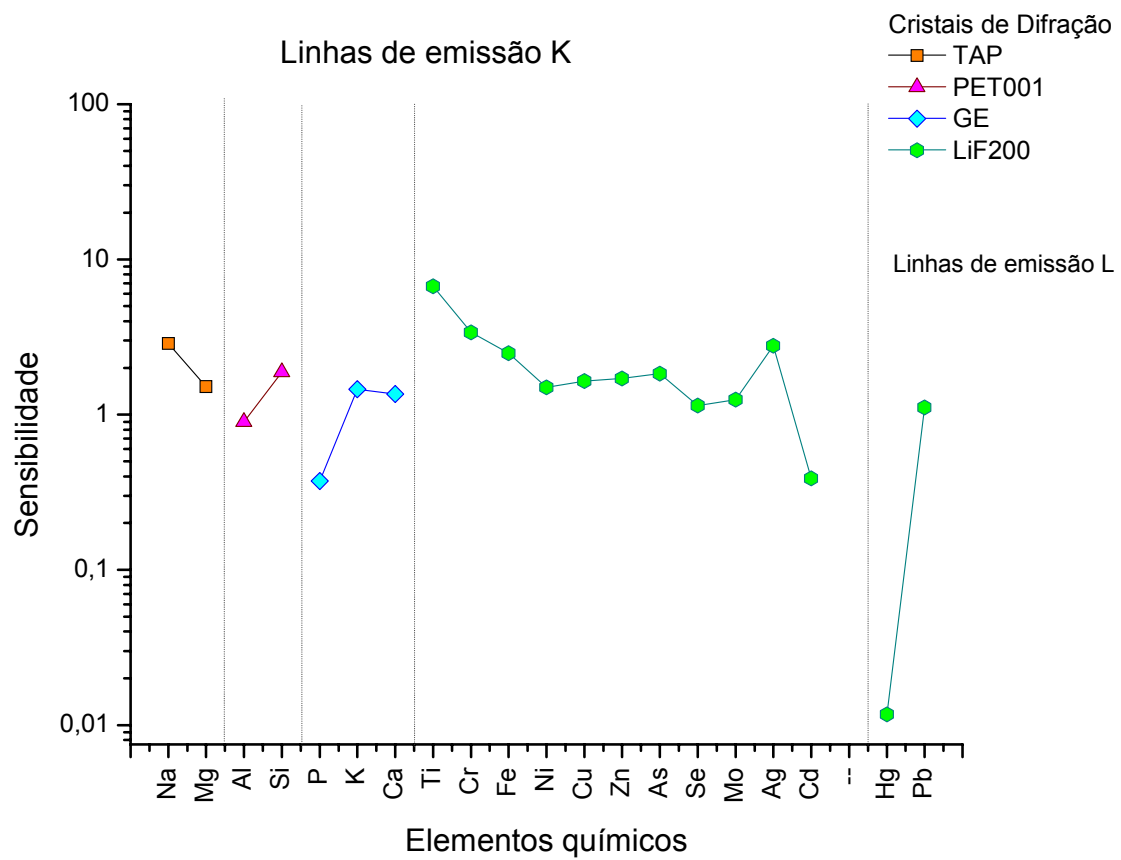
I T<sup>\*\*</sup> = Intensidade calculada - Método de Parâmetros Fundamentais (kcps).



APÊNDICE G – Curva de sensibilidade instrumental, do SRM 2584, para as linhas de emissão K e L do espectrômetro de fluorescência de raios X, WDXRF RIGAKU Co., RIX 3000.



APÊNDICE H– Curva de sensibilidade instrumental, do SRM 2781, para as linhas de emissão K e L do espectrômetro de fluorescência de raios X, WDXRF RIGAKU Co., RIX 3000.



**APÊNDICE I - Condições de medidas utilizadas para a obtenção das curvas de calibração (Cromatógrafo GCMS SHIMADZU, QP2010 Plus)**

---

**Condições experimentais GCMS**

---

Modelo :GCMS-QP2010Plus

**-GC-**

Coluna : Rtx-5ms 30m, 0,25mm DI e df=0,25um

Temp. da Coluna : 80°C(1min) → 45°C/min → 130°C (0min)

12°C/min → 180°C(0min) → 7°C/min → 240°C(0min)

Gás de Arraste : He 33cm/seg de velocidade linear

Injeção a alta pressão : 100KPa (1,5min)

(High pressure injection)

Temp. do injetor : 230°C

Modo de Injeção : Splitless (1min)

Volume de injeção : 1µl

**-MS-**

Temp. da Interface : 250°C

Temp. da fonte de íon : 200°C

Faixa de massa : 45 a 450 m/z

Intervalo de scan : 0,5s

---

APENDICE J – Testes estatísticos para a determinação dos *outliers*

A distância de *Mahalanobis* quadrática é um método que se verifica a hipótese de aceitação ou rejeição dos dados a um determinado nível de confiança, a qual é dada pela Eq. abaixo:

$$d_M^2(\vec{x}, \vec{y}) = {}^t (\vec{x} - \vec{y}) S_y^{-1} (\vec{x} - \vec{y})$$

Na qual,

${}^t$  ≡ matriz transposta;

$\vec{x}$  ≡ vetor da amostra no espaço m-dimensional que contém as concentrações de m elementos (vetor da média das amostras);

$\vec{y}$  ≡ vetor da média de todo o grupo;

$S_y^{-1}$  ≡ matriz de covariância do grupo que contém o quadrado da dispersão na diagonal.

Considerando as incertezas das medidas aplicou-se a distância de *Mahalanobis* modificada (Beier e Mommsen, 1994 apud Toyota):

$$d_{M+U,n,c,dil,red}^2(\vec{x}, \vec{y}) = \frac{1}{m-1} \sum_{k=1}^m \frac{(f_o x_k - y_k)^2}{f_o^2 \sigma_{Xk}^2 + \sigma_{Yk}^2}$$

Na qual,

$x_k$  e  $y_{Yk}$  ≡ valores das concentrações do elemento k nas amostras ou grupos x e y;

$\sigma_{Xk}$  e  $\sigma_{Yk}$  ≡ incertezas correspondentes;

$f$  ≡ fator de diluição;

O  $f$  entre duas amostras x e y pode ser calculado por meio da Eq. que segue (Beier e Mommsen, 1994 apud Toyota):

$$\frac{\partial}{\partial f} = \left[ {}^t(f\vec{x} - \vec{y})(f^2S_x + S_y)^{-1}(f\vec{x} - \vec{y}) \right] = 0$$

Posteriormente, foi aplicado o teste de Shapiro-Wilk (W) para testar a normalidade das amostras, o qual seguiu as etapas:

- Primeiramente foram consideradas duas hipóteses:

$H_0$ : A amostra provém de uma população normal;

$H_1$ : A amostra não provém de uma população normal.

- Em seguida, foram ordenados os números de observações (N) da amostra:

$$x_1 \leq x_2 \leq x_3 \leq \dots \leq x_N$$

- Calculou-se:

$$\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^N x_i)^2}{N} = \sum_{i=1}^N x_i^2 - N\bar{x}^2$$

- Posteriormente:

$$b = \sum_{i=1}^{N/2} \alpha_{N-i+1} \cdot (x_{N-i+1} - x_i)$$

Os N sendo ímpares: desprezam-se as observações medianas

- Calculou-se o valor de W:

$$W = \frac{b^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$

- Por fim, decidiu-se:

Rejeitar  $H_0$  ao nível de significância  $\alpha$  ao passo que:

$$W_{calc} < W_{\alpha}$$

## APÊNDICE K – Procedimento da análise dos fatores

O procedimento da análise dos fatores pode ser expresso por:

$$X_j = \sum_{r=1}^p a_{jr} f_r + e_j$$

Na qual,

$x_j$   $\equiv$  variável original, existindo "m"  $x_j$ ;

$p$   $\equiv$  número "especificado" de fatores;

$a_{jr}$   $\equiv$  coeficiente que representa o carregamento da j'ésima variável sobre o r'ésimo fator;

$f_r$   $\equiv$  r'ésimo fator,

$e_j$   $\equiv$  variação casual única relativa a variável original  $x_j$ .

As variáveis, expressas em termos de vetores num sistema de coordenadas ortogonais, em que o comprimento representa a magnitude, agrupar-se-ão conforme o relacionamento entre si. Por esses agrupamentos de vetores poderão passar eixos, denominados fatores, que acusarão, pelo valor da projeção dos vetores sobre os eixos, a carga fatorial (*factor loading*) das variáveis sobre si. Esses fatores representam o número mínimo de causas que condicionam um máximo de variabilidade existente. A comunalidade (*communality*),  $h^2$ , isto é, a soma dos quadrados das cargas fatoriais das variáveis sobre cada fator indica a eficiência dos mesmos na explicação da variabilidade total.

Os fatores são encontrados fazendo com que o primeiro eixo esteja em tal posição que a soma dos quadrados dos pesos fatoriais em relação a ele seja maximizada, o que equivale a colocá-lo paralelamente ao principal agrupamento de vetores. O segundo eixo é colocado ortogonalmente, de modo que também

seja maximizada a soma de quadrados dos pesos fatoriais para este segundo eixo, e assim por diante quanto aos demais fatores.

Uma das dificuldades resultantes deste procedimento é que o padrão de carregamento para cada componente pode não fornecer dimensões facilmente interpretáveis. Por exemplo, em uma matriz de coeficientes de correlação em que nenhum dos coeficientes é particularmente alto, o padrão de carregamento que pode ocorrer com respeito ao primeiro fator pode ser da mesma ordem relativa de magnitude que o existente em relação ao segundo fator, ao terceiro fator e assim por diante. Haverá necessidade, então, de uma rotação dos eixos fatoriais. A finalidade dessa rotação é maximizar colocando os eixos fatoriais numa única posição tal que cada fator possa ser interpretado pelos maiores carregamentos possível relacionados com o menor número de variáveis possível.

Quando se está interessada no relacionamento entre variáveis, o cálculo dos autovalores e autovetores são feitos a partir de uma matriz padronizada de variâncias-covariâncias, isto é, uma matriz de coeficientes de correlação entre “p” variáveis, tendo todas o mesmo peso.

Os autovetores são calculados de tal modo a definir “m” vetores com tamanho unitário. Isso é conseguido multiplicando cada elemento do autovetor normalizado pela raiz quadrada do correspondente autovalor. O resultado é um fator, ou seja, um vetor constituído por cargas fatoriais.

A matriz de variâncias e covariâncias observadas,  $[S^2]$ , é igual ao produto da matriz de carregamentos fatoriais (*factor loading*)  $[A^R]$ , de dimensões  $m \times p$ , multiplicada pelo seu transposto, mais uma matriz diagonal de variâncias únicas,  $[\text{var } E_{jj}]$ .

$$[S^2] = [A^R] \cdot [A^R]' + [\text{var } E_{jj}]$$

Como na análise fatorial  $p < m$ , a variância nas  $m$  variáveis é, portanto, derivada dos  $p$  fatores, porém a contribuição é feita por fontes únicas que afetam independentemente as  $m$  variáveis originais. Esses  $p$  fatores subjacentes são conhecidos como fatores comuns e resumem a contribuição independente como um único fator.

Deve ser notado que  $p$  deve ser conhecido previamente à análise e isso implica numa restrição. Caso  $p$  não seja especificado a partição de variáveis entre os fatores comuns e o fator único torna-se indeterminada. Os autovalores e, conseqüentemente, os fatores, representam a proporção da variância total explicada pelo respectivo autovetor e cada carga fatorial é proporcional à raiz quadrada da quantia de variância atribuída pela respectiva variável ao fator.

As comunalidades ( $h_j^2$ ) indicam quanto da variabilidade total está sendo explicada pelo conjunto de fatores. Para que os " $p$ " fatores ortogonais situados no espaço " $m$ " dimensional sejam mais facilmente entendidos é necessário que estejam em tal posição, de modo que as projeções de cada variável sobre o eixo fatorial situem-se o melhor possível, seja junto a extremidade, seja junto à origem. Em outras palavras, haverá necessidade de um critério de maximização da variância dos carregamentos sobre os fatores, o que é conseguido pela rotação dos eixos fatoriais.

$$S_K^2 = \frac{p \sum_{j=i}^m (a_{jp}^2 / h_j^2)^2 - (\sum_{j=i}^m a_{jp}^2 / h_j^2)^2}{p^2}$$



Na qual,

$S_k^2$   $\equiv$  variância das cargas fatoriais,

$p$   $\equiv$  número de fatores;

$m$   $\equiv$  carregamento da variável  $j$  no fator  $p$ ;

$a_{jp}$   $\equiv$  comunidade da  $j$ 'ésima variável;

$h_j^2$   $\equiv$  comunidade da  $j$ 'ésima variável;

A quantidade que se deseja maximizar é:

$$V = \sum_{k=1}^p S_k^2$$

Finalmente, depois de encontrada a matriz fatorial rotada se a mesma for multiplicada pela matriz inicial de dados obtêm-se uma matriz dos "*factor score*". Esses "*factor score*" representam estimações das contribuições dos vários fatores a cada observação original e podem ser utilizados na classificação de amostras. Maiores detalhes podem ser encontrados em Davis (1986) ou Reyment e Jöreskog (1993)

APÊNDICE L – Equações para o cálculo do ingresso ao receptor a partir da ingestão, contato dérmico e inalação

Para o cálculo do ingresso a partir da ingestão de poeira contaminada aplicou-se a Eq. que se segue (CETESB, 2005).

$$I = C_s \times \frac{IR \times FI \times EF \times ED \times CF}{BW} \times \frac{1}{AT}$$

Na qual,

$I$ (mg kg <sup>-1</sup> dia)	≡	ingresso pela ingestão de poeira contaminada;
$C_s$ (mg kg <sup>-1</sup> )	≡	concentração do contaminante na poeira;
$IR$ (mg dia <sup>-1</sup> )	≡	taxa de ingestão da poeira;
$FI$	≡	fração ingerida da fonte;
$EF$ (dias ano <sup>-1</sup> )	≡	freqüência de exposição;
$ED$ (ano)	≡	duração da exposição;
$CF$ (10 <sup>-6</sup> kg mg <sup>-1</sup> )	≡	fator de conversão;
$BW$ (kg)	≡	peso corpóreo;
$AT$ (dias)	≡	período de exposição.

A equação utilizada para o cálculo do ingresso ao receptor a partir do contato dérmico com a poeira contaminada é (CETESB, 2005):

$$I = C_s \times \frac{SA \times AF \times ABS \times EF \times ED \times CF}{BW} \times \frac{1}{AT}$$

Na qual,

$I$ (mg kg <sup>-1</sup> dia)	≡	dose de ingresso pela ingestão;
$C_s$ (mg L <sup>-1</sup> )	≡	concentração do composto químico na poeira;
$SA$ (cm <sup>2</sup> )	≡	superfície da pele disponível para contato;
$AF$ (mg cm <sup>3</sup> )	≡	fator de aderência da poeira na pele;
$ABS$	≡	fator de absorção;
$EF$ (dias ano <sup>-1</sup> )	≡	freqüência de exposição;
$ED$ (ano)	≡	duração da exposição;
$CF$ (10 <sup>-6</sup> kg mg <sup>-1</sup> )	≡	fator de conversão;
$BW$ (kg)	≡	peso corpóreo;
$AT$ (dias)	≡	período de exposição.

Um receptor humano pode ser exposto a um composto químico de interesse presente no ar pelas seguintes vias de ingresso: inalação de vapores e de partículas.

Nos casos de exposição por via inalação de partículas, provenientes de poeiras contaminadas, deve ser considerado como meio contaminado o solo superficial. A Equação abaixo foi aplicada para o cálculo do ingresso ao receptor a partir da inalação de partículas presentes no ar (CETESB, 2005).

$$I = C_s \times \frac{IP \times FR \times FA \times ET \times ER \times ED}{BW} \times \frac{1}{AT}$$

Na qual,

$I$ (mg kg <sup>-1</sup> dia)	≡	ingresso a partir da inalação de vapores presentes no ar;
$C_s$ (mg kg <sup>-1</sup> )	≡	concentração do contaminante na poeira;
$IP$ (Kg hora <sup>-1</sup> )	≡	taxa de inalação de partículas;
$FR$	≡	fator de retenção de partículas no pulmão;
$FA$	≡	fator de absorção relativa;
$ET$ (horas dia <sup>-1</sup> )	≡	tempo de exposição;
$EF$ (dias ano <sup>-1</sup> )	≡	freqüência de exposição;
$ED$ (ano)	≡	duração da exposição;
$BW$ (kg)	≡	peso corpóreo;
$AT$ (dias)	≡	período de exposição.

APÊNDICE M – Valores das massas, em porcentagem (%), da análise por análise granulométrica

PA	Frações					
	840 µm (A)	840-300 µm (B)	300-150 µm (C)	150-75 µm (D)	75-63 µm (E)	<63 µm (F)
%						
1	36,24	22,15	8,05	8,72	4,70	20,13
2	47,70	21,76	5,86	8,37	3,77	12,55
3	28,77	30,19	11,79	8,49	5,19	15,57
4	19,30	19,30	8,77	11,40	8,77	32,46
5	31,21	10,83	6,37	19,11	6,37	26,11
6	23,91	12,50	23,37	25,00	4,35	10,87
7	18,97	20,11	17,82	27,59	4,02	11,49
8	27,67	19,50	18,24	12,58	3,14	18,87
9	18,72	27,27	21,39	10,16	9,09	13,37
10	25,32	35,44	8,86	8,86	8,86	12,66
11	16,99	8,74	19,42	19,42	11,17	24,27
12	23,78	1,62	25,95	25,95	1,62	21,08
13	31,09	13,99	15,54	15,54	7,77	16,06
14	22,52	41,44	9,01	9,01	4,50	13,51
15	21,66	17,83	18,47	18,47	6,37	17,20
16	87,67	2,24	2,24	2,24	1,12	4,48
17	85,69	3,41	2,90	2,90	1,70	3,41
18	95,59	0,59	0,42	0,59	0,42	2,38
19	93,76	1,16	1,16	0,58	1,04	2,31
20	70,85	5,18	6,93	6,87	2,36	7,81
21	41,78	2,08	52,22	0,80	0,58	2,54
22	37,45	10,51	25,49	2,50	3,42	20,63
23	75,09	5,81	3,29	3,52	0,84	11,44
24	87,93	1,87	1,45	1,96	0,94	5,87
25	9,59	13,01	6,85	13,01	6,85	50,68
26	32,33	9,77	8,65	7,89	3,01	38,35
27	28,76	13,72	15,04	10,18	6,19	26,11
28	92,40	1,60	1,04	1,32	1,57	2,07
29	82,30	3,68	1,92	2,42	2,12	7,56
30	87,73	2,95	1,47	1,64	0,82	5,40
31	96,13	1,10	0,65	0,77	0,25	1,09
32	88,06	5,70	3,48	1,74	0,45	0,56
33	85,99	6,03	4,66	2,06	0,53	0,73
34	92,52	1,24	0,80	1,24	0,75	3,45
35	86,26	1,76	1,58	2,65	1,17	6,58

APÊNDICE M – Valores das massas, em porcentagem (%), da análise por análise granulométrica

PA	Frações					
	840 µm (A)	840-300 µm (B)	300-150 µm (C)	150-75 µm (D)	75-63 µm (E)	<63 µm (F)
	%					
<b>36</b>	62,37	11,48	6,61	5,51	1,99	12,04
<b>37</b>	87,72	1,22	1,10	2,56	1,18	6,22
<b>38</b>	91,97	0,80	1,02	1,17	0,51	4,53
<b>39</b>	96,21	0,53	0,38	0,68	0,46	1,75
<b>40</b>	87,35	2,06	1,47	2,50	1,29	5,33
<b>41</b>	94,30	1,12	0,75	0,84	0,56	2,43
<b>42</b>	87,57	2,58	1,60	1,93	1,02	5,30
<b>43</b>	77,59	4,87	3,65	4,54	2,10	7,24
<b>44</b>	84,47	3,99	3,18	3,75	0,95	3,66
<b>45</b>	84,45	3,93	1,80	2,29	0,98	6,55
<b>46</b>	94,30	1,79	0,86	0,66	1,06	1,33
<b>47</b>	64,41	4,43	4,32	9,98	5,43	11,42
<b>48</b>	91,20	1,42	1,15	1,30	0,42	4,51
<b>49</b>	66,64	9,96	8,70	7,89	2,42	4,39
<b>50</b>	61,50	9,28	4,57	4,19	2,41	18,04
<b>51</b>	63,16	5,85	5,85	2,92	5,85	16,37
<b>52</b>	82,90	4,99	2,85	3,33	1,43	4,51
<b>53</b>	86,22	1,76	1,59	2,66	1,18	6,59
<b>54</b>	44,44	5,90	6,60	16,32	5,21	21,53
<b>55</b>	83,51	3,16	2,21	2,78	0,77	7,57
<b>56</b>	76,76	3,20	3,41	4,48	5,33	6,82
<b>57</b>	92,13	1,70	1,02	1,09	1,36	2,71
<b>58</b>	87,71	3,16	2,49	2,66	1,50	2,49
<b>59</b>	84,30	4,96	2,89	2,07	1,65	4,13
<b>60</b>	92,20	2,49	1,35	1,35	0,52	2,08
<b>61</b>	93,54	1,45	0,78	0,89	1,11	2,23
<b>62</b>	93,21	1,28	0,77	0,90	1,28	2,56
<b>63</b>	92,13	1,20	1,33	1,33	1,33	2,67
<b>64</b>	86,52	2,25	2,25	2,25	2,25	4,49
<b>65</b>	94,15	0,97	0,97	0,49	0,97	2,44
<b>66</b>	72,10	1,73	1,73	4,68	7,28	12,48
<b>67</b>	72,36	3,11	3,11	5,28	5,28	10,87
<b>68</b>	60,27	10,05	7,79	10,16	5,42	6,32
<b>69</b>	80,00	3,06	2,50	4,17	1,39	8,89
<b><math>\bar{x}</math></b>	<b>67±28</b>	<b>8±9</b>	<b>7±9</b>	<b>6±7</b>	<b>3±3</b>	<b>10±9</b>
<b>50-P</b>	<b>82</b>	<b>4</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>7</b>
<b>IC</b>	<b>9,6-96,2</b>	<b>0,5-41,4</b>	<b>0,4-52,2</b>	<b>0,5-27,6</b>	<b>0,2-11,2</b>	<b>0,6-50,7</b>

APÊNDICE N – Valores das concentrações totais dos constituintes inorgânicos determinados em poeira por WDXRF, de cada ponto de amostragem na Fração D

PA	Concentração de elementos																				
	Si	Ca	Mg	Al	S (%)					(µg g <sup>-1</sup> )											
					S	Fe	K	Cl	Na	Zn	Ti	P	Mn	Cu	Sr	Cr	Pb	Zr	Ni	Br	Rb
1	2,87	3,32	0,48	0,93	0,91	0,95	0,41	0,69	0,49	647	1493	784	149	196	47	77	65	33	80	29	7
2	3,02	2,23	0,47	0,83	0,67	1,12	1,11	1,49	1,33	996	1090	797	140	138	48	83	73	27	69	40	9
3	2,88	2,51	0,38	1,07	0,53	0,84	0,79	0,92	0,54	542	1244	959	174	212	50	75	32	24	61	21	5
4	1,31	0,92	0,14	0,32	1,29	0,51	0,36	1,34	0,63	2060	1117	1640	73	1093	35	46	42	27	55	11	5
5	1,30	1,61	0,19	0,56	0,77	0,44	0,35	0,77	0,53	800	1084	660	84	111	18	45	51	10	59	12	7
6	2,92	2,69	0,44	0,94	0,70	0,97	0,77	1,03	0,79	728	1276	847	150	182	48	79	57	28	70	30	7
7	2,49	3,26	0,35	0,88	0,74	0,64	0,55	0,87	0,61	625	1220	775	124	151	34	64	44	16	59	16	5
8	3,90	2,92	0,58	1,29	0,85	1,17	0,59	0,76	0,56	847	1932	953	136	275	40	80	76	28	70	30	7
9	2,66	2,79	0,39	0,87	0,82	0,81	0,60	0,98	0,69	864	1310	902	124	277	39	69	54	23	65	24	6
10	3,40	3,61	0,52	1,04	0,82	0,98	0,74	1,06	0,88	792	1451	819	130	182	41	79	66	20	66	35	6
11	2,63	2,88	0,39	0,77	0,90	0,81	0,69	1,20	0,88	1079	1204	997	119	286	43	70	55	24	58	27	7
12	3,16	4,32	0,55	0,97	0,78	2,63	0,47	0,83	0,67	720	1625	853	109	265	29	79	45	12	60	9	3
13	3,07	2,91	0,71	0,93	0,79	1,34	0,60	0,93	0,69	851	1368	894	128	266	38	74	58	24	62	22	6
14	2,96	3,33	0,52	0,92	0,77	0,86	0,58	0,93	0,72	829	1464	890	119	258	35	75	51	17	61	19	5
15	5,55	3,08	0,68	2,04	0,75	1,20	0,64	0,71	0,53	710	2375	974	141	222	45	74	83	36	60	19	6
16	2,50	1,12	0,35	0,89	0,75	0,65	0,45	0,89	0,71	664	1664	818	67	373	9	86	26	6	54	9	2
17	3,29	5,67	0,49	1,00	0,93	0,64	0,52	0,93	0,76	534	1332	705	113	131	34	73	50	14	57	2	3
18	3,69	6,17	0,82	1,00	0,64	0,78	0,45	0,67	0,54	963	1880	1037	147	291	43	78	59	15	70	2	5
19	2,93	2,96	0,44	0,96	0,81	0,79	0,56	0,93	0,67	879	1.476	931	121	308	36	71	53	21	63	16	5
20	3,02	3,19	0,50	0,96	0,80	1,13	0,62	0,95	0,72	815	1.428	881	127	238	39	74	56	21	63	24	6
21	7,37	3,03	0,89	2,65	0,74	1,38	0,59	0,47	0,34	668	3336	947	132	194	44	76	154	51	66	15	7
22	4,14	4,23	0,70	1,21	0,89	1,47	0,59	0,77	0,64	858	2161	1014	148	274	40	89	85	22	72	27	7
23	7,56	2,28	1,09	3,72	0,70	1,83	0,45	0,40	0,28	606	4105	1094	114	107	37	83	96	53	41	18	6
24	7,18	3,77	0,69	1,59	0,78	0,92	0,73	0,53	0,41	729	2567	799	149	280	51	69	118	48	90	11	7

APÊNDICE N – Valores das concentrações totais dos constituintes inorgânicos determinados em poeira por WDXRF, de cada ponto de amostragem na Fração D

PA	Concentração de elementos (%)										(µg g <sup>-1</sup> )										
	Si	Ca	Mg	Al	S	Fe	K	Cl	Na	Zn	Ti	P	Mn	Cu	Sr	Cr	Pb	Zr	Ni	Br	Rb
25	3,94	3,82	0,77	1,11	0,98	1,68	0,51	0,51	0,47	832	2134	1018	155	273	39	102	81	20	82	52	9
26	3,88	3,81	0,74	1,25	1,09	1,74	0,55	0,56	0,49	957	2115	989	167	375	39	109	92	21	89	68	11
27	4,84	2,83	0,59	1,76	0,75	1,17	0,64	0,90	0,69	756	2330	1401	140	232	43	74	84	31	51	17	5
28	3,82	3,57	0,64	1,35	1,10	1,63	0,58	0,53	0,48	1040	2323	1081	168	396	38	100	89	29	130	57	6
29	4,06	4,07	0,90	0,88	0,86	1,72	0,44	0,49	0,47	624	1945	954	141	149	40	104	72	11	34	47	12
30	2,27	4,59	0,94	0,83	0,77	0,56	0,40	0,42	0,39	580	2421	1197	92	94	48	66	44	17	38	54	11
31	6,80	3,59	0,50	2,03	0,61	1,03	0,70	0,44	0,29	403	1781	1012	212	343	59	64	41	34	72	2	6
32	4,91	3,60	0,80	1,63	0,87	1,41	0,55	0,56	0,46	765	2544	1049	141	237	42	87	91	30	69	33	8
33	9,58	2,68	0,50	2,73	1,04	0,95	1,15	1,23	0,72	688	3772	1761	191	112	80	58	24	34	27	21	3
34	0,97	0,50	0,10	0,53	0,37	0,23	0,04	0,11	0,05	189	1961	238	44	29	27	1	1	11	20	2	2
35	1,25	1,26	0,13	0,55	0,84	0,54	0,50	1,08	0,61	536	1178	705	150	182	10	104	31	5	83	3	1
36	3,84	2,14	0,35	1,16	0,14	0,63	0,41	0,15	0,17	119	1744	323	118	72	42	1	1	40	28	3	4
37	3,85	4,53	0,71	1,75	1,13	1,40	0,79	1,52	1,19	1163	3363	1555	187	357	43	98	150	20	42	1	6
38	0,92	1,36	0,12	0,50	1,95	0,91	0,52	1,41	0,81	955	1603	953	99	461	18	95	119	14	36	6	4
39	2,64	2,90	0,48	1,21	0,99	1,11	0,67	1,51	1,05	1052	2338	1392	137	342	32	106	210	20	43	9	3
40	4,34	3,74	0,58	1,64	0,95	1,41	0,76	1,30	1,12	1119	2575	1880	166	345	36	125	223	26	41	11	22
41	3,38	2,60	0,37	1,61	0,91	1,36	0,75	1,50	1,14	1083	2098	1561	191	418	39	103	160	19	48	15	6
42	3,94	2,90	0,41	1,70	0,82	1,43	0,74	1,72	1,63	1064	2468	5153	157	353	34	120	183	20	37	12	1
43	2,77	2,01	0,31	1,25	0,76	1,10	0,70	1,80	1,24	1023	1790	1487	144	455	28	95	171	12	49	13	5
44	5,28	4,71	0,73	1,89	0,88	1,32	0,73	0,56	0,61	1038	2344	969	215	565	56	140	98	25	108	100	20
45	2,77	2,75	0,36	1,12	0,94	0,99	0,62	1,24	0,92	1094	1897	1477	137	405	30	96	129	16	58	18	6
46	2,56	1,62	0,19	1,06	0,75	0,84	0,83	2,15	1,22	1014	1898	1346	120	576	21	79	72	12	43	10	4
47	4,51	3,22	0,33	1,37	1,06	1,08	0,71	1,20	1,09	1165	2264	1245	199	173	54	101	80	13	53	15	7



APÊNDICE N – Valores das concentrações totais dos constituintes inorgânicos determinados em poeira por WDXRF, de cada ponto de amostragem na Fração D

PA	Concentração de elementos (%)										(µg g <sup>-1</sup> )										
	Si	Ca	Mg	Al	S	Fe	K	Cl	Na	Zn	Ti	P	Mn	Cu	Sr	Cr	Pb	Zr	Ni	Br	Rb
48	4,72	3,72	0,95	1,19	0,49	1,97	2,24	2,72	2,74	722	1318	6807	974	173	142	1	78	14	49	12	22
49	2,07	1,15	0,21	0,36	0,26	0,51	0,32	0,41	0,23	2239	823	363	71	261	21	16	157	12	82	1	2
50	2,27	1,84	0,26	0,93	1,26	0,88	0,78	1,33	1,03	1030	2345	1308	154	272	21	81	69	10	103	15	2
51	2,45	1,76	0,25	0,96	0,79	0,67	0,50	1,42	0,91	1209	2112	790	114	958	27	67	78	11	62	12	3
52	1,49	2,02	0,27	0,61	1,10	0,51	0,39	0,66	0,46	602	869	848	102	197	21	124	34	12	42	11	3
53	1,70	6,01	0,34	0,76	0,61	0,64	0,53	1,25	0,77	712	1404	1024	90	227	23	85	41	8	42	13	4
54	1,29	0,54	0,11	0,34	1,18	0,66	0,17	1,68	0,50	370	997	530	108	170	54	58	35	44	70	13	14
55	1,50	0,72	0,29	0,44	0,70	0,57	0,14	0,59	0,22	367	825	567	130	62	68	58	56	55	54	10	13
56	3,59	2,34	0,44	1,32	0,43	1,18	0,63	0,49	0,54	641	2227	620	153	215	43	73	150	30	35	1	5
57	1,37	1,03	0,18	0,37	1,06	0,58	0,22	1,21	0,45	636	980	912	104	142	52	54	44	42	60	11	11
58	0,60	0,39	0,06	0,16	1,42	0,36	0,14	1,46	0,50	1200	803	1170	49	110	23	41	31	15	40	9	7
59	1,18	0,39	0,09	0,22	1,03	0,46	0,12	1,21	0,51	1260	992	1860	63	107	36	44	34	55	67	11	5
60	2,83	2,68	0,19	0,74	2,44	0,84	0,53	1,34	0,93	1204	2181	1892	108	437	94	47	68	15	50	10	4
61	3,12	1,06	0,19	0,81	0,74	0,71	0,47	1,18	1,03	2165	1520	2441	70	349	26	50	38	11	71	11	10
62	3,07	1,11	0,18	0,81	1,06	0,75	0,62	1,19	1,26	2328	1564	2492	93	381	28	65	31	15	76	8	4
63	2,43	1,07	0,16	0,66	0,94	0,73	0,43	1,31	0,98	3648	1536	1941	82	4244	25	54	56	13	71	9	2
64	1,15	2,23	0,47	0,36	0,88	0,52	1,50	1,41	0,76	959	949	1834	128	128	17	59	1	4	53	18	2
65	1,08	1,42	0,12	0,55	0,48	0,38	0,27	0,38	0,38	595	2290	544	76	275	11	539	719	7	65	1	1
66	1,10	1,07	0,12	0,57	0,37	0,40	0,23	0,29	0,03	476	2268	511	64	235	12	725	1346	5	35	1	1
67	1,00	0,99	0,11	0,56	0,35	0,41	0,22	0,31	0,25	441	2207	464	67	118	10	614	1263	184	47	1	1
68	4,90	12,45	0,54	1,42	9,02	1,09	0,55	0,21	0,17	1631	4469	301	146	602	739	63	460	19	154	9	24
69	1,34	1,38	0,17	0,52	0,73	0,43	0,38	1,27	0,75	1202	1294	589	75	461	22	73	60	11	71	12	10
$\bar{x}$	3,2	2,8	0,4	1,1	1,0	1,0	0,6	1,0	0,7	938	1.856	1.196	138	339	48	98	125	24	61	18	7
50-P	2,9	2,8	0,4	1,0	0,8	0,9	0,6	0,9	0,6	831	1.786	964	129	260	38	76	67	20	60	13	6
Min	0,6	0,4	0,1	0,2	0,1	0,2	0,04	0,1	0,03	119	803	238	44	29	9	1	1	4	20	1	1
Max	9,6	12,5	1,1	3,7	9,0	2,6	2,2	2,7	2,7	3.648	4.469	6.807	974	4.244	739	725	1.346	184	154	100	24

APÊNDICE O – Valores das concentrações totais dos constituintes inorgânicos determinados em poeira por WDXRF, de cada ponto de amostragem na Fração E

PA	Concentração de elementos																				
	Si Ca Mg Al S (%)					(µg g <sup>-1</sup> )															
	Si	Ca	Mg	Al	S	Fe	K	Cl	Na	Zn	Ti	P	Mn	Cu	Sr	Cr	Pb	Zr	Ni	Br	Rb
1	4,41	3,07	1,12	1,39	1,01	1,45	0,58	0,66	0,49	1077	1288	745	122	103	39	81	70	35	75	60	12
2	4,34	3,60	0,58	1,49	0,75	1,20	0,65	0,62	0,49	850	1072	856	158	123	53	95	94	28	79	57	7
3	4,24	2,65	0,42	1,60	0,73	1,28	0,78	1,20	0,83	1169	1221	1060	168	154	50	72	80	37	76	15	7
4	3,65	2,17	0,44	1,16	0,75	1,02	0,59	0,72	0,67	1172	1092	875	169	332	46	96	131	20	81	12	9
5	2,12	2,08	0,30	0,99	0,99	0,81	0,56	1,20	0,81	1507	1110	805	134	136	19	105	78	12	53	10	3
6	4,33	3,11	0,71	1,49	0,83	1,31	0,67	0,83	0,60	1032	1194	887	149	127	47	83	81	33	77	44	9
7	4,01	3,06	0,55	1,40	0,81	1,09	0,68	0,93	0,72	1109	1023	680	222	114	45	96	102	24	74	14	7
8	4,81	2,63	0,62	1,70	0,92	1,22	0,78	1,01	0,59	803	1011	892	201	213	47	100	86	33	76	23	11
9	4,38	2,93	0,63	1,53	0,85	1,21	0,71	0,92	0,64	981	1076	820	191	151	46	93	90	20	66	27	9
10	5,83	3,03	1,99	2,00	0,53	1,49	0,65	0,41	0,34	557	1060	928	356	181	71	89	168	75	70	3	11
11	6,24	2,40	3,75	1,21	0,52	0,81	0,51	0,29	0,26	894	1166	698	144	174	40	78	73	14	41	11	4
12	3,38	3,18	0,80	1,10	0,71	0,79	0,52	0,74	0,58	991	1481	666	186	590	31	82	70	13	58	10	4
13	4,13	2,90	0,95	1,36	0,77	1,07	0,62	0,78	0,58	739	1216	794	184	192	42	88	89	25	67	23	7
14	4,37	2,76	1,47	1,30	0,64	0,98	0,56	0,63	0,50	880	1209	732	189	329	42	80	91	27	60	10	6
15	6,17	3,68	1,83	2,28	0,62	1,36	0,56	0,41	0,30	712	2286	939	196	213	51	92	101	50	64	11	9
16	2,51	1,17	0,69	0,77	0,58	0,62	0,44	0,72	0,47	955	1156	545	86	821	16	68	40	6	37	10	3
17	4,15	4,37	0,79	1,45	0,95	0,97	0,66	0,85	0,65	988	1654	706	329	455	39	121	94	15	65	3	5
18	3,48	4,01	0,90	1,07	0,61	0,80	0,45	0,66	0,61	1029	1632	748	143	493	39	58	75	17	73	3	3
19	3,90	2,98	0,79	1,36	0,78	1,06	0,59	0,78	0,59	1.051	1.390	809	167	314	39	88	85	24	67	20	6
20	4,61	2,89	1,27	1,46	0,73	1,11	0,63	0,73	0,53	887	1.159	788	202	230	46	88	94	29	66	18	7
21	7,56	2,28	1,09	3,72	0,70	1,83	0,45	0,40	0,28	606	4105	1094	114	107	37	83	96	53	41	18	6
22	3,78	3,45	0,88	1,32	0,81	1,27	0,58	0,65	0,58	1035	1911	840	225	468	45	94	155	32	75	36	8
23	5,32	2,26	1,89	2,50	0,77	1,51	0,44	0,48	0,32	1036	3132	896	143	175	40	120	113	66	58	17	18
24	3,93	3,64	0,69	1,22	0,68	0,98	0,59	0,58	0,44	1082	1921	555	220	388	53	103	115	26	66	9	6

APÊNDICE O – Valores das concentrações totais dos constituintes inorgânicos determinados em poeira por WDXRF, de cada ponto de amostragem na Fração E

PA	Concentração de elementos																				
	(%)										$(\mu\text{g g}^{-1})$										
	Si	Ca	Mg	Al	S	Fe	K	Cl	Na	Zn	Ti	P	Mn	Cu	Sr	Cr	Pb	Zr	Ni	Br	Rb
25	3,54	3,89	0,91	1,10	0,96	1,25	0,59	0,60	0,59	906	2004	1092	166	320	45	111	108	47	113	49	19
26	4,87	5,69	1,46	1,22	0,61	0,80	0,46	0,43	0,40	626	1507	757	132	141	53	113	86	20	53	2	6
27	2,91	3,35	0,49	1,16	0,84	1,03	0,62	1,06	0,82	1056	1897	994	173	555	34	98	103	21	59	16	10
28	3,76	3,79	0,69	1,54	1,31	1,87	0,63	0,65	0,51	1206	2077	933	193	579	39	124	115	24	103	101	14
29	3,17	3,72	0,61	1,29	0,98	1,48	0,59	0,76	0,70	1000	2325	934	331	454	39	109	113	14	62	105	2
30	2,13	3,70	0,68	0,89	0,62	0,70	0,41	0,57	0,51	802	1790	804	136	445	31	61	75	17	46	67	2
31	5,91	3,45	0,45	1,97	0,59	1,15	0,76	0,50	0,31	468	1969	1080	222	428	67	74	55	44	110	5	7
32	4,10	3,58	0,94	1,60	0,83	1,27	0,54	0,62	0,51	935	2267	890	183	363	42	102	108	32	68	42	9
33	7,41	7,59	1,63	1,98	1,23	1,41	1,96	1,09	0,51	1333	3083	1897	476	305	485	81	43	54	63	32	31
34	2,33	2,19	0,32	1,21	0,87	0,51	0,20	0,25	0,14	357	2891	493	91	67	49	47	21	16	37	13	3
35	1,79	1,56	0,19	0,74	0,78	0,73	0,57	1,03	0,67	737	1391	794	182	201	20	83	46	9	52	9	3
36	4,07	2,36	0,39	1,39	0,15	0,85	0,69	0,17	0,25	145	1664	373	159	96	51	12	8	70	27	3	6
37	3,11	2,33	0,49	1,25	0,71	1,52	0,58	0,81	0,83	1508	2789	867	208	739	39	73	478	37	56	7	6
38	1,78	2,11	0,26	0,93	1,34	0,99	0,64	1,59	1,03	1304	2025	1042	151	1095	20	91	127	14	38	4	4
39	2,91	2,83	0,49	1,41	0,69	1,20	0,68	1,40	1,01	1370	2180	1266	181	1006	32	81	137	26	51	17	2
40	4,28	3,31	0,57	1,83	0,77	1,47	0,83	1,32	1,14	1199	2412	1581	227	424	48	81	151	27	64	14	17
41	4,14	2,78	0,44	2,01	0,72	1,43	0,79	1,43	1,13	1257	2239	1476	247	758	41	88	132	28	41	17	14
42	4,29	2,81	0,49	2,01	0,80	1,52	0,88	1,68	1,51	1298	2515	2544	428	539	43	103	173	25	65	17	7
43	5,22	3,03	0,55	2,41	0,87	1,70	0,96	1,78	1,59	1501	2890	1720	234	622	51	127	210	24	60	21	23
44	3,72	3,71	0,58	1,33	0,82	1,22	0,60	0,55	0,58	979	1968	850	191	515	46	104	124	21	92	15	15
45	3,12	2,90	0,42	1,36	0,81	1,10	0,67	1,20	0,95	1433	2045	1213	189	847	32	89	118	18	64	13	8
46	3,70	2,17	0,32	1,57	0,88	1,17	1,02	2,31	1,35	1530	1906	1232	194	195	44	68	92	29	62	15	8
47	4,75	3,69	0,39	1,57	1,10	1,26	0,78	1,16	1,15	1364	2483	1285	217	200	64	88	97	21	64	12	8

APÊNDICE O – Valores das concentrações totais dos constituintes inorgânicos determinados em poeira por WDXRF, de cada ponto de amostragem na Fração E

PA	Concentração de elementos (%)										(µg g <sup>-1</sup> )										
	Si	Ca	Mg	Al	S	Fe	K	Cl	Na	Zn	Ti	P	Mn	Cu	Sr	Cr	Pb	Zr	Ni	Br	Rb
48	2,64	3,73	0,80	1,17	0,47	1,05	1,93	1,95	1,91	1159	1229	4441	659	476	148	96	72	35	57	22	20
49	2,49	2,10	0,35	0,58	0,34	0,58	0,38	0,45	0,29	2981	926	490	98	280	28	22	172	18	86	10	3
50	2,85	2,12	0,31	1,19	1,31	1,08	0,86	1,38	1,09	1283	2836	1458	178	353	26	73	70	11	126	14	4
51	2,65	1,77	0,29	1,21	0,70	0,80	0,57	1,32	0,90	2621	2352	645	125	3547	19	78	66	14	73	17	2
52	1,93	2,35	0,36	0,83	0,93	0,64	0,48	0,69	0,51	595	1053	729	126	324	18	145	40	7	49	2	2
53	1,19	5,85	0,31	0,59	0,41	0,52	0,36	0,75	0,59	804	1148	759	82	702	15	73	9	4	26	3	4
54	2,54	0,95	0,35	0,70	0,82	0,86	0,18	0,99	0,39	500	1300	809	229	181	94	74	66	72	53	6	18
55	2,26	1,00	0,46	0,68	0,66	0,74	0,17	0,66	0,25	488	1090	692	174	83	92	67	69	67	37	7	16
56	3,85	3,34	0,53	1,46	0,64	1,02	0,60	0,84	0,68	827	2554	939	183,5	418	45	98	478	54	42	2	6
57	3,88	4,04	0,84	1,22	0,99	1,52	0,55	0,57	0,51	899	1094	970	182	86	42	66	59	23	32	68	11
58	1,29	0,54	0,11	0,34	1,18	0,66	0,17	1,68	0,50	1730	997	1530	108	170	54	58	35	44	70	13	14
59	1,18	0,47	0,11	0,31	1,16	0,56	0,16	1,45	0,47	1800	968	1340	72	761	36	76	55	43	76	12	11
60	1,32	2,26	0,16	0,44	2,40	0,80	0,53	1,38	0,88	1629	1544	982	109	1164	54	59	60	12	65	13	3
61	2,74	1,43	0,26	0,90	0,87	0,90	0,66	1,74	1,47	2086	1382	1671	129	1728	22	67	57	96	75	11	3
62	2,36	1,46	0,23	0,80	0,82	0,75	0,51	1,33	1,09	4182	1276	2282	122	5780	20	76	51	16	48	13	2
63	1,66	1,15	0,20	0,63	0,92	0,53	0,54	1,29	0,98	4882	1122	1143	85	8479	11	51	41	2	37	3	2
64	1,27	2,94	0,65	0,48	0,85	0,43	2,24	1,60	0,85	690	976	1968	173	471	12	68	11	3	40	15	2
65	1,02	0,97	0,13	0,51	0,39	0,38	0,24	0,30	0,34	494	2380	484	62	324	8	794	1452	7	33	1	6
66	1,05	0,82	0,12	0,57	0,31	0,39	0,20	0,20	0,23	372	2530	435	71	170	11	878	1884	6	36	2	3
67	1,19	0,97	0,13	0,67	0,31	0,44	0,22	0,26	0,27	424	2587	477	86	144	11	730	1481	210	34	2	2
68	4,67	12,39	0,59	1,50	8,63	0,98	0,62	0,22	0,16	1612	4068	293	181	409	614	87	456	37	75	11	14
69	2,77	2,25	0,29	0,92	0,70	0,76	0,50	1,15	0,80	1949	1819	707	137	1154	27	91	76	16	99	17	3
$\bar{x}$	3,5	2,9	0,7	1,3	0,9	1,0	0,6	0,9	0,7	1.181	1.799	1.025	184	648	56	116	170	31	62	19	8
50-P	3,7	2,9	0,6	1,3	0,8	1,0	0,6	0,8	0,6	1.030	1.643	881	176	330	42	87	90	25	64	13	7
Min	1,0	0,5	0,1	0,3	0,2	0,4	0,2	0,2	0,1	145	926	293	62	67	8	12	8	2	26	1	2
Max	7,6	12,4	3,7	3,7	8,6	1,9	2,2	2,3	1,9	4.882	4.105	4.441	659	8.479	614	878	1.884	210	126	105	31

APÊNDICE P – Valores das concentrações totais dos constituintes inorgânicos determinados em poeira por WDXRF, de cada ponto de amostragem na Fração F

PA	Concentração de elementos																				
	Si	Ca	Mg	Al	(%)					$(\mu\text{g g}^{-1})$											
					S	Fe	K	Cl	Na	Zn	Ti	P	Mn	Cu	Sr	Cr	Pb	Zr	Ni	Br	Rb
1	5,13	3,19	2,37	1,35	0,71	0,90	0,68	0,42	0,35	1264	1388	863	160	115	57	92	83	13	52	32	6
2	5,84	3,09	3,38	1,13	0,52	0,76	0,54	0,42	0,35	1474	1203	802	138	117	44	82	90	26	45	9	16
3	5,77	3,05	2,83	1,38	0,58	0,95	0,62	0,36	0,32	1084	1464	837	182	183	50	97	65	16	50	9	5
4	6,26	2,68	3,47	1,26	0,52	0,81	0,55	0,30	0,29	701	1158	890	164	150	44	71	62	15	43	9	6
5	5,79	2,53	3,04	1,31	0,54	0,89	0,64	0,34	0,30	864	1270	864	195	196	46	76	56	22	43	9	5
6	6,38	2,50	3,96	1,08	0,56	0,77	0,46	0,24	0,24	921	1157	709	143	201	45	76	95	10	35	15	3
7	6,30	2,26	4,34	0,90	0,43	0,64	0,42	0,27	0,23	752	973	536	138	126	30	72	115	15	31	6	3
8	6,60	1,84	3,95	1,50	0,48	0,94	0,51	0,27	0,22	1060	1167	581	115	262	35	87	57	19	49	17	4
9	6,14	2,08	3,92	1,12	0,55	0,72	0,49	0,28	0,23	744	1077	633	123	119	33	66	43	9	40	9	3
10	7,31	4,27	2,91	2,07	0,75	1,05	0,72	0,47	0,33	1096	1633	1062	232	171	61	157	94	18	69	12	5
11	9,76	3,14	5,14	1,99	0,75	1,00	0,68	0,45	0,30	963	1485	799	183	147	53	94	49	18	49	20	6
12	9,53	3,94	3,69	2,02	0,91	0,89	0,84	0,37	0,39	1067	1518	775	188	127	95	95	89	30	84	3	8
13	6,84	6,04	2,33	2,20	0,78	1,21	0,76	0,39	0,37	989	2071	1188	241	173	78	178	97	18	63	1	6
14	7,30	2,99	3,40	1,74	0,85	0,99	0,67	0,50	0,33	1336	1385	968	196	182	57	229	88	26	89	55	6
15	10,62	2,65	6,00	1,90	0,66	0,93	0,63	0,43	0,28	969	1405	729	187	134	49	87	63	12	47	12	6
16	5,62	2,38	1,40	1,65	0,65	1,19	0,58	0,63	0,47	2162	1909	681	212	2619	54	94	110	15	56	2	6
17	9,85	6,85	1,47	2,83	0,96	1,99	0,98	0,64	0,62	1196	2680	903	474	629	248	120	103	28	68	13	118
18	8,42	6,26	1,70	2,37	0,72	1,75	0,69	0,58	0,49	2588	2666	907	296	3157	206	113	110	26	82	2	30
19	7,03	3,63	2,85	1,68	0,65	1,13	0,66	0,46	0,39	1.367	1683	831	223	811	89	92	82	19	54	11	22
20	7,35	3,23	3,74	1,63	0,67	0,91	0,62	0,36	0,29	992	1385	806	173	168	54	117	81	18	57	15	5
21	1,87	22,29	3,46	0,67	0,17	0,30	0,21	0,04	0,08	121	1368	227	156	43	66	125	143	14	39	21	17
22	11,48	6,18	4,38	2,92	0,53	1,37	0,79	0,31	0,22	1032	2163	781	366	145	74	114	197	31	73	1	8
23	12,98	5,03	4,00	2,74	0,80	2,05	0,71	0,47	0,29	2188	3193	784	370	257	207	143	235	59	96	15	26
24	10,82	9,34	1,88	2,77	0,82	2,13	0,99	0,54	0,47	1641	3194	803	579	594	431	133	254	74	90	14	44

APÊNDICE P – Valores das concentrações totais dos constituintes inorgânicos determinados em poeira por WDXRF, de cada ponto de amostragem na Fração F

PA	Concentração de elementos																				
	(%)										$(\mu\text{g g}^{-1})$										
	Si	Ca	Mg	Al	S	Fe	K	Cl	Na	Zn	Ti	P	Mn	Cu	Sr	Cr	Pb	Zr	Ni	Br	Rb
25	3,53	5,28	1,00	1,43	0,87	1,34	0,87	0,54	0,52	943	2241	1400	277	541	61	134	107	31	95	80	8
26	7,24	5,43	1,84	2,62	0,87	1,31	0,87	0,36	0,34	742	2103	1171	266	165	87	111	80	22	72	10	28
27	6,25	4,45	1,34	2,04	0,78	1,57	0,90	0,81	0,71	5109	2206	1521	388	8143	166	110	114	33	73	8	27
28	7,90	7,95	1,17	2,72	1,38	3,01	0,95	0,55	0,53	1397	3180	1130	320	983	206	127	131	43	115	3	42
29	7,92	7,18	0,99	2,67	0,93	2,80	0,86	0,79	0,68	1532	3184	1205	402	968	257	162	155	35	91	131	99
30	6,34	5,16	1,76	2,01	0,81	1,49	0,75	0,70	0,58	1974	2035	1076	268	1968	101	146	100	28	75	14	15
31	9,63	6,34	0,94	3,12	0,55	1,45	1,00	0,34	0,32	628	2432	1109	490	463	114	96	80	60	123	2	9
32	5,97	4,77	1,67	1,93	0,76	1,34	0,80	0,74	0,60	1774	2054	1152	282	1788	94	118	108	27	67	17	15
33	11,13	14,18	2,00	3,25	1,14	2,01	1,65	0,65	0,40	935	4013	1764	872	363	700	117	38	68	54	2	29
34	2,06	0,91	0,25	1,00	0,31	0,44	0,05	0,07	0,06	190	2023	207	82	41	41	36	62	13	27	11	3
35	6,28	4,69	0,62	2,43	0,94	1,57	1,02	0,95	0,72	1316	2765	1303	506	219	95	156	184	26	74	1	9
36	7,90	1,94	0,44	2,68	0,15	1,15	0,67	0,12	0,36	169	1876	584	221	142	58	10	17	96	31	1	8
37	5,67	4,17	0,92	2,22	0,96	1,94	0,82	0,97	1,02	1686	3851	1036	322	527	65	98	1047	44	56	21	8
38	5,87	5,28	0,87	2,55	0,90	1,68	0,90	1,30	1,12	1720	3388	1651	262	1328	65	94	182	33	50	12	23
39	8,71	7,00	1,29	3,12	0,87	2,28	1,14	1,14	0,98	1561	3696	1886	340	1006	214	94	210	47	59	14	100
40	8,89	6,18	0,94	3,15	0,81	2,32	1,07	1,08	0,95	1334	3637	1927	443	623	225	112	205	43	67	1	47
41	7,09	4,18	0,66	3,21	0,72	2,05	0,99	1,19	1,04	1421	3141	1942	581	795	77	109	196	30	57	13	25
42	9,58	4,93	0,77	3,59	0,94	2,63	1,32	1,39	1,27	1555	3812	2788	550	683	246	90	241	60	70	16	112
43	7,28	3,96	0,65	3,08	0,82	2,07	1,04	1,46	1,38	1361	3327	1874	318	539	73	122	218	47	62	14	27
44	8,37	7,67	1,00	2,66	0,95	2,03	1,00	0,56	0,52	1404	2758	1278	379	1042	206	114	119	28	141	157	2
45	6,9	5,1	0,8	2,5	0,8	1,8	0,9	1,1	0,9	1875	2925	1557	360	1324	131	99	184	35	79	25	33
46	5,48	3,11	0,43	2,11	0,86	1,58	1,05	2,06	1,42	1614	2546	1353	240	449	54	95	70	35	64	10	8
47	6,42	5,07	0,52	2,06	1,01	1,60	0,88	0,97	1,04	1387	2732	1356	305	245	90	93	100	39	66	14	9

APÊNDICE P – Valores das concentrações totais dos constituintes inorgânicos determinados em poeira por WDXRF, de cada ponto de amostragem na Fração F

PA	Concentração de elementos (%)										(µg g <sup>-1</sup> )										
	Si	Ca	Mg	Al	S	Fe	K	Cl	Na	Zn	Ti	P	Mn	Cu	Sr	Cr	Pb	Zr	Ni	Br	Rb
48	6,59	6,64	1,17	2,27	0,60	1,78	2,47	1,99	1,80	1657	1910	5185	1177	472	598	122	101	31	74	21	100
49	5,38	4,33	0,70	1,16	0,46	0,93	0,52	0,55	0,42	3699	1610	676	181	1128	71	77	349	29	146	1	5
50	4,64	2,79	0,44	1,89	1,24	1,61	0,95	1,17	1,03	1426	2977	1560	242	373	52	82	128	15	122	14	9
51	4,29	2,44	0,41	1,84	0,80	1,32	0,79	1,47	1,17	3034	2380	730	358	3417	50	105	174	32	75	16	1
52	9,49	7,11	1,24	2,70	0,82	1,84	0,96	0,60	0,54	1129	2747	1405	500	979	238	90	114	37	62	15	36
53	3,05	5,94	0,59	1,19	0,62	0,93	0,70	1,13	0,96	2861	1627	971	169	3973	50	95	70	20	41	21	6
54	5,74	5,77	1,60	2,30	0,54	1,56	0,82	0,37	0,32	643	1944	1001	504	127	102	182	130	44	61	3	6
55	5,56	1,57	0,82	1,43	0,50	1,11	0,21	0,29	0,23	505	1360	899	301	76	16	12	85	177	42	3	24
56	6,13	5,32	1,11	2,43	0,47	2,12	0,83	0,48	0,50	611	2967	2330	396	92	100	89	400	34	68	1	8
57	5,42	4,61	0,70	1,76	0,47	1,16	0,94	0,44	0,32	426	2032	1157	286	102	68	86	79	49	53	52	10
58	2,82	0,91	0,25	0,72	0,97	0,99	0,18	1,32	0,53	1500	1510	1580	283	278	105	81	62	76	68	11	19
59	2,83	0,86	0,27	0,74	2,44	0,84	0,53	1,34	0,93	1204	2181	1896	108	437	94	47	68	15	50	10	13
60	0,89	0,43	0,09	0,23	2,61	0,46	0,98	1,46	0,48	1523	2231	1877	233	1478	103	58,5	43	23	59	21	9
61	4,14	2,04	0,38	1,44	0,85	1,40	0,70	1,62	1,32	4883	1770	1378	182	6975	50	83	82	27	77	12	17
62	3,75	2,03	0,36	1,29	0,83	1,23	0,63	1,32	1,12	8642	1674	1332	215	14940	40	98	77	20	71	1	4
63	3,76	1,86	0,35	1,35	0,94	1,22	0,70	1,33	1,23	25415	1617	1357	168	48155	47	63	96	33	70	1	4
64	2,70	3,90	0,79	0,99	0,89	1,09	2,31	1,60	0,91	1809	1601	2107	409	1716	44	66	34	13	54	31	5
65	5,74	3,87	0,62	2,30	0,95	1,46	0,89	0,66	0,70	2279	3091	1004	297	1883	56	156	186	17	81	10	7
66	5,72	3,55	0,53	2,49	0,84	1,53	0,87	0,69	0,67	1581	3039	1065	406	605	76	118	250	38	62	11	27
67	5,95	3,69	0,55	2,52	0,68	1,53	0,74	0,67	0,59	1671	3058	969	265	769	71	139	204	31	77	12	23
68	6,89	12,81	0,84	1,99	8,15	1,32	0,82	0,23	0,19	1780	4330	345	224	594	872	122	501	30	86	13	32
69	7,79	6,11	0,81	2,62	1,26	2,18	1,09	1,09	0,82	3502	3600	980	379	2897	236	124	158	22	132	17	85
$\bar{X}$	6,6	4,7	1,7	2,0	0,9	1,4	0,8	0,7	0,6	1.942	2.287	1.203	307	1.835	127	104	142	33	68	17	22
50-P	6,3	4,2	1,1	2,0	0,8	1,3	0,8	0,6	0,5	1.377	2.087	1.064	267	468	72	97	101	29	65	12	9
Min	0,9	0,4	0,1	0,2	0,2	0,3	0,05	0,04	0,1	121	973	207	82	41	16	10	17	9	27	1	1
Max	13,0	22,3	6,0	3,6	8,1	3,0	2,5	2,1	1,8	25.415	4.330	5.185	1.177	48.155	872	229	1.047	177	146	157	118

## ANEXO A – Directiva 2005/84/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 14 de Dezembro de 2005

L 344/40

PT

Jornal Oficial da União Europeia

27.12.2005

### DIRECTIVA 2005/84/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 14 de Dezembro de 2005

que altera, pela vigésima segunda vez, a Directiva 76/769/CEE do Conselho relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas dos Estados-Membros respeitantes à limitação da colocação no mercado e da utilização de determinadas substâncias e preparações perigosas (ftalatos nos brinquedos e artigos de puericultura)

O PARLAMENTO EUROPEU E O CONSELHO DA UNIÃO EUROPEIA,

Tendo em conta o Tratado que institui a Comunidade Europeia, nomeadamente o artigo 95.º,

Tendo em conta a proposta da Comissão (1),

Tendo em conta o parecer do Comité Económico e Social Europeu (2),

Deliberando nos termos do artigo 251.º do Tratado (3),

Considerando o seguinte:

- (1) O artigo 14.º do Tratado estabelece um espaço sem fronteiras internas no qual é assegurada a livre circulação das mercadorias, das pessoas, dos serviços e dos capitais.
- (2) As iniciativas no domínio do mercado interno devem melhorar a qualidade de vida, a protecção da saúde e a segurança dos consumidores. A presente directiva cumpre a exigência de um elevado nível de protecção da saúde e dos consumidores na definição e execução de todas as políticas e acções comunitárias.
- (3) Deverá proibir-se a utilização de determinados ftalatos em brinquedos e artigos de puericultura em material plastificado ou incluindo componentes de material plastificado, dado que a sua presença apresenta ou pode eventualmente apresentar riscos para a saúde das crianças. Os brinquedos e artigos de puericultura que, embora não se destinem a essa finalidade, possam entrar em contacto com a boca podem, em determinadas circunstâncias, implicar riscos para a saúde das crianças pequenas se forem fabricados em material plastificado ou incluem componentes nesse material que contenha certos ftalatos.
- (4) Consultado pela Comissão, o Comité Científico da Toxicidade, Ecotoxicidade e do Ambiente (CCTEA) apresentou pareceres sobre os riscos que os referidos ftalatos apresentam para a saúde.

(5) A Recomendação 98/485/CE da Comissão, de 1 de Julho de 1998, relativa aos artigos de puericultura e brinquedos destinados a ser postos na boca por crianças com menos de três anos de idade, fabricados em PVC maleável que contenha certos ftalatos (4), convidou os Estados-Membros a tomarem medidas que garantissem um nível elevado de protecção da saúde das crianças relativamente aos produtos em causa.

(6) A utilização de seis ftalatos em brinquedos e artigos de puericultura destinados a ser postos na boca por crianças com menos de três anos de idade está sujeita, desde 1999, a uma proibição temporária a nível da União Europeia, na sequência da aprovação da Decisão 1999/815/CE da Comissão (5), no âmbito da Directiva 92/59/CEE do Conselho, de 29 de Junho de 1992, relativa à segurança geral dos produtos (6). Esta decisão tem sido regularmente prorrogada.

(7) As restrições já adoptadas por determinados Estados-Membros em relação à colocação no mercado de brinquedos e artigos de puericultura devido à presença de ftalatos afectam directamente a realização e o funcionamento do mercado interno, pelo que é necessário aproximar as legislações dos Estados-Membros no domínio em causa e, por conseguinte, alterar o anexo I à Directiva 76/769/CEE (7).

(8) Quando a avaliação científica não permite a determinação do risco com suficiente certeza, deve ser aplicado o princípio da precaução, a fim de assegurar um elevado nível de protecção da saúde, especialmente das crianças.

(9) As crianças, enquanto seres em desenvolvimento, são particularmente vulneráveis a substâncias tóxicas para a reprodução, pelo que deve ser reduzida o mais possível a sua exposição a todas as fontes, que na prática sejam evitáveis, de emissão dessas substâncias, especialmente as provenientes de artigos que elas põem na boca.

(4) JO L 217 de 5.8.1998, p. 35.

(5) JO L 315 de 9.12.1999, p. 46. Decisão com a última redacção que lhe foi dada pela Decisão 2004/781/CE (JO L 344 de 20.11.2004, p. 35).

(6) JO L 228 de 11.8.1992, p. 24. Directiva revogada pela Directiva 2001/95/CE do Parlamento Europeu e do Conselho (JO L 11 de 15.1.2002, p. 4).

(7) JO L 262 de 27.9.1976, p. 201. Directiva com a última redacção que lhe foi dada pela Directiva 2004/98/CE da Comissão (JO L 305 de 1.10.2004, p. 63).

(1) JO C 116 E de 26.4.2000, p. 14.

(2) JO C 117 de 26.4.2000, p. 59.

(3) Parecer do Parlamento Europeu de 6 de Julho de 2000 (JO C 121 de 24.4.2001, p. 410), posição comum do Conselho de 4 de Abril de 2005 (JO C 144 E de 14.6.2005, p. 24), posição do Parlamento Europeu de 5 de Julho de 2005 (ainda não publicada no Jornal Oficial) e decisão do Conselho de 23 de Novembro de 2005.



## ANEXO A – Directiva 2005/84/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 14 de Dezembro de 2005

27.12.2005

PT

Jornal Oficial da União Europeia

L 344/41

- (10) Durante as avaliações de risco e/ou no âmbito da Directiva 67/548/CEE do Conselho, de 27 de Junho de 1967, relativa à aproximação das disposições legislativas, regulamentares e administrativas respeitantes à classificação, embalagem e rotulagem das substâncias perigosas<sup>(1)</sup>, o di(2-etil-hexilo) ftalato (DEHP), o ftalato de dibutilo (DBP) e o ftalato de benzilbutilo (BBP) foram identificados como substâncias tóxicas para a reprodução, tendo por isso sido classificados como substâncias tóxicas para a reprodução de categoria 2.
- (11) As informações científicas relativas ao ftalato de di-isononilo (DINP), ao ftalato de di-isodecilo (DIDP) e ao ftalato de di-n-octilo (DNOP) ou são insuficientes ou contraditórias, embora não se possa excluir que apresentem um risco potencial se utilizados em brinquedos e artigos de puericultura, os quais são, por definição, produzidos para crianças.
- (12) As incertezas na avaliação da exposição a estes ftalatos, nomeadamente a quantidade de vezes que são postos na boca e a exposição a emissões provenientes de outras fontes, exigem que se atenda a considerações de precaução, devendo, por isso, ser introduzidas restrições à utilização desses ftalatos em brinquedos e artigos de puericultura e à colocação desses artigos no mercado. Todavia, por razões de proporcionalidade, as restrições em relação aos DINP, DIDP e DNOP devem ser menos rígidas do que as propostas para os DEHP, DBP e BBP.
- (13) A Comissão deverá reexaminar as restantes aplicações dos produtos fabricados em material plastificado ou contendo componentes fabricados nesse material que possam apresentar riscos para a saúde humana, em particular os utilizados em instrumentos médicos.
- (14) Em conformidade com a comunicação da Comissão relativa ao princípio da precaução, as medidas baseadas neste princípio deverão ser reexaminadas à luz das novas informações científicas.
- (15) A Comissão, em cooperação com as autoridades dos Estados-Membros responsáveis pela vigilância do mercado e pela aplicação da lei em matéria de brinquedos e artigos de puericultura, e em consulta com as organizações competentes de produtores e importadores, deverá vigiar a utilização de ftalatos e de outras substâncias plastificantes em brinquedos e artigos de puericultura.
- (16) Para efeitos da Directiva 76/769/CEE, deverá definir-se a expressão «artigo de puericultura».
- (17) Nos termos do ponto 34 do Acordo Interinstitucional «Legislar melhor»<sup>(2)</sup>, os Estados-Membros são encorajados a elaborarem, para si próprios e no interesse da Comunidade, os seus próprios quadros, que ilustrem, na medida do possível, a concordância entre a presente directiva e as medidas de transposição, e a publicá-los.
- (18) A Comissão vai rever a utilização noutros produtos dos ftalatos enumerados no anexo I à Directiva 76/769/CEE, quando estiver concluída a avaliação do risco nos termos do Regulamento (CEE) n.º 793/93 do Conselho, de 23 de Março de 1993, relativo à avaliação e controlo dos riscos ambientais associados às substâncias existentes<sup>(3)</sup>.
- (19) A presente directiva é aplicável sem prejuízo da legislação comunitária que estabelece requisitos mínimos para a protecção dos trabalhadores, incluídos na Directiva 89/391/CEE do Conselho, de 12 de Junho de 1989, relativa à aplicação de medidas destinadas a promover a melhoria da segurança e da saúde dos trabalhadores no trabalho<sup>(4)</sup>, e nas directivas específicas nela baseadas, nomeadamente a Directiva 90/394/CEE do Conselho, de 28 de Junho de 1990, relativa à protecção dos trabalhadores contra riscos ligados à exposição a agentes cancerígenos durante o trabalho<sup>(5)</sup>, e a Directiva 98/24/CE do Conselho, de 7 de Abril de 1998, relativa à protecção da segurança e da saúde dos trabalhadores contra os riscos ligados à exposição a agentes químicos no trabalho<sup>(6)</sup>.

ADOPTARAM A PRESENTE DIRECTIVA:

Artigo 1.º

A Directiva 76/769/CEE é alterada do seguinte modo:

1. No artigo 1.º é aditada a seguinte alínea ao n.º 3:
  - c) «Artigo de puericultura», qualquer produto destinado a facilitar o sono, o relaxamento, a higiene, a alimentação e a sucção das crianças.»
2. O anexo I é alterado nos termos do anexo da presente directiva.

<sup>(2)</sup> JO C 321 de 31.12.2003, p. 1.<sup>(3)</sup> JO L 84 de 5.4.1993, p. 1. Regulamento alterado pelo Regulamento (CE) n.º 1882/2003 do Parlamento Europeu e do Conselho (JO L 284 de 31.10.2003, p. 1).<sup>(4)</sup> JO L 183 de 29.6.1989, p. 1. Directiva alterada pelo Regulamento (CE) n.º 1882/2003.<sup>(5)</sup> JO L 196 de 26.7.1990, p. 1. Directiva revogada pela Directiva 2004/37/CE do Parlamento Europeu e do Conselho (JO L 158 de 30.4.2004, p. 50).<sup>(6)</sup> JO L 131 de 5.5.1998, p. 11.<sup>(1)</sup> JO 196 de 16.8.1967, p. 1. Directiva com a última redacção que lhe foi dada pela Directiva 2004/73/CE da Comissão (JO L 152 de 30.4.2004, p. 1).

## ANEXO A – Directiva 2005/84/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 14 de Dezembro de 2005

L 344/42

PT

Jornal Oficial da União Europeia

27.12.2005

## Artigo 2.º

A Comissão reavalia, até 16 de Janeiro de 2010, as medidas previstas na Directiva 76/769/CEE, com a redacção que lhe é dada pela presente directiva, à luz das novas informações científicas relativas às substâncias, e seus substitutos, descritas no anexo da presente directiva e, se se justificar, essas medidas serão alteradas nesse sentido.

## Artigo 3.º

1. Os Estados-Membros devem aprovar e publicar as disposições legislativas, regulamentares e administrativas necessárias para dar cumprimento à presente directiva até 16 de Julho de 2006 e informar imediatamente a Comissão desse facto.

Os Estados-Membros devem aplicar essas disposições a partir de 16 de Janeiro de 2007.

Quando os Estados-Membros aprovarem essas disposições, estas devem incluir uma referência à presente directiva ou ser dela acompanhadas aquando da sua publicação oficial. As modalidades dessa referência serão aprovadas pelos Estados-Membros.

2. Os Estados-Membros devem comunicar à Comissão o texto das principais disposições de direito interno que aprovarem nas matérias reguladas pela presente directiva.

## Artigo 4.º

A presente directiva entra em vigor no vigésimo dia seguinte ao da sua publicação no *Jornal Oficial da União Europeia*.

## Artigo 5.º

Os Estados-Membros são os destinatários da presente directiva.

Feito em Estrasburgo, em 14 de Dezembro de 2005.

*Pelo Parlamento Europeu*  
O Presidente  
J. BORRELL FONTELLES

*Pelo Conselho*  
O Presidente  
C. CLARKE

<sup>1</sup>Fonte: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2005:344:0040:0043:PT:PDF>

## ANEXO A – Directiva 2005/84/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 14 de Dezembro de 2005

27.12.2005

PT

Jornal Oficial da União Europeia

L 344/43

## ANEXO

Ao anexo I da Directiva 76/769/CEE são aditados os seguintes pontos:

<p>«[XX.] Os seguintes ftalatos (ou outros n.os CAS e EINECS que incluam a substância):</p> <p>di(2-etil-hexilo) ftalato (DEHP) N.º CAS 117-81-7 N.º EINECS 204-211-0</p> <p>ftalato de dibutilo (DBP) N.º CAS 84-74-2 N.º EINECS 201-557-4</p> <p>ftalato de benzilbutilo (BBP) N.º CAS 85-68-7 N.º EINECS 201-622-7</p>	<p>Não podem ser utilizados, como substâncias ou componentes de preparações, em concentrações superiores a 0,1 % em massa de material plastificado, em brinquedos e artigos de puericultura.</p> <p>Os brinquedos e artigos de puericultura que contenham estes ftalatos numa concentração superior ao limite atrás referido não podem ser colocados no mercado.</p>
<p>[XXa.] Os seguintes ftalatos (ou outros n.os CAS e EINECS que incluam a substância):</p> <p>ftalato de di-isononilo (DINP) N.º CAS 28553-12-0 e 68515-48-0 N.º EINECS 249-079-5 e 271-090-9</p> <p>ftalato de di-isodecilo (DIDP) N.º CAS 26761-40-0 e 68515-49-1 N.º EINECS 247-977-1 e 271-091-4</p> <p>ftalato de di-n-octilo (DNOP) N.º CAS 117-84-0 N.º EINECS 204-214-7</p>	<p>Não podem ser utilizados, como substâncias ou componentes de preparações, em concentrações superiores a 0,1 % em massa de material plastificado, em brinquedos e artigos de puericultura que as crianças possam pôr na boca.</p> <p>Os brinquedos e artigos de puericultura que contenham estes ftalatos numa concentração superior ao limite atrás referido não podem ser colocados no mercado.»</p>

<sup>1</sup>Fonte: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2005:344:0040:0043:PT:PDF>

## ANEXO B - Decreto-Lei n.º 10/2007 do Ministério da Economia e da Inovação de 18 de Janeiro de 2007

*Diário da República, 1.ª série — N.º 13 — 18 de Janeiro de 2007*

447

### MINISTÉRIO DA ECONOMIA E DA INOVAÇÃO

#### Decreto-Lei n.º 10/2007

de 18 de Janeiro

A Directiva n.º 76/769/CEE, do Conselho, de 27 de Julho, introduziu limitações à colocação no mercado e à utilização de substâncias e preparações perigosas, com o objectivo de salvaguardar a saúde humana e o ambiente.

Na sequência da Recomendação n.º 98/485/CE, da Comissão, de 1 de Julho, no âmbito da Directiva n.º 92/59/CEE, do Conselho, de 29 de Junho, referente à segurança geral dos produtos, os Estados membros foram convidados a tomar medidas que garantissem um nível elevado de protecção da saúde das crianças relativamente aos artigos de puericultura e brinquedos, que contenham certos ftalatos, destinados a ser postos na boca por crianças com menos de 3 anos de idade.

Em resultado da aprovação da Decisão n.º 1999/815/CE, da Comissão, de 7 de Dezembro, no âmbito da mesma directiva, desde o ano de 1999 que a utilização de seis ftalatos em brinquedos e artigos de puericultura destinados a ser postos na boca por crianças com menos de 3 anos de idade ficou sujeita a uma proibição temporária a nível da União Europeia, decisão essa que tem sido regularmente prorrogada.

Considerando que as restrições já adoptadas por determinados Estados membros em relação à colocação no mercado de brinquedos e artigos de puericultura, devido à presença de ftalatos, afectam directamente a realização e o funcionamento do mercado interno e que urgia pôr termo à situação de proibição temporária imposta pela Decisão n.º 1999/815/CE, da Comissão, foi adoptada a Directiva n.º 2005/84/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 14 de Dezembro, que aproxima as legislações dos Estados membros no domínio em causa e altera a Directiva n.º 76/769/CEE, que importa agora transpor.

A exemplo de outros Estados membros, a nível nacional foram publicadas as Portarias n.ºs 116-A/2000, de 3 de Março, e 1201/2000, de 21 de Dezembro, no quadro do Decreto-Lei n.º 311/95, de 20 de Novembro, relativo à segurança geral dos produtos, cuja aplicação se mantém no direito interno sob a forma de regime transitório até 16 de Janeiro de 2007, data em que serão revogadas, face à harmonização legislativa imposta por aquela directiva.

Acresce que, face ao progresso científico e técnico alcançado no domínio da saúde humana e do ambiente, foram ainda adoptadas as Directivas n.ºs 2005/59/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 26 de Outubro, 2005/69/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Novembro, e 2005/90/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 18 de Janeiro de 2006, que alteram igualmente a Directiva n.º 76/769/CEE e que se torna igualmente necessário transpor.

Em conformidade com a metodologia seguida em relação às anteriores transposições de directivas que alteram ou adaptam ao progresso científico e técnico a Directiva n.º 76/769/CEE, o presente decreto-lei vem introduzir novas alterações ao Decreto-Lei n.º 264/98, de 19 de Agosto, republicado pelo Decreto-Lei n.º 446/99, de 3 de Novembro, na redacção que lhe foi conferida pelos Decretos-Leis n.ºs 256/2000, de 17 de Outubro, 238/2002, de 5 de Novembro, 141/2003,

de 2 de Julho, 208/2003, de 15 de Setembro, 123/2004, de 24 de Maio, 72/2005, de 18 de Março, 73/2005, de 18 de Março, 101/2005, de 23 de Junho, e 222/2005, de 27 de Dezembro.

Pretende-se, deste modo, minorar os efeitos prejudiciais para a saúde humana e para o ambiente, associados à utilização de tolueno e do triclorobenzeno, de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, de alguns ftalatos e de algumas substâncias classificadas como cancerígenas, mutagénicas ou tóxicas para a reprodução.

Assim:

Nos termos da alínea *a)* do n.º 1 do artigo 198.º da Constituição, o Governo decreta o seguinte:

#### Artigo 1.º

##### Objecto

O presente decreto-lei transpõe para a ordem jurídica interna as Directivas n.ºs 2005/59/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 26 de Outubro, 2005/69/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 16 de Novembro, 2005/84/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 14 de Dezembro, e 2005/90/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 18 de Janeiro de 2006, relativas à limitação da colocação no mercado e da utilização de algumas substâncias e preparações perigosas.

#### Artigo 2.º

##### Definições

Para efeitos do disposto no presente decreto-lei, entende-se por:

- a)* «Artigo de puericultura» qualquer produto destinado a facilitar o sono, o relaxamento, a higiene, a alimentação e a sucção das crianças;
- b)* «Brinquedo» qualquer produto concebido ou manifestamente destinado a ser utilizado com fins lúdicos por crianças com menos de 14 anos.

#### Artigo 3.º

Alteração ao anexo I do Decreto-Lei n.º 264/98, de 19 de Agosto

São aditados os n.ºs 17, 18, 19, 20 e 21 ao anexo I do Decreto-Lei n.º 264/98, de 19 de Agosto, republicado pelo Decreto-Lei n.º 446/99, de 3 de Novembro, na redacção que lhe foi conferida pelos Decretos-Leis n.ºs 256/2000, de 17 de Outubro, 238/2002, de 5 de Novembro, 141/2003, de 2 de Julho, 208/2003, de 15 de Setembro, 123/2004, de 24 de Maio, 72/2005, de 18 de Março, 73/2005, de 18 de Março, 101/2005, de 23 de Junho, e 222/2005, de 27 de Dezembro, com a seguinte redacção:

«ANEXO I

[...]

- 1 — [...]
- 2 — [...]
- 3 — [...]
- 4 — [...]
- 5 — [...]
- 6 — [...]
- 7 — [...]
- 8 — [...]

<sup>2</sup>Fonte: <http://dre.pt/pdf1s/2007/01/01300/04470483.pdf>

## ANEXO B - Decreto-Lei n.º 10/2007 do Ministério da Economia e da Inovação de 18 de Janeiro de 2007

448

Diário da República, 1.ª série — N.º 13 — 18 de Janeiro de 2007

- 9 — [...]
- 10 — [...]
- 11 — [...]
- 12 — [...]
- 13 — [...]
- 14 — [...]
- 15 — [...]
- 16 — [...]

17 — Tolueno:

17.1 — É proibida a colocação no mercado e a utilização de tolueno, constante do n.º 19 do anexo II, como substância ou componente de preparações numa concentração igual ou superior a 0,1 % em massa, em produtos adesivos e tintas para pulverização, destinadas à venda ao público em geral.

18 — Triclorobenzeno:

18.1 — É proibida a colocação no mercado e a utilização de triclorobenzeno, constante do n.º 20 do anexo II, como substância ou componente de preparações numa concentração igual ou superior a 0,1% em massa, para qualquer utilização, salvo:

- a) Como produto intermédio de síntese, ou
- b) Como solvente de processo em aplicações químicas fechadas para reacções de cloração, ou
- c) Na produção de 1,3,5-trinitro-2,4,6-triaminobenzeno (TATB).

19 — Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP):

19.1 — É proibida a colocação no mercado dos óleos de diluição que contenham as substâncias constantes do n.º 21 do anexo II e a sua utilização no fabrico de pneumáticos ou partes de pneumáticos se contiverem:

- a) Mais de 1 mg/kg de BaP, ou
- b) Mais de 10 mg/kg da soma de todos os HAP indicados.

Estes limites são considerados observados, caso a massa do extracto de aromáticos policíclicos (APC) seja inferior a 3%, em conformidade com a norma IP346:1998 do Instituto do Petróleo (Determinação dos APC nos óleos de base para lubrificação não usados e em amostras de petróleo sem asfalto — método do índice refractivo de extracção de sulfóxido de dimetilo), desde que a conformidade com os valores-limite de BaP e dos HAP indicados, bem como a correlação dos valores medidos com o extracto de APC, sejam controlados pelo fabricante ou pelo importador de seis em seis meses ou após cada alteração operacional importante, consoante o que ocorrer primeiro.

19.2 — Além disso, os pneumáticos e as bandas de rodagem para recauchutagem fabricadas após 1 de Janeiro de 2010 não podem ser colocados no mercado se contiverem óleos de diluição que excedam os limites indicados no n.º 19.1.

Consideram-se observados esses limites, caso os componentes de borracha vulcanizada não ultrapassem o limite de 0,35% Hbay, tal como medidos e calculados pela norma ISO 21461 (Borracha vulcanizada —

Determinação da aromaticidade do óleo nos componentes de borracha vulcanizada).

19.3 — Por derrogação, o n.º 19.2 não se aplica aos pneumáticos recauchutados, caso as suas bandas de rodagem não contenham óleos de diluição que ultrapassem os limites indicados no n.º 19.1.

20 — Ftalato de di(2-etil-hexilo) (DEHP), ftalato de dibutilo (DBP) e ftalato de benzilbutilo (BBP):

20.1 — É proibida a utilização dos ftalatos constantes do n.º 22 do anexo II, como substâncias ou componentes de preparações, em concentrações superiores a 0,1% em massa de material plastificado, em brinquedos e artigos de puericultura.

20.2 — É proibida a colocação no mercado de brinquedos e artigos de puericultura que contenham estes ftalatos numa concentração superior ao limite referido em 20.1.

21 — Ftalato de di-isononilo (DINP), ftalato de diisodécilo (DIDP) e ftalato de di-n-octilo (DNOP):

21.1 — É proibida a utilização dos ftalatos constantes do n.º 23 do anexo II, como substâncias ou componentes de preparações, em concentrações superiores a 0,1% em massa de material plastificado, em brinquedos e artigos de puericultura que as crianças possam pôr na boca.

21.2 — É proibida a colocação no mercado de brinquedos e artigos de puericultura que contenham estes ftalatos numa concentração superior ao limite referido em 21.1.»

Artigo 4.º

Alteração ao anexo II do Decreto-Lei n.º 264/98, de 19 de Agosto

O anexo II do Decreto-Lei n.º 264/98, de 19 de Agosto, republicado pelo Decreto-Lei n.º 446/99, de 3 de Novembro, na redacção que lhe foi conferida pelos Decretos-Leis n.ºs 256/2000, de 17 de Outubro, 238/2002, de 5 de Novembro, 141/2003, de 2 de Julho, 208/2003, de 15 de Setembro, 123/2004, de 24 de Maio, 72/2005, de 18 de Março, 73/2005, de 18 de Março, 101/2005, de 23 de Junho, e 222/2005, de 27 de Dezembro, é alterado da seguinte forma:

1 — São aditadas aos n.ºs 1, 2 e 3 as substâncias constantes do anexo I do presente diploma, que é parte integrante do presente acto.

2 — São alteradas, nos n.ºs 1, 2 e 3, as substâncias constantes do anexo II do presente diploma, que é parte integrante do presente acto.

3 — São suprimidas do n.º 1, categoria 2, as substâncias constantes do anexo III do presente diploma, que é parte integrante do presente acto.

4 — São aditados os n.ºs 19, 20, 21, 22 e 23, com a seguinte redacção:

ANEXO II

[...]

- 1 — [...]
- 2 — [...]
- 3 — [...]
- 4 — [...]
- 5 — [...]
- 6 — [...]

<sup>2</sup>Fonte: <http://dre.pt/pdf1s/2007/01/01300/04470483.pdf>

## ANEXO C - Coeficientes de Chauvenet

<b>Número de leituras, n</b>	<b><i>Razão entre o máximo desvio aceitável e o desvio padrão, <math>d_{\max} / \sigma</math></i></b>
3	1,38
4	1,54
5	1,65
6	1,73
7	1,80
10	1,96
15	2,13
25	2,33
50	2,57
100	2,81
300	3,14
500	3,29
1000	3,48

<sup>4</sup>Fonte: Scapin (2003) apud Scapin, 2008.

## ANEXO D – Parâmetros para o cálculo da exposição total em ambientes internos

<b>Cenário: Residencial</b>									
<b>Adultos</b>	<b>Unidade</b>	<b>Chumbo</b>	<b>risco(1)</b>	<b>Cobalto</b>	<b>risco(1)</b>	<b>Cobre</b>	<b>risco(1)</b>	<b>Cromo</b>	<b>risco(1)</b>
<b>Ambiente Interno</b>									
Contato dermal	mg/kg dia								
Inalação de partículas	mg/kg dia	2,36E-06		5,39E-07		3,37E-06		4,72E-06	
<b>Criança</b>									
<b>Ambiente Interno</b>									
Contato dermal	mg/kg dia								
Inalação de partículas	mg/kg dia	9,19E-06		2,10E-06		1,31E-05		1,84E-05	
<b>Meios de Contato</b>									
Solo	mg/kg	3,50E+02		8,00E+01		5,00E+02		7,00E+02	
Poeira em ambiente interno	µg/m³	1,47E-02		3,36E-03		2,10E-02		2,94E-02	
TDI	mg/kg dia	3,60E-03		1,40E-03		1,40E-01		5,00E-03	
Fator carcinogenicidade de	mg/kg dia	#N/D		#N/D		#N/D		#N/D	
Risco de câncer	mg/kg dia	#N/D		#N/D		#N/D		#N/D	
<b>Adultos</b>	<b>Unidade</b>	<b>Mercurio</b>	<b>risco(1)</b>	<b>Molibdênio</b>	<b>risco(1)</b>	<b>Níquel</b>	<b>risco(1)</b>	<b>Prata</b>	<b>risco(1)</b>
<b>Ambiente Interno</b>									
Contato dermal	mg/kg dia								
Inalação de partículas	mg/kg dia	3,37E-08		6,74E-07		1,35E-06		3,37E-07	
<b>Criança</b>									
<b>Ambiente Interno</b>									
Contato dermal	mg/kg dia								
Inalação de partículas	mg/kg dia	1,31E-07		2,63E-06		5,25E-06		1,31E-06	
Exposição	mg/kg dia	6,52E-05	0,107	3,73E-02	3,7339	8,44E-03	0,17	6,17E-03	1,235
<b>Meios de Contato</b>									
Solo	mg/kg	5,00E+00		1,00E+02		2,00E+02		5,00E+01	
Poeira em ambiente interno	µg/m³	2,10E-04		4,20E-03		8,40E-03		2,10E-03	
TDI	mg/kg dia	6,10E-04		1,00E-02		5,00E-02		5,00E-03	
Fator carcinogenicidade de	mg/kg dia	#N/D		#N/D		#N/D		#N/D	
Risco de câncer	mg/kg dia	#N/D		#N/D		#N/D		#N/D	

<sup>4</sup>Fonte: CETESB, 2005.

## ANEXO D – Parâmetros para o cálculo da exposição total em ambientes internos

## Cenário: Residencial

Adultos	Unidade	Zinco	risco(1)	Níquel	risco(1)
<b>Ambiente Interno</b>					
Contato dermal	mg/kg dia				
Inalação de partículas	mg/kg dia	6,74E-06		1,35E-06	
<b>Criança</b>					
<b>Ambiente Interno</b>					
Contato dermal	mg/kg dia				
Inalação de partículas	mg/kg dia	2,63E-05		5,25E-06	
<b>Meios de Contato</b>					
Solo	mg/kg	1,00E+03		2,00E+02	
Poeira em ambiente interno	µg/m³	4,20E-02		8,40E-03	
TDI	mg/kg dia	1,00E+00		5,00E-02	
Fator de carcinogenicidade	mg/kg dia	#N/D		#N/D	
Risco de câncer	mg/kg dia	#N/D		#N/D	

(1) Risco = Exposição/TDI;

⁴Fonte: CETESB, 2005.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABB, M.; HEINRICH, T.; SORKAU, E.; LORENZ, W. Phthalates in house dust. **Environment International**. v. 35, p. 965-970, 2009.

ABDALLAH, M. A-E.; IBARRA, C.; NEELS, H.; HARRAD, S.; COVACI, A. Comparative evaluation of liquid chromatography–mass spectrometry versus gas chromatography–mass spectrometry for the determination of hexabromocyclododecanes and their degradation products in indoor dust. **The Journal of Chromatography A**. v. 1190, p. 333–41, 2008.

AGARWAL, D. K; MARONPOT, R. R.; LAMB, J. C.; KLUWE, W. M. Adverse effects of butyl benzyl phthalate on the reproductive and hematopoietic systems of male rats. **Toxicology**. v. 35, p. 189-206, 1985.

AHRENS A.; BÖHM E.; HEITMANN K.; HILLENBRAND T. Leitfaden zur Anwendung umweltverträgliche Stoffe. **Berlin: Umweltbundesamt**; 2003.

AL BITAR, F.; Hazardous chemicals in Belgian house dust. **Report on chemical content in house dust samples collected in Belgian homes and offices**. Greenpeace, 2004.

ANDRADE, M. F.; ORSINI, C.; MAENHAUT, W. Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in São Paulo city, Brazil. **Atmospheric Environment**. v. 28, n. 14, p. 2307-2315.

ARCADI, R. A.; COSTA. C. E.; IMPERATORE, C. Oral toxicity of DEHP during pregnancy and suckling in the Long-Evans rat. **Food and Chemical Toxicology**. v. 36, p. 963-970, 1998.

ASTM D 5438-00. Standard Practice for collection of floor dust for chemical analysis. **Book of Standards**. ASTM International, West Conshohocken, PA. 2000.

ATSDR, 2002. Toxicological Profile for Di(2-ethylhexyl) Phthalate. Agency for Toxic Substances and Disease, Atlanta, GA. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp9.html>. Acesso em: 17 out 2009.

B.A.U.C.H. Fachbericht zum Projekt Berlin. 1991.

BECKER K.; KAUS S.; SEIFERT M.; HEIDRICH F.; ROSSKAMP E.; SCHULZ C. Umwelt-Survey 1998 Band V: Hausstaub Stoffgehalte im Hausstaub aus Haushalten der Bevölkerung in Deutschland; 1998.

BECKER, K., SEIWERT, M., ANGERER, J.; HEGER, W.; KOCH, H. M., NAGORKA, R. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**. v. 207, 409-417, 2004.

BECKER, K.; SEIWERT, M.; KAUS, S.; KRAUSE, C.; SCHULZ, C.; SEIFERT, B. German Environmental Survey (GERES III): Pesticides and other pollutants in house dust. In: Proceedings of the 9th International Conference on Indoor Air Quality and Climate. **Indoor Air**. v. 4, p. 883–887, 2002.

BELLINGER, D. Neuropsychologic function in children exposed to environmental lead. **Epidemiology**. v. 6, p. 101- 103, 1995.

BERGER, M. R. Combination effect of three non-genotoxic carcinogens in male SD rats. In: American Association for Cancer Research annual meeting, 1995. **Proceedings...** 2001. v. 36p. 133.

BLOUNT, B. C.; SILVA, M. J.; CAUDILL, S. P.; NEEDHAM, L. L.; PIRKLE, J. L.; SAMPSON, E. J.; LUCIER, G. W.; JACKSON, R. K.; BROCK, J. W. Levels of Seven Urinary Phthalate Metabolites in a Human Reference Population. **Environmental Health Perspectives**. v. 108, n. 10, p. 979-952, 2000.

BORCH, J., DALGAARD, M.; LADEFOGED, O. Early testicular effects in rats perinatally exposed to DEHP in combination with DEHA—apoptosis assessment and immunohistochemical studies. **Reproductive Toxicology**. v. 19, n. 4, p. 517-525, 2005.

BORCH, J.; LADEFOGED, O.; HASS, U.; VINGGAARD, A. M. Steroidogenesis in fetal male rats is reduced by DEHP and DINP, but endocrine effects of DEHP are not modulated by DEHA in fetal, prepubertal and adult male rats. **Reproductive Toxicology**. v. 18, n. 1, p. 53-61, 2004.

BORNEHAG, C.; LUNDGREN, B.; WESCHLER, C. J.; SIGSGAARD, T.; ENGMAN, L. H.; SUNDELL, J. Phthalates in indoor dust and their association with building characteristics. **Environmental Health Perspectives**. v. 113, n. 10, p. 1399-1404, 2005.

BORNEHAG, C.; SUNDELL, J.; WESCHLER, C. J.; SIGSGAARD, T.; LUNDGREN, B.; HASSELGREN, M.; ENGMAN, L. H. The association between asthma and allergic symptoms in children and phthalates in house dust: a nested case-control study. **Environmental Health Perspectives**. v. 112, n. 14, p. 1393-1397, 2004.

BRICKUS, L. S. R.; NETO AQUINO, F. R. A qualidade do ar de interiores e a química. **Química Nova**. v. 22, n. 1, p. 65-74, 1999.

BUTTE W.; HEINZOW B. Pollutants in House Dust as Indicators of Indoor Contamination. **Reviews of Environmental Contamination & Toxicology**. v. 175, p. 1-46, 2002.

BUTTE, W. **Sources and impacts of pesticides in indoor environments**. The Handbook of Environmental Chemistry. v. 4, Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.

BUTTE, W.; HOFFMANN, W.; HOSTRUP, O.; SCHMIDT, A.; WALKER, G. Endocrine disrupting chemicals in house dust: results of a representative monitoring. **Gefahrstoffe Reinhaltung Der Luft**. v. 61, p. 19–23, 2001.

BUTTE, W.; WALKER, G. Sinn und unsinn von hausstaubuntersuchungen – das für und wider. Hausstaub als meßparameter zu erkennen einer innenraumbelastung mit permethrin, pentachlorphenol und linden (**Sense and nonsense of analyzing house dust – pro and contra – house dust as an indicator for an indoor pollution with permethrin, pentachlorophenol and lindane**) VDI-Ber 1122:535-546, 1994.

CALAFAT, A. M.; NEEDHAM, L. L.; SILVA, M. J.; LAMBERT, G. Exposure to di-(2-ethylhexyl) phthalate among premature neonates in a neonatal intensive care unit. **Pediatrics**. v. 113, p. 429–434, 2004.

CALIFORNIA ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Indoor air pollution in California**. Draft report submitted by California Air Resources Board. 2005

CAMPONOGARA, I.; MAZIERO, L.; FRANTZ, L. C.; SILVA, J. L. S. **Exemplo de utilização do aplicativo surfer 8.0 na análise de parâmetros hidrodinâmico tendo como área de estudo Quaraí-BR e Artigas-YV**. 1º Simpósio de Recursos Hídricos do Sul/Santa Maria-RS (20 a 23 de Março 2005). Disponível em: <http://jararaca.ufsm.br/websites/labhidro/659f2cd218c170d485c5445210605ec1.htm>. Acesso em: 20 jan. 2009.

CASTANHO, A. D. A. **A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo**. Dissertação (Mestrado). 1999. Instituto de Física – Universidade de São Paulo (USP), São Paulo.

CENTROS DE CONTROLE DE DOENÇAS (CDC). **Preventing lead poisoning in young children: A statement by the centers for disease control**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public health service, 1991.

CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo**. n. 195-2005- E, de 23 de nov. 2005.

CETESB. **Uso das águas subterrâneas para abastecimento público no Estado de São Paulo**. p. 48, 1997a.

CHÁFER-PERICÁS C.; CAMPÍNS-FALCÓ P.; PRIETO-BLANCO M. C. Automatic in-tube SPME and fast liquid chromatography: a cost-effective method for the estimation of dibutyl and di-2-ethylhexyl phthalates in environmental water samples. **Analytica Chimica Acta**. v. 610, p. 268–73, 2008.

CHATTOPADHYAY G.; LIN K. C; FEITZ A. J. Household dust metal levels in the Sydney metropolitan area. **Environmental Research**. v. 93, p. 301-307, 2003

CHEN H,WANG C.; WANG X.; HAO N.; LIU J. Determination of phthalate esters in cosmetics by gas chromatography with flame ionization detection and mass spectrometric detection. **International Journal of Cosmetic Science**. v. 27, p. 205–10, 2005.

CLAUSEN, P. A.; BILLE, R. L. L.; NILSSON, T.; HANSEN V; SVENSMARK B.; BØWADT, S. Simultaneous extraction of di(2-ethylhexyl) phthalate and nonionic surfactants from house dust concentrations in floor dust from 15 Danish schools. **Journal of Chromatography**. v. 986, p. 179-190, 2003.

COLT, J.S., ZIHM, S.H., CAMANN, D.E., HART, J.A. Comparison of pesticides and other components in carpet dust samples collected from used vacuum cleaner bags and from a high volume surface sampler. **Environmental Health Perspectives**. v. 106, p. 721-724, 1998.

COMMISSION DIRECTIVE 2004/93/EC of 21 September 2004 amending Council Directive 76/768/EEC for the purpose of adapting its Annexes II and III to technical progress. Disponível em:

<http://jckspaqj.aqsiq.gov.cn/hzpjyiy/gwxqfgjzbz/200610/P020061030409732588991.pdf>. Acesso em: 04 set 2009.

CONTZEN PEREIRA, KRANTI MAPUSKAR, C. VAMAN RAO. Effect of diethyl phthalate on rat testicular antioxidant system: A dose-dependent toxicity study. **Pesticide Biochemistry and Physiology**. v. 90, n. 1, p. 52-57, 2008.

COSTNER, P.; BUTCHER, J. Substâncias químicas tóxica na poeira de lares e ambientes de trabalho no Brasil como indicador de exposição química nas residências e escritórios. Veneno doméstico. **Greenpeace**. Disponível em: [http://www.greenpeace.com.br/toxicos/pdf/venenodomestico\\_relatorio.pdf](http://www.greenpeace.com.br/toxicos/pdf/venenodomestico_relatorio.pdf). Acesso em: 11 out 2005.

COSTNER, P.; THORPE, B.; MCPHERSON A. Sick of Dust Chemicals in Common Products—A Needless Health Risk in Our Homes. (2005). Disponível em: <<http://www.cleanproduction.org/library/Dust%20Report.pdf>>. Acesso em: 04 set 2009.

COSTNER, P.; THORPE, B.; MCPHERSON, A. Sick of dust chemicals in common products— a needless health risk in our homes. Disponível em: <<http://www.cleanproduction.org/library/Dust%20Report.pdf>>. Acesso em: 11 mar. 2009.

CULBARD, E. B.; THORNTON, I.; WATT, J. M.; WHEATLEY, M. MOORCROFT, S.; THOMPSON, M. Metal contamination in British urban dusts and soil. **Journal of Environmental Quality**. v. 17, n. 2, p. 226-234, 1988.

DAVIES, B. E.; ELWOOD, J.; GALLACHER, J.; GINNERVER, R. C. The relationship between heavy metals in garden soils and house dusts in an old mining area of North Wales, Great Britain. **Environmental Pollution**. v. 9, p. 255-266, 1985.

DE BLAY, F.; SANCHEZ, J.; HEDELIN, G.; PEREZ-INFANTE, A.; VEROT, A.; CHAPMAN, M.; Dust and airborne exposure to allergens derived from cockroach

(*Blattella germanica*) in low-cost public housing in Strasbourg (France). **Journal of Allergy and Clinical Immunology** . v. 99, p.107-12, 1999.

DE LUCCA, S. D.; TAYLOR, D. J.; O'MEARA, T. J.; JONES, A. S.; TOVEY, E. R. Measurement and characterization of cockroach allergens detected during normal domestic activity. **Journal of Allergy and Clinical Immunology** . v. 104, p. 672-80, 1999.

DE ORSI, D.; GAGLIARDI, L.; PORRÀ, R.; BERRI, S.; CHIMENTI, P.; GRANESE A. An environmentally friendly reversed-phase liquid chromatography method for phthalates determination in nail cosmetics. **Analytica Chimica Acta**. v. 555, p. 238–41, 2006.

DI BELLA, G.; SAITTA, M.; PELLEGRINO, M.; SALVO, F.; DUGO, G. Contamination of Italian citrus essential oils: presence of phthalate esters. **Journal of Agricultural and Food Chemistry** . v. 47, p. 1009–12, 1999.

DIAS DA CUNHA, K. D.; RICKMAN, R. D.; LEITE, C. V. B. Characterization of environmental exposure to mineral sands by PMDS technique. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. v. 201, p. 615-622, 2003.

DIETRICH, K .N.; BERGER, O. G.; SUCCOP, P. A. Lead exposure and the motor developmental status of urban 6-year old children in the Cincinnati perspective study. **Pediatrics**. v. 80, p. 721-730, 1993.

Directive 2005/84/EC of the European Parliament and of the Council of 14 December 2005 amending for the 22nd time Council Directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the Member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations (phthalates in toys and childcare articles).

DUTY, M. S.; CALAFAT, A. M.; SILVA, M. J.; RYAN, L.; HAUSER, R. Phthalate exposure and reproductive hormones in adult men. **Human Reproduction**. v. 20, n. 3, p. 604–610, 2005.

DWARDS, R. D.; YURKOW, E. J.; LIOY, P. J. Seasonal deposition of house dusts onto household surfaces. **Science of the Total Environment**. v. 224, p. 69-80, 1998.

EGGLESTON, P. A.; ROSENSTREICH, D.; LYNN, H.; GERGEN, P.; BAKER, D.; KATTAN, M. Relationship of indoor allergen exposure to skin test sensitivity in inner-city children with asthma. **Journal of Allergy and Clinical Immunology** . v. 102, p. 563-70, 1998.

EMA, M.; ITAMI, T.; KAWASAKI, H. Teratogenic evaluation of butyl benzyl phthalate in rats by gastric intubation. **Toxicology Letters**. v. 61, p. 1-7, 1992.

EMA, M.; KUROSAKA, R.; AMANO, H.; OGAWA, Y. Comparative developmental toxicity of n-butyl benzyl phthalate and di-nbutyl phthalate in rats. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology** . v. 28, p. 223-228, 1995.

EMA, M.; KUROSAKA, R.; AMANO, H.; OGAWA, Y. Embryo lethality of butyl benzyl phthalate during early pregnancy in rats. **Reproductive Toxicology**. v. 8, p. 231-236, 1994.

EMA, M.; MIYAWAKI, E.; KAWASHIMA, K. Reproductive effects of butyl benzyl phthalate in pregnant and pseudopregnant rats. **Reproductive Toxicology**. v. 12, p. 127-132, 1998.

EURACHEM/CITAC. **Incertezas de Quantificação em Medidas Analíticas**. Guide 4715-92, 2 ed., 2000.

FARFEL, M. R.; LEES, P. S.; ROHDE, C. A.; LIM, B. S.; BANNON, D.; CHISOLM Jr., J. J. Comparison of a wipe and vacuum collection method for the determination of lead in residential dusts. **Environmental Research**. v. 65, n. 2, p. 291-301, 1994.

FERGUSON, D. M.; FERGUSON, J. E.; HORWOOD, L. J.; KINZETT, N. G. A longitudinal study of lead levels, intelligence, school performance and behavior.



Part I. Dentine lead levels and exposure to environmental risk factors. **Journal of Child Psychology and Psychiatry**. v. 29, p. 781-792, 1988a.

FERGUSON, D. M.; FERGUSON, J. E.; HORWOOD, L. J.; KINZETT, N. G. A longitudinal study of lead levels, intelligence, school performance and behavior. Part II. Dentine lead levels and cognitive ability. **Journal of Child Psychology and Psychiatry**. v. 29, p. 793-809, 1988b.

FERGUSON, D. M.; FERGUSON, J. E.; HORWOOD, L. J.; KINZETT, N. G. A longitudinal study of lead levels, intelligence, school performance and behavior. Part III. Dentine lead levels and attention/activity. **Journal of Child Psychology and Psychiatry**. v. 29, p. 811-824, 1988c.

FERGUSON, J. E.; FORBES, E. A.; SCHROEDER, R. J.; RYAN, D. E. The elemental composition and sources of house dust and street dust. **The Science of The Total Environment**. v. 50, p. 217-221, 1991.

FERGUSON, J. E.; FORBES, E. A.; SCHROEDER, R. J.; RYAN, D. E. The elemental composition and sources of house dust and street dust. **Science of the Total Environment**. v. 50, p. 217-221, 1986.

FERGUSON, J. E.; KIM, N. D. Trace elements in street dust and house dusts: sources and speciation. **The Science of The Total Environment**. v. 100, p. 125-150, 1991.

FERGUSON, J. R.; FORBES, E. A.; SCHROEDER, R. J. The elemental composition and sources of house dust and street dust. **The Science of the Total Environment**. v. 50, p. 217-221, 1986.

FERREIRA, MANUEL O. M. **Determinação de componentes inorgânicos em plantas medicinais, comercializadas em formas de po(cápsulas) e "in natura", utilizando a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) e por dispersão de energia (EDXRF)**

**definição de perfis inorgânicos quantitativos.** 2004. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

FIELD EA, PRICE CJ, SLEET RB, GEORGE JD, MARR MC, MYERS CB, SCHWETZ BA, MORRISSEY RE. Developmental toxicity evaluation of diethyl and dimethyl phthalate in rats. **Teratology**. v. 48, p. 33-44, 1993.

FIGUEIREDO, A. M. G. J.; ENZWEILER, S. P.; CAMARGO, J. B.; SÍGOLO, F. C.; GUMIERO, A. C.; PAVESE, F. M.; MILIAN. Metal contamination in urban park soils of São Paulo. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 280, n. 2, p. 419-425, 2009.

FOSTER, P. M.; THOMAS, L. V.; COOK, M. W.; WALTERS, D. G. Effect of Di-n-pentyl phthalate treatment on testicular steroidogenic enzymes and cytochrome P-450 in the rat. **Toxicology Letters**. v. 15, p. 265-71, 1983.

FÖSTNER, U., SALOMONS, W. Trace metals analysis on polluted sediments. Part I: Assessments of source and intensities. **Environmental Technology Letters**. v. 1, p. 495p-505, 1980.

FREDRICSSON, B.; MOLLER, L.; POUSETTE, A.; WESTERHOLM, R. Human sperm motility is affected by plasticizers and diesel particle extracts. **Pharmacology and Toxicology**. v. 72, p. 128-133, 1993.

FROMME, H.; LAHRZ, T.; PILOTY, M.; GEBHART, H.; ODDOY, A.; RUDEN, H. **Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany)**. *Indoor Air*. v. 14, p. 188-195, 2004.

GALLEGO, J. L. R.; ORDÓÑEZ, A.; LOREDO, J. **Environment International**. v. 27, p. 589, 2002.

GERAB, F. **Técnicas analíticas nucleares aplicadas à medida em larga escala de aerossóis atmosféricos na região Amazônica**. Dissertação (Doutorado). 1996. Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP), São Paulo.

GIMENO R. A.; MARCÉ R. M.; BORRULL F. Determination of plasticizers by high-performance liquid chromatography and atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry in water and sediment samples. **Chromatographia**. v. 58, p. 37–41, 2003.

GRAY, L. E. JR; OSTBY, J.; FURR, J.; PRICE, M.; VEERAMACHANENI, D. N.; PARKS, L. Perinatal exposure to the phthalates DEHP, BBP, and DINP, but not DEP, DMP, or DOTP, alters sexual differentiation of the male rat. **The Society of Toxicology**. v. 58, p. 350-365, 2000.

GREENPEACE. Greenpeace Research Laboratories Technical. David Santillo, Iryna Labunska, Helen Davidson, Paul Johnston, Mark Strutt & Oliver Knowles. **Consuming chemicals: hazardous chemicals in house dust as an indicator of chemical exposure in the home**. Note 01/2003 (GRL-TN-01-2003), 2003. Disponível em: <http://www.greenpeace.org.uk/MultimediaFiles/Live/FullReport/5679.pdf>. Acesso em: 16 maio 2005.

HAMMOND, P. B. e DIETRICH, K. N. Lead exposure in early life: health consequences. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**. v. 115, p. 91-124. Springer-Verlag, New York, 1990.

HAN, Y. M.; DU. P .X.; CAO, J. J.; POSMENTIER, E. S. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China, **The Science of The Total Environment**. v. 355, p. 176–186, 2006.

HARBOTTLE, G. **Activation analysis in archaeology**. In NEWTON, G.W.A. (ed). Radiochemistry. London: Chem. Soc. 3, p. 33-72, 1976.

HAUSER, R.; MEEKER, J. D; DUTY, S.; SILVA, M. J.; CALAFAT, A. M. Altered semen quality in relation to urinary concentrations of phthalate monoester and oxidative metabolites. **Epidemiology**. v. 17, n. 6, 682- 691, 2006.

HAWLEY, J. K. Assessment of health risk from exposure to contaminated soil. **Risk Analysis**. v. 5, p. 289–302, 1985.

HEUDORF, U; MERSCH-SUNDERMANN, V.; ANGERER, J. Phthalates: Toxicology and exposure. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**. v. 210, p. 623–634, 2007.

HINWOOD, A.L., SIM, M.R., JOLLEY, D., DE KLERK, N., BASTONE, E.B., GEROSTAMOULOS, J., AND DRUMMER, O.H. Exposure to inorganic arsenic in soil increases urinary inorganic arsenic concentrations of residents living in old mining areas. **Environmental Geochemistry and Health**. v. 26, p. 27-36, 2004.

HONG, S.; KIM, Y.; LEM LEY, A. T.; OBENDORF, S. K.; HEDGE, A. Analytical method development for 18 pesticides in house dust and settled residues using SEC, SPE, TMS methylation, and GC-MS. **Journal of Chromatographic Science** . v. 39, p. 101-112, 2001.

HUD. National survey of lead and allergens in housing, final report. Analysis of lead hazards. Office of Lead Hazard Control, U. S. Department of Housing and Urban Development. v. 1, 2001.

HYSOONG, T.A., BURGESS, J.L., CEBRIAN GARCIA, M.E., AND O'ROURKE, M.K. House dust and inorganic urinary arsenic in two Arizona mining towns. **Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology**. v. 13, p. 211-218, 2003.

IMPERATO, M.; ADAMO, P.; NAIMO, D.;ARIENZO, M.; STANZIONE, D.; VIOLANTE, P. **Environmental Pollution**. v. 124, p. 247, 2003.

INMETRO. Guia para a expressão da incerteza de medição. 2ed. Rio de Janeiro: ABNT; INMETRO; SBM, 1998. 121p.

INMETRO. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. DOQ-CGCRE-008, São Paulo, mar. 2003. Disponível em: [http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8\\_02.pdf](http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_02.pdf).

Acesso em: 12 dez. 2007.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Disponível em: <http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/protabl.asp?c=793&z=cd&o=17&i=P> e [http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/estimativa2009/POP2009\\_DOU.pdf](http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/estimativa2009/POP2009_DOU.pdf). Acesso em: 20 out 2009.

JABEEN, N.; AHMED, S.; HASSAN, S. T.; ALAM N. M. Levels and sources of heavy metals in house dust. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 241, n. 1, p. 145-149, 2001.

JACK E. FERGUSSON, ERIC A. FORBES AND ROBYN J. SCHROEDER. The elemental composition and sources of house dust and street dust. **The Science of The Total Environment**. v. 50, p. 217—221, 1986.

JIRIES, A. Vehicular contamination of dust in Amman, Jordan. **The Environmentalist**. v. 23, p. 205–210, 2003c.

JIRIES, A.; EL-HASAN, T.; MANASRAH, W. Qualitative evaluation of the mineralogical and chemical composition of dry deposition in the central and southern highlands of Jordan. **Chemosphere**. v. 48, n. 9, p 933-938, 2002.

JOHN, V. M. **Reciclagem de resíduos na construção civil: contribuição à metodologia de pesquisa de desenvolvimento**. 2000. Tese de livre docência. Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

JOHNSON, R.; WICHERN, D. **Applied Multivariate Statistical Analysis**. 1982. v. 3, New Jersey.

JONES, H. B.; GARSIDE, D. A.; LIU, R.; ROBERTS, J. C. The influence of phthalate esters on Leydig cell structure and function in vitro and in vivo. **Experimental and Molecular Pathology**. v.58, p. 179-193, 1993.

JONSSON, B. A. G.; RICHTHOFF, J.; RYLANDER, L. Urinary phthalate metabolites and biomarkers of reproductive function in young men. **Epidemiology**. v. 16, p. 487-493, 2005.

JORGENSEN M., VENDELBO B., NIELS E., SKAKKEBAEK N.E., LEFFERS H. Assaying estrogenicity by quantitating the expression levels of endogenous estrogen-regulated genes. **Environmental Health Perspectives**. v. 108, n. 5, p. 403-412, 2000.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**, Boca Raton: CRC Press, 1984.

KERSTEN W.; REICH T. Schwer flüchtige organische Umweltchemikalien in Hamburger Hausstäuben. **Gefahrstoffe Reinhalt Luft**. v. 63, p. 85–91, 2003.

KIM, N. D.; FERGUSSON, J. Concentrations and zinc in house dust in Christchurch, New Zeland. **The Science of The Total Environment**. v. 138, p. 1-21, 1993.

KING, J. C; KEEN, C. L. Zinc. In SHILS, M. et al. Eds. **Nutrition in Health and Disease**, 9th Edition. Baltimore: Williams & Wilkins. p. 223-239,1999.

KLERKS, P. L.; LEVINTON, J. S. Rapid evolution of metal resistance in a benthic oligochaete inhabiting a metal-polluted site. **Biological Bulletin**. v. 176, p. 135-141, 1989.

KOLARIK, B.; NAYDENOV, K.; LARSSON, M.; BORNEHAG, C.; SUNDELL, J. The Association between Phthalates in Dust and Allergic Diseases among Bulgarian Children. **Environmental Health Perspectives**. v. 116, n. 1, 2008.

LACHANCE, G. R., CLAISSE, F., **Quantitative X-ray fluorescence analysis – Theory and Application**. Wiley, London, 1995.

LAMB, J. C.; CHAPIN, R. E.; TEAGUE, J.; LAWTON, A. D.; REEL, JR. Reproductive effects of four phthalic acid esters in the mouse. **Toxicology and Applied Pharmacology**. v. 88, p. 255-269, 1987.

LANDRIGAN, P.; GEHLBACH, S.; ROSENBLUM, B.; SCHOULTS, J.; CANDELARIA, R.; BARTHEL, W.; LIDDLE, J.; SMREK, A.; STAEHLING N, SANDERS J. Epidemic lead absorption near an ore smelter: the role of particulate lead. **The New England Journal of Medicine**. v. 292, p. 123–129, 1985.

LANPHEAR, B., ROGHMANN, K. Pathways of lead exposure in urban children. **Environmental Research**. v. 74, p. 67–73, 1997.

LANPHEAR, B.; MATTE, T.; ROGERS, J.; CLICKNER, R.; DIETZ, B.; BORNSCHEIN, R.; SUCCOP, P.; MAHAFFEY, K.; DIXON, S.; GALKEW, RABINOWITZ. M.; FARFEL, M.; ROHDE, C.; SCHWARTZ, J.; ASHLEY, P.; JACOBS, D. The contribution of lead-contaminated house dust and residential soil to children's blood lead levels. A pooled analysis of 12 epidemiologic studies. **Environmental Research**. v. 79, p. 51–68, 1998.

LASSEN, C., J. MAAG, L.B. HUBSCHMANN, E. HANSEN, A. SEARL, E. DOUST & C. CORDEN. Data on manufacture, import, export, uses and releases of Dibutyl phthalate (DBP) as well as information on potential alternatives to its use. **COWI, IOM & Entec report to ECHA**, 2009.

LEE, C.; FANG, M.; HSIEH, M. Characterization and Distribution of Metals in Surficial Sediments in Southwestern Taiwan. **Marine Pollution Bulletin**. v. 36, n. 6, p. 464-471, 1998.

LEI FEDERAL 6.938/ 81, ARTIGO 9, INCISOS III E IV. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/Leis/L6938.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L6938.htm). Acesso em: 11 jun 2009.

LEWIS, R. G.; FORTMANN, R. C.; CAMANN, D. E. Evaluation of methods for monitoring the potential exposure of small children to pesticides in the residential environment. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**. v. 26, p. 37-46, 1994.

LI, L. H.; JESTER, W. F. JR; LASLETT, A. L.; ORTH, J. M. A single dose of Di-(2-ethylhexyl) phthalate in neonatal rats alters gonocytes, reduces sertoli cell proliferation, and decreases cyclin D2 expression. **Toxicology and Applied Pharmacology**. v. 166, p. 222-229, 2000.

LI, X.; LEE, S.; WONG, S.; SHI, W.; THORNTON, I. **Environmental Pollution**. v. 129, p. 113, 2004.

LINDERN, I. H. V.; SPALINGER, S. M.; BERO, B. N.; PETROSYAN, V.; BRAUN, M. C. V. The influence of soil remediation on lead in house dust. **The Science of The Total Environment**. v. 303, p. 59-78, 2003.

LIOY, P. J.; FREEMAN, N. C.; WAINMAN, T.; STERN, A. H.; BOESCH, R.; HOWELL, T.; SHUPACK, S. I. Microenvironmental analysis of residential exposure to chromium-laden wastes in and around New Jersey homes. **Risk Analysis**. v. 2, n. 2, p. 287-99, 1992.

LIOY, P. J.; FREEMAN, N. C. G.; MILLETTE, J. R. Dust: a metric for use in residential and building exposure assessment and source characterization. **Environmental Health Perspectives**. v. 110, n. 10, p. 969-983, 2002.

LISIEWICZ, A. M.; HEIMBURGERB, R.; GOLIMOWSKIA, H. Granulometry and the content of toxic and potentially toxic elements in vacuum-cleaner collected, indoor dusts of the city of Warsaw. v. 263, p. 69-78, 2000.

LÓPEZ-JIMÉNEZ, F. J.; RUBIO, S.; PÉREZ-BENDITO, D. Determination of phthalate esters in sewage by hemimicelles-based solid-phase extraction and liquid chromatography– mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**. v. 551, p. 142–9, 2005.



LOSKA, K.; WIECHUŁA, D. Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir. **Chemosphere**. v. 51, p. 723-733, 2003.

LOUREIRO, I. R. **A importância e ocorrência de ftalatos em água potável e no ecossistema da Baía de Guanabara**. 2002. Tese (Doutoramento) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro.

LU, Y.; GONG, Z.; ZHANG, G.; BURGHARDT, W. Lu Y, Gong Z, Zhang G, Burghardt W (2003): Concentrations and chemical speciations of Cu, Zn, Pb and Cr of urban soils in Nanjing, China. **Geoderma**. v. 115, p. 101, 2003.

MAIN, K. M.; MORTENSEN, G. K.; KALEVA, M. M.; BOISEN, K. A.; DAMGAARD, I. N.; CHELLAKOOTY, M. Human breast milk contamination with phthalates and alterations of endogenous reproductive hormones in infants 3 months of age. **Environmental Health Perspectives**. v. 114, p. 270–6, 2006.

MANTA, D. S.; ANGELONE, M.; BELLANCA, A.; NERI, R.; SPROVIERI, M. **The Science of The Total Environment**. v. 300, p. 229, 2002.

MARGUÍ, E.; QUERALT, I.; HIDALGO, M. Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**. v. 28, n. 3, p. 362-372, 2009.

Mason J. **Principles of Geochemistry**. John Wiley & Sons: New York, 1966.

MATTULAT, A. SOFIA GmbH Berlin. 2001. Disponível em: [http://www.lgl.bayern.de/gesundheit/umweltmedizin/doc/projekt\\_phthalate.pdf](http://www.lgl.bayern.de/gesundheit/umweltmedizin/doc/projekt_phthalate.pdf).

Acesso em: 11 mar. 2008

MESKAUSKAS, A. Foto de poeira aderida a um dissipador de calor de uma CPU. 30 January 2006 (UTC). Disponível em: [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Laptop\\_dust.jpg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Laptop_dust.jpg). Acesso em: 11 jun. 2009.

MISHRA, V. K.; KIM, K. H.; KANG, C. H.; CHOI, K. C. Wintertime sources and distribution of airborne lead in Korea. **Atmospheric Environment**. v. 38, n. 17, p. 2653-2664, 2004.

MØLHAVE, L.; SCHNEIDER, T.; KJÆRGAARD, S. K.; LARSEN, L.; NORN, S.; JØRGENSEN, O. House dust in seven danish offices. **Atmospheric Environment**. v. 34, p. 4767-4779, 2000.

MORAES, A. P.; **Qualidade do ar interno com ênfase na concentração de aerodispersóides nos edifícios**. 2006. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

MORAWSKA L; SALTHAMMER T. **Indoor Environment: Airborne Particles and Settled Dust**, *Wiley-VCH*, Weinheim, 2003

MURATURE, D. A.; TANG, S. Y.; STEINHARDT, G.; DOUGHERTY, R. C. Phthalate esters and semen quality parameters. **Biomedical and Environmental Mass Spectrometry**. v. 14, p.473-477, 1987.

MYLCHREEST, E.; WALLACE, D. G.; CATTLEY, R. C.; FOSTER, P. M. Dose-dependent alterations in androgen-regulated male reproductive development in rats exposed to Di(n-butyl) phthalate during late gestation. **Society of Toxicology** . v. 55, p. 143-511, 2000.

NAGAO, T.; OHTA, R.; MARUMO, H.; SHINDO, T.; YOSHIMURA, S.; ONO, H. Effect of butyl benzyl phthalate in Sprague-Dawley rats after gavage administration: a two-generation reproductive study. **Reproductive Toxicology**. v. 14, n. 6, 513-32, 2000.

NAGATA, N., BUENO, M. I. M. S. Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-X. **Química Nova**. v. 24, n. 4, p. 531-539, 2001.

NEEDLEMAN, H. L.; GUNNOE, C.; LEVITON, A.; REED, R.; PERESIE, H.; MAHER, C.; BARRETT, P. Deficits in psychologic and classroom performance of children with elevated dentine lead levels. **New England Journal of Medicine**. v. 300, p. 689-695, 1979.

NEEDLEMAN, H. L.; SCHELL, A.; BELLINGER, D.; LEVITON, A.; ALLRED, E. N. The long-term effects of exposure to low doses of lead in childhood: an 11-year follow up report. **New England Journal of Medicine**. v. 322, p. 83-88, 1990.

NRIAGU, J. O. A silent epidemic of environmental metal poisoning? **Environmental Pollution**. v. 50, p. 139-161, 1988.

O'ROURKE, M. K.; VAN DE WATER, P. K.; JIN, S.; ROGAN, S. P.; WEISS, A. D.; GORDON, S. M.; MOSCHANDREAS, D. M.; LEBOWITZ, M. D. Evaluations of primary metals from NHEXAS Arizona: distributions and preliminary exposures. **Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology**. v. 9, p. 435-445, 1999.

ÖZDEMİR, Y.; BÖREKCI, B.; LEVET, A.; KURUDIREK, M. Assessment of trace element concentration distribution in human placenta by wavelength dispersive X-ray fluorescence: Effect of neonate weight and maternal age. **Applied Radiation and Isotopes**. v. 67, n. 10, p. 1790-1795, 2009.

PAOLIELLO, M. M. B; CHASIN, A. A. M. Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos. **Cadernos de referência ambiental**. v. 3, 2001.

PETERS, R. J. B. Substâncias Químicas Perigosas em Produtos ao Consumidor. **Relatório TNO**. sep. 2003a (R 2003/370).

PETERS, R. J. B. Substâncias Químicas Perigosas na Precipitação. **Relatório TNO**. maio 2003b (R 2003/198).

PIERSMA, A. H.; VERHOEF, A.; TE BIESEBEEK, J. D.; PIETERS, M. N.; SLOB, W. Developmental toxicity of butyl benzyl phthalate in the rat using a multiple dose study design. **Reproductive Toxicology** . v. 14, p. 417-425, 2000.

Pirkle, J. J.; Kaufmann, R. B.; Brody, D. J.; Hickman, T.; Gunter, E. W.; Paschal, D. C. Exposure of the U.S. Population to Lead, 1991-1994. **Environmental Health Perspectives** v. 106, p.745-750, 1998.

PLATTS-MILLS, T. A.; ERWIN, E.; HEYMANN, P.; WOODFOLK, J. Is the hygiene hypothesis still a viable explanation for the increased prevalence of asthma? **Allergy**. v. 60, n. 79, p. 25–31, 2005.

PREFEITURA DO MUNICÍPIO DE SÃO PAULO (PMSP). **Plano Municipal de Habitação**. Disponível em: [http://ww2.prefeitura.sp.gov.br/arquivos/secretarias/planejamento/plano\\_diretor/Plano\\_Municipal\\_Habitacao.pdf](http://ww2.prefeitura.sp.gov.br/arquivos/secretarias/planejamento/plano_diretor/Plano_Municipal_Habitacao.pdf). Acesso em: 20 maio 2009.

PURI, E. S. S.; HANSSON, H. C., EDNER, H. Urban air pollution source apportionment using a combination of aerosol and gas monitoring techniques. **Atmospheric Environment** . v. 30, n. 15, p. 2795-2809, 1996.

QUE HEE, S.; PEACE, B.; CLARK, C. S.; BOYLE, J. R.; BOULE, J. R.; BORNSCHEIN, R. L.; Hammond, P. B. Evolution of efficient methods to sample lead sources, such as house dust and hand dust, in the homes of children. **Environmental Research**. v. 38, p. 77-95, 1985.

QUEVAUVILLER, P.; LAVIGNE, R.; CORTEZ, L. Impact of industrial and mine drainage wastes on the heavy metal distribution in the drainage basin and estuary of the Sado River (Portugal). **Environmental Pollution**. v. 59, p. 267–2 86, 1989.

RASMUSSEN, P. E. Can metal concentrations in indoor dust be predicted from soil geochemistry? **Canadian Journal of Applied Spectroscopy**. v. 49, p. 166-74, 2004.

RIBEIRO , MARCIA A. **Estudos sobre a remoção de metais tóxicos em efluentes industriais apos a irradiação com feixe de elétrons**. 2002. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, São Paulo.

RIBEIRO, A. P. **Procedimento de fracionamento comparado a modelo de atenuação para a avaliação de mobilidade de metais tóxicos em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio de Janeiro**. 2006. Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, São Paulo.

RIEDERER, A. M.; SHINE, J. P.; DANAN, L. M.; Ford, T. E. Concentrations of lead and mercury in multimedia samples from homes near the former Clark Air Base, Philippines. **The Science of The Total Environment**. v. 341, p. 53– 69, 2005.

ROBERTS, J. W.; BUDD, W. T.; RUBY, M. G.; CAMANN, D. E.; FORTMAN, R. C.; LEWIS, R. G., WALLACE, L. A.; SPITTLER, T. M. Human exposure to pollutants in the floor dust of homes and offices. **Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology**. 2 Supplement 1, p. 127-146, 1992.

ROBERTS, J. W.; CAMAAN, D. E.; SPITTLER, T. M. Reducing lead exposure from remodeling and soil track-in in older home. Air and waste management association paper 91-134.2. In: 84<sup>th</sup> annual meeting and exhibition, Vancouver, British Columbia. p. 16-21, 1991.

ROCHELLE W. TYL, MYERS, C. B.; MARR, M. C.; FAIL, P. A.; SEELY, J. C.; BRINE, D. R.; BARTER, R. A.; BUTALA, J. H. Reproductive toxicity evaluation of dietary butyl benzyl phthalate (BBP) in rats. **Reproductive Toxicology**. v. 18, n. 2, p. 241-264, 2004.

RUDEL R. A.; CAMANN, D.E.; SPENGLER, J, D.; KORN, L. R.; BRODY, J. G. Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. **Environmental Science & Technology**. v. 37, n. 20, p. 4543-4553, 2003.

RUDNICK, R. L.; FOUNTAIN, D. M. **Reviews of Geophysics**. v. 33, p. 267-309, 1995.

SALOMONS, W.; FORSTNER, U. **Metals in the Hydrocycle**. Springer-Verlag, Berlim, p. 349, 1984.

SALVADOR, VERA L. R. **Separação de efeitos de sobreposição de espectros obtidos por WDXRF usando o método de Rietveld**. 2005. Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

SANTILLO, D., LABUNSKA, I., DAVIDSON, H., JOHNSTON, P., STRUTT, M. & KNOWLES, O. Consuming chemicals: hazardous chemicals in housedust as an indicator of chemical exposure in the home. **Greenpeace Research Laboratories Technical Note 02/2003**. p. 71, 2003a.

SANTOS, V. M. **Instrumentação e Medida; elementos de análises estatísticas**. Universidade de Aveiro, Aveiro, 2001.

SATO, IVONE M. **Determinação dos produtos de fissão em rejeito líquido de atividade alta por fluorescência de raio-x .Correção da interferência espectral pela razão das intensidades**. 1988. Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, Sao Paulo.

SCAPIN, MARCOS A. **Estudo de remoção de constituintes inorgânicos e degradação de compostos orgânicos por radiação gama em óleos lubrificantes usados**. 2008. Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, São Paulo.

SCAPIN, VALDIRENE DE O. **Aplicação da fluorescência de raios X (WDXRF): determinação da espessura e composição química de filmes finos**. 2004. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, São Paulo.

SCARANO, W. R.; TOLEDO, F. C.; GUERRA, M. T.; CAMPOS, S. G. P.; JUSTULIN JR, L. A.; FELISBINO, S. L.; ANSELMO-FRANCI, J. A.; TABOGA, S. R.; GRAVA KEMPINAS, W. Long-term effects of developmental exposure to di-n-butyl-phthalate (DBP) on rat prostate: Proliferative and inflammatory disorders and a possible role of androgens. **Toxicology**. v. 262, n. 3, p. 215-223, 2009

SCHETTLER, T. Human exposure to phthalates via consumer products. **International journal of andrology**. p. 134–139, 2006.

SCHWARTZ, J. e OTTO, D. Blood lead, hearing thresholds, and neurobehavioral development in children and youth. **Archives of Environmental Health**. v. 42, p.153-160, 1987.

SCHWARTZ, J. Low-level lead exposure and children's IQ: a meta-analysis and search for a threshold. **Environmental Research**. v. 65, p. 42-55, 1994.

SEIFER, B.; BECKER, K.; HELM, D.; KRAUSE, C.; SCHUIZ, C.; SEIWERT, M. The German Environmental Survey 1990/1992 (GerES II). Reference concentrations of selected environmental pollutants in blood, urine, hair, house dust, drinking, water and indoor air. **Journal Exposure Analysis Environmental Epidemiology**. v. 10, p. 552-565, 2000.

SHARPE, R. M.; FISHER, J. S.; MILLAR, M. M.; JOBLING, S.; SUMPTER, J. P. Gestational and lactational exposure of rats to xenoestrogens results in reduced testicular size and sperm production. **Environmental Health Perspectives**. v. 103, p.1136-1143, 1995.

SHUQAIR, MAHMUD SAID SHUQAIR. **Estudo da contaminação do solo e água subterrânea por elementos tóxicos originados dos rejeitos das minas de carvão de figueira no estado do Paraná**. 2002. Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN/CNEN-SP, São Paulo.

SINEX, S. A.; WRIGHT, D. A Distribution of trace metals in the sediments and biota of Chesapeake Bay. **Marine Pollution Bulletin**. v. 19, p. 425-431, 1988.

SØRENSEN L. K. Determination of phthalates in milk and milk products by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**. v. 20, p. 1135–43, 2006.

SPALINGER, S. M.; von BRAUN, M. C.; PETROSYAN, V.; von LINDERN, I. H. Northern Idaho House Dust and Soil Lead Levels Compared to the Bunker Hill Superfund. **Environmental Monitoring and Assessment**. v. 130, p. 57–72, 2007.

SUTHERLAND, R. A.; TOLOSA, C. A.; TACK F. M. G.; VERLOO, M. G. Characterization of selected element concentrations and enrichment ratios in *background* and anthropogenically impacted roadside areas. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**. v. 38, p. 428-438, 2000.

SWAINE, D. J. The trace element content of soils. Techn Comm 48. Harpenden: Commonwealth Bureau of Soil Science. **Exp. Stn. Techn. Commun.** p. 157, 1955.

SWEET, C. W.; GATZ, D. F. Short Communication Summary and Analysis of available PM<sub>2,5</sub> Measurements in Illinois. **Atmospheric Environment**. v. 32, n. 6, p. 1129-1133.

TANAKA, T. Reproductive and neurobehavioural effects of bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in a cross-mating toxicity study of mice. **Food and Chemical Toxicology**. v. 43, n. 4, p. 581-589, 2005.

TAYLOR, S. R.; MCLENNAN, S. M. **The continental crust**: its composition and evolution. Blackwell scientific Publishers, Oxford, 1985.

THACKER, S. B.; HOFFMAN, A.; STEINBERG, K.; ZACK, M.; SMITH, J. Effect of low-level body burdens of lead on the mental development of children: limitation of meta-analysis in a review of longitudinal data. **Archives of Environmental Health**. v. 47, p. 336-347, 1992.

THATCHER, T. L.; LAYTON, D. W. Deposition, Resuspension, and Penetration of particles within a residence. **Atmospheric Environment**. v. 29, p. 1487-1497, 1995.

TODA H.; SAKO K.; YAGOME Y.; NAKAMURA T. Simultaneous determination of phosphate esters and phthalate esters in clean room air and indoor air by gas



chromatography– mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**. v. 519, p. 213–8, 2004.

TONG, S. T. Y. Indoor and outdoor household dust contamination in Cincinnati, Ohio, USA. **Environmental Geochemistry and Health**. v. 20, p. 123-33, 1998.

TONG, S. T. Y.; LAM, K. C. Home sweet home? A case study of household dust contamination in Hong Kong. **The Science of The Total Environment**. v. 256, p. 115-123, 2000.

TROWBRIDGE, P. R.; BURMASTER, D. E. Parametric distribution for the fraction of outdoor soil in indoor dust. **Journal of Soil Contamination**. v. 6, n. 2, p. 161-168, 1997.

TURNER A.; SIMMONDS L. Elemental concentrations and metal bioaccessibility in UK household dust. **The Science of The Total Environment**. v. 371, p. 74-81, 2006.

U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Office of Air and Radiation. Report to Congress on Indoor Air Quality, Volume II: Assessment and Control of Indoor Air Pollution, p. I, 4-14. EPA-400-I-89-001C, 1989.

U.S. Environmental Protection Agency (EPA). AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL AMERICANA. Disponível em: <http://www.epa.gov/iris>. Acesso em: 03 dez. 2005.

U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Indoor Air Pollution: An Introduction for Health Professionals. Disponível em: <http://www.epa.gov/iaq/pubs/hpguide.html> Acesso em 26 ago. 2009.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Indoor quality education and assessment guidance (IBEAM). Acesso em: 11 mai 2009. Disponível em: [http://www.epa.gov/iaq/largebldgs/i-beam\\_html/ibeami.htm](http://www.epa.gov/iaq/largebldgs/i-beam_html/ibeami.htm). Acesso em: 26 ago. 2009.

U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Integrated Risk Information System (IRIS) on Dimethyl Phthalate. National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC. 1999.

U.S. Environmental Protection Agency (EPA). National Center for Environmental Assessment Office of Research and Development. **Exposure Factors Handbook**. v. 3, p. 17, 1997.

UBA (Umweltbundesamt). Ergebnisse des Umwelt-Survey 1998. Disponível em: <http://www.umweltbundesamt.de/gesundheit/survey/us98/biozide.htm>. Acesso em 11 mar. 2008.

VDI 4300-8 Measurement of Indoor air Pollution – Sampling of House Dust. **Beuth Verlag**. Berlin. 2001.

von LINDERN, I. H.; SPALINGER, S. M.; BER, B. N.; PETROSYANC, V.; von BRAUND, M. C. The influence of soil remediation on lead in house dust. **The Science of The Total Environment**. v. 303, p. 59–78, 2003.

WebMD. Foto adaptada. Disponível em: <http://www.webmd.com/default.htm>. Acesso em: 17 out 2009.

WESCHLER, C. J.; SALTHAMMER, T.; FROMME H. Partitioning of phthalates among the gas phase, airborne particles and settled dust in indoor environments. **Atmospheric Environment**. v. 42, p. 1449–1460, 2008.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Air quality guidelines. 2nd edition, Regional Office for Europe, 2000.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Assessment of exposure to indoor air pollutants. Jantunen M, Jaakkola JJK and Krzyzanowski M (editors). WHO Regional Publications, European Series, n. 78, 1997.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Indoor air pollutants: exposure and health effects (Euro Reports and Studies, 78). Copenhagen, 1983.

YONGMINGA, H.; PEIXUAN, D.; JUNJI, C.; ERIC, S. Posmentier. Multivariate analysis of heavy metal contamination in urban dusts of Xi'an, Central China **The Science of The Total Environment**. v. 355, n. 1-3, p. 176-186, 2006.

ZHANG, J.; LIU, C. L. Riverine composition and estuarine geochemistry of particulate metals in China-weathering features, anthropogenic impact and chemical fluxes. Estuarine. **Coastal and Shelf Science**. v. 54, p. 1051-1070, 2002.

ZHANG, W.; FENG, H; CHANG, J.; QU, J.; XIE, H.; YU, L. Heavy metal contamination in surface sediments of Yangtze River intertidal zone: An assessment from different indexes. **Environmental Pollution**. v. xxx, p. 1–11, 2009.

ZHIPENG, B.; LIH-MING, Y.; RICH, D. Q.; ADGATE, J. L.; ASHLEYU, P. J.; LIOY, P. J.; RHOADS, G. G.; JUNFENG, Z. Field evaluation and comparison of five methods of sampling lead dust on carpets. **American Industrial Hygiene Association Journal**. v. 64, p. 528-532, 2003.

ZHU, J.; PHILLIPS, S. P.; FENG, Y. L.; YANG, X. Phthalate esters in human milk: concentration variations over a 6-month postpartum time. **Environmental Science & Technology**. v. 40, p. 5276–81, 2006.