

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Programa de Pós-Graduação em Química

SOFIA ELLEN CAUMO-MIRANDA

Caracterização química e determinação do potencial oxidativo em material particulado atmosférico coletado perto de uma área industrial na região metropolitana de São Paulo.

Versão corrigida da Tese

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
10/02/2020

SOFIA ELLEN CAUMO-MIRANDA

Caracterização química e determinação do potencial oxidativo em material particulado atmosférico coletado perto de uma área industrial na região metropolitana de São Paulo.

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutora em Química

Orientadora: Profª Drª Pérola de Castro Vasconcellos

São Paulo
2020

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

C373c Caumo-Miranda, Sofia Ellen Caracterização química e determinação do potencial oxidativo em material particulado atmosférico coletado perto de uma área industrial na região metropolitana de São Paulo. / Sofia Ellen CaumoMiranda. - São Paulo, 2020. 2015 p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Vasconcellos, Pérola de Castro

1. Química Atmosférica. 2. Química Ambiental. 3. Material Particulado. 4. Compostos Aromáticos. 5. Potencial Oxidativo. I. T. II. Vasconcellos, Pérola de Castro, orientador.

*Dedico este trabalho a todos que
apoiam a ciência brasileira.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Edna e Marco, pelo incentivo e apoio para eu realizar este sonho, e por serem a base da minha família. Pai e mãe, espero um dia poder retribuir tudo que vocês fizeram e fazem por mim.

Aos meus irmãos, Samanta e Mário, por estarem presentes em todos os momentos da minha vida. Sá e Neto, obrigada por participarem das coisas boas e ruins desta jornada chamada vida, sei que sempre posso contar com vocês.

À minha recém-chegada sobrinha, Helena, que trouxe mais luz às nossas vidas.

Ao meu marido, Moisés, por todo amor, respeito e cumplicidade. Moisés, obrigada por me tornar um ser humano melhor e ser meu alicerce em todas etapas da minha vida.

Ao meu amigo de infância e cunhado, Gustavo, pelos sábios conselhos e pelas gargalhadas.

Às amigas que o IQ-USP me proporcionou e que levarei para a vida toda. Daniela, Rebeca e Lígia, obrigada pela convivência ao longo destes anos.

Aos meus colegas de laboratório e de trabalho no GEQAt: Dr.^a Nilmara, Dr. Guilherme, Yendry, Aleynnis, Mayara, Emerson, Mariana e Priscila obrigada pelas horas compartilhadas e pelo suporte.

À doce e prestativa técnica do nosso laboratório Maria Cristina, obrigada por sempre me ajudar. E a todos os outros técnicos que passaram pelo GEQAt.

Aos alunos de iniciação científica Henrique, Paulo e Priscila, com quem tive a oportunidade de ensinar e aprender ao longo destes anos.

Especialmente à minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Pérola de Castro Vasconcellos, pela orientação, amizade, confiança e por ter me proporcionado as melhores oportunidades ao longo destes anos. Professora Pérola, obrigada por acreditar em mim, e ter me acompanhado nesta longa jornada de amadurecimento profissional, da iniciação científica até a conclusão do meu doutorado. Você é uma grande inspiração.

À Dr.^a Célia Alves pela oportunidade de desenvolver parte do meu projeto na Universidade de Aveiro, em Portugal, e atuar num grupo de pesquisa de grande prestígio no mundo. Aos colegas Dr.^a Ana Vicente e Dr. Danilo Custódio, por me auxiliarem durante meu período em Portugal.

To my Canadian Advisor Professor Greg Evans. I am really thankful to have learnt everything when I stayed in Toronto. The University of Toronto is one of the best in the World because of people like you, Professor Greg.

To my Canadian colleagues Alisson and Cheng, who taught me patiently each experiment. I am grateful to Nida, who helped me every moment during this challenger journey. Canadians are the politest and the kindest people that I have ever met for sure.

Às agências de fomento que apoiaram financeiramente este projeto: ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq / nº 132588/2015-3), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP / Projeto nº 2016/23339-1) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes / Processo nº 88881.187819/2018-01).

À Dr.^a Mariangela Zaccareli por me dar a oportunidade de desenvolver este projeto. Ao Ministério Público do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro.

Ao Prof. Dr. Paulo Saldiva (FMUSP) e ao projeto MODAU (Fapesp) pelo financiamento para a realização do estágio na Universidade de Aveiro.

À Dr.^a Débora Rubieck e à CETESB pela colaboração.

A todos profissionais da Universidade de São Paulo, em especial do Instituto de Química, que de forma direta ou indireta contribuíram para minha vida acadêmica, desde a minha graduação até o dia da defesa desta tese: aos funcionários de limpeza e manutenção, aos técnicos de equipamentos e de laboratório, aos professores que lecionaram matérias que cursei, aos funcionários da administração, e todos que não foram citados devido ao espaço reduzido desta página.

À Deus por guiar minhas escolhas e me conceder o dom da vida.

Podemos viver no mundo como ele é, mas ainda podemos
trabalhar para criar o mundo como deveria ser.

Barack Obama

RESUMO

CAUMO-MIRANDA, S. E. S. **Caracterização química e determinação do potencial oxidativo em material particulado atmosférico coletado perto de uma área industrial na região metropolitana de São Paulo.** 2020. 215 páginas. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O aumento da industrialização e o consumo de combustíveis fósseis na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) causaram um crescimento das emissões de material particulado (MP) na atmosfera e dos problemas relacionados à saúde da população. Neste trabalho foram investigadas as principais fontes de emissão de poluição atmosférica em uma área que a população residente apresenta alto índice de doenças respiratórias e problemas da tireoide. Nas vizinhanças do sítio de amostragem está locado um complexo industrial que abriga mais de catorze indústrias. Neste trabalho foi determinada a composição química de amostras gasosas e de MP coletadas próximas a este sítio industrial e em outras regiões da RMSP entre 2015 e 2018. Foram determinados o carbono orgânico (OC), carbono elementar (EC), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e seus derivados nitrados e oxigenados (nitro e oxi-HPA), *n*-alcanos, *n*-alcenos e hopanos. OC e EC foram determinados por técnica de transmissão termo-óptica, enquanto as classes orgânicas por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa. Entre os HPA, o benzo(a)pireno, classificado como cancerígeno para os seres humanos, foi detectado como um dos dominantes nas amostragens de 2016, 2017 e 2018. Os nitro e oxi-HPA, que podem ser mais tóxicos que os HPA parentais, foram mais abundantes na fração fina (2017 e 2018) do que nas partículas suspensas totais (PTS, 2015 e 2016). O benzo(a)pireno equivalente para HPA (BaP_{Eq}) e o benzo(a)pireno equivalente para nitro-HPA ($BaP_{Eq\ Nitro-HPA}$) foram calculados para todas as campanhas, bem como o risco de câncer de pulmão (RCP) e esses parâmetros indicaram um alto risco toxicológico na atmosfera da região industrial. Os *n*-alcanos apresentaram predominância de compostos emitidos por fontes antropogênicas e, em relação à idade geológica dos compostos emitidos pelo petróleo, os hopanos, indicaram uma maior emissão a partir do petróleo classificado como completamente

maduro. O potencial oxidativo (OP) e a carga oxidativa (OB) são análises consideradas recentes e estão sendo consideradas relevantes para a saúde, pois avaliam os perigos e os riscos associados à poluição do ar em uma determinada região. Três ensaios de OP celular (ascorbato, glutatona e ditiotreitól) foram testados e comparados a estudos anteriores. Esses métodos foram aplicados às mesmas amostras cuja caracterização química foi previamente determinada, afim de avaliar a variabilidade de OP e OB no material particulado. Tanto o OP quanto o OB exibiram comportamentos distintos, sendo o OP maior para as amostras de PTS e o OB apresentando maior capacidade de depleção de antioxidantes para amostras de partículas finas. Por fim, os casos de internações na região durante o período de amostragem apresentaram aumento no número de hospitalizações relacionadas as doenças cardiorrespiratórias para todos os anos de amostragem; e os valores de OP e OB sugerem que a área industrial apresenta grande influência de fontes locais, ocasionando maior risco à saúde do que as outras áreas da RMSP em que ocorreram amostragens.

Palavras-chave: poluição atmosférica, material particulado atmosférico, emissões industriais, fontes de emissão antropogênicas, HPA, benzo(a)pireno equivalente, potencial oxidativo.

ABSTRACT

Miranda-Caumo, S. E. **Chemical characterization and determination of oxidative potential in atmospheric particulate matter collected near an industrial and urban site in the metropolitan region of São Paulo.** 2020. 215 pages. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The increasing of industrialization and consumption of fossil fuels in the Metropolitan Region of São Paulo (MRSP), Brazil, have caused a growth of the particulate matter (PM) emissions to the atmosphere, and an increase in population health problems. An attempt to investigate the major sources of PM emissions has been proposed in the last years due to the high rate of thyroid diseases in the population living near this region. In this work, particulate and gaseous phase composition were determined in samples collected between 2015 and 2018 near this industrial area and in other regions of MRSP. Organic carbon (OC), elemental carbon (EC), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and its derivatives (nitro and oxy-PAH), *n*-alkanes, *n*-alkenes, and hopanes were determined. OC and EC were determined by thermal-optical transmission technique, while organic classes of compounds by gas chromatograph coupled to a mass spectrometer. Among PAH, benzo(a)pyrene, which is classified as carcinogenic to humans, was detected as one of the dominant during the samplings of 2016, 2017 and 2018. The nitro and oxy-PAH, which can be more toxic than the parent PAH, were dominant in fine particles campaign (2017 and 2018) comparing to total suspended particles campaign (TSP, 2015 and 2016). The benzo(a)pyrene equivalent carcinogenic concentration of PAH (BaP_{Eq}) and the carcinogenic equivalent concentration of nitro-PAH ($BaP_{Eq\ Nitro-PAH}$) were calculated for all campaigns, as well as the lung cancer risk (LCR) and these parameters indicated a high risk of cancer in the industrial neighbourhood. The *n*-alkanes showed a predominance of anthropogenic sources, and, regarding to geological age of the crude oil compounds, hopanes indicated a major emission from completely mature petroleum. Oxidative potential (OP) and oxidative burden (OB) are emerging health-relevant metrics for assessing hazard and risk associated with air pollution. Three acellular OP assays (ascorbate, glutathione, and dithiothreitol) were tested and compared to previous studies. These methods were applied to the same samples which chemical characterization were

determined previously to assess the variability in the OP and OB of ambient particulate matter. OP and OB exhibited different performances, with OP being higher for PTS quantities and OB showing greater antioxidants depletion capacity for fine particles. Finally, cases of hospitalizations in the region during the sampling period showed an increase in the number of hospitalizations related to cardiorespiratory diseases for all years of sampling; and the values of OP and OB suggest that the industrial area has strong influence from local sources, causing higher health risk than other areas of the RMSP where sampling occurs.

Keywords: atmospheric particulate matter, industrial complex, anthropogenic emissions, PAH, benzo(a)pyrene equivalent, oxidative potential.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Padrões da Qualidade do Ar de acordo com a legislação do CETESB e do CONAMA e concentrações máximas de exposição de MP recomendadas pela OMS.	35
Tabela 1.2 - Caracterização das campanhas de amostragens realizadas entre 2015 e 2018 no entorno do polo petroquímico na RMSP.	46
Tabela 1.3 - Concentração média, mínima e máxima para OC e CE determinados nas amostras MP e coeficiente de correlação estatístico (r).	55
Tabela 2.1 - Estrutura e propriedades de alguns HPA que serão estudados no presente estudo.	61
Tabela 2.2 - Classificação de risco de câncer para alguns HPA.	66
Tabela 2.3 - Programa de temperaturas de forno do CG para HPA	76
Tabela 2.4 - Programa de temperaturas de forno do CG para oxi-HPA	78
Tabela 2.5 - Programa de temperaturas de forno do CG para oxi-HPA.	78
Tabela 2.6 - Programa de temperaturas de forno do CG para HPA, nitro e oxi-HPA.	79
Tabela 2.7 - Faixa de LD, LQ e recuperação das classes de compostos analisadas.	80
Tabela 2.8 - Concentração total, razões diagnósticas para as amostras de MP coletadas no presente estudo e as possíveis fontes de HPA.	89
Tabela 2.9 - Concentração total, razões diagnósticas e fontes de HPA para as amostras gasosas coletadas em 2015 e 2016.	90
Tabela 2.10 - Valor obtido para risco de câncer de pulmão para as campanhas de amostragens do presente estudo.	96
Tabela 2.11 - Razões diagnósticas para os nitro-HPA e seus HPA precursores.	103
Tabela 3.1 - Temperatura média de fracionamento de óleo bruto e cadeia predominante	120
Tabela 3.2 - Etapas de formação e características do óleo bruto.	123
Tabela 3.3 - Programa de temperaturas de forno do CG para n-alcanos, n-alcenos e hopanos.	128
Tabela 3.4 - Programa de temperaturas de forno do CG-DIC para n-alcanos.	130
Tabela 3.5 - Valores de IPC, contribuição da NAP e $C_{máx}$ para cada ano de amostragem.	137
Tabela 3.6 - Razões diagnósticas de hopanos para identificar as fontes de petróleo.	141

Tabela 3.7 - *Varição da razão MCNR/R ao longo das campanhas de amostragens realizadas próximas ao polo de Capuava.* _____ 146

Tabela 4.1 - *Atividade mutagênica (rev m⁻³) para os locais analisados neste estudo e comparação com outros sítios que usaram o protocolo de microssuspensão para avaliar a atividade mutagênica.* _____ 182

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Diagrama esquemático mostrando as conexões entre as maiores fontes de emissões para a atmosfera, as áreas de pesquisas, as questões de relevância social e, subsequentemente, as escolhas da sociedade e seus impactos. Adaptado de THE NATIONAL ACADEMIES OF SCIENCES, 2016.	28
Figura 1.2 - Idealização esquemática da distribuição de partículas de aerossol atmosférico. Principais modos, fontes e mecanismos de formação e remoção. Adaptado de Seinfeld and Pandis, 2016.	31
Figura 1.3 - Representação do Sistema respiratório humano e as regiões que o material particulado atmosférico é depositado no corpo. Adaptado de GUARIEIRO; GUARIEIRO, 2013.	32
Figura 1.4 - Efeitos observados da luz solar devido a presença de EC e OC. Adaptado de Johnson, 2010.	37
Figura 1.5 - Divisões do setor Petroquímico no Brasil. Adaptado do Sindicato das Indústrias de Resinas Sintéticas do Estado de São Paulo.	39
Figura 1.6 - Imagem de satélite do estado de São Paulo e da área entorno no Polo petroquímico de Capuava. Imagem do Google Earth (acessado em 03/04/2020).	41
Figura 1.7 - a) Imagens externas e internas do amostrador de partículas totais suspensas (PTS) utilizados nos anos de 2015 e 2016; b) Imagens do amostrador de partículas finas (MP2.5) utilizado em 2017 e 2018. (Acervo pessoal).	43
Figura 1.8 - Imagem de satélite dos sítios de amostragens próximos ao polo petroquímicos para as amostras coletadas entre 2015 e 2018. Imagem obtida do Google Earth em 20/07/2019.	44
Figura 1.9 - Equipamento termo-óptico para determinação de EC e OC.	47
Figura 1.10 - Faixa de concentração, média e mediana para as amostras de MP coletadas no entorno no polo petroquímico entre 2015 e 2018.	49
Figura 1.11 - Distribuição da concentração de MP para as amostras coletadas em 2015 no entorno no polo petroquímico (CAP15) e na cidade de São Paulo (SPA).	50
Figura 1.12 – Distribuição da concentração de PTS para as amostras de ABC e CAP16 coletadas em 2016.	51

Figura 1.13 - Rosa dos ventos para os períodos de amostragem em 2015 (a), 2016 (b), 2017 (c) e 2018(d).....	54
Figura 1.14 - Precipitação pluviométrica total para os períodos de amostragem na cidade de Santo André.	57
Figura 2.1 - Arranjo molecular dos HPA.....	60
Figura 2.2 - Síntese de HPA. Adaptado de Ravindra et al. 2008.	63
Figura 2.3 - Fontes e formas de emissão e deposição dos HPA. Adaptado de U.S.EPA, 2000.	65
Figura 2.4 - Efeitos da exposição de HPA para à saúde humana.	68
Figura 2.5 - Formação de 9-Nitroantraceno a partir do antraceno. Adaptado de Musa; Meusel 2017.....	69
Figura 2.6 - Formação de Antrona e 9, 10-Antraquinona, a partir da reação de Antraceno com ozônio. Adaptado de DES GRADES, 2010.	71
Figura 2.7 - Esquema ilustrativo desde a extração até a análise de amostras de MP e PUF para determinação de HPA e seus derivados (fotos: arquivo pessoal).....	75
Figura 2.8 - Concentração média e desvio padrão para HPA determinados nas amostras coletadas em 2015 próximo ao Polo de Capuava (CAP) e na cidade de São Paulo (SPA).	81
Figura 2.9 - Concentração média e desvio padrão para HPA determinados nas amostras coletadas no entorno do complexo industrial de Capuava (CAP) e na cidade de Santo André (ABC) em 2016.	83
Figura 2.10 - Concentração média e desvio padrão dos HPA determinados nas amostras de MP2.5 coletadas nas proximidades da área industrial de Capuava (CAP e EEP) em 2017.	84
Figura 2.11 - Concentração média e desvio padrão dos HPA determinados nas amostras de CAP-2018.....	86
Figura 2.12 - Razões diagnósticas calculadas para amostras em fase gasosa e particulada coletadas próximas ao polo de Capuava.....	91
Figura 2.13 - Contribuição de HPA determinados nas amostras coletadas no entorno de Capuava.....	92
Figura 2.14 - Valor médio de BaP-TEQ para todos os sítios de amostragem.	94

Figura 2.15 - Valor médio de BaP-MEQ para todas as campanhas.....	97
Figura 2.16 - Concentração média de nitro-HPA determinado nas amostras de PTS e PUF coletadas em 2015.....	98
Figura 2.17 - Concentração média e desvio padrão de nitro-HPA determinados em 2016 para PTS e PUF.....	99
Figura 2.18 - Concentração média para nitro-HPA determinados no entorno do polo petroquímico em 2017.....	100
Figura 2.19 - Distribuição média de nitro-HPA determinados nos sítios próximos ao polo petroquímico em 2018.....	101
Figura 2.20 - Valor médio de BaP-TEQ Nitro-HPA para todas as campanhas.....	104
Figura 2.21 - Concentração média ($\mu\text{g m}^{-3}$) de oxi-HPA determinados em PTS e PUF coletados próximos ao complexo petroquímico em 2015.....	105
Figura 2.22 - Concentração média de oxi-HPA determinados em CAP2016.	106
Figura 2.23 - Concentração média de oxi-HPA em amostras de PTS e PUF coletadas no inverno de 2016 em ABC.	107
Figura 2.24 - Concentração média de oxi-HPA em amostras de MP2.5 coletadas em 2017.....	108
Figura 2.25 - Concentração de oxi-HPA determinados nas amostras coletadas em CAP2018.....	109
Figura 2.26 - Concentração diária de ozônio e de oxi-HPA total para as amostras coletadas em CAP2018.....	110
Figura 2.27 - Correlação de Pearson para HPA, nitro e oxi-HPA das amostras coletadas em Capuava entre 2015 e 2018.....	114
Figura 3.1 - Estrutura de um n-alcano.....	120
Figura 3.2 - fórmula estrutural geral dos hopanos.....	121
Figura 3.3 - Reação de formação dos hopanos a partir do bacteriohopanotetrol.....	124
Figura 3.4 - Rampa do cromatograma de CG em amostra típica de aerossol. Adaptado de Omar, et al. 2007.....	125
Figura 3.5 - CG/EM utilizado para determinação dos compostos alifáticos para as amostras de 2015 a 2017, Universidade de Aveiro. (Acervo pessoal).....	128

Figura 3.6 - Concentração média de n-alcenos em amostras de PTS e PUF coletadas em CAP e em amostras de MP ₁₀ coletadas em SPA, ambas campanhas realizadas em 2015.	132
Figura 3.7 - Intervalo de concentração média para n-alcenos em amostras de PTS e PUF coletadas em CAP e em ABC, no inverno de 2016.	133
Figura 3.8 - Concentração média de n-alcenos em MP _{2.5} coletados em 2017 em CAP e EEP.	134
Figura 3.9 - Concentração de n-alcenos em MP _{2.5} coletados em 2018 em CAP.	135
Figura 3.10 - Concentração média de hopanos para as campanhas em 2015 e 2016.	138
Figura 3.11 - Concentração de hopanos para 2017 e 2018.	139
Figura 3.12 - Concentração diária para MP e PUF coletados em Capuava e para MP ₁₀ coletados em SPA, ambos em 2015.	142
Figura 3.13 - Concentração diária para a soma de MP e PUF coletados em CAP e em ABC, em 2016.	143
Figura 3.14 - Concentração diária para MP _{2.5} coletados em CAP, em 2017.	144
Figura 3.15 - Cromatograma em CG/EM de uma amostra de CAP2015 com a rampa de MCNR.	145
Figura 4.1 - Representação do potencial oxidativo, (OP) e da carga oxidativa, (OB). Adaptado de Traub, 2018.	153
Figura 4.2 – Representação da depleção de DTT. Adaptado de Traub, 2018.	156
Figura 4.3 - Depleção do ácido ascórbico.	157
Figura 4.4 – Representação da ciclagem da glutathiona (GSH). Adaptado de Traub, 2018.	159
Figura 4.5 - Potencial oxidativo (OP) relacionados a Ascorbato para amostras de MP coletadas em 2015.	165
Figura 4.6 - Boxplot dos valores de OP ^{AA} para as amostras de PTS coletadas em CAP2016 e ABC.	166
Figura 4.7 - Faixa de concentração de OP ^{AA} para as amostras de MP _{2.5} coletadas próximo ao polo petroquímico.	167

Figura 4.8 - Boxplot mostrando os valores de OB^{AA} (em % m^{-3}) para as amostras coletadas entre 2015 e 2018 próximo ao polo de Capuava.	168
Figura 4.9 - Valores obtidos para OP relacionados a glutathiona para amostras coletadas em CAP2015 e SPA.....	170
Figura 4.10 - Boxplot mostrando os valores de OP^{GSH} para amostras de PTS coletadas em CAP2016 e ABC.....	171
Figura 4.11 - Variação de OP^{GSH} obtido para amostras de $MP_{2.5}$ coletadas na vizinhança de Capuava.....	172
Figura 4.12 - Variação de OB para as amostras de MP coletadas entre 2015 e 2018 no entorno do polo petroquímico.....	173
Figura 4.13 - Boxplot para OP relacionado a DTT em amostras de MP para CAP2015 e SPA.....	174
Figura 4.14 - Resultados de OP^{DTT} para CAP2016 e ABC.....	175
Figura 4.15 - Resultados obtidos para OP^{DTT} em $MP_{2.5}$ coletado próximo ao polo petroquímico.	176
Figura 4.16 - Boxplot de OB^{DTT} para amostras de CAP coletadas entre 2015 e 2018.	177
Figura 4.17 - Casos de internações relacionadas a doenças cardíacas e respiratórias no município de Santo André, durante os períodos de amostragens.....	179

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABC – Faculdade de Medicina do ABC

Ant – Antraceno

9,10-AQ – 9,10-Antraquinona

AOS - Aerossol orgânico secundário

BaA – Benzo(a)antraceno

BaP – Benzo(a)pireno

BaP-TEQ_{HPA} – BaP equivalente carcinogênico para HPA

BaP-TEQ_{nitro-PA} – BaP equivalente carcinogênico para nitro-HPA

BaP-MEQ – BaP equivalente mutagênico

7,12-BAQ – Benzo(a)antra-7,12-quinona

BbF – Benzo(b)fluoranteno

BC – Do inglês black carbon

BeP – Benzo(e)pireno

BkF – Benzo(k)fluoranteno

1,4-BQN – 1,4-Benzoquinona

CAP - Capuava

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CG-EM – Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas

CG-DIC – Cromatografia a Gás com Detecção por Ionização em Chama

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

Cor – Coroneno

COV – Compostos Orgânicos Voláteis

Cri – Criseno

DBA – Dibenzo(a,h)antraceno

DCM – Diclorometano

DE – Decreto estadual

EC – Do inglês *elemental carbon*

EEA – Do inglês *European Environment Agency*

EEP – Escola Estadual Prof. Beneraldo de Toledo

EPA – Do inglês *United States Environmental Protection Agency*

EEW – Escola Estadual Prof^a Wanda Bento Gonçalves

FE – Fator de enriquecimento de elementos

Fen – Fenantreno

Flt – Fluoranteno

Flu – Fluoreno

9-Flu – 9-Fluorenona

GEQAt – Grupo de Estudos em Química Atmosférica

HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

HPA-AMM – HPA alta massa molecular

HPA-BMM – HPA baixa massa molecular

IAG/USP – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (Universidade de São Paulo).

IARC – Do inglês *International Agency for Research on Cancer*

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

InP – Indeno(1,2,3-c,d)pireno

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia

INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

IQ/USP – Instituto de Química (Universidade de São Paulo)

LD – Limite de detecção

LQ – Limite de quantificação

2-MAQ – 2-Metilantraceno

MCNR – Mistura complexa não-resolvida

MEF – Fator equivalente de mutagenicidade

MP – Material particulado

MP_{2,5} – Material particulado < 2,5 µm

MP₁₀ – Material particulado < 10 µm

2-NAnt – 2-Nitroantraceno

2-NAnt – 2-Nitroantraceno

9-NAnt – 9-Nitroantraceno

NAP – *n*-Alcanos petrogênicos

7-NBaA – 7-Nitrobenzo(a)antraceno

6-NBaP – 6-Nitrobenzo(a)pireno

1-NBeP – 1-Nitrobenzo(e)pireno

3-NBeP – 3-Nitrobenzo(e)pireno

3-NBaT – 3-Nitrobenzantrona

6-NCri – 6-Nitrocriseno

2-NFen – 2-Nitrofenantreno

3-NFen – 3-Nitrofenantreno

9-NFen – 9-Nitrofenantreno

2-NFlt – 2-Nitrofluoranteno

3-NFlt – 3-Nitrofluoranteno

Nitro-HPA – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrados

NOAA – Do inglês National Oceanic and Atmospheric Administration

1-NPir – 1-Nitropireno

2-NPir – 2-Nitropireno

4-NPir – 4-Nitropireno

OC – Do inglês *organic carbono*

OM – Material particulado orgânico

OMS – Organização Mundial de Saúde

Oxi-HPA – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos oxigenados

PCA – Do inglês Principal Component Analysis

PIB – Produto Interno Bruto

Pir – Pireno

PRONAR - Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar

PTS – Partículas totais suspensas

PUF – Espuma de poliuretano

RCP – Índice de risco de câncer de pulmão ao longo da vida

RMSP – Região Metropolitana de São Paulo

RS – Ressuspensão do solo

RSR – Razão sinal-ruído

RU – Risco unitário

SIM – Do inglês selected ions monitoring

SPA – São Paulo

TC – Do inglês, total carbono

TEF – Fator de toxicidade equivalente

UV – Ultravioleta

VV – Velocidade do vento

WHO – Do inglês *World Health Organization*

SUMÁRIO

Capítulo 1: Material Particulado Atmosférico	26
1.1. Introdução	27
1.1.1. Química Atmosférica	27
1.1.2. Formação, distribuição e efeitos dos aerossóis.....	29
1.1.3. Padrões de qualidade do ar.....	34
1.1.4. Partículas carbonáceas	35
1.1.7. Região Metropolitana de São Paulo (RMSP)	38
1.2. Objetivos do projeto	41
1.3. Materiais e métodos.....	42
1.3.1 Amostragem	42
1.3.2. Determinação de MP	46
1.3.3. Determinação do Carbono Elementar (EC) e do Carbono Orgânico (OC) ..	47
1.4. Resultados	48
1.4.1. Concentração de MP	48
1.4.2. Concentrações de Carbono Orgânico (OC) e Carbono Elementar (EC) ...	54
1.5. Conclusão do capítulo.....	57
Capítulo 2: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e Derivados	59
2.1. Introdução	60
2.1.1. Formação e principais fontes de HPA	62
2.1.2. Efeitos na saúde humana	65
2.1.3. Derivados nitrados e oxigenados dos HPA	68
2.1.4. Degradação e deposição dos HPA.....	72
2.2. Objetivos do capítulo.....	73
2.3. Materiais e métodos.....	73
2.3.1 Determinação dos HPA e seus derivados.....	73
2.4. Resultados	80
2.4.1. Concentração dos HPA e derivados.....	80
2.4.2. Razões diagnósticas dos HPA	86
2.4.3. Risco mutagênico e carcinogênico para HPA.....	92

2.4.4.	Concentração de nitro-HPA.....	97
2.4.5.	Razões diagnósticas para nitro-HPA.....	101
2.4.6.	Risco carcinogênico para nitro-HPA.....	104
2.4.7.	Concentração de oxi-HPA.....	105
2.4.8.	Correlação entre os HPA e seus derivados.....	110
2.5.	Conclusão do capítulo.....	114
Capítulo 3: Hidrocarbonetos marcadores geoquímicos.....		117
3.1.	Introdução.....	118
3.1.1.	<i>n</i> -Alcanos.....	118
3.1.2.	Hopanos.....	121
3.1.2.1.	Formação do petróleo.....	122
3.1.2.2.	Desenvolvimento dos hopanos.....	123
3.1.3.	Mistura complexa não resolvida (MCNR).....	125
3.1.4.	<i>n</i> -Alcenos.....	126
3.2.	Objetivos do capítulo.....	126
3.3.	Materiais e métodos.....	127
3.3.1.	Determinação dos compostos alifáticos.....	127
3.3.2.	Cálculos diagnósticos para os alifáticos.....	130
3.4.	Resultados.....	131
3.4.1.	Concentração de <i>n</i> -alcanos.....	131
3.4.2.	Concentração de hopanos.....	137
3.4.3.	Concentração de <i>n</i> -alcenos.....	142
3.4.4.	Mistura complexa não resolvida (MCNR).....	144
3.5.	Conclusões do capítulo.....	146
Capítulo 4: Potencial oxidativo e teste de mutagenicidade.....		148
4.1.	Introdução.....	149
4.1.1.	Relação entre MP e efeitos adversos à saúde.....	149
4.1.2.	O sistema de defesa das vias respiratórias.....	151
4.1.3.	Potencial oxidativo (OP) e carga oxidativa (OB).....	152
4.1.4.	Diferenças entre os ensaios de OP.....	156
4.1.5.	Teste de mutagenicidade.....	159

4.2. Objetivos do capítulo	160
4.3. Materiais e métodos	161
4.3.1. Extração do MP.....	161
4.3.1.1. Determinação do potencial oxidativo	162
4.3.2. Teste de Ames	163
4.4. Resultados.....	165
4.4.1. OP e OB para ascorbato (AA).....	165
4.4.2. OP e OB para glutathiona (GSH)	169
4.4.3. OP e OB para ditioneitol (DTT)	173
4.4.4. Correlação entre OP e OB e associação com o número de interações ...	177
4.4.5. Mutagenicidade (teste de Ames).....	181
4.5. Conclusões do capítulo	183
Capítulo 5: Conclusão e Bibliografia	185
5.1 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	186
5.2 Bibliografia	189

**Capítulo 1: *Material
Particulado Atmosférico***

1.1. Introdução

1.1.1. Química Atmosférica

Os estudos sobre Química Atmosférica tiveram início no século XVIII quando os cientistas Joseph Priestley, Henry Cavendish e Antoine-Laurent Lavoisier passaram a pesquisar a composição da atmosfera. Ao longo do século XIX químicos e físicos conseguiram identificar os principais componentes dispersos no ar: N_2 , O_2 , vapor d'água e CO_2 e, tiveram suas concentrações estabelecidas (SEINFELD; PANDIS, 2016a).

Desde então, a Química Atmosférica tem sido utilizada para fundamentar decisões políticas, para melhorar o bem-estar da sociedade e a saúde dos seres humanos. Historicamente, algumas medidas foram adotadas para reduzir a poluição em áreas urbanas, dentre os episódios mais conhecidos estão: o caso do *smog* em 1952 na cidade de Londres, a ocorrência de chuva ácida em diversas cidades ao redor do mundo e a depleção da camada de ozônio. Tais eventos iniciaram diversas pesquisas na área atmosférica (GAFFNEY; MARLEY, 2003). A capacidade preditiva deste campo da ciência vem se desenvolvendo e permite avaliar cenários futuros dos impactos ao meio ambiente e aos seres vivos, podendo embasar escolhas políticas (Figura 1.1) (THE NATIONAL ACADEMIES OF SCIENCES, 2016).

Ao final do século XIX, as pesquisas sobre a composição da atmosfera passaram a focar principalmente os compostos dispersos em menor concentração no ar. Avanços significativos na instrumentação laboratorial permitiram a identificação de compostos em níveis que chegavam a partes por trilhão (ppt) de volume de ar (GILARDONI; FUZZI, 2017).

Após a Revolução Industrial, a atmosfera passou a receber volumes de emissões nunca verificados antes, oriundas de atividades antrópicas. Os motores a combustão passaram a lançar, um tipo de poluição nova para a época, e parcialmente irreversível, por ser considerada difícil de sofrer degradação e de ser removida após sua liberação no ar (GATTI; MONTANARI, 2015).

Apesar de ser uma ciência relativamente nova, em 2015 a National Science Foundation (NSF) divulgou um relatório descrevendo os principais avanços científicos da última década em seis áreas fundamentais da química atmosférica (Figura 1.1):

emissões, transformações químicas, oxidantes, dinâmica atmosférica, partículas e nuvens de aerossóis e ciclos e deposição biogeoquímicos (THE NATIONAL ACADEMIES OF SCIENCES, 2016). Esses seis tópicos definem os principais componentes da química atmosférica e por estarem integrados as diversas áreas de desenvolvimento da sociedade moderna, podem ser impactados por decisões primordiais como a escolha de fontes de energia, o uso da terra e o emprego de recursos naturais, causando efeitos diretos à saúde, à segurança e ao desenvolvimento social (GUENTHER, 2008).

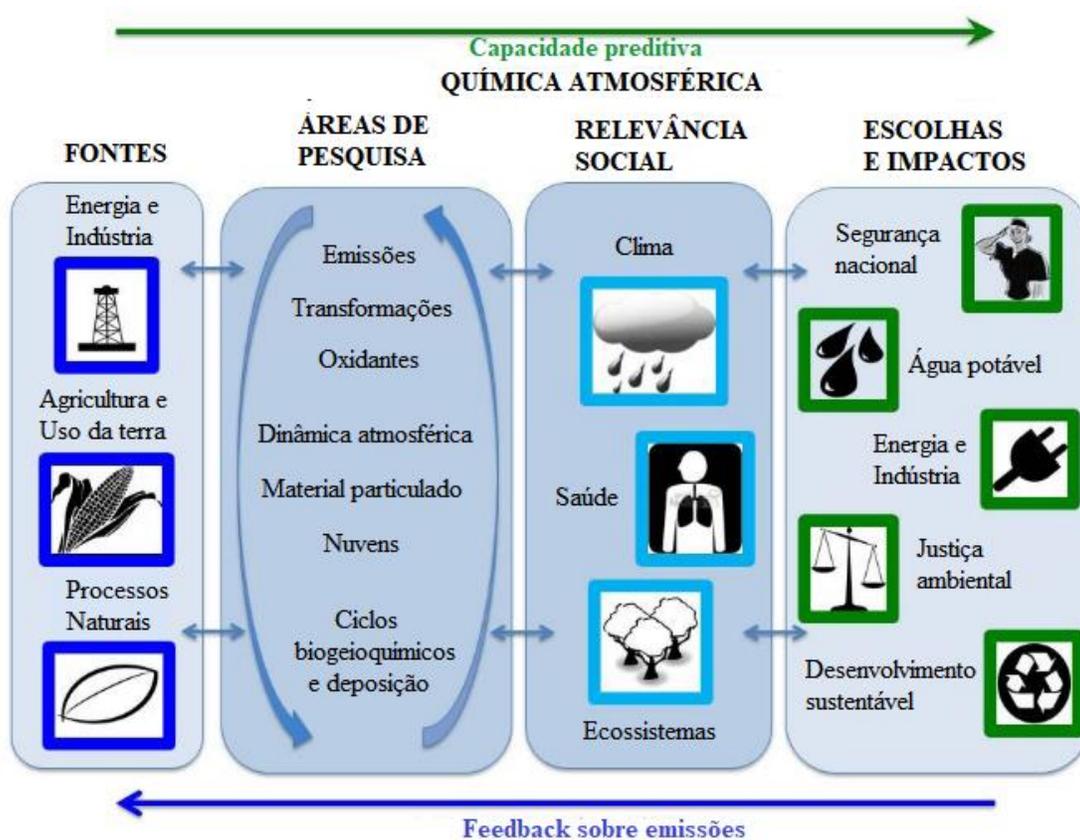


Figura 1.1 - Diagrama esquemático mostrando as conexões entre as maiores fontes de emissões para a atmosfera, as áreas de pesquisas, as questões de relevância social e, subsequentemente, as escolhas da sociedade e seus impactos. Adaptado de THE NATIONAL ACADEMIES OF SCIENCES, 2016.

Desta forma, nas últimas décadas, o material particulado atmosférico (MP) passou a ser alvo de pesquisas relacionadas à Química Atmosférica. Comparativamente, atualmente, produzimos e liberamos maiores quantidades de MP antrópico, que podem

ultrapassar barreiras fisiológicas do corpo e causar danos ainda não mensuráveis, do que em décadas passadas (GATTI; MONTANARI, 2015).

1.1.2. Formação, distribuição e efeitos dos aerossóis

Os aerossóis são definidos como uma mistura de partículas líquidas e sólidas dispersas em um gás, com diâmetros que variam de 10^{-9} a 10^{-4} m e também podem ser chamados de material particulado (MP) atmosférico (PÖSCHL, 2005; US EPA, 2016a). O tempo em que o MP permanece suspenso na atmosfera pode variar de alguns dias até semanas, dependendo do tamanho e da composição deste (SEINFELD; PANDIS, 2016b).

O MP é responsável por diferentes efeitos no meio ambiente, no clima e na saúde pública. Partículas de aerossol podem absorver ou espalhar a radiação solar, ocasionar redução da visibilidade em áreas urbanas e estão diretamente relacionadas à formação de nuvens (SEINFELD, 2004). Além disso, o MP pode ajudar na propagação de organismos vivos, materiais reprodutivos e patógenos (como bactérias, pólen e vírus). Do mesmo modo, os seus efeitos na saúde vêm chamando atenção dos cientistas, pois, quando inalado, os aerossóis podem causar desde infecções e alergias até doenças respiratórias, cardiovasculares e desenvolvimento de cânceres (PÖSCHL, 2005).

As partículas de aerossol podem ser emitidas por uma variedade de fontes naturais e antrópicas. Dentre as fontes primárias naturais, pode-se citar as erupções vulcânicas, a poeira mineral, o spray marinho e o pólen. Já dentre as fontes primárias antrópicas, encontram-se a queima de combustíveis fósseis, as emissões industriais, a poeira do solo gerada em áreas de agricultura e a queima de lixo (TOMASI et al., 2017). Além de ter origem primária, o MP pode ser formado secundariamente. As partículas de origem secundária são formadas pela conversão gás-partícula na atmosfera, ou seja, após uma espécie química ser emitida por uma fonte primária, esta pode sofrer reações fotoquímicas com espécies dispersas no ar, como os NO_x e os radicais hidroxilas, originando aerossóis com composições distintas (PÖSCHL, 2005).

As preocupações com o aumento da poluição antrópica têm crescido e, como consequência, vemos o aumento dos programas destinados a melhorar a qualidade do ar especialmente em cidades da Europa. Uma das ações estratégicas para reduzir a

emissão de poluentes em ambientes urbanos foi o deslocamento das indústrias para as áreas mais afastadas das grandes cidades. Deste modo, ocorreu também um aprimoramento no controle das emissões industriais, o que resultou na situação atual, onde, nas grandes cidades, os veículos são a principal fonte de emissões de poluentes atmosféricos, e nas cidades de pequeno porte, mais afastadas das capitais, a poluição é oriunda principalmente de emissões de indústrias, que foram se deslocando da capital para o interior (GUARIEIRO; GUARIEIRO, 2013).

A classificação das partículas de aerossol pode ocorrer de acordo com o diâmetro aerodinâmico das mesmas. A fração de partículas totais em suspensão (PTS) engloba o MP com diâmetro igual ou menor que 100 μm ; as partículas grossas, chamadas de MP₁₀, referem-se às partículas com diâmetro entre 10 μm e 2,5 μm ; e as partículas finas, o MP_{2.5}, consideram partículas com diâmetro menor ou igual a 2,5 μm (WHO, 2000; EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY, 2008; ZHANG et al., 2015). As partículas finas e grossas sofrem transformações quando dispersas por diferentes mecanismos e requerem técnicas distintas para promover sua remoção na atmosfera. Tais partículas possuem composição química e propriedades óticas distintas.

O fenômeno que influencia o tamanho das partículas é representado de maneira idealizada na Figura 1.2, em que a distribuição característica de um aerossol atmosférico é retratada e pode ser dividida em diferentes modos de formação. O modo de *nucleação* engloba partículas com diâmetro acima de 10 nm, já o modo *Aitken* inclui partículas entre 10 nm a 0.1 μm . Partículas no modo de nucleação são formadas a partir da condensação de vapores quentes durante o processo de combustão ou a partir da aglomeração de espécies já dispersas na atmosfera. Estas partículas podem ser agregadas por coagulação com partículas grossas preexistentes. Um outro modo, chamado de acumulação engloba partículas de 0.1 a 2.5 μm de diâmetro, normalmente responsável por uma parte significativa da massa do aerossol (SEINFELD; PANDIS, 2016a). Os aerossóis formados pelo modo de acumulação são oriundos da coagulação de partículas no modo de nucleação e da condensação de vapores dentro de partículas existentes, ocasionando o crescimento das mesmas. O modo de acumulação é assim chamado porque os mecanismos de remoção das partículas são pouco eficientes, causando o acúmulo das mesmas. Já a fração grossa é formada por processos mecânicos e

normalmente consiste em fontes de poeira de origem natural ou antrópica. Estas partículas podem ser depositadas rapidamente o que faz com que as mesmas sejam removidas da atmosfera em um tempo razoavelmente curto. Neste contexto, o aerossol gerado a partir do modo de acumulação tende a ter um tempo de residência maior do que as partículas grossas ou geradas por nucleação (PÖSCHL, 2005; SEINFELD; PANDIS, 2016b).

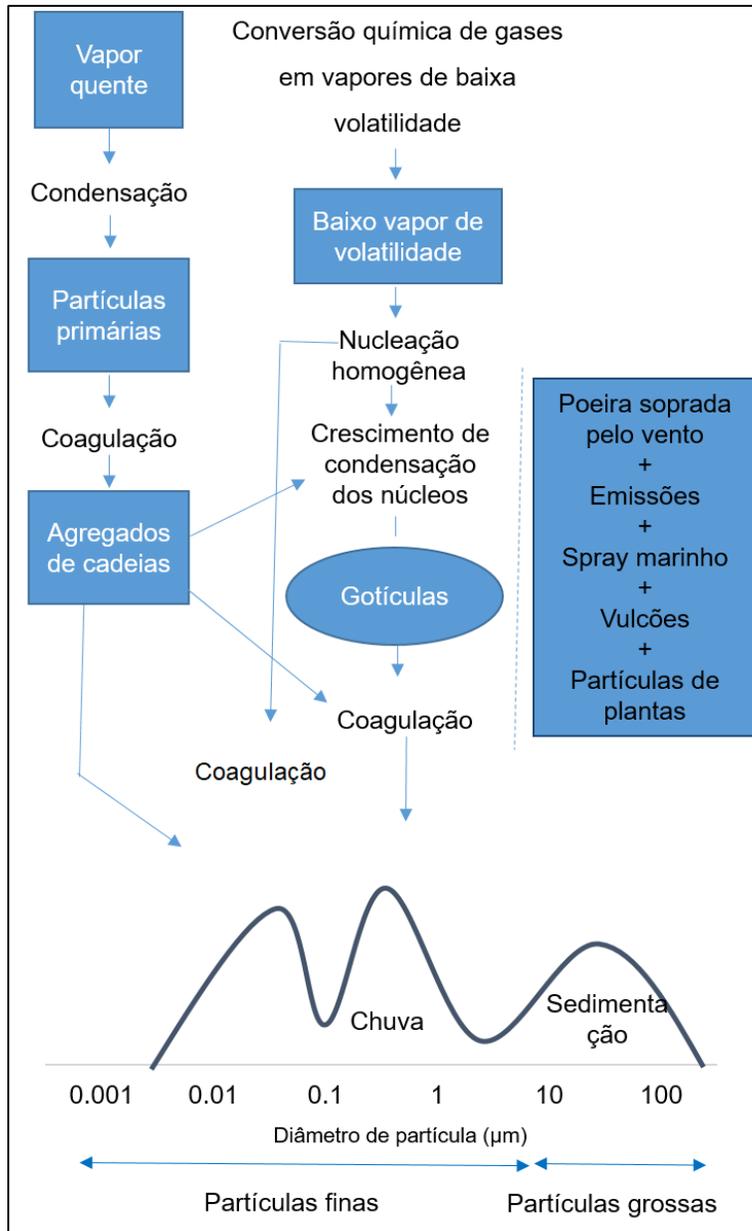


Figura 1.2 - Idealização esquemática da distribuição de partículas de aerossol atmosférico. Principais modos, fontes e mecanismos de formação e remoção. Adaptado de Seinfeld and Pandis, 2016.

As partículas finas podem causar maiores danos aos seres humanos quando comparadas às partículas grossas, pois as primeiras, quando inaladas, passam pelo sistema respiratório e podem penetrar profundamente nos pulmões, chegando aos alvéolos pulmonares, onde ocorre troca gasosa com a corrente sanguínea. Uma vez inaladas, essas partículas podem afetar o coração e os pulmões e causar sérios efeitos à saúde. A Figura 1.3 mostra a classificação de MP de acordo com seu diâmetro, bem como a região que estas partículas podem atingir no trato respiratório humano (WHO, 2005; GUARIEIRO; GUARIEIRO, 2013).

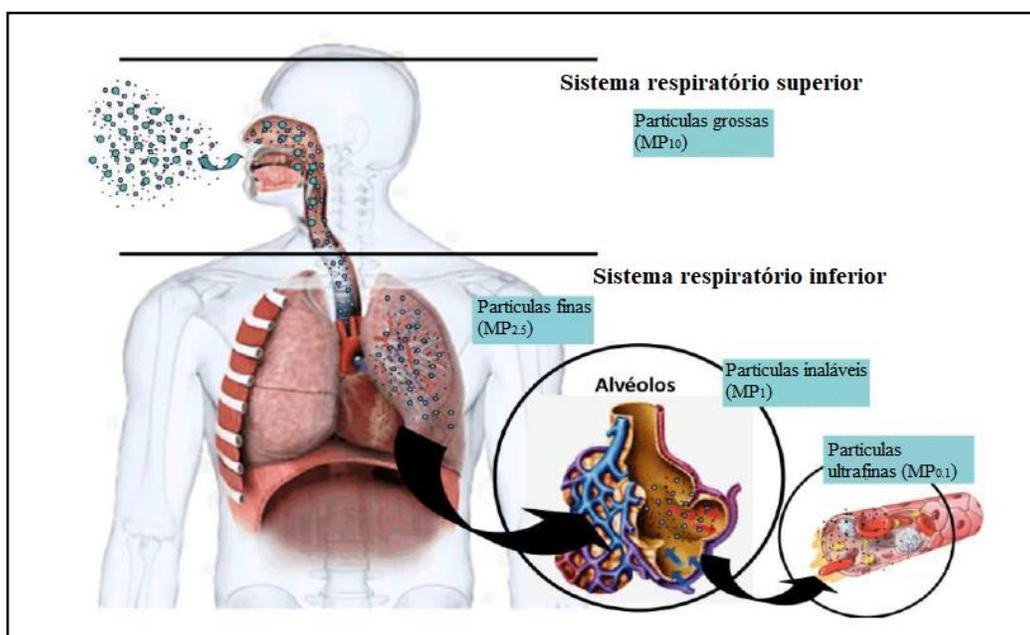


Figura 1.3 - Representação do Sistema respiratório humano e as regiões que o material particulado atmosférico é depositado no corpo. Adaptado de GUARIEIRO; GUARIEIRO, 2013.

As partículas grossas são compostas predominantemente por espécies inorgânicas, como é observado no spray marinho e na poeira mineral. Já as partículas finas possuem alta concentração de compostos orgânicos, espécies inorgânicas secundárias (como amônio, nitrato e sulfato) e carbono elementar (FUZZI et al., 2016). Alguns estudos evidenciaram uma correlação entre mortalidade em áreas urbanas e concentração de partículas finas, que dentre as fontes de emissão, destaca-se o tráfego veicular, através da queima incompleta dos combustíveis fósseis (TOMASI et al., 2017).

Tanto a fração grossa quanto a fração fina de MP estão correlacionadas aos efeitos adversos à saúde, porém num tempo de exposição diferente. As partículas finas estão ligadas a exposição tanto curta quanto longa, uma vez que, quando inaladas, podem causar irritações imediatas ou atingir camadas profundas do sistema respiratório sem que alguma barreira interrompa esse trajeto, já as partículas grossas apresentam efeitos no período de exposição curta, pois as mesmas ficam retidas nas vias aéreas superiores causando irritações, mas não chegam a níveis mais profundos a ponto de interagir com o sangue (FUZZI et al., 2013). Estudos toxicológicos e epidemiológicos revelaram que o MP é responsável por diversos mecanismos no corpo humano que ocasionam diferentes danos, dentre os quais estão: obstrução de vias respiratórias, resposta celular carcinogênica e/ou mutagênica, estresse oxidativo e inflamação dos tecidos (WHO, 2007).

A toxicidade celular por MP deriva não apenas da presença de partículas em tecidos biológicos, mas também dos efeitos tóxicos dos constituintes químicos do aerossol, incluindo espécies inorgânicas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), bifenilas policloradas (PCB), carbono elementar (EC) e metais (ZHANG et al., 2015). O estudo da composição química e das propriedades físicas das partículas é crucial para avaliar os impactos na saúde, uma vez que as respostas biológicas nem sempre estão relacionadas aos principais constituintes do MP, mas sim aos componentes toxicologicamente mais potentes (PÖSCHL, 2005).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) estima que aproximadamente 7 milhões de pessoas morrem todos os anos devido a doenças associadas à exposição por partículas finas que penetram profundamente no pulmão e atingem o sistema cardiovascular. Em 2016, a poluição ambiental provocou 4,2 milhões de mortes, enquanto a poluição indoor, estima-se ter causado 3,8 milhões de mortes no mesmo período. Além disso, de acordo com a OMS, 90% das pessoas ao redor do mundo respiram ar poluído diariamente (WHO, 2018).

1.1.3. Padrões de qualidade do ar

O Estado de São Paulo estabeleceu em 1976 padrões de qualidade do ar por meio do Decreto Estadual nº 8468/76, tais padrões foram estabelecidos pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), através da resolução nº 003/90 (CONAMA, 1990), que passou a considerar a necessidade de estabelecer poluentes atmosféricos passíveis de monitoramento e controle no país, algo até então inexistente no Brasil.

A partir de 1989, uma nova resolução estabeleceu o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR) para atingir padrões de qualidade do ar. Neste decreto foram estabelecidas diretrizes somente para a concentração de particulados totais em suspensão (PTS), já para o material particulado abaixo de 10 micrômetros (MP₁₀) não houve indicações do limite máximo. Estas diretrizes foram divididas em padrão primário e secundário. O padrão primário referia-se às concentrações que, uma vez ultrapassadas, poderiam afetar a saúde da população; de acordo com o CONAMA, este valor é de 80 µg m⁻³ para a média anual e 240 µg m⁻³ para a média diária, ambos para PTS. Já o padrão secundário é definido como a concentração de poluentes abaixo do mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população e ao meio ambiente, sendo igual a 60 µg m⁻³ e 120 µg m⁻³ para as médias anuais e diárias de PTS, respectivamente. Esta legislação passou a abranger esferas Federais, Estaduais e Municipais dos Governos brasileiros (CONAMA, 1990, 2018).

Em seguida, o Decreto Estadual nº 59113/2013 do Estado de São Paulo estabeleceu padrões de qualidade do ar mais rigorosos do que o CONAMA, onde há diretrizes para MP₁₀ e para MP_{2.5}, apresentando metas intermediárias a partir de 2013 afim de atingir o padrão final. Anteriormente, em 2005, a Organização Mundial da Saúde (OMS) já havia preconizado valores máximos de exposição para os seres humanos (WHO, 2005). Os valores estabelecidos para o Estado São Paulo e os recomendados pela OMS estão listados na Tabela 1.1. O padrão final estabelecido pelo decreto em São Paulo almeja igualar-se aos valores sugeridos pela OMS.

Tabela 1.1 - Padrões da Qualidade do Ar de acordo com a legislação do CETESB e do CONAMA e concentrações máximas de exposição de MP recomendadas pela OMS.

Classificação das partículas	Tempo de exposição	CETESB ($\mu\text{g m}^{-3}$)	CONAMA ($\mu\text{g m}^{-3}$)	OMS ($\mu\text{g m}^{-3}$)
PTS	24 horas	-	240	-
	Média anual	-	80	-
MP₁₀	24 horas	120	120	50
	Média anual	40	40	20
MP_{2.5}	24 horas	60	60	25
	Média anual	20	20	10

1.1.4. Partículas carbonáceas

As partículas carbonáceas são parte muito importante nos aerossóis, correspondendo entre 10 e 50% da massa total de MP (SEINFELD; PANDIS, 2016a). Estas partículas consistem em dois grupos majoritários: carbono grafítico ou carbono elementar (do inglês *elemental carbono*, EC) e carbono orgânico. Este último pode ser emitido diretamente por fontes ou produzido por reações atmosféricas envolvendo compostos orgânicos gasosos. O carbono elementar pode ser produzido somente em processos de combustão e, assim sendo, é emitido de forma primária e são as espécies que mais absorvem luz na atmosfera (IPCC, 2014). O material particulado orgânico é uma mistura complexa de muitas classes de compostos. E estes têm sido estudados intensamente nos últimos anos por representarem um potencial risco à saúde humana (SEINFELD; PANDIS, 2016b).

1.1.5. Carbono Elementar (EC)

O carbono elementar possui propriedades refratárias e atua absorvendo a luz solar (Figura 1.4), influenciando o processo de formação de nuvens e o derretimento de

neve e gelo. Devido a essas características, o EC pode interferir no clima da Terra (JEONG et al., 2004; BOND et al., 2013).

Como utilizado em química atmosférica, o termo carbono elementar refere-se ao material carbonáceo que não volatiliza a temperatura inferior a 550°C. Assim, este termo é uma definição prática atribuída às propriedades de volatilização do material. O termo fuligem (do inglês, *soot*) também é utilizado para se referir a qualquer material absorvedor de luz solar e/ou gerado por combustão. Atualmente, o termo mais difundido para aerossol carbonáceo que absorve luz é *black carbon* (BC), que indica forte absorção de um amplo espectro de comprimentos de ondas visíveis (SEINFELD; PANDIS, 2016b).

Estudos anteriores apontaram diversos efeitos à saúde humana devido à exposição em curto e longo prazos ao EC, dentre os quais estão: asma, obstrução crônica pulmonar, câncer de pulmão e doenças cardiovasculares (WHO, 2012; BREWER, 2019). Ao longo dos anos, as emissões de EC vêm causando prejuízos financeiros e sociais em diversos países devido a fatores como a diminuição da qualidade de vida, aumento das mortes prematuras e os altos custos dos tratamentos e internações hospitalares (BREWER, 2019).

O EC é formado a partir da combustão incompleta de matéria orgânica e, por ser composto por espécies não voláteis, está presente na fase particulada da atmosfera. As fontes de EC podem variar de acordo com as características de cada região. A queima de carvão e biomassa contribuem com 60 a 80% das emissões na África e na Ásia, enquanto as emissões atribuídas à queima de diesel correspondem a cerca de 70% das emissões na Europa, América do Norte e América Latina (BOND et al., 2013). Em geral, o EC têm sido adotado como marcador de emissões antrópicas primárias (JACOBSON, 2001).

Em relação à metodologia, a determinação de EC é feita através de técnicas termo-ópticas que consideram mais as propriedades térmicas do que as características de absorção da luz. A quantificação de EC é efetivada através da quantificação do dióxido de carbono formado a partir da variação da temperatura, por meio da volatilização e da combustão do material carbonáceo presente em uma amostra (BOND et al., 2013). Já a determinação de BC é realizada por métodos ópticos. Contudo, as medidas de EC são utilizadas como sendo equivalentes às medições de BC (JEONG et al., 2004).

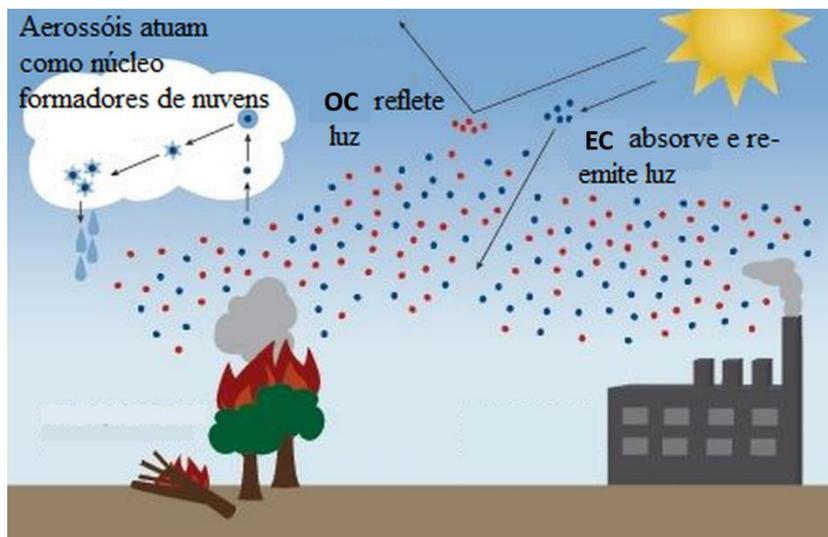


Figura 1.4 - Efeitos observados da luz solar devido a presença de EC e OC. Adaptado de Johnson, 2010.

1.1.6. Carbono Orgânico (OC)

O Carbono Orgânico (do inglês *organic carbon*, OC) é uma mistura de hidrocarbonetos e hidrocarbonetos oxigenados e nitrados (NA et al., 2004). Essa fração é predominante, sobretudo, no material particulado fino (MP_{2.5}) (SEINFELD; PANDIS, 2016b) e podem ser formados por uma variedade de processos, sendo emitidos diretamente por combustão incompleta ou formados a partir de processos pela conversão gás-partícula na atmosfera, chamados de aerossóis orgânicos secundários (AOS) (NA et al., 2004). Dentre as fontes primárias, OC pode ser emitido por queima de combustíveis fósseis, queima de biomassa, materiais biológicos e spray marinho (PÖSCHL, 2005).

O OC secundário é formado através de reações entre gases orgânicos reativos, como tolueno, xileno e α -pineno com oxidantes fotoquímicos para formar o AOS. Esta reação depende de parâmetros meteorológicos, como temperatura, pressão e umidade relativa do ar, e propriedades físico-químicas das espécies, como pressão de vapor dos compostos e temperatura de ebulição (NA et al., 2004; PÖSCHL, 2005).

Aerossóis orgânicos são associados às forçantes climáticas e possuem propriedades ópticas que causam o espalhamento de raios solares, contribuem para a degradação da visibilidade e atuam como núcleo formador de nuvens (Figura 1.4), que

consiste principalmente na nucleação de moléculas de água com partículas de aproximadamente 10nm (ALVES et al., 2005; PÖSCHL, 2005). Tais efeitos provocam alterações na temperatura, dinâmica e circulação da atmosfera, favorecendo a promoção de eventos climáticos extremos, como chuvas intensas, granizo e tempestades (PÖSCHL, 2005).

Certas frações do material particulado orgânico, especialmente as que contêm hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), têm sido apontadas como carcinogênicas para animais e células humanas e mutagênicas para ensaios biológicos *in vitro* (SEINFELD; PANDIS, 2016b). Os impactos associados à saúde pela exposição de OC podem variar bastante, atingindo diversos sistemas do corpo humano como o respiratório, o cardiovascular, o endócrino e o nervoso. Diversos estudos demonstraram que como resultado a esta exposição crônica ocorre o aparecimento de diversas doenças como asma, diabetes, obesidade, infarto do miocárdio, distúrbio de sono e diferentes tipos de câncer (KAMPA; CASTANAS, 2008; WHO, 2018).

Atualmente, para a determinação de OC, a metodologia analítica adotada pelo Instituto Nacional de Segurança e Saúde Ocupacional (do inglês *National Institute of Occupational Safety and Health*, NIOSH) tem sido a mais utilizada (NA et al., 2004; PIO et al., 2011); nesta técnica cada amostra de MP é aquecida sob atmosfera controlada para vaporizar a fração orgânica (NIOSH, 1999).

1.1.7. Região Metropolitana de São Paulo (RMSP)

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) é a maior aglomeração urbana da América do Sul, representando o maior complexo industrial e o principal centro financeiro do país (PDUI, 2018). Esta região é composta por 39 municípios e ocupa uma área de 7.946 km² (EMPLASA, 2018). De acordo com o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), 50% da população do estado de São Paulo atualmente vive na RMSP, correspondendo a mais de 22 milhões de habitantes (IBGE, 2018).

As diversas atividades que se concentram na RMSP ocasionam impacto direto em decisões políticas e na economia brasileira, representando aproximadamente 17% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro (ANTUNES, 2018; IBGE, 2018).

1.1.8. Polo Petroquímico de Capuava

A indústria petroquímica é o setor de maior permeabilidade e impacto nos demais setores da economia. É responsável por produzir insumos para fertilizantes, plásticos, fibras químicas, tintas, corantes, adesivos, solventes, gases industriais, detergentes, pesticidas, explosivos, dentre outros (TORRES, 1997). A atividade de refino do petróleo envolve muitas indústrias e origina diversos produtos. O fluxograma a seguir (Figura 1.5) esquematiza os estágios e as atividades que podem envolver a indústria petroquímica.

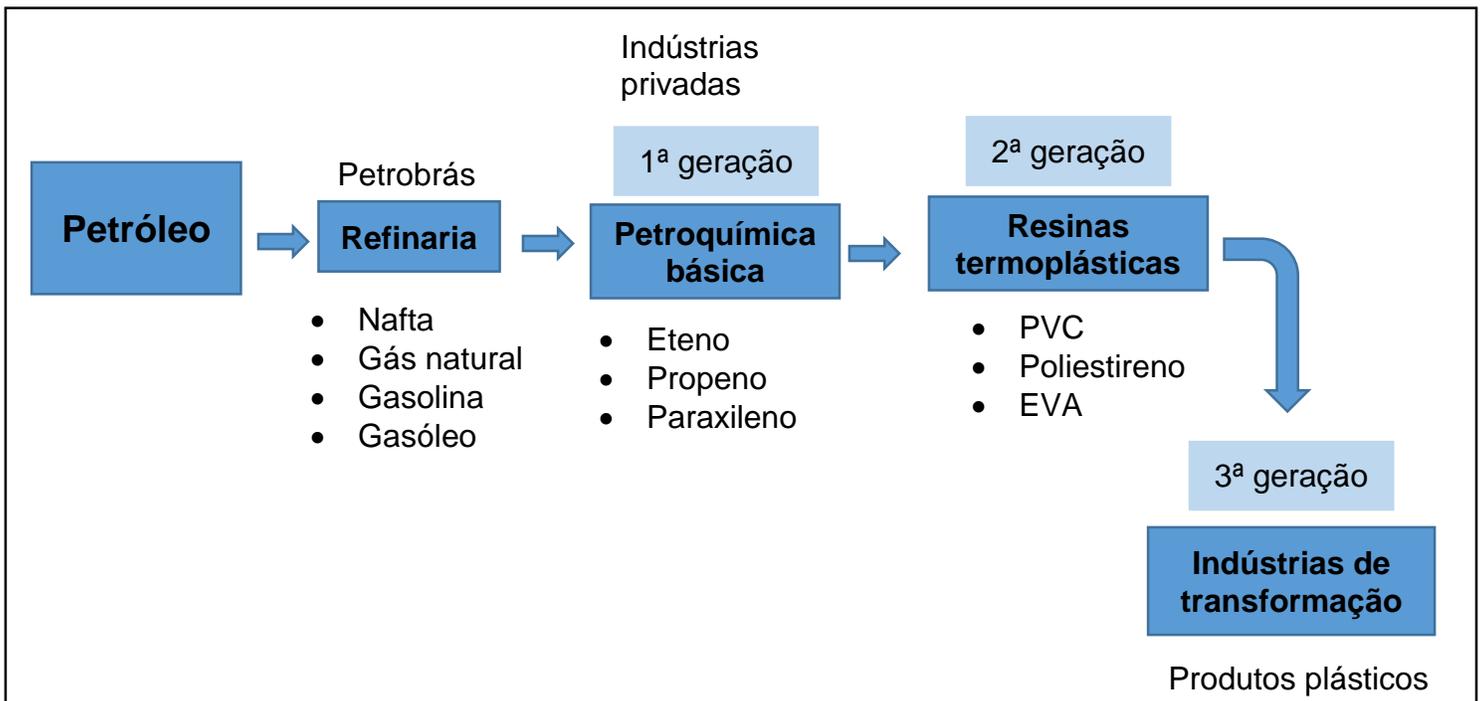


Figura 1.5 - Divisões do setor Petroquímico no Brasil. Adaptado do Sindicato das Indústrias de Resinas Sintéticas do Estado de São Paulo.

Na RMSP encontra-se um dos polos petroquímicos mais importantes para o Brasil. Localizada entre os municípios de Santo André e Mauá, o Polo Petroquímico de Capuava iniciou suas atividades em 1954 por iniciativa privada, e em 1974 este polo foi incorporado a Petrobrás, passando a ser uma indústria estatal. Atualmente, a refinaria possui capacidade de processar 53 mil barris de petróleo por dia e é responsável pela comercialização de 30% em volume de combustíveis fósseis consumidos na RMSP (PETROBRAS, 2019).

Devido à proximidade com o porto de Santos e com a capital paulista, o Polo de Capuava passou a atrair outras indústrias, formando um complexo industrial. Hoje em dia, 14 indústrias compõem o polo petroquímico, ocupando uma área de 3,7 milhões de metros quadrados (PETROBRAS, 2019). De acordo com dados divulgados pelo Comitê de Fomento Industrial do Polo do Grande ABC, o Polo de Capuava teve um faturamento de R\$ 8,6 bilhões em 2014, empregando mais de 10 mil pessoas de forma direta ou indireta e correspondendo a 66% da arrecadação tributária de Mauá e 36% da arrecadação de Santo André (COFIP ABC, 2018).

Contudo, o polo de Capuava se diferencia dos demais polos petroquímicos brasileiros, pois há uma densa população morando na região do entorno desta área industrial (Figure 1.6). De acordo com Zaccarelli-Marino e colaboradores (2016), em 1989 a partir dos relatos de um paciente diagnosticado com hipotireoidismo primário, que era funcionário do polo de Capuava, descreveu ser um hábito comum lavar as mãos com tricloroetileno durante o período que este trabalhador exercia suas atividades dentro da petroquímica. Além dos crescentes casos de diagnósticos de doenças relacionadas a tireoide, a Dr^a Maria Angela Zaccarelli começou a estudar a saúde da população e dos trabalhadores desta região desde então (ZACCARELLI-MARINO, 2012; ZACCARELLI-MARINO; SALDIVA-ANDRÉ; SINGER, 2016). Atualmente, após mais de 29 anos de estudos, constatou-se que o nível de tireoidismo na população que mora próximo ao polo é cinco vezes maior quando comparado a pessoas que vivem na cidade de Santo André, porém em regiões mais afastadas (ZACCARELLI-MARINO, 2012).

Desta forma, o presente estudo visa caracterizar os componentes da atmosfera e as principais fontes de emissão na região próxima ao polo petroquímico, afim de correlacionar esses resultados com os índices de doenças, previamente observados pela Dr^a Zaccarelli nesta área.

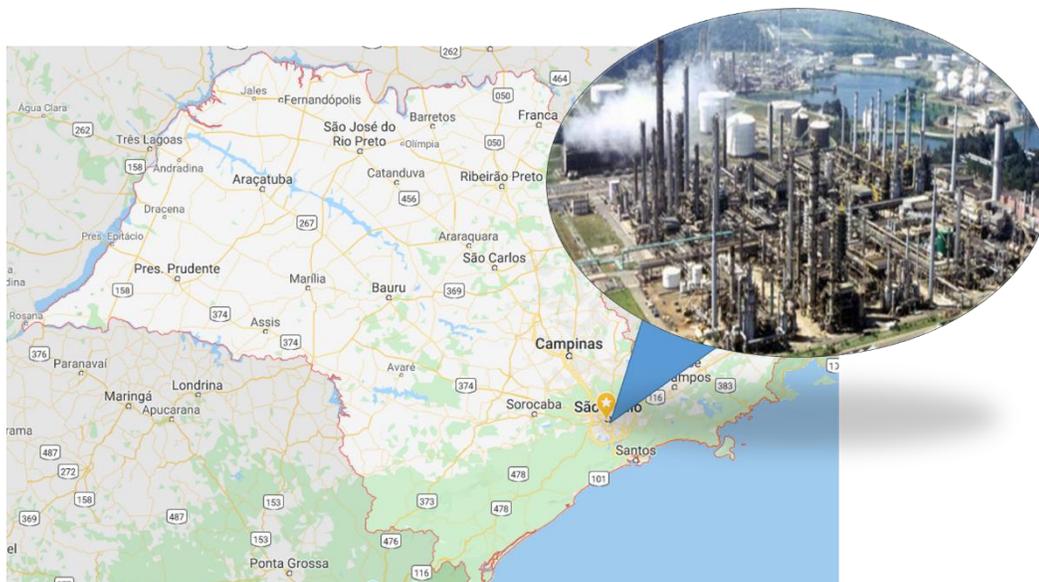


Figura 1.6 - Imagem de satélite do estado de São Paulo e da área entorno no Polo petroquímico de Capuava. Imagem do Google Earth (acessado em 03/04/2020).

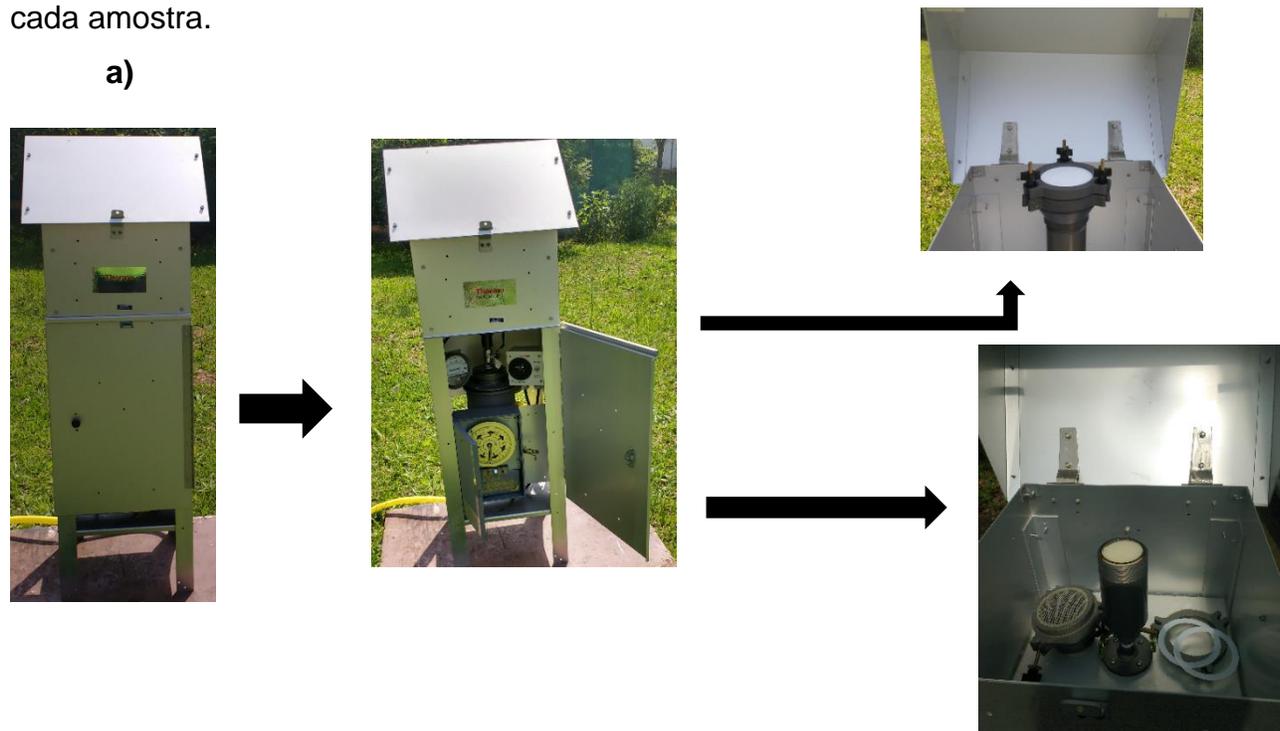
1.2. Objetivos do projeto

- Determinar as espécies presentes no material particulado e na fase gasosa da atmosfera de sítios próximos ao polo petroquímico de Capuava entre os anos de 2015 e 2018.
- Determinar as principais fontes de emissão deste local.
- Fazer correlações estatísticas das espécies químicas identificadas.
- Avaliar o potencial oxidativo do material particulado coletado ao longo destes anos.
- Calcular o potencial toxicológico do material particulado coletado neste sítio.
- Relacionar os resultados toxicológicos com os números de internações observadas nos períodos de coleta.

1.3. Materiais e métodos

1.3.1 Amostragem

Para a etapa de coleta do MP foram empregados amostradores de grande volume para diferentes tamanhos de partículas ao longo dos anos. Em 2015 e 2016 foi utilizado amostrador de partículas totais suspensas (PTS) acoplado a um amostrador de fase gasosa (Thermo Scientific) (Figura 1.7) com fluxo de 300 L min^{-1} . Já entre os anos de 2017 e 2018, foi empregado um amostrador de partículas finas ($\text{MP}_{2.5}$) (Figura 1.7) com fluxo igual a $1,13 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$. Foram utilizados filtros de fibra de quartzo para a coleta de MP (2015 a 2018) (Millipore, EUA) e espuma de poliuretano (PUF – Energética, Brasil) para amostrar a fase gasosa (2015 e 2016). O período de coleta foi de 24 horas para cada amostra.



b)



Figura 1.7 - a) Imagens externas e internas do amostrador de partículas totais suspensas (PTS) utilizados nos anos de 2015 e 2016; **b)** Imagens do amostrador de partículas finas (MP2.5) utilizado em 2017 e 2018. (Acervo pessoal).

Em 2015, a amostragem foi realizada entre os dias 16 de outubro e 19 de novembro. A temperatura média neste período foi igual a 22,5°C e umidade relativa média igual a 79%. Nesta temporada ocorreu a interrupção da amostragem devido à fortes chuvas que atingiram a região entre os dias 21 de outubro e 8 de novembro. O sítio utilizado para amostragem foi a estação de Qualidade de Ar da CETESB (Est. CETESB, Figura 1.8), localizado a 550 metros do polo petroquímico.

Neste mesmo ano um segundo ponto de coleta (SPA) foi escolhido na cidade de São Paulo. Tais amostragens foram realizadas na Cidade Universitária, no terraço do edifício do IAG/USP. A Cidade Universitária lida com fortes influências das emissões veiculares, já que está localizada próxima a uma extensa e movimentada via expressa (Marginal Pinheiros). Nesta campanha foram coletadas amostras de MP₁₀ a cada três dias. Apesar de o tamanho das partículas serem diferentes do sítio do polo petroquímico, a determinação da composição destas áreas com diferentes características, pode ajudar a entender melhor o perfil de emissão do polo.

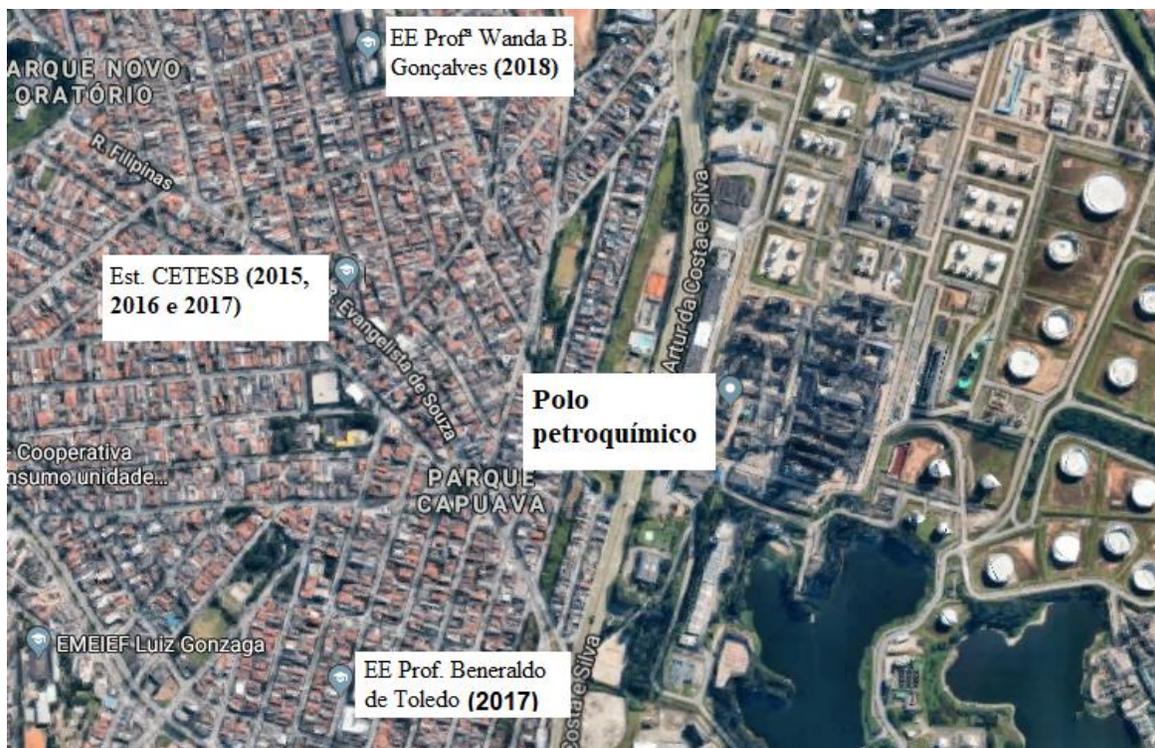


Figura 1.8 - Imagem de satélite dos sítios de amostragens próximos ao polo petroquímicos para as amostras coletadas entre 2015 e 2018. Imagem obtida do Google Earth em 20/07/2019.

Em 2016 foram escolhidos dois sítios de amostragens com características diferentes: o primeiro sítio foi o mesmo selecionado no ano interior, próximo ao polo (Est. CETESB, Figura 1.8); o segundo ponto de amostragem localizado na Faculdade de Medicina do ABC também na cidade de Santo André, não recebe influência de massas de ar oriundas do polo, de acordo com as trajetórias de massas de ar previamente calculadas por pesquisadores do IAG. As amostragens nos dois sítios foram feitas de maneira simultânea, entre os dias 26 de julho e 15 de agosto, e a temperatura média e umidade relativa ao período de amostragem foram iguais a 17°C e 76%, respectivamente. A distância entre os dois pontos de amostragem é de aproximadamente 5 quilômetros em linha reta.

Mais dois pontos de amostragens foram novamente escolhidos em 2017, o primeiro sítio foi o mesmo utilizado em 2015 e 2016, e as amostragens ocorreram diariamente entre os dias 12 de junho e 11 de julho. Já o segundo ponto de amostragem foi o pátio de uma escola pública (EE Prof. Beneraldo de Toledo – EEP, Figura 1.8)

localizada a 350 metros do polo petroquímico e 430 metros do primeiro ponto de amostragem. Neste segundo ponto, as amostras foram coletadas por 24 horas a cada três dias entre os dias 27 de junho e 11 de julho. A temperatura média foi de 16°C e a umidade relativa média igual a 81% durante o período de coleta das amostras.

Em 2018, o último ano de coleta, a amostragem foi realizada em outra escola pública (EE Profª Wanda Bento Gonçalves – EEW, Figura 1.8) situada a 490 metros do complexo petroquímico. As amostras foram coletadas entre 10 de julho e 8 de agosto, com temperatura média igual a 15°C e umidade relativa média de 74%. A Tabela 1.2 projeta as características das campanhas de amostragens e o número de amostras ao longo dos anos.

Os dados meteorológicos, como temperatura, umidade relativa, velocidade e direção do vento, foram obtidos no site “Sistemas de Informações da Qualidade do Ar” da CETESB (QUALAR) para cada um dos períodos de amostragem. As informações são de domínio público e estão disponíveis *online*. A estação escolhida para aquisição dos dados foi a mesma utilizada como ponto de amostragem entre 2015 e 2017.

Os parâmetros de velocidade e direção do vento foram utilizados para plotar Rosas dos Ventos para cada período de amostragem. Foi empregado o software WRPlots (Lakes Environmental, Canada) para gerar cada rosa dos ventos, como será mostrado posteriormente.

Tabela 1.2 - Caracterização das campanhas de amostragens realizadas entre 2015 e 2018 no entorno do polo petroquímico na RMSP.

Ano	Período	Local	Temperatura média (°C)	Amostrador	Distância do polo (m)	Número de amostras (n)
2015	Primavera	Cetesb	22	PTS + PUF	550	30 (15 PUF + 15 PTS)
2016	Inverno	Cetesb	17	PTS + PUF	550	30 (15 PUF + 15 PTS)
		ABC			5.000	30 (15 PUF + 15 PTS)
2017	Inverno	Cetesb	16	MP _{2.5}	550	26
		EEP			350	5
2018	Inverno	EEW	15	MP _{2.5}	490	17

1.3.2. Determinação de MP

Os filtros de fibra de quartzo foram previamente aquecidos em mufla a 600°C por 6 horas para remover as possíveis impurezas orgânicas. Em seguida, os filtros foram ambientados durante 24 horas na sala de balança com temperatura (25°C) e umidade relativa constantes (50%) para posterior determinação da massa em uma balança eletrônica analítica (*Shimadzu AY220*). Após a amostragem, cada filtro foi novamente ambientado por 24 horas para, a seguir, serem pesados para determinação da massa final. Por último, as amostras envolvidas com folha de papel alumínio e estocadas em um refrigerador a 5°C.

A massa de material particulado amostrador foi calculada subtraindo a massa do filtro no final da amostragem, da massa do filtro no início da amostragem. A concentração das partículas em suspensão foi calculada a partir da razão entre a massa de MP e o volume de ar amostrado.

1.3.3. Determinação do Carbono Elementar (EC) e do Carbono Orgânico (OC)

As determinações de EC e OC nas amostras de MP foram realizadas na Universidade de Aveiro (Portugal) em colaboração com o Departamento de Meio Ambiente coordenado pela Dr.^a Célia Alves. As frações de EC e OC acumuladas sobre os filtros de MP foram medidas por método termo óptico (Figura 1.9) desenvolvido por Castro et al. 1999. O sistema é composto por um tubo de quartzo que é programado para atingir duas zonas de aquecimento, um laser e um analisador de CO₂ não dispersivo por infravermelho (NDIR). Uma fração da amostra foi colocada verticalmente dentro do tubo de quartzo e submetido a aquecimento. A primeira zona de aquecimento foi até 600°C sob atmosfera de nitrogênio para vaporizar a fração orgânica das partículas. A segunda zona de aquecimento foi até 850°C em atmosfera contendo 4% de oxigênio. Tal procedimento garante total oxidação do CO₂ formado a partir do carbono volatilizado na amostra; O CO₂ foi quantificado pelo analisador NDIR. Possíveis correções para formação de EC por pirólise foram aplicadas pelo monitoramento da transmissão de luz através do filtro com uso de laser (JORGE, 2016).



Figura 1.9 - Equipamento termo-óptico para determinação de EC e OC.

A razão OC/EC é definida quando a razão entre a quantidade de luz que atravessa o filtro e a quantidade de luz que incide sobre o mesmo (chamada de transmitância) alcança o valor obtido no início da análise. O Carbono Pirolítico é calculado a partir da massa de CO₂ emitido durante a segunda fase de aquecimento, sob fluxo de ar sintético, até a retomada do valor inicial da transmitância de luz no filtro.

O limite de detecção para OC foi de 26 ng m⁻³ e para EC igual a 14 ng m⁻³.

1.4. Resultados

1.4.1. Concentração de MP

Na campanha de 2015, a faixa de concentração de PTS variou entre 26 e 99 µg m⁻³, com média igual a 49 µg m⁻³. Para a segunda campanha coletando PTS, em 2016, a concentração mínima e máxima ficou entre 17 e 55 µg m⁻³, obtendo média igual a 39 µg m⁻³ (Figura 1.10). De acordo com a CETESB, a média diária de exposição para PTS é de 240 µg m⁻³, nenhuma amostra coletada neste período atingiu ou ultrapassou este valor, por outro lado a OMS não estabelece diretrizes para esta faixa de partículas, mas a Agência Ambiental Europeia (EEA) recomenda que a exposição diária não ultrapasse 150 µg m⁻³ (EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY, 2008). De acordo com a EEA, concentrações acima de 180 µg m⁻³ podem causar déficit na função pulmonar em crianças.

Analisando os estudos anteriores realizados em áreas industriais de diferentes países, a faixa de concentração para amostras de PTS varia significativamente, assim como no presente estudo. Na cidade de Triunfo, no Rio Grande do Sul, uma área industrial caracterizada por influência de emissões petroquímicas apresentou concentrações de PTS variando entre 8 e 92 µg m⁻³ (CORONAS et al., 2008). Já em Malaguenho, na Argentina, uma campanha realizada próxima a uma indústria de cimento obteve PTS mínimo de 27 µg m⁻³ e máximo de 179 µg m⁻³ (ABRIL et al., 2016).



Figura 1.10 - Faixa de concentração, média e mediana para as amostras de MP coletadas no entorno no polo petroquímico entre 2015 e 2018.

Em 2015, o primeiro dia de amostragem foi antecedido por um incêndio dentro do polo petroquímico (G1, 2015), que pode ter contribuído para o alto valor de concentração de MP observado neste dia ($83 \mu\text{g m}^{-3}$). As concentrações de MP_{10} obtidas para SPA durante o mesmo período de amostragem apresentaram média igual a $34 \mu\text{g m}^{-3}$ (Figura 1.11) e faixa de concentração ficou entre 4 e $84 \mu\text{g m}^{-3}$, SPA é mais impactada por emissões de veículos leves e pesados, uma vez que está localizada próxima a uma das vias mais movimentadas da cidade de São Paulo. Em geral, 75% dos valores deste sítio ficaram abaixo do recomendado pela OMS e a média foi inferior à concentração média de PTS obtida próxima ao polo petroquímico. Numa amostragem realizada no mesmo sítio de SPA, no inverno de 2010, a concentração média de MP_{10} foi igual a $68 \mu\text{g m}^{-3}$ (PEREIRA, 2018), ultrapassando a indicação da OMS e corroborando que as características do inverno de São Paulo, como a redução na precipitação e às condições de estagnação do ar, podem interferir na concentração e na permanência do MP em suspensão (BRAVO et al., 2015).

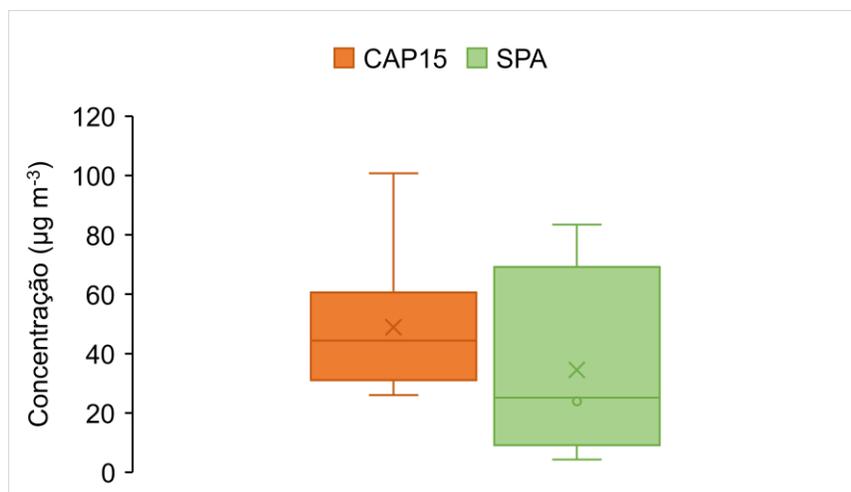


Figura 1.11 - Distribuição da concentração de MP para as amostras coletadas em 2015 no entorno no polo petroquímico (CAP15) e na cidade de São Paulo (SPA).

Para 2016, o segundo ponto de amostragem (ABC) não se observou plumas oriundas da petroquímica, como explicado anteriormente na sessão 3.1 e em ambas as campanhas deste ano, foram coletadas partículas de PTS, simultaneamente nos dois sítios. A variabilidade da concentração de PTS (Figura 1.12) foi maior para a área mais afastada do polo (ABC), ficando entre 30 e 99 $\mu\text{g m}^{-3}$ (média = 57 $\mu\text{g m}^{-3}$), porém nenhum dia de amostragem superou o valor estabelecido pela CETESB. O sítio ABC está localizado entre vias muito movimentadas da região do ABC paulista (Av. Lions e Av. Lauro Gomes), desta forma, a grande circulação de ônibus, caminhões e carros pode ter afetado significativamente a disponibilidade de MP nesta área. Portanto, a coleta de MP concomitante destes pontos poderá ser de grande valia ao longo do presente trabalho para ajudar a confirmar como as características de diferentes sítios afetam a composição do aerossol local.

Para as amostras de $\text{MP}_{2.5}$ coletadas em 2017, os dois sítios de amostragens eram bem próximos um do outro (450m), por isso os resultados das concentrações foram apresentados de maneira combinada (Figura 1.10, 2017). A concentração variou de 6 a 55 $\mu\text{g m}^{-3}$, com média igual a 21 $\mu\text{g m}^{-3}$. Em relação ao limite recomendado pela OMS para material particulado fino, 23% das amostras coletadas neste período excederam este valor. Já em 2018, a faixa de concentração de $\text{MP}_{2.5}$ foi de 8 a 69 $\mu\text{g m}^{-3}$, e média

de $32 \mu\text{g m}^{-3}$ (Figura 1.10, 2018). Nesta campanha, 59% das amostras ultrapassaram o limite indicado pela OMS de $25 \mu\text{g m}^{-3}$.

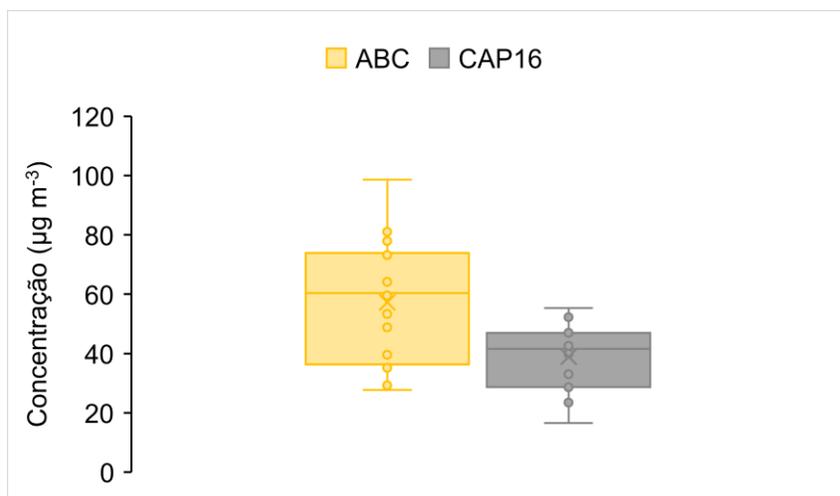
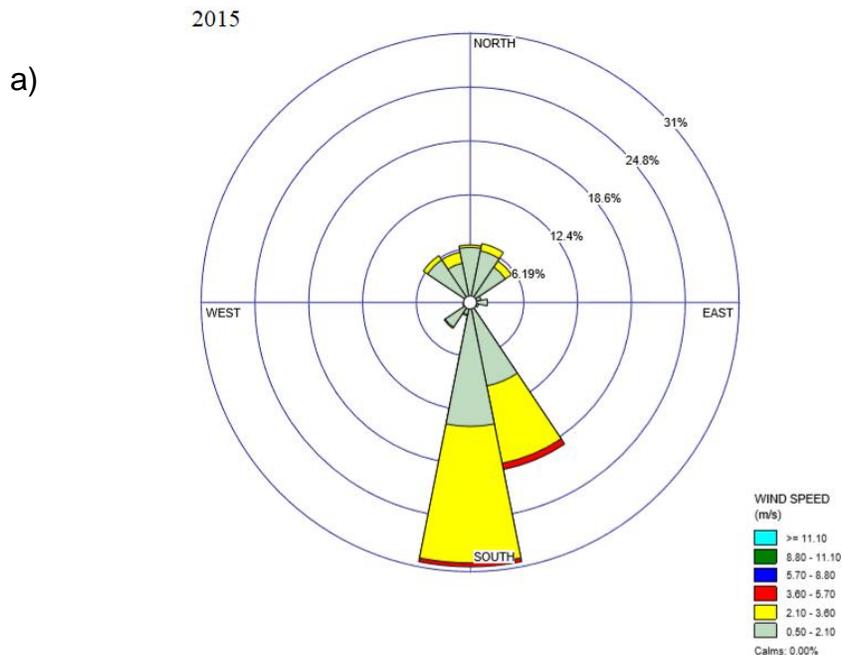


Figura 1.12 – Distribuição da concentração de PTS para as amostras de ABC e CAP16 coletadas em 2016.

Em estudo posterior realizado na cidade de Triunfo, Rio Grande do Sul, a faixa de concentração de $\text{MP}_{2.5}$ numa área próxima a um complexo petroquímico foi de 2 a $22 \mu\text{g m}^{-3}$ (LEMOS et al., 2016), tais valores foram menores do que os obtidos no presente estudo e não excederam ao recomendado pela OMS. Já para as amostras de particulado fino coletadas na cidade de São Paulo, durante o inverno, no prédio do IAG/USP, a concentração média ($47 \mu\text{g m}^{-3}$) (SOUZA et al., 2014a) foi superior aos valores obtidos neste estudo, novamente demonstrando a importância das emissões oriundas de vias com tráfego veicular intenso (Marginal Pinheiros).

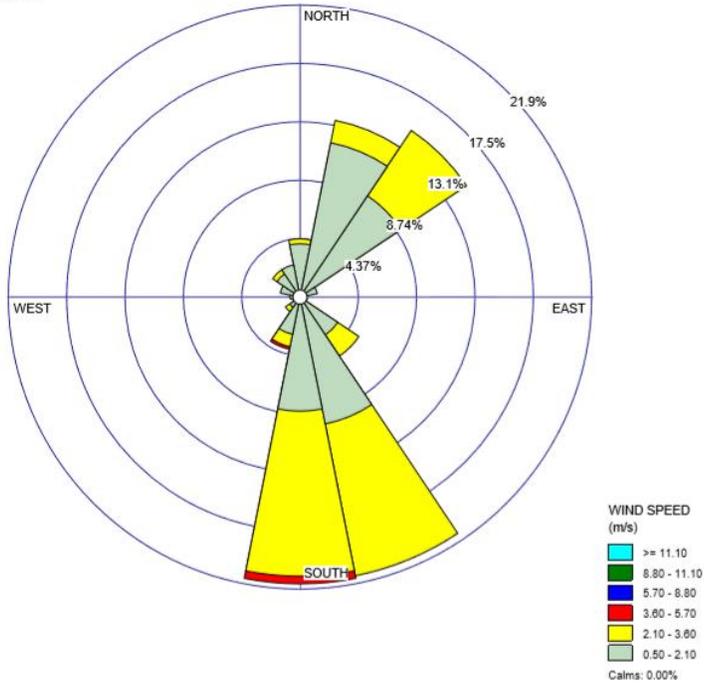
Adicionalmente, foram construídas rosas dos ventos para as campanhas de amostragem com base nos valores de velocidade e direção do vento para cada período (Figura 1.13); nestes gráficos, o ponto central representa o sítio de amostragem para cada ano; a área do polo engloba desde o sudeste até o nordeste do mapa. A rosa dos ventos obtida para 2015 (Figura 1.13a) mostra maior influência de ventos oriundos da região sul (~31%), onde estão localizadas avenidas muito importantes para esta região (Av. das Nações e Av. dos Estados) seguida da região sudeste (~19%) e pequenas contribuições de ventos oriundos do Nordeste (~7%), onde encontra-se o polo. Para 2016 (Figura 1.13b), houve grande influência de ventos originários do sul (~22%) com forte

contribuição de compostos emitidos pela queima de combustíveis fósseis do tráfego na região da Avenida das Nações, assim como foi observada influência dos ventos oriundos do sudeste (~22%) e nordeste (15%), da direção do polo. Já a rosa dos ventos obtida em 2017 (Figura 1.13c) apresentou maior contribuição de ventos oriundos da área industrial, quando comparada aos anos anteriores. Ventos do Nordeste contribuíram com aproximadamente 41% (= 22.7 + 18.2) do total de ventos observados para o período de amostragem, seguido de 19% da porção sudeste. Quanto a 2018 (Figura 1.13d), houve aproximadamente 33% de contribuição dos ventos vindos do nordeste e 18% do sudeste, ambas englobando a área do polo. Tais resultados corroboram a hipótese sobre a importância das emissões do complexo petroquímico para a qualidade do ar local.



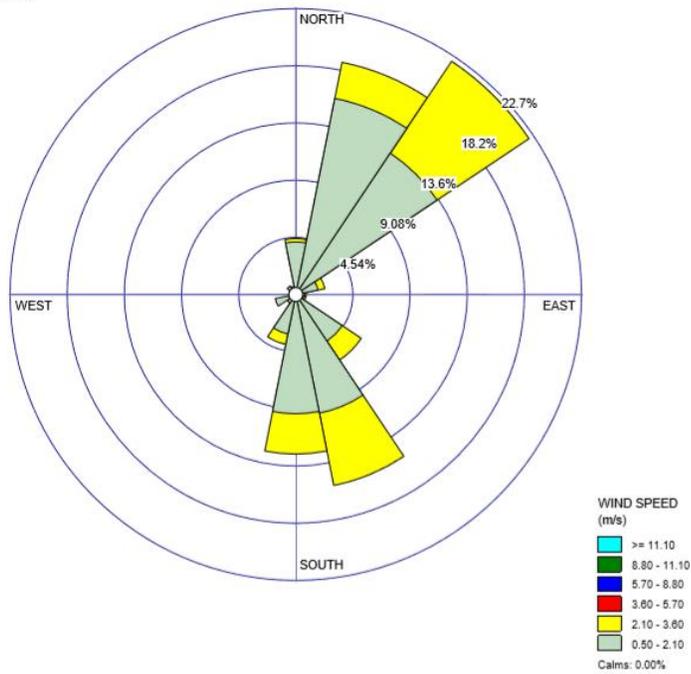
b)

2016



c)

2017



d) 2018

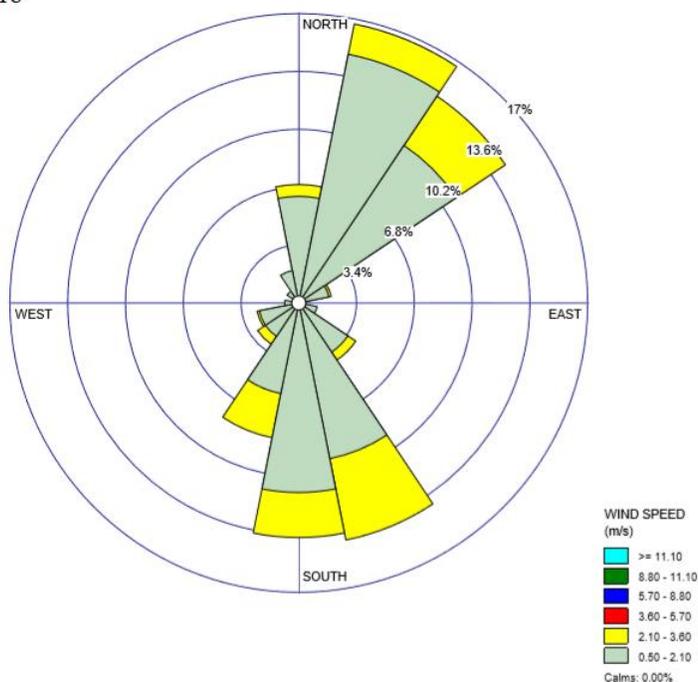


Figura 1.13 - Rosa dos ventos para os períodos de amostragem em 2015 (a), 2016 (b), 2017 (c) e 2018(d).

1.4.2. Concentrações de Carbono Orgânico (OC) e Carbono Elementar (EC)

As concentrações médias, mínimas e máximas obtidas para OC e EC entre 2015 e 2018 estão apresentadas na Tabela 1.3. Dentre as amostras de PTS, a maior concentração de OC e EC correspondeu as amostras de 2015 (9 e 4 $\mu\text{g m}^{-3}$ para 2015 e 6 e 3 $\mu\text{g m}^{-3}$ para 2016, respectivamente), mesmo comportamento observado anteriormente para as concentrações de MP. No total, a porcentagem de compostos com carbono (TC = OC + EC) em relação ao total de MP apresentou média igual a 27% para 2015 e 21% para 2016, os maiores valores; no MP_{2.5}, esta porcentagem correspondeu a 6% em 2017 e 19% em 2018. Comparativamente, um estudo realizado no inverno de 2002 durante um evento meteorológico que ressuspendeu grande quantidade de poeira ao longo da Ásia (SIMONEIT et al., 2004), a porcentagem de TC para a ilha de Sapporo (Japão) em PTS foi igual a 7%. A contribuição do total de matéria orgânica (OM) é estimada a partir da multiplicação da concentração de OC por 1,6, fator específico para áreas urbanas estabelecido pela literatura, que considera a fração carbono-oxigênio-hidrogênio-nitrogênio presente nas partículas (TURPIN; LIM, 2001). Estima-se que

fração de OM contribua significativamente para a massa total do aerossol (AIKEN et al., 2008). A concentração de OM variou de 5 a 19 $\mu\text{g m}^{-3}$ em 2015; de 4 a 19 $\mu\text{g m}^{-3}$ em 2016.

Tabela 1.3 - Concentração média, mínima e máxima para OC e EC determinados nas amostras MP e coeficiente de correlação estatístico (r).

	OC		EC		OC/EC	r
	Média	Min – Max	Média	Min – Max		
2015	9	3 – 12	4	1 – 9	2,2	0,93
2016	6	2 – 12	3	1 – 5	2,4	0,85
2017	1	0,3 – 1	0,3	0,1 – 1	3,8	0,80
2018	5	1 – 16	1	0,3 – 7	4,5	0,93

A razão OC/EC tem sido adotada como um indicador das fontes de aerossol carbonáceo, a fim de distinguir as fontes primárias e os processos de transformações atmosféricas, que geram os aerossóis secundários. Contudo, esta razão deve ser utilizada com cautela para tal diferenciação já que fatores climáticos e flutuações sazonais nas emissões podem afetar a composição do MP (NA et al., 2004). Para 2015 e 2016, as razões OC/EC apresentaram valores próximos entre si, sendo iguais a 2,2 e 2,4 respectivamente. De acordo com a literatura, valores de OC/EC entre 2,0 e 3,0 são atribuídos a sítios urbanos, que são afetados pela queima de combustíveis fósseis, ressuspensão de poeira de vias pavimentadas, entre outras fontes antrópicas (SCHAUER et al., 2002; NA et al., 2004); já valores menores do que 1 são frequentemente observados em túneis e estradas, sendo atribuídos a emissões veiculares frescas (PIO et al., 2011); por fim, razões variando entre 2 e 5 ressaltam a contribuição significativa de aerossol secundário na massa de MP (PIO et al., 2011).

No material particulado fino, as concentrações OC foram maiores em 2018 do que em 2017 (5 $\mu\text{g m}^{-3}$ e 1 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectivamente) assim como as concentrações de EC (1 $\mu\text{g m}^{-3}$ em 2018 e 0,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ em 2017). A porcentagem de TC no particulado foi igual a 6% em 2017 e 19% em 2018. A concentração de OM variou entre 0,5 e 2 $\mu\text{g m}^{-3}$ para as amostras de 2017, e entre 2 a 25 $\mu\text{g m}^{-3}$ em 2018. Num estudo anterior para MP₁₀

coletado dentro do campus da Cidade Universitária, zona oeste da cidade de São Paulo, o OM variou 11 a 25 $\mu\text{g m}^{-3}$ (PEREIRA et al., 2016), valores superiores aos encontrados no presente estudo.

A razão OC/EC foi igual a 3,8 em 2017 e 4,5 em 2018, tais valores são atribuídos à predominância de aerossol secundário e foram superiores aos encontrados nas amostras de PTS nos anos anteriores. Esta diferença pode ser atribuída ou a predominância de reações atmosféricas, que, conseqüentemente, acabam produzindo mais OC secundário, ou a uma fonte primária com maior emissão de OC do que EC. Na cidade de Porto (Portugal) a razão OC/EC para o MP foi de 2,4 a 5,1 indicando forte influência da formação de aerossol a partir de processos secundários (PIO et al., 2011). Para todos os anos, foi observada uma boa correlação entre as concentrações de OC e EC através do coeficiente de correlação estatístico (r), revelando que o OC de fontes primárias pode ter sido emitido pelas mesmas fontes de EC.

A Figura 1.14 representa a precipitação total que ocorreu na cidade de Santo André durante os períodos de amostragem entre 2015 e 2018 (INMET, 2019). O maior volume de chuvas foi observado em 2015, com uma soma de 305 mm de água entre os meses de outubro e novembro. O período no qual foi realizado esta primeira coleta coincidiu com a chamada estação chuvosa do Sudeste brasileiro (MIRANDA; ANDRADE, 2005), desta forma, foi necessário interromper as amostragens por 18 dias seguidos devido às fortes chuvas. Mesmo com todos esses fatores, 2015 apresentou as maiores concentrações de OC e EC; eventos como o incêndio que ocorreu numa das chaminés do polo (G1, 2015) podem ter contribuído para o aumento significativo desses valores quando comparado ao ano de 2016, período em que a amostragem foi realizada na estação seca, apresentando precipitação total igual a 70 mm entre os meses de julho e agosto.

Nos anos seguintes, as amostragens foram realizadas na estação seca paulista (MIRANDA; ANDRADE, 2005). Em 2017, a soma pluviométrica para junho e julho (83 mm) foi maior do que o valor observado entre julho e agosto de 2018 (34 mm). O maior índice pluviométrico em 2017 pode ter contribuído para uma diminuição nas concentrações médias de OC e EC quando comparadas a 2018, uma vez que as condições climáticas são determinantes na disponibilidade de MP.

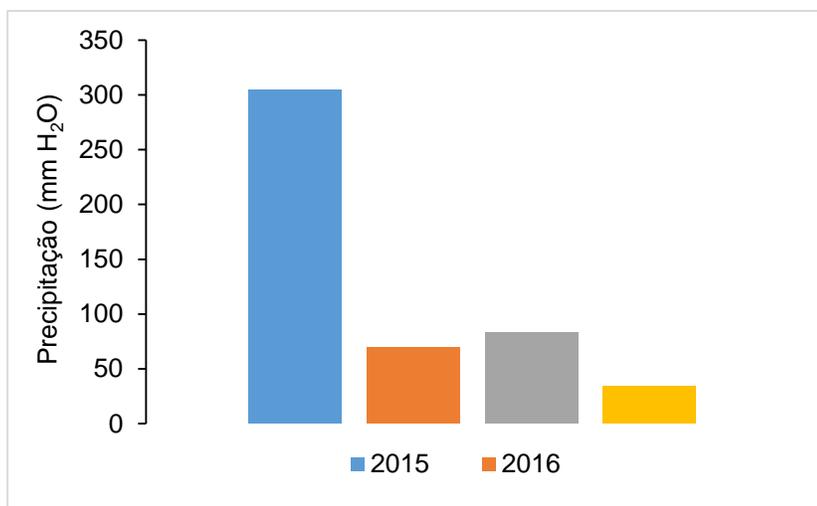


Figura 1.14 - Precipitação pluviométrica total para os períodos de amostragem na cidade de Santo André.

1.5. Conclusão do capítulo

As concentrações de MP para partículas totais, coletadas em 2015 e 2016, apresentaram um grande intervalo de variabilidade, porém nenhuma amostra nestes anos ultrapassou média diária de exposição para PTS da legislação estadual (CETESB) ou do que é recomendado por agências internacionais, a EEA. Além disso, o incêndio ocorrido dentro do polo no primeiro dia de amostragem pode ter afetado diretamente as concentrações de MP em 2015. Comparado com estudos em áreas industriais em diferentes cidades, as concentrações de PTS em Capuava obtiveram valores similares aos trabalhos anteriores. Em 2016, o segundo ponto de amostragem (ABC) apresentou maior concentração de PTS do que o sítio de coleta próximo ao polo (CAP), devido a sua localização ser entre vias de grande movimento na região do ABC, o que ocasiona alto impacto de emissões de ônibus, caminhões e carros.

Adicionalmente, as rosas dos ventos demonstraram que em 2015 houve maior influência de emissões oriundas das avenidas ao redor do ponto de amostragem do que oriundos diretamente do polo petroquímico, já em 2016 as emissões da região industrial demonstraram maior influência. As concentrações de OC e EC apresentaram o mesmo comportamento observado anteriormente para as concentrações de MP, ou seja, os valores de 2015 foram maiores do que em 2016, assim como a porcentagem de carbono

e a contribuição de matéria orgânica no MP. Já a razão OC/EC nestes dois anos corresponderam, de acordo com a literatura, a sítios urbanos, que são afetados pela queima de combustíveis fósseis.

Nas amostras de MP_{2.5}, as concentrações obtidas em 2018 foram maiores do que em 2017/ além disso, mais da metade das amostras coletadas em 2018 ultrapassaram o limite diário recomendado pela OMS. As concentrações médias nestas campanhas foram maiores do que o observado em estudo anterior para particulado fino coletado em uma outra área industrial brasileira. Com relação as rosas dos ventos, ambos os anos demonstraram forte contribuição dos ventos oriundos do polo, confirmando a ideia sobre a importância das emissões do complexo petroquímico para a qualidade do ar local. Para os resultados de OC e EC, as concentrações foram maiores em 2018 do que em 2017, bem como a porcentagem de carbono total e de matéria orgânica. A proporção OC/EC foi atribuída à predominância de aerossol secundário em ambas as campanhas.

Por fim, os dados sobre precipitação durante os períodos de amostragem para todos os anos confirmaram o que estudos anteriores apontaram: o inverno no Estado de São Paulo, denominado como estação seca, possui características que favorecem o aumento da concentração de MP na baixa atmosfera; assim eventos de precipitação foram predominantes no ano de 2015, e causaram a impossibilidade da amostragem por alguns dias seguidos, porém outros acontecimentos como o incêndio ocorrido no polo neste mesmo ano, cooperaram para a ampla faixa de concentração de MP observada nesta campanha.

Desta forma, a caracterização química das amostras torna-se imprescindível para prever o potencial dano que pode ser observado na qualidade do ar desta região, uma vez que as características meteorológicas e de predominância de fontes de emissão variou ao longo destes anos.

Capítulo 2: *Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos e Derivados*

2.1. Introdução

A fração orgânica associada ao material particulado é formada por milhares de compostos com diferentes propriedades físico-químicas. Ao longo dos últimos anos, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, também conhecidos como HPA, vêm sendo uma das classes de componentes do aerossol mais estudadas (PÖSCHL, 2005; CECINATO et al., 2014). Os HPA são compostos que contêm entre 2 e 7 anéis aromáticos ligados em arranjos lineares, angulares ou agrupados (Figura 2.1). Eles podem ser divididos em duas categorias: compostos de baixa massa molecular (HPA-BMM), que consiste em HPA com menos de quatro anéis aromáticos; e os de alta massa molecular (HPA-AMM), que são compostos com mais de quatro anéis aromáticos (KIM et al., 2013; SEINFELD; PANDIS, 2016a). As propriedades físicas variam de acordo com o peso e a estrutura de cada composto. Em geral, os HPA são altamente lipofílicos e miscíveis em solventes orgânicos, além disso, a pressão de vapor destes compostos diminui com o aumento da massa molecular (AKYUZ; ÇABUK, 2010). Ademais, os HPA possuem outras propriedades como sensibilidade à luz, resistência ao calor e a corrosão e absorção pelo corpo humano.

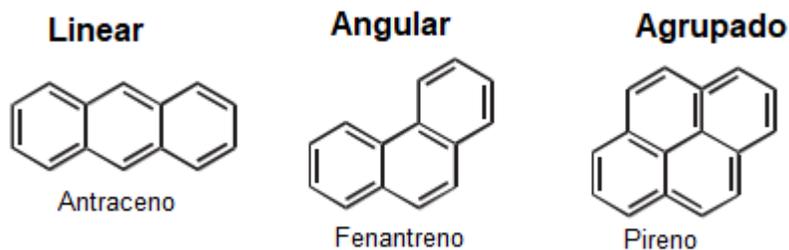
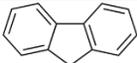
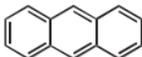
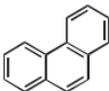
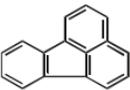
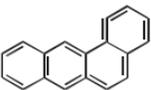
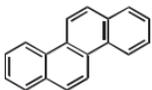
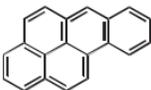


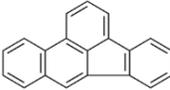
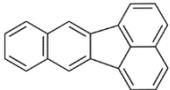
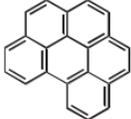
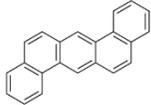
Figura 2.1 - Arranjo molecular dos HPA.

Estes compostos possuem efeitos tóxicos aos organismos por diferentes ações e alguns deles são conhecidos por serem carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos representando, portanto, uma séria ameaça à saúde e ao bem-estar dos seres humanos (KIM et al., 2013). Devido as suas propriedades físico-químicas, os HPA são altamente permeáveis no ambiente, sendo facilmente penetráveis em corpos d'água, no solo e no ar, por isso, os HPA são conhecidos por terem

comportamento onipresente. Os HPA possuem espectros de absorção UV muito característicos. Como cada anel aromático tem um espectro UV específico, cada isômero apresentará uma absorbância diferente (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016), esta característica é útil para a escolha da metodologia de identificação destes HPA. A Tabela 2.1 apresenta as propriedades físico-químicas de alguns destes compostos.

Tabela 2.1 - Estrutura e propriedades de alguns HPA que serão estudados no presente estudo.

Composto	Fórmula	Peso molecular (g mol⁻¹)	Pressão de vapor (Pa)	Ponto de ebulição (°C)	Estrutura
Fluoreno	C ₁₃ H ₁₀	166	0,432	295	
Antraceno	C ₁₄ H ₁₀	178	3,4 x 10 ⁻³	340	
Fenantreno	C ₁₄ H ₁₀	178	9,1 x 10 ⁻⁴	339 – 340	
Fluoranteno	C ₁₆ H ₁₀	202	1,1 x 10 ⁻³	375 – 393	
Pireno	C ₁₆ H ₁₀	202	5,7 x 10 ⁻⁴	360 – 404	
Benzo(a)antraceno	C ₁₈ H ₁₂	228	6,5 x 10 ⁻⁷	435	
Criseno	C ₁₈ H ₁₂	228	1,0 x 10 ⁻⁶	441 – 448	
Benzo(a)pireno	C ₂₀ H ₁₂	252	6,5 x 10 ⁻⁷	493 – 496	

Benzo(b)fluoranteno	$C_{20}H_{12}$	252	$1,1 \times 10^{-5}$	168	
Benzo(k)fluoranteno	$C_{20}H_{12}$	252	$1,3 \times 10^{-8}$	217	
Benzo(g,h,i)perileno	$C_{22}H_{12}$	276	$1,3 \times 10^{-8}$	525	
Dibenzo(a,h)antraceno	$C_{22}H_{14}$	278	$2,8 \times 10^{-9}$	262	

2.1.1. Formação e principais fontes de HPA

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são produzidos a partir de fontes naturais e/ou antrópicas. A ampla disponibilidade de HPA no meio ambiente deve-se ao fato de que esta classe de compostos pode ser produzida a partir de todos os tipos de combustão de matéria orgânica incompleta (KIM et al., 2013) através de hidrocarbonetos saturados, que em condições deficientes de oxigênio, não há favorecimento para liberação dos produtos da combustão completa, ocorrendo o craqueamento de compostos orgânicos. No início da combustão são formados hidrocarbonetos de baixa massa molecular e, quando a temperatura da queima aumenta, ultrapassando 500°C , as ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio são quebradas formando radicais livres que se combinam quimicamente para formar estruturas aromáticas, que são resistentes à degradação térmica (RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008; SEINFELD; PANDIS, 2016b). A Figura 2.2 ilustra a síntese de um HPA a partir da combustão incompleta.

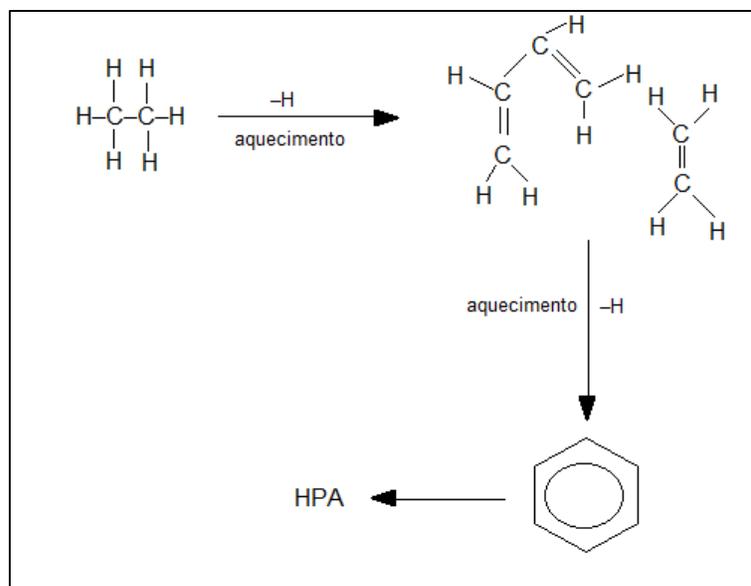


Figura 2.2 - Síntese de HPA. Adaptado de Ravindra et al. 2008.

As fontes predominantes de emissão de HPA podem ser divididas em três classes: *pirogênica*, *petrogênica* e *biológica*. A partir de um processo conhecido como pirólise, que ocorre quando substâncias orgânicas são expostas a altas temperaturas sob condições restritas de oxigênio, são formados os HPA pirogênicos. A faixa de temperatura na qual ocorre este processo varia de 350°C a mais de 1200°C. Os HPA pirogênicos são geralmente encontrados em altas concentrações nas áreas urbanas, e dentre os exemplos de processos pirolíticos conhecidos estão o craqueamento térmico de resíduos de petróleo em hidrocarbonetos mais leves e a combustão incompleta de madeira em incêndios florestais (TOLOSA; BAYONA; ALBAIGÉS, 1996; ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016).

Neste contexto, os HPA formados durante o processo de maturação do petróleo bruto ou os que são produzidos durante a combustão incompleta do petróleo são chamados de HPA petrogênicos. Esses HPA são abundantes devido ao amplo consumo de petróleo e seus derivados na sociedade moderna. Dentre as principais fontes deste tipo de HPA está o derramamento de petróleo em águas doces e oceânicas e vazamentos de tanques de armazenamento e evaporações relacionadas ao transporte de combustíveis (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016).

Por outro lado, os HPA também podem ser emitidos a partir de fontes naturais, os quais são classificados como HPA biológicos. Eles podem, por exemplo, ser sintetizados por determinadas plantas ou bactérias ou ainda serem formados durante a degradação de matéria vegetal. Entre as fontes naturais estão vulcões, incêndios florestais, produtos de sínteses bacterianas, decomposição de vegetação e erosão de rochas sedimentares (MASIH; TANEJA, 2006).

Atualmente, as combustões incompletas, sejam de origem natural ou antrópica, têm sido identificadas como as maiores contribuintes para os níveis de HPA no meio ambiente (WHO, 2005). Em geral, a identificação dos HPA é feita principalmente em amostras ambientais, e a impressão digital química, ou *fingerprint*, destes compostos pode ser feita por diversas técnicas que ajudam a distinguir os diferentes perfis de emissões, como as emissões a base de carvão, biomassa ou petróleo. Isto pode ser feito através da análise de diversas amostras com fontes dominantes para identificação de compostos químicos específicos, assim, a identificação destas impressões digitais podem ajudar a identificar e alocar fontes não pontuais de HPA para o meio ambiente, tanto na área industrial quanto na área residencial de uma cidade (ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016).

O conhecimento da temperatura de formação dos HPA pode ajudar a entender e identificar as fontes destes compostos, uma vez que HPA produzidos em temperaturas mais baixas tendem a produzir compostos mais alquilados do que os produzidos em temperaturas mais elevadas. Por exemplo, os HPA formados a partir da queima de efluentes de usinas termelétricas são produzidos em temperaturas mais elevadas do que os compostos emitidos a partir de um derramamento de petróleo bruto. Assim, a concentração de cada um dos HPA irá variar, apresentando perfis diferentes para cada uma destas fontes (PARKER et al., 2012).

A diferenciação dos HPA pirogênicos e petrogênicos pode ser feita a partir da análise do número de anéis aromáticos dos compostos, pois os compostos formados por cinco anéis aromáticos são mais abundantes em frações petrogênicas do que pirogênicas, uma vez que o tempo de formação de hidrocarbonetos em petróleo bruto ocorre favorecendo a fusão de anéis benzênicos. Assim, apesar das

fontes de HPA serem abundantes no meio ambiente, muitos estudos têm avançado e permitido a identificação e distinção destas fontes. A Figura 2.3 sumariza as diferentes fontes e sumidouros das emissões dos HPA.

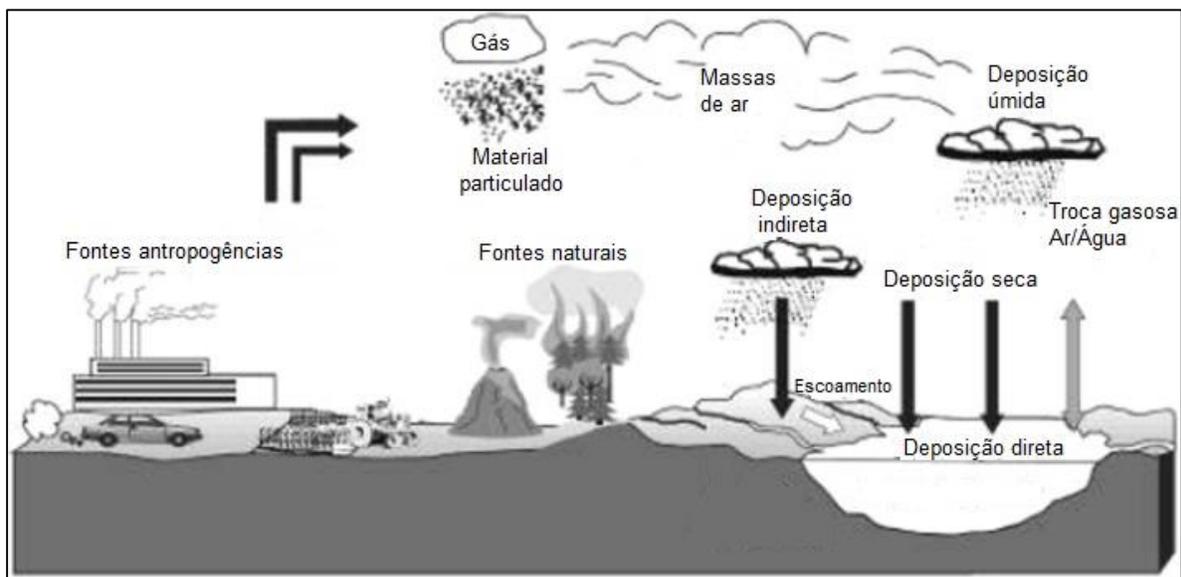


Figura 2.3 - Fontes e formas de emissão e deposição dos HPA. Adaptado de U.S.EPA, 2000.

2.1.2. Efeitos na saúde humana

A Agência Internacional para Pesquisa sobre o Câncer (do inglês, *International Agency for Research on Cancer - IARC*) classifica alguns HPA como comprovadamente, possivelmente ou provavelmente carcinogênicos para humanos (IARC, 2010). Adicionalmente, 17 HPA têm sido intensamente estudados por cientistas de diferentes áreas devido a crescente preocupação relacionada à concentração e disponibilidade destes nas diferentes fontes, ao potencial de exposição e aos efeitos adversos na saúde humana. O monitoramento biológico de exposição dos HPA é importante devido à sua facilidade de dispersão e sua relevância toxicológica. A Tabela 2.2 indica as diferentes classificações sobre carcinogenicidade de alguns HPA por diferentes agências internacionais.

Tabela 2.2 - Classificação de risco de câncer para alguns HPA.

Agência	Composto	Classificação	Referência
Agência internacional para pesquisa sobre o câncer (IARC)	Benzo(a)antraceno	Possivelmente carcinogênico	(IARC, 2010)
	Criseno		
	Benzo(b)fluoranteno		
	Benzo(k)fluoranteno		
	Benzo(a)pireno		
	Benzo(e)pireno		
Agência de proteção ambiental estadunidense (US-EPA)	Indeno(1,2,3-c,d)pireno	Possivelmente carcinogênico	(EPA, 2008)
	Benzo(a)antraceno	Provavelmente carcinogênico para humanos	
	Benzo(b)fluoranteno		
	Benzo(k)fluoranteno		
	Benzo(a)pireno		
	Criseno		
	Dibenzo(a,h)antraceno		
Antraceno	Classificado como não carcinogênico para humanos		
	Fluoranteno	carcinogênico para humanos	

As maiores rotas de exposição dos HPA para a população em geral se dão através da respiração, seja em ambientes internos ou externos, da ingestão de comida contendo HPA, através de alimentos cozidos a altas temperaturas ou defumados, e do contato dérmico. Os efeitos relacionados à exposição crônica nos seres humanos dependem predominantemente do tempo e da rota de exposição, e da toxicidade dos HPA. Fatores como condições de saúde pré-existentes e idade afetam diretamente tais efeitos. Em geral, dentre os efeitos correlacionados com a exposição por um longo período de forma constante aos HPA estão: câncer de pulmão, de pele, gastrointestinal e de bexiga (ATSDR, 2009; KIM et al., 2013).

Por outro lado, a exposição aguda tem sido apontada como responsável por consequências como danos à função pulmonar, causando efeitos asmáticos e trombóticos nas pessoas. Além disso, a exposição a altos níveis de HPA é conhecida por causar irritação nos olhos, náusea, vômitos, diarreia e irritação ou inflamação na pele (FERETTI et al., 2019). Contudo, quais compostos ou o caminho que os mesmos percorrerão para causar estes danos, ainda são desconhecidos (BAI et al., 2017).

Os metabólitos reativos de alguns HPA, ou seja, os produtos obtidos a partir da reação de um HPA com enzimas celulares, são conhecidos por se ligarem facilmente às proteínas e ao DNA e por contribuírem para a formação de adutos de DNA o que, conseqüentemente, causam diversos efeitos tóxicos às células. Desta forma, o dano celular pode ocasionar mutações, malformações celulares, tumores e câncer, sendo que a exposição a uma mistura de HPA pode ser potencialmente mais carcinogênica do que a exposição a um HPA individualmente (CALLÉN et al., 2012). Os estudos já publicados sobre os efeitos na saúde humana e a carcinogenicidade dos HPA foram conduzidos, inicialmente, avaliando exposições ocupacionais, variando entre produção de carvão, manuseio de produtos betuminosos e atividades de refino do petróleo. A partir destes trabalhos, ficou evidente a relação direta dos diferentes tipos de câncer como o de pulmão, de pele e de fígado com os níveis e tempo de exposição de HPA aos trabalhadores (ZHANG; TAO, 2009; BAI et al., 2017).

Já os trabalhos anteriores realizados sobre os efeitos teratogênicos, foram reportados casos de fetos humanos que nasceram ou prematuros ou com baixo peso ou com má-formação e órgãos vitais, como o coração, devido à exposição a altos níveis de HPA durante a gestação (EDWARDS et al., 2010). O fluxograma da Figura 2.4 mostra os efeitos para a exposição de HPA em períodos curtos e longos.

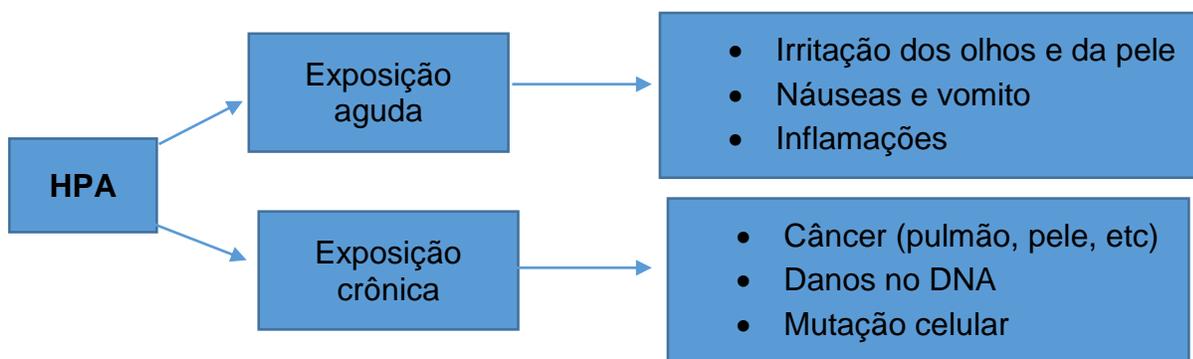
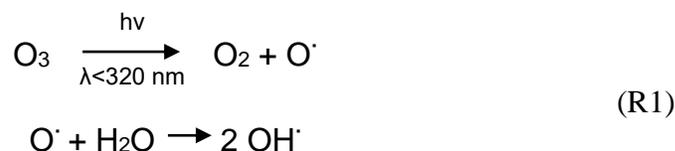


Figura 2.4 - Efeitos da exposição de HPA para à saúde humana.

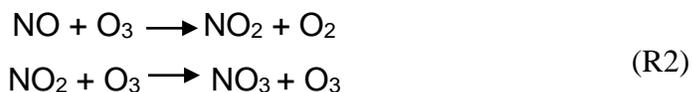
2.1.3. Derivados nitrados e oxigenados dos HPA

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrados (nitro-HPA) são derivados de HPA que contém pelo menos um grupo funcional nitro em um dos anéis benzênicos aromáticos, já os HPA oxigenados (oxi-HPA) contém um oxigênio carbonílico acoplado ao anel aromático. Ambos são emitidos diretamente pelas mesmas fontes de HPA, uma vez que, são produzidos durante a combustão incompleta de matéria orgânica. Porém, estes derivados podem também ser produzidos a partir de reações de fotooxidação de um HPA precursor disperso na atmosfera com radicais hidroxila (OH) ou óxidos de nitrogênio ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) e são chamados de nitro ou oxi-HPA secundários (LUNDSTEDT et al., 2007; MUSA; MEUSEL, 2017).

Os nitro-HPA podem ser formados a partir de reações gás-partícula, sendo uma das principais vias de reação iniciada por radicais hidroxila, quando os mesmos são gerados pela fotólise de ozônio e água (R1). Os radicais hidroxila são altamente reativos e, na atmosfera, são formados durante o dia, quando há disponibilidade de luz solar.



Durante o período noturno, os nitro-HPA são gerados a partir da reação de ozonólise do NO₂ (R2). Este radical é instável na presença de luz solar e sofre uma rápida fotólise.



A Figura 2.5 mostra a formação do 9-nitroantraceno a partir do HPA precursor, o antraceno, para rotas de formação durante o dia, com maior disponibilidade de radicais hidroxila, e durante a noite, a partir da reação com NO_x.

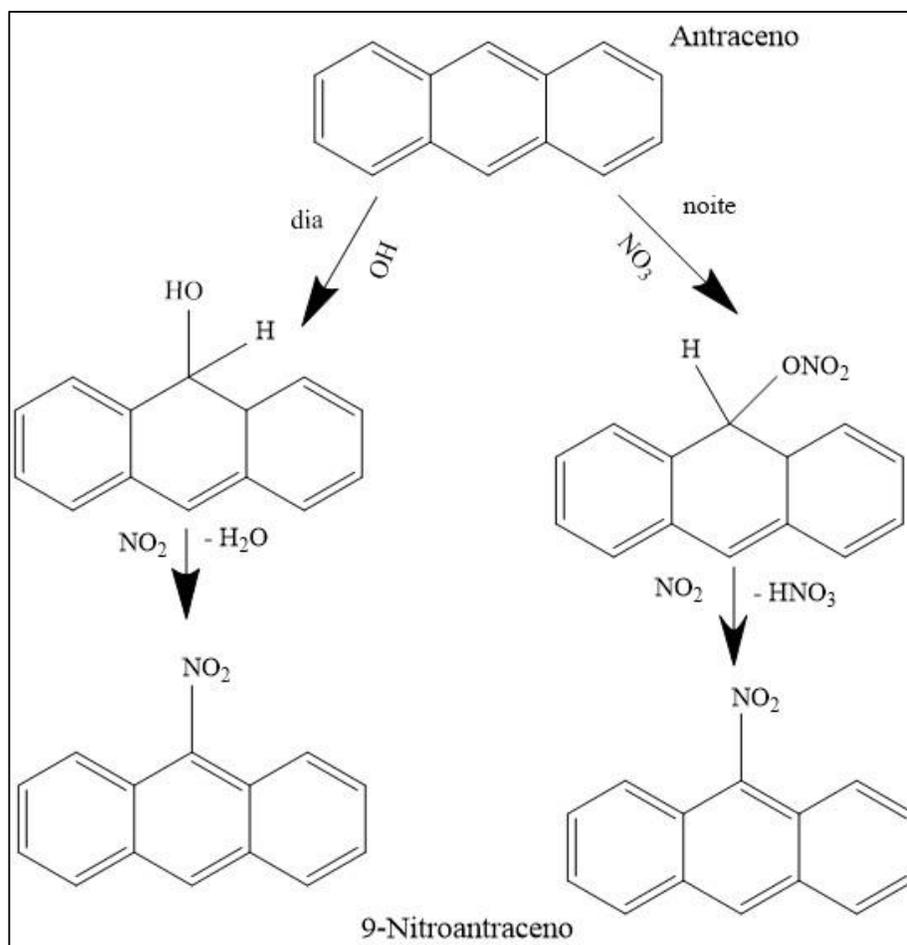


Figura 2.5 - Formação de 9-Nitroantraceno a partir do antraceno. Adaptado de Musa; Meusel 2017.

Com relação as pressões de vapor, nos nitro-HPA esses valores são menores quando comparadas aos valores dos HPA precursores, já que os primeiros

contêm um grupo nitro. Desta forma, os nitro-HPA com quatro ou mais anéis aromáticos são predominantes na fase particulada, enquanto os compostos com dois ou três anéis aparecem tanto na fase gasosa quanto na fase particulada (MARINO; CECINATO; SISKOS, 2000; MUSA; MEUSEL, 2017).

De acordo com estudos anteriores, o fator de toxicidade equivalente (TEF), que é um parâmetro baseado nas propriedades toxicológicas dos compostos, para os nitro-HPA é muito maior do que o TEF dos HPA precursores (IARC, 2012). Os principais efeitos dos nitro-HPA no organismo a nível celular incluem dano e formação de ductos de DNA, mudanças na expressão genica e proteica, alteração no ciclo celular, aumento dos níveis de espécies reativas de oxigênio e favorecimento de inflamações nas células (PARK; PARK, 2009; OVREVIK et al., 2013). Em geral, estes compostos podem ocasionar doenças e o desenvolvimento de câncer em diversos órgãos (IARC, 2012), porém o mecanismo e as rotas dos nitro-HPA no corpo humano ainda são desconhecidos.

Os oxi-HPA secundários são formados a partir da reação do HPA precursor com ozônio troposférico, conforme mostrado na reação a seguir (Figura 2.6). Esses compostos apresentam massa molecular maior do que os HPA parentais e, também, possuem menores pressões de vapor, sendo predominantes no material particulado (LUNDSTEDT et al., 2007; DES GRADES, 2010).

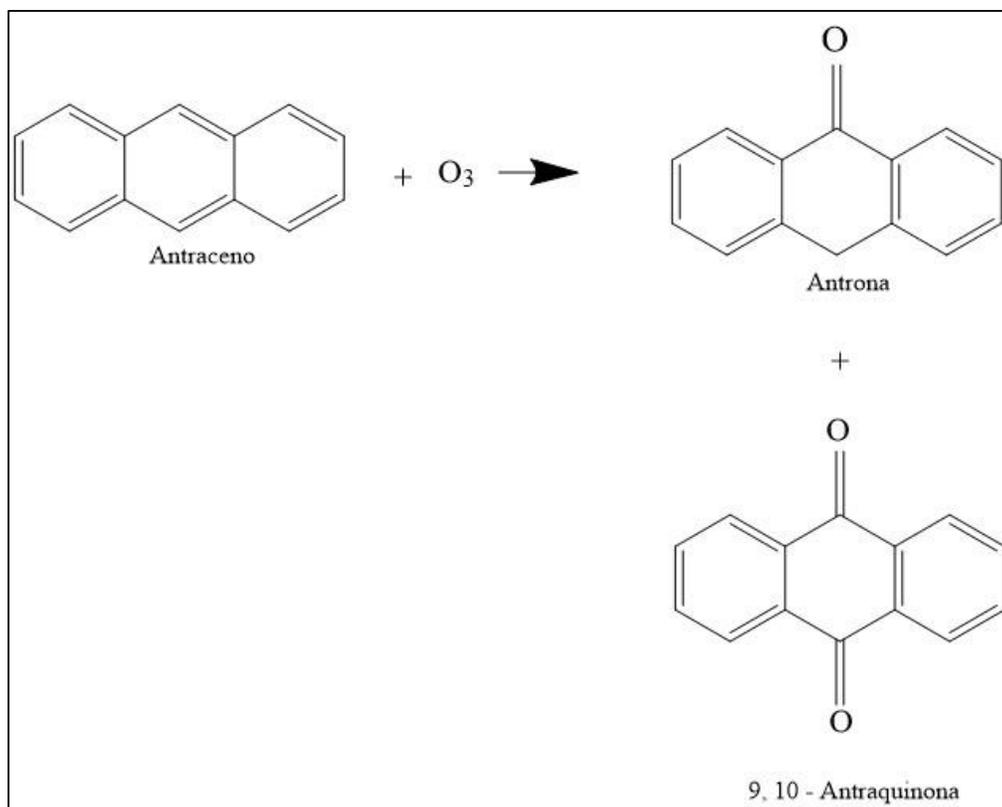


Figura 2.6 - Formação de Antrona e 9, 10-Antraquinona, a partir da reação de Antraceno com ozônio. Adaptado de DES GRADES, 2010.

Diferentemente dos HPA, agências regulatórias internacionais não incluem os oxi-HPA na lista de grupo de compostos que precisam ser monitorados no meio ambiente. Contudo, estes compostos são muito polares, o que faz com que sejam mais solúveis em água, resultando numa maior biodisponibilidade (DES GRADES, 2010). E assim como ocorre com os nitro-HPA, os mecanismos envolvendo a toxicidade dos oxi-HPA são complexos e não estão completamente elucidados (WALGRAEVE et al., 2010). Os oxi-HPA são mutagênicos de ação direta diferentemente dos HPA precursores, que necessitam de ativação enzimática. Os efeitos adversos estão relacionados com a produção de espécies reativas de oxigênio, responsáveis pelo stress oxidativo, com os danos ao DNA e com a toxicidade celular (WALGRAEVE et al., 2010; IARC, 2012). O composto 9,10-antraquinona é classificado como possivelmente carcinogênico a humanos (IARC, 2012).

2.1.4. Degradação e deposição dos HPA

A degradação dos HPA, nitro e oxi-HPA no meio ambiente inclui: biodegradação, fotooxidação, lixiviação e bioacumulação. Cada um desses processos afeta cada composto de maneira diferente. Isso se deve principalmente ao fato de que cada HPA possui uma estrutura única, assim como suas propriedades físicas, químicas e biológicas. Na atmosfera, os HPA, nitro e oxi-HPA são removidos por deposição a seco ou por via úmida (Figura 2.3), além disso, eles podem sofrer degradação fotoquímica originando outros compostos (VIONE et al., 2004; ABDEL-SHAFY; MANSOUR, 2016).

A biodegradação dos HPA pode ocorrer de forma aeróbica, por reação com oxigênio, ou anaeróbica, por nitrificação, através de microrganismos anaeróbios. Estes processos são comuns quando os HPA estão biodisponíveis no solo ou no meio aquático para ação das bactérias (HARITASH; KAUSHIK, 2009). A fotólise é o processo de destruição de um composto a partir de reações iniciadas pela absorção da luz (SEINFELD; PANDIS, 2016a). Essa reação ocorre quando a luz absorvida pelos HPA excita os elétrons na camada de valência destas moléculas, criando um arranjo estrutural instável. A partir deste rearranjo, diversos processos físicos e químicos podem atuar no composto (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000)

A deposição seca ocorre quando as partículas contendo HPA depositam-se no solo por ação da gravidade, na ausência de precipitação (Figura 2.3). A taxa de deposição a seco dependerá das propriedades do HPA, da adsorção da partícula e das condições atmosféricas. Desta maneira, partículas grandes tenderão a sofrer deposição mais rápido do que partículas pequenas, uma vez que as primeiras são mais pesadas (GAFFNEY; MARLEY, 2003). A temperatura também afeta a taxa de deposição, uma vez que as temperaturas mais elevadas fazem com que uma maior fração dos HPA esteja na fase gasosa e as temperaturas mais baixas aumentarão a absorção dos HPA no MP. Portanto, as condições atmosféricas afetam diretamente a taxa de deposição a seco (SHANNIGRAHI; FUKUSHIMA; OZAKI, 2005; BOZLAKER; MUEZZINOGLU; ODABASI, 2008).

A deposição úmida é definida como a retirada de contaminantes absorvidos pelas partículas da atmosfera através da precipitação, ou da dissolução dos

contaminantes da fase de vapor também por precipitação (DICKHUT; GUSTAFSON, 1995). O amonte de HPA que pode ser removido da atmosfera por este mecanismo varia de acordo com a fase em que o HPA está disponível. Os HPA presentes na fase particulada podem ser removidos com maior facilidade por via úmida do que os compostos na fase gasosa (Figura 2.3). Como a temperatura afeta diretamente a pressão, sabe-se que quanto maior é a temperatura, menor é a pressão atmosférica local e quanto maior a pressão, menor a temperatura; portanto, os HPA na fase de vapor tendem a ser removidos com maior facilidade por via úmida em climas frios e latitudes mais altas onde a pressão atmosférica é maior, o que favorece a predominância dos HPA na fase gasosa (DICKHUT; GUSTAFSON, 1995; WANG et al., 2010).

2.2. Objetivos do capítulo

- Identificar e quantificar HPA, nitro e oxi-HPA em amostras gasosas e de material particulado atmosférico coletados em sítios próximos ao polo petroquímico de Capuava entre os anos de 2015 e 2018.
- Estimar os efeitos potenciais carcinogênicos e mutagênicos de exposição à atmosfera do sítio de estudo a partir das concentrações dos compostos encontrados nas amostras.
- Correlacionar os compostos identificados com as principais fontes de emissões através de razões diagnósticas.

2.3. Materiais e métodos

2.3.1 Determinação dos HPA e seus derivados

O capítulo anterior descreveu detalhadamente o tamanho das partículas, o período e as características meteorológicas e dos sítios das amostragens realizadas entre 2015 e 2018 (1.3.1 *Amostragem*). Todas as amostras de MP foram submetidas à extração e fracionamento para obtenção da classe dos compostos de interesse, bem como as amostras gasosas (PUF) coletadas em 2015 e 2016, que foram analisadas para os mesmos compostos.

Para as amostras de PTS coletadas em 2015 e 2016 e para as amostras de MP_{2.5}, coletadas em 2017, recortes circulares de 47mm dos filtros foram submetidos a extração, individualmente, utilizando 80mL de diclorometano em três ciclos de 20 minutos (volume total de 240mL) empregando sistema de agitação ultrassônica (*Quimis*, Q33502). Já para as amostras de PUF, em 2015 e 2016, a mesma metodologia de extração foi empregada, porém o solvente utilizado foi acetona. Em seguida, essas soluções foram rotaevaporadas e concentradas até cerca de 1mL (BOONYATUMANOND et al., 2007; CAUMO et al., 2018). Este extrato foi fracionado em coluna cromatográfica (0,8cm de diâmetro e 32cm de comprimento). A coluna foi preenchida com sílica (3,2g) e alumina (1,8g) para a separação cromatográfica.

Após o preenchimento, a coluna recebia solventes previamente selecionados a fim de separar as diversas classes de compostos químicos presentes no extrato. Inicialmente, a coluna foi lavada com 20mL de *n*-hexano para eliminar possíveis contaminantes presentes na sílica ou na alumina, em seguida o extrato concentrado foi adicionado ao topo da coluna. Uma primeira eluição com 40mL de *n*-hexano, foi feita para obter a fração de compostos alifáticos (F1); a segunda eluição foi feita com 100mL de uma mistura diclorometano: *n*-hexano (1:1), para obter a fração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados (HPA, nitro e oxi-HPA) (DE OLIVEIRA ALVES et al., 2015). A seguir, as frações das amostras eram filtradas (*Millex*, GV – 33mm) e secas sob fluxo de nitrogênio, para análise. A figura a seguir (Figura 2.7) mostra as etapas para obtenção das frações orgânicas de interesse.

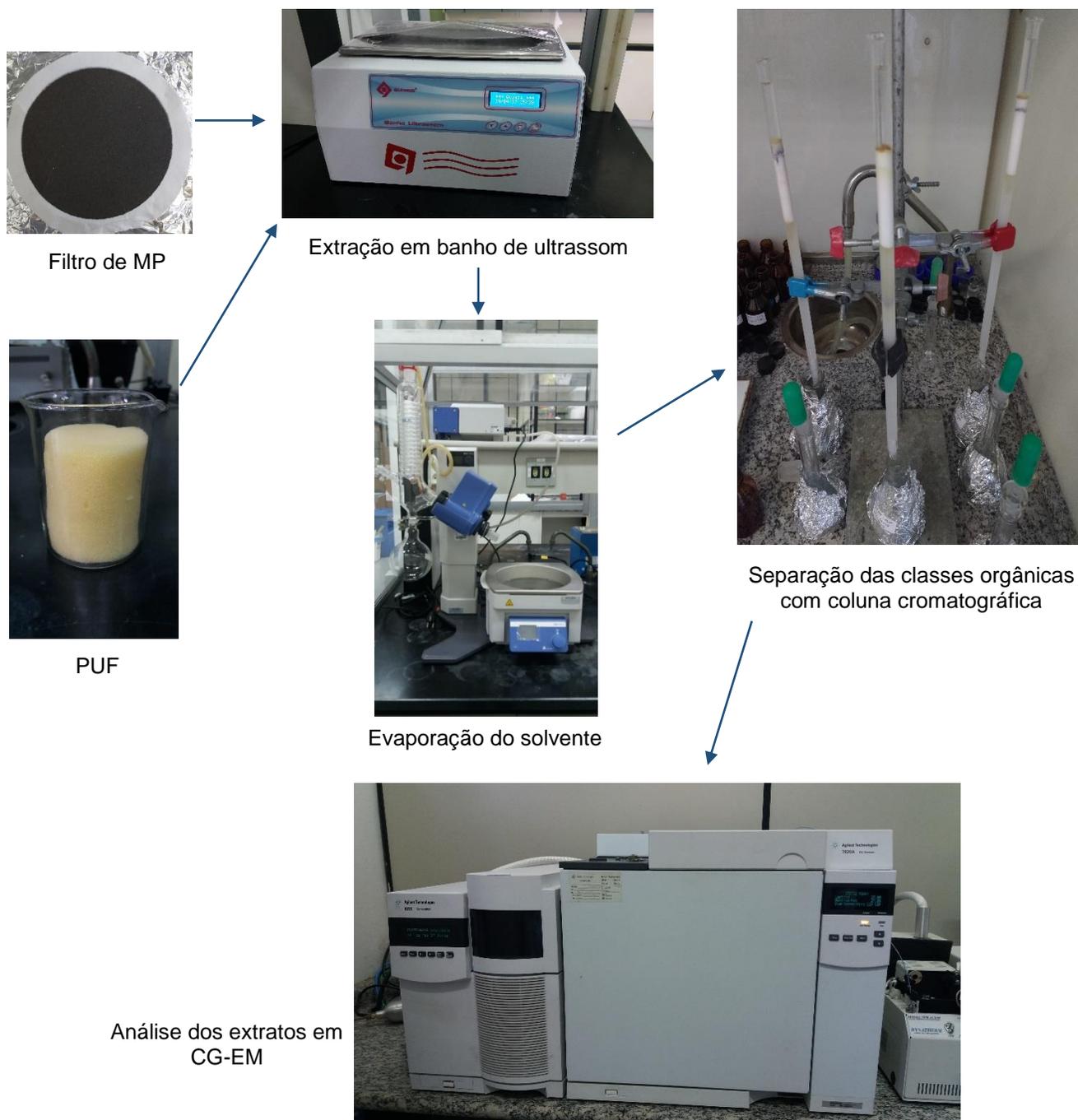


Figura 2.7 - Esquema ilustrativo desde a extração até a análise de amostras de MP e PUF para determinação de HPA e seus derivados (fotos: arquivo pessoal).

A identificação e quantificação dos HPA e seus derivados nas amostras coletadas em 2015 foi feita por cromatógrafo a gás acoplado a espectrômetro de massas (Agilent, CG 7820A e EM 5975), com monitoramento de íons selecionados

(SIM). Uma coluna VF-5ms (30m x 0,25mm x 0,25µm) preenchida com fase estacionária de 5% fenil-metil foi utilizada. O gás de arraste utilizado foi o Hélio (fluxo 1,3mL min⁻¹).

Para as amostras coletadas em 2016 e 2017 foi utilizado um cromatógrafo a gás acoplado a um detector por ionização de chama (CG-DIC, Shimadzu, 2010) com coluna SH-Rtx- 5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 mm), modo de injeção *splitless* e hélio como gás carreador. Os gases de ionização da chama foram hidrogênio (40mL min⁻¹) e ar sintético (400mL min⁻¹). A Tabela 2.3 mostra o programa de forno utilizado para identificação dos HPA em ambos os CG:

Tabela 2.3 - Programa de temperaturas de forno do CG para HPA

Etapa	Taxa (°C min⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Inicial		80	4
1	20	200	2
2	4	270	2
3	5	280	6,5
Final	5	290	10

Padrões externos foram utilizados construção da curva analítica de cada HPA a partir da diluição do padrão inicial em diclorometano. Os quinze HPA escolhidos para serem quantificados nas amostras foram: fenantreno (Fen, $m/z = 178$), antraceno (Ant, $m/z = 178$), fluoranteno (Flt, $m/z = 202$), pireno (Pir, $m/z = 202$), benzo(a)antraceno (BaA, $m/z = 228$), criseno (Cri, $m/z = 228$), benzo(b)fluoranteno (BbF, $m/z = 252$), benzo(k)fluoranteno (BkF, $m/z = 252$), benzo(a)pireno (BaP, $m/z = 252$), indeno(1,2,3- c,d)pireno (InP, $m/z = 276$), dibenzo(a,h)antraceno (DBA, $m/z = 278$), benzo(g,h,i)perileno (BPe, $m/z = 276$) (mix de HPA produzido pela Supelco, EUA), benzo(e)pireno (BeP, $m/z = 252$) (Supelco, EUA) e coroneno (Cor, $m/z = 300$) (Sigma- Aldrich, Alemanha). A faixa de concentração das soluções padrão feitas para a curva analítica dos HPA foi de 500 a 5000 ng mL⁻¹.

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram determinados pelo método visual, através da análise consecutiva de solução padrão; as soluções foram diluídas até a menor concentração possível de diferenciar o sinal analítico do sinal de ruído. De acordo com a literatura, métodos de determinação de LD e LQ a partir da estimativa visual fornecem valores mais realistas para compostos orgânicos (MESQUITA BRITO et al., 2003; CRISTALE; SILVA; MARCHI, 2008; ALVES, 2014).

A precisão dos métodos foi testada através do controle diário de soluções padrão que eram injetadas no CG-EM no início do dia, além de amostras escolhidas aleatoriamente para serem injetadas em triplicata. A recuperação é um método bem conhecido para a validação de processos analíticos, visando verificar a exatidão do método (BRITO et al., 2003). Para fazer o teste de recuperação, foi adotada a mesma metodologia para as amostras: um filtro foi previamente aquecido na mufla, afim de eliminar possíveis impurezas, e depois, padrões de concentrações conhecidas foram acrescentados a estes filtros. Em seguida, iniciou-se as etapas de extração, fracionamento e análise.

A porcentagem do teste de recuperação (REC%) foi calculada da seguinte forma (Equação 2.1) (INMETRO, 2016):

$$REC(\%) = \left(\frac{C_1 - C_2}{C_3} \right) \times 100$$

Equação 2.1

Sendo: C_1 = concentração determinada no filtro com padrão
 C_2 = concentração determinada no filtro sem padrão
 C_3 = concentração conhecida do padrão adicionado

Todos os valores de LD, LQ e recuperação para as classes de compostos determinadas neste capítulo estarão descritos na Tabela 2.7, ao final desta seção.

Outra classe determinada deste trabalho foi dos oxi-HPA, a identificação e quantificação foi feita por cromatógrafo a gás acoplado com detector de espectrometria de massas (Agilent, CG 7820A e EM 5975), com monitoramento de

íons selecionados (SIM) e coluna VF-5ms. O hélio foi o gás de arraste e apresentou fluxo igual a 1,2mL min⁻¹. O programa de forno do CG está descrito na Tabela 2.4 (WEI et al., 2012):

Tabela 2.4 - Programa de temperaturas de forno do CG para oxi-HPA

Etapa	Taxa (°C min⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Inicial		80	4
1	40	150	5
Final	5	300	10

Para a curva para quantificação, foram utilizados os seguintes padrões: 9-fluorenona (9-Flu, $m/z = 180$), benzo(a)antra-7,12-diona (BaAd, $m/z = 258$), 2-metilantraquinona (2-MAQ, $m/z = 222$), 1,4-benzoquinona (1, 4-BQN, $m/z = 180$) (Sigma-Aldrich, Alemanha) e 9,10-antraquinona (9,10-AQ, $m/z = 180$) (Chem Service, EUA). A faixa de concentração da curva variou de 92 a 2400 ng mL⁻¹. Os parâmetros de LD, LQ e recuperação são mostrados na Tabela 2.7.

Dentre os nitro-HPA, a quantificação também foi feita em GC-EM, com fluxo de hélio de a 1,2mL min⁻¹. O programa de forno estabelecido para o CG está apresentado na Tabela 2.5 (CRIMMINS; BAKER, 2006):

Tabela 2.5 - Programa de temperaturas de forno do CG para oxi-HPA.

Etapa	Taxa (°C min⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Inicial		40	2
1	20	150	10
Final	10	310	15

Os nitro-HPA determinados nas amostras foram: 9-nitroantraceno (9-NAnt, $m/z = 223$), 9-nitrofenantreno (9-NFen, $m/z = 223$), 3-nitrofenantreno (3-NFen, $m/z = 223$), 2-nitrofenantreno (2-NFen, $m/z = 223$), 2-nitroantraceno (2-NAnt, $m/z = 223$), 3-nitrofluoranteno (3-NFlt, $m/z = 247$), 2-nitrofluoranteno (2-NFlt, $m/z = 247$), 2-nitropireno (2-NPir, $m/z = 247$), 1-nitropireno (1-NPir, $m/z = 247$), 4-nitropireno (4-

NPir, $m/z = 247$), 7-nitrobenz(a)antraceno (7-NBaA, $m/z = 245$), 6-nitrocriseno (6-NCri, $m/z = 245$), 3-nitrobenzantrona (3-NBaT, $m/z = 245$) e 6-nitrobenzo(a)pirene (6-NBaP, $m/z = 297$) (mix SRM 2264 e 2265 da NIST, EUA). A faixa de concentração da curva analítica foi de 50 - 1000ng mL⁻¹ para os nitro-HPA.

As amostras da campanha realizada em 2018 foram analisadas a partir de uma nova metodologia desenvolvida em colaboração com a Universidade Federal da Bahia conforme descrito em (SANTOS et al., 2016). Um círculo de 4,2cm² do filtro foi cortada em pequenos pedaços e submerso em uma solução de 0,5mL de uma mistura com 18% de acetonitrila em diclorometano e submetido a banho ultrassônico por 23 min, empregando filtros Whatman (Whatman Mini™ UniPrep Filters, Whatman, USA).

A determinação das três classes de compostos (HPA, nitro e oxi-HPA) foi feita em CG-EM (Agilent 7820) em uma única corrida. Cada composto foi quantificado a partir de curva analítica previamente determinada com padrões externos. Os HPA, nitro e oxi-HPA determinados foram os mesmos das amostragens dos anos anteriores. O programa de temperatura do forno está descrito na Tabela 2.6 (SANTOS et al., 2016):

Tabela 2.6 - Programa de temperaturas de forno do CG para HPA, nitro e oxi-HPA.

Etapa	Taxa (°C min⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Inicial		70	2
1	30	200	5
Final	5	330	0.7

A faixa dos valores de LD e LQ e a porcentagem de recuperação do método determinadas para cada metodologia de identificação e quantificação dos compostos é apresentada na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 - Faixa de LD, LQ e recuperação das classes de compostos analisadas.

Equipamento	Classe de compostos	LD* (min. – máx.)	LQ* (min. – máx.)	Recuperação (%)	R ²
CG-EM	HPA	0,05 - 10	1 - 30	78 - 136	0,992 – 0,999
CG-DIC		0,02 – 0,6	0,5 - 5	88 - 124	0,991 – 0,999
CG-EM	Nitro-HPA	31 - 250	82 - 500	81 - 144	0,990 – 0,995
CG-EM	Oxi-HPA	31 - 65	62 - 104	85 - 129	0,989 – 0,996

*Concentração em parte por bilhão (PPB).

2.4. Resultados

2.4.1. Concentração dos HPA e derivados

As concentrações médias e os desvios padrões dos HPA para as campanhas de 2015 estão representadas na Figura 2.8, onde CAP corresponde aos resultados obtidos para as amostras coletadas no entorno do Polo de Capuava e SPA às concentrações das amostras de MP₁₀ coletadas na cidade de São Paulo, previamente descrito na seção “1.3.1 Amostragem”. O BaP apresentou a menor concentração dentre os HPA estudados tanto na fase particulada quanto fase na gasosa para as amostras de CAP (0,02ng m⁻³ em PTS e 0,04ng m⁻³ em PUF), já para as amostras de SPA, BaP foi o segundo composto com maior concentração média (13ng m⁻³), ressaltando a grande contribuição deste composto na atmosfera da cidade de São Paulo, que é caracterizada por sua forte contribuição de emissões veiculares, quando comparada à atmosfera de uma área com impacto industrial, como é o caso de Capuava.

Os compostos mais abundantes no particulado de Capuava foram BbF (1ng m⁻³), BgP (1ng m⁻³), InP (0,4ng m⁻³) e Cor (0,4ng m⁻³), que são compostos de alta massa molecular, ou seja, eles tendem a ser predominantes no MP (KIM et al., 2013). Na fase gasosa (PUF) os HPA majoritários foram Ant (2ng m⁻³), Cri (1ng m⁻³), Pir (1ng m⁻³) e Flu (0,4ng m⁻³), que possuem baixa massa molecular e tendem a predominar em amostras gasosas. Contudo, a rosa dos ventos ilustrada na Figura 1.13 demonstrou que este primeiro ano de amostragem apresentou maior

contribuição de ventos oriundos da região próxima a avenidas de grande movimentação.

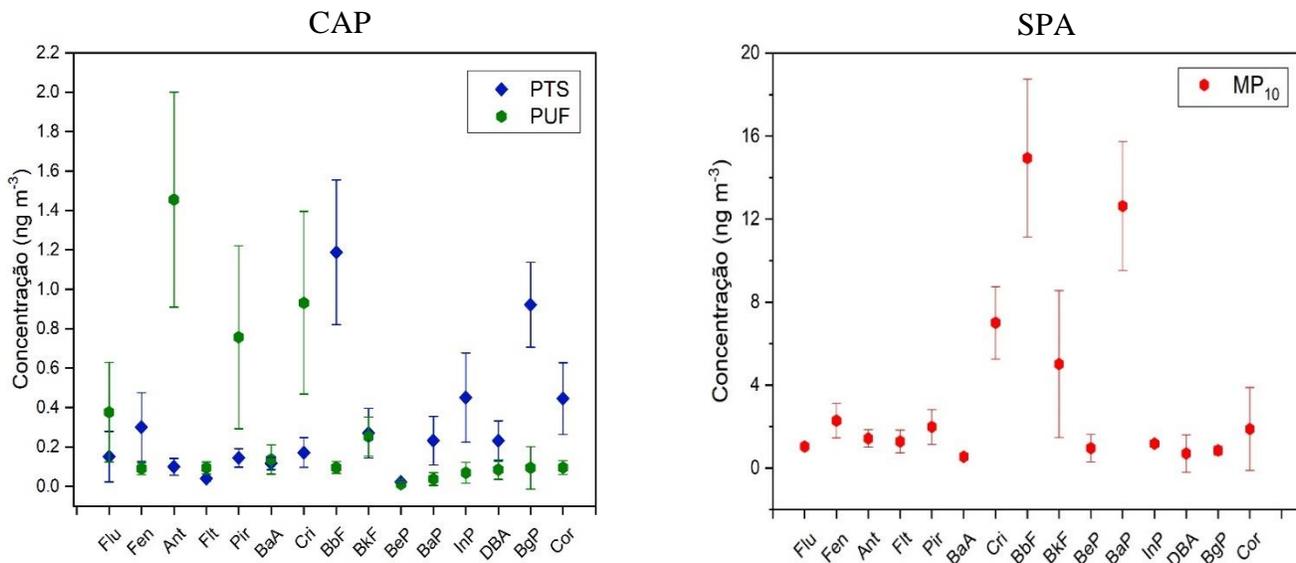


Figura 2.8 - Concentração média e desvio padrão para HPA determinados nas amostras coletadas em 2015 próximo ao Polo de Capuava (CAP) e na cidade de São Paulo (SPA).

Em São Paulo, as maiores concentrações foram de BbF (15ng m^{-3}), BaP (13ng m^{-3}), Cri (7ng m^{-3}) e BkF (5ng m^{-3}). A diferença no tamanho das partículas coletadas nestes dois sítios no ano de 2015 tende a não afetar as concentrações dos HPA, uma vez que os compostos orgânicos são predominantes no material particulado fino, presente tanto no PTS quanto no MP₁₀. As amostras foram coletadas na primavera, período considerado chuvoso no sudeste brasileiro, apresentou o maior índice pluviométrico dentre todos os anos de amostragem, conforme mostrado no capítulo anterior (Figura 1.14), o que pode ter contribuído para remover o aerossol da atmosfera e, conseqüentemente, diminuir as concentrações de HPA nas amostras coletadas.

Por fim, a concentração total média foi igual a 5ng m^{-3} em PTS e 2ng m^{-3} em PUF para CAP e igual a 54ng m^{-3} em MP₁₀ para SPA. Desta forma, a concentração total de HPA identificados foi 10 vezes maior na cidade de São Paulo do que em Capuava. Em estudo realizado em área industrial na cidade de Cubatão, em São

Paulo, as amostras de MP₁₀ apresentaram maior concentração total de HPA (17ng m⁻³) (ALLEN et al., 2008) do que a área industrial de Capuava, e, por outro lado, obteve menor concentração do que as amostras coletadas em SPA no presente estudo.

A razão entre os HPA de baixa e de alta massa molecular (HPA-BMM/HPA-AMM) é adotada para predizer as fontes predominantes em cada sítio estudado. De acordo com estudos anteriores, a razão HPA-BMM/HPA-AMM < 1 indica contribuição de fontes pirogênicas, incluindo queima de combustíveis fósseis ou biomassa. Já quando a taxa HPA-BMM/HPA-AMM é maior que 1, há evidências de fontes petrogênicas, como derramamento de óleo bruto ou produtos petrolíferos (ex. óleo lubrificante) (ZHANG et al., 2008). Esta razão para as amostras de Capuava foi igual a 0,1 para PTS e 1,4 para PUF, corroborando a teoria de que há contribuição de diferentes tipos de emissões oriundas do petróleo nesta região; para SPA a razão média foi de 0,1 evidenciando maior contribuição de queima de combustíveis fósseis no MP desta área.

Em 2016, foram coletadas amostras de PTS e PUF tanto para o sítio próximo ao polo (CAP) quanto para o ponto localizado dentro da cidade de Santo André, porém mais afastado do complexo industrial (ABC). As concentrações médias e desvios padrões de HPA destas campanhas são apresentadas na Figura 2.9.

Novamente os HPA de baixa massa molecular foram dominantes na fase gasosa bem como os de alta massa molecular foram majoritários no MP na área próxima ao polo petroquímico. As maiores concentrações em CAP foram BbF (8ng m⁻³), BaP (7ng m⁻³), BkF (6ng m⁻³) e Flu (2ng m⁻³) para PTS e Fen (20ng m⁻³), BaP (7ng m⁻³), BbF (5ng m⁻³) e Cri (4ng m⁻³) para PUF. No sítio de amostragem afastado do polo, ABC apresentou predominância de BaP na fase gasosa e particulada, e os compostos dominantes foram BbF (9ng m⁻³), BkF (7ng m⁻³), BaP (7ng m⁻³) e Cri (4ng m⁻³) para PTS, seguidos de BaP (7ng m⁻³), Fen (7ng m⁻³), BbF (6ng m⁻³) e BkF (5ng m⁻³) para PUF.

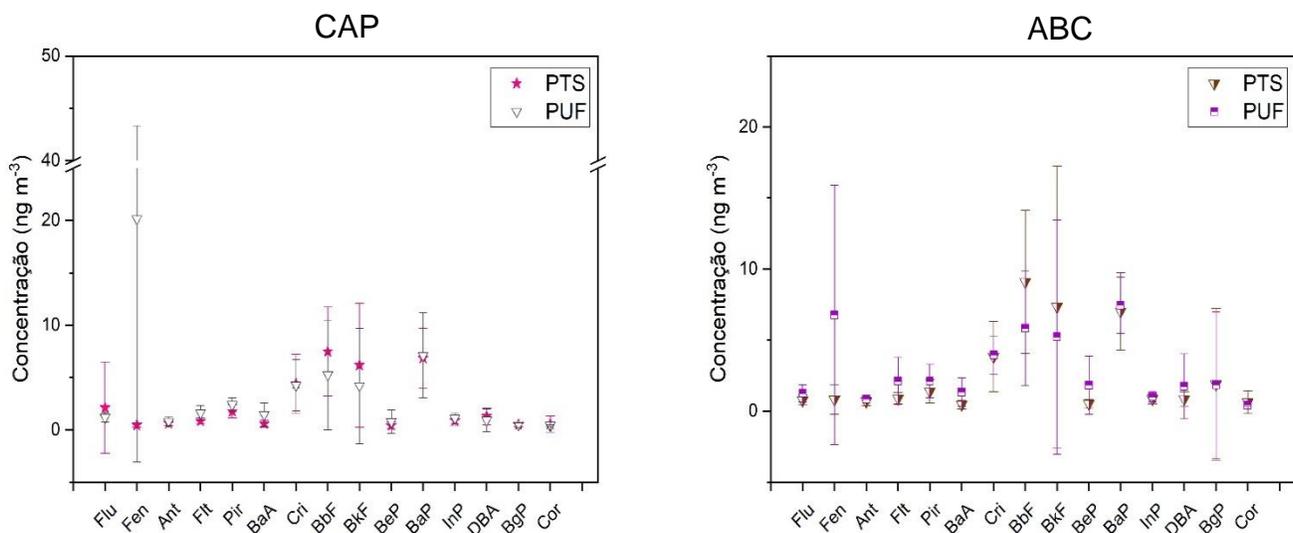


Figura 2.9 - Concentração média e desvio padrão para HPA determinados nas amostras coletadas no entorno do complexo industrial de Capuava (CAP) e na cidade de Santo André (ABC) em 2016.

A soma total de HPA (\sum HPA) foi igual a 35ng m⁻³ para PTS e 52ng m⁻³ para PUF nas amostras coletada em CAP. Já para o sítio ABC, a soma de HPA foi de 37ng m⁻³ para PTS e 44ng m⁻³ para PUF. Em estudo anterior, realizado na cidade de Xi'na (China), caracterizada principalmente pela poluição veicular, a \sum HPA em PTS foi de 344ng m⁻³ durante o inverno (OKUDA et al., 2010), tal valor é sete vezes maior do que as somas de HPA no presente estudo para 2016. Já um trabalho realizado em Porto Aratu (Bahia), área industrial com empresas de atividades mineradoras a petroquímicas, o total de HPA em PTS apresentou valor inferior (7ng m⁻³) (DA ROCHA et al., 2009) quando comparado a CAP e ABC.

A relação HPA-BMM/HPA-AMM foi igual a 0,1 para PTS tanto em CAP quanto em ABC, respectivamente; já para PUF, a razão foi igual a 0,7 e 0,3 para CAP e ABC. Com isso, foi possível identificar maior contribuição de fontes pirogênicas nas duas campanhas de amostragem.

Em 2017, as campanhas realizadas coletaram MP_{2.5} em dois sítios próximos ao polo, sendo um a 550 metros (CAP) e outro a 350 metros (EEP) do complexo petroquímico. A concentração média e o desvio padrão para os HPA determinados em ambas amostragens são mostrados na Figura 2.10. Os dois sítios apresentaram predominância dos mesmos HPA que foram o BbF (CAP = 14ng m⁻³; EEP = 12ng

m^{-3}) e o BaP (CAP = 10ng m^{-3} ; EEP = 11ng m^{-3}). De acordo com a Figura 1.13, 2017 recebeu forte influência de ventos oriundo da região onde o polo petroquímico está localizado. Comparativamente, amostras de $\text{MP}_{2.5}$ coletadas num complexo industrial na China, com fábricas de roupas e de peças automotivas, apresentaram concentração média de BaP próxima aos valores obtidos neste estudo (15ng m^{-3}) (WEI et al., 2012).

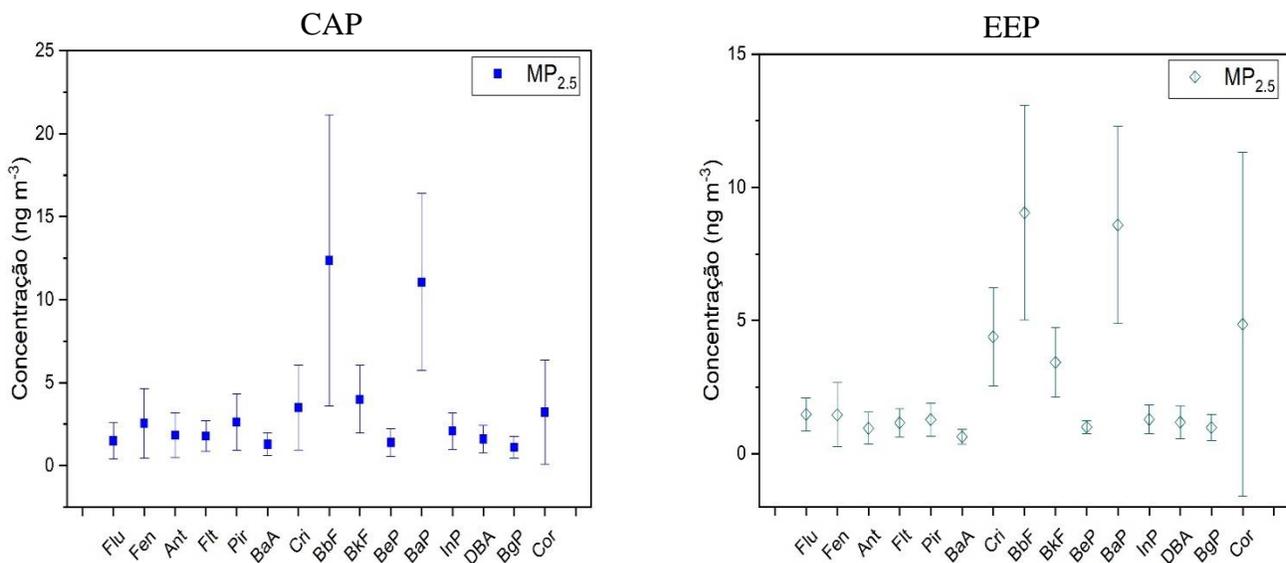


Figura 2.10 - Concentração média e desvio padrão dos HPA determinados nas amostras de $\text{MP}_{2.5}$ coletadas nas proximidades da área industrial de Capuava (CAP e EEP) em 2017.

A soma de HPA foi igual a 49ng m^{-3} e 47ng m^{-3} para CAP e EEP, respectivamente, valores superiores aos obtidos para PTS nos anos anteriores. De acordo com estudo realizado em área industrial na República Tcheca, numa das regiões mais poluídas da União Europeia, a concentração total de HPA nas amostras de $\text{MP}_{2.5}$ foi (224ng m^{-3}) (MIKUŠKA; KŘŮMAL; VEČEŘA, 2015) quase cinco vezes maior do que as amostras de Capuava. Já para amostras coletadas no Túnel Jânio Quadros, na cidade de São Paulo, onde o trânsito de veículos leves é predominante, a concentração total de HPA foi 45ng m^{-3} (BRITO et al., 2013), valor próximo daqueles obtidos neste trabalho. Com relação a razão entre HPA de baixa massa molecular pelos HPA de alta massa, o valor médio foi de 0,1 em CAP e em

EEP, tais valores evidenciam a contribuição de fontes pirogênicas, como a queima de combustíveis fósseis. Desta forma, estes resultados de HPA indicam que os sítios escolhidos para as amostragens de 2017 recebiam influência de uma ou mais fontes de emissões idênticas.

Apesar das amostras de 2018 terem apresentado maior concentração de material particulado ($32\mu\text{g m}^{-3}$) comparado à 2017 ($21\mu\text{g m}^{-3}$), este mesmo comportamento não foi observado para as concentrações de HPA (Figura 2.11). Em 2018, os compostos com maior concentração foram: BkF (6ng m^{-3}), Cor (4ng m^{-3}) e BbF (3ng m^{-3}). O BaP também apresentou concentração significativa (1ng m^{-3}), excedendo o limite para 24 horas de exposição recomendado pela OMS, igual a 1ng m^{-3} (WHO, 2000). A soma total de HPA foi a segunda menor obtida para as amostras coletadas próximas ao Polo neste estudo, atingindo uma média igual a 16ng m^{-3} , similarmente, um estudo realizado em alta floresta na região da Amazônia apresentou um total de HPA igual a 3ng m^{-3} , durante o período seco (DE OLIVEIRA ALVES et al., 2015), contudo, estes HPA contribuíram para o alto risco carcinogênico observado neste trabalho anterior. Desta forma, novamente corrobora-se a importância da determinação dos riscos mutagênicos e carcinogênicos atribuídos às amostras do presente estudo, a partir de cálculos da literatura, pois os valores literais da concentração dos compostos dispersos na atmosfera podem não apresentar o real significado do perigo de exposição quando analisados sozinhos.

Além disso, a razão entre a soma de HPA de baixa massa molecular pela soma de HPA de alta massa molecular apresentou o menor valor para todos os anos de amostragem (0,1). Este valor enfatiza a contribuição em massa nos HPA mais pesados quando comparados com os HPA mais leves, o que é visível na Figura 2.11, onde o aporte de concentração média dos HPA leves é reduzido se comparado a concentração média de HPA pesados.

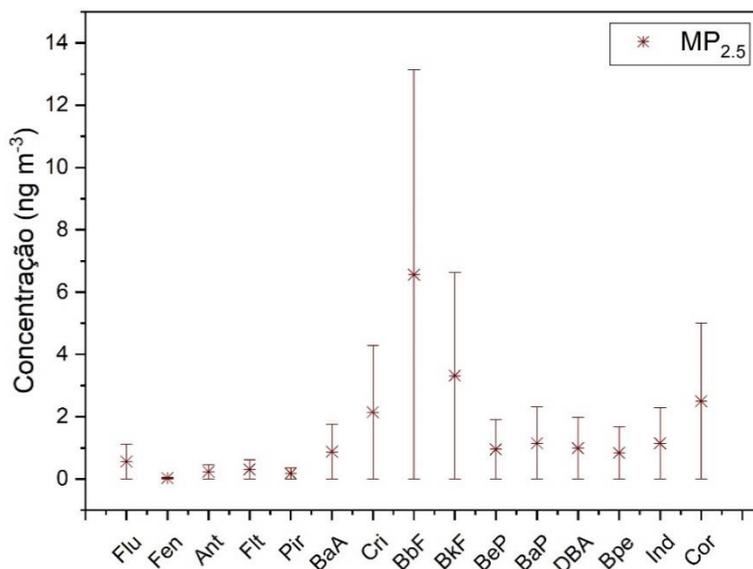


Figura 2.11 - Concentração média e desvio padrão dos HPA determinados nas amostras de CAP-2018.

2.4.2. Razões diagnósticas dos HPA

Uma maneira de caracterizar as diversas fontes de HPA num sítio é através das razões diagnósticas. Estudos anteriores conseguiram estabelecer valores característicos de razões entre HPA específicos para uma determinada fonte através de estudos em câmaras ou em atmosferas com características bem definidas (RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008; TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2012). Tais razões diagnósticas são usadas para distinguir as emissões de combustão de gasolina (RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008) e os diferentes produtos de processamento de petróleo e dos processos de queima de biomassa (YUNKER et al., 2002). As Tabela 2.8 e Tabela 2.9 mostram a soma total de HPA, bem como as razões diagnósticas e as atribuições das fontes de acordo com a literatura para PM e PUF, respectivamente, designando os sítios e os anos de amostragem.

A razão Flu/(Flu + Pir) maior que 0,5 indica emissões de queima de diesel, já quando esta proporção é menor que 0,5 sugere emissões de queima de gasolina (RAVINDRA; WAUTERS; VAN GRIEKEN, 2008). Neste estudo os valores da razão Flu/(Flu + Pir) foi abaixo de 0,5 para as campanhas de amostragens em 2015, 2016

e 2017, confirmando a presença de emissões de gasolina nas regiões próximas ao polo. Na amostragem de 2018, esta razão foi maior do que 0,5 indicando maior contribuição de emissões oriundas da queima de diesel.

Estudos indicam que o Ant sofre fotodegradação mais rápido do que o Fen. Além disso, o Ant possui maior afinidade com NO_2 , já o Fen reage preferencialmente com radicais hidroxila. A razão $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Fen})$ sugere que a proporção destes isômeros pode ser fortemente afetada a partir das condições em que ocorre a reação de combustão para emissão destes compostos, uma vez que a produção de Fen é favorecida quando a combustão da matéria orgânica ocorre a altas temperaturas sob condições restritas de oxigênio, ou seja, a partir de condições pirogênicas (ESTEVE; BUDZINSKI; VILLENAVE, 2006; NIU; SUN; SCHRAMM, 2007). Para todas as campanhas, a relação $\text{Ant}/(\text{Ant} + \text{Fen})$ ratificou a predominância de fontes pirogênicas no particulado. Para as amostras gasosas, 2016 demonstrou predominância de fontes petrogênicas, enquanto a fase gasosa em 2015 seguiu o mesmo comportamento observado nas amostras de MP.

A razão $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Cri})$ aponta o quanto as amostras coletadas estiveram sujeitas à fotodegradação, uma vez que BaA é sensível a esse tipo de reação. No entanto, exceto para as amostras de PTS em CAP2015 e de $\text{MP}_{2.5}$ em CAP2018, quando as emissões veiculares foram predominantes para esta razão, todas as demais campanhas apontaram para a contribuição de compostos emitidos por fontes petrogênicas, demonstrando a forte contribuição de com derivados de petróleo.

O BaP também pode ser fotodegradado, numa velocidade maior do que o seu isômero BeP, desta forma, a razão $\text{BaP}/(\text{BaP} + \text{BeP})$ é frequentemente utilizada para avaliar o envelhecimento do aerossol e a interferência da fotodegradação nos HPA (ESTEVE; BUDZINSKI; VILLENAVE, 2006). CAP2015 (PUF e PTS) e EEP2017 apresentaram valores correspondentes a emissões de partículas frescas, enquanto SPA, CAP2016 (PUF e PTS), ABC, CAP2017 e CAP2018 apontaram maior contribuição de partículas que sofreram fotólise, ou seja, de aerossol envelhecido.

A última razão diagnóstica para HPA calculada neste estudo foi $\text{InP}/(\text{InP} + \text{BgP})$. Esta relação pode ser usada para diferenciar emissões de áreas urbanas e de áreas remotas, pois em regiões urbanizadas, esta razão fica abaixo de 0,5 e é atribuída a queima de combustíveis fósseis; já em áreas mais afastadas, normalmente observa-se valores acima de 0,5 que ocorrem devido principalmente à queima de madeira e carvão (TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2012). Nas amostras de CAP2015 (PUF e PTS) os valores de $\text{InP}/(\text{InP} + \text{BgP})$ corresponderam aos amostrados na literatura para queima de combustíveis fósseis, contudo as demais amostragens apresentaram valores correspondentes à queima de madeira ou carvão. Neste caso, alguma outra fonte com perfil de emissão similar à combustão de biomassa está contribuindo para esta razão, uma vez que a contribuição de madeira ou carvão, na matriz energética dos locais estudados, é baixa (MATHIAS, 2014).

Muitos estudos focam principalmente no cálculo das razões diagnósticas com base nas concentrações de HPA nas amostras de MP. Às vezes assume-se erroneamente que os HPA são emitidos e permanecem ou só na fase gasosa ou somente ligados a partículas. Essa abordagem não considera as partições gás-partícula dos HPA na atmosfera (TASDEMIR; ESEN, 2007). Os HPA relacionados as fontes de combustão são emitidos em altas temperaturas na forma de gases e quando resfriados, sofrem condensação em partículas. Além disso, o processo de partição das moléculas gasosas é diretamente dependente das condições meteorológicas, como temperatura ambiente (MARR et al., 2006). A figura 2.12 mostra as diferenças nas razões diagnósticas $\text{BaP}/(\text{BaP} + \text{BeP})$ versus $\text{BaA}/(\text{BaA} + \text{Cri})$ calculadas para as amostras coletadas no entorno do polo de Capuava, considerando os valores individuais de cada uma, tanto para os anos em que houve coleta da fase gasosa e particulada quanto para os anos em que amostrou-se o particulado fino.

Tabela 2.8 - Concentração total, razões diagnósticas para as amostras de MP coletadas no presente estudo e as possíveis fontes de HPA.

	2015		2016		2017		2018	Intervalo / Fonte*
	CAP	SPA	CAP	ABC	CAP	EEP	CAP	
Σ HPA (ng m ⁻³)	4,8	53,7	35,0	37,0	49,0	47,2	16,3	
BMM-HPA/AMM-HPA	0,13	0,10	0,11	0,08	0,14	0,10	0,07	<1: Pirogênico
Flu/(Flu + Pir)	0,43	0,37	0,39	0,37	0,38	0,48	0,76	<0,5: Queima de gasolina
								>0,5: Queima de diesel
Ant/(Ant + Fen)	0,25	0,60	0,42	0,45	0,56	0,43	0,89	>0,1: Pirogênico
								<0,1: Petrogênico
Flt/(Flt + Pir)	0,22	0,41	0,33	0,41	0,43	0,55	0,63	<0,4: Petrogênico
								0,4 – 0,5: Queima de combustíveis fósseis
								>0,5: Combustão de carvão
BaA/(BaA + Cri)	0,42	0,07	0,13	0,14	0,31	0,12	0,92	<0,2: Petrogênico
								>0,35: Emissões veiculares
BaP/(BaP + BeP)	0,91	0,95	0,05	0,07	0,27	0,86	0,78	<0,5: Fotólise
								~0,5: Partículas frescas
InP/(InP + BgP)	0,31	0,59	0,62	0,62	0,68	0,58	0,52	0,2 – 0,5: Combustão de petróleo
								>0,5: Combustão de madeira ou carvão

* Esteve et al. 2006; Niu et al. 2007; Ravindra et al. 2008a; Ravindra et al. 2008b; Tobiszewsk, 2012.

Tabela 2.9 - Concentração total, razões diagnósticas e fontes de HPA para as amostras gasosas coletadas em 2015 e 2016.

	PUF		Intervalo / Fonte*
	2015	2016	
Σ HPA (ng m ⁻³)	2,1	52,2	-
BMM-HPA/AMM-HPA	1,40	0,66	<1: Pirogênico
			>1: Petrogênico
Flu/(Flu + Pir)	0,94	0,33	<0,5: Queima gasolina
			>0,5: Queima de carvão
Ant/(Ant + Fen)	0,07	0,74	>0,1: Pirogênico
			<0,1: Petrogênico
Flt/(Flt + Pir)	0,09	0,40	<0,4: Petrogênico
			0,4 – 0,5: Queima de combustíveis fósseis
BaA/(BaA + Cri)	0,29	0,25	<0,2: Petrogênico
			>0,35: Emissões veiculares
BaP/(BaP + BeP)	0,80	0,90	<0,5: Fotólise
			~0,5: Partículas frescas
InP/(InP + BgP)	0,42	0,68	0,2 – 0,5: Combustão de petróleo
			>0,5: Combustão de madeira ou carvão

* Esteve et al. 2006; Niu et al. 2007; Ravindra et al. 2008a; Ravindra et al. 2008b; Tobiszewsk, 2012

As campanhas apresentaram maior dispersão da razão BaA/(BaA+Cri) do que na relação BaP/(BaP+BeP). Comparativamente, dentre estes HPA, os que possuem menor massa molecular ($m/z = 228$), referentes à razão BaA/(BaA+Cri), as fontes de emissão foram bem divididas entre petrogênicas e emissões veiculares, representando mais de 62% dos valores obtidos (Fig. 2.12), já a relação dos HPA com maior massa molecular ($m/z = 252$) BaP/(BaP+BeP), a contribuição de partículas frescas correspondeu a 78% do cálculo total destes compostos.

É possível observar que as amostras coletadas em 2017 (CAP) e 2018 estiveram bem agrupadas (Figura 2.12), este fato deve a possibilidade de tanto BaA e Cri quanto BaP e BeP terem sido emitidos por uma fonte predominante para

cada um destes isômeros, por isso os valores destas razões foram próximos em cada uma das amostras das campanhas citadas, corroborando com a ideia sobre a influência de uma fonte majoritária no perfil de emissão desta região.

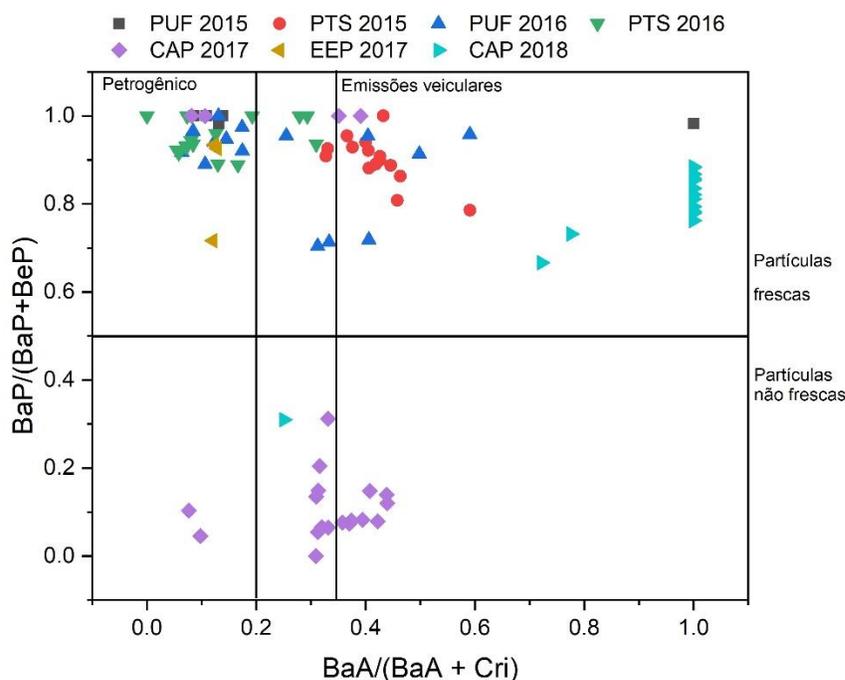


Figura 2.12 - Razões diagnósticas calculadas para amostras em fase gasosa e particulada coletadas próximas ao polo de Capuava.

A predominância de HPA de baixa massa molecular versus HPA de alto peso molecular apresentou perfil diversificado de acordo com as diferentes campanhas realizadas no entorno do polo (Figura 2.13). Com relação à amostragem realizada em 2015, os HPA-BMM corresponderam a 22% e 77% para a fase particulada e gasosa respectivamente, e a porcentagem dos HPA-AMM representou 78% e 23% para PTS e PUF, evidenciando a predominância de HPA leves em amostras gasosas e de HPA pesados no particulado. Em 2016, a contribuição de HPA de baixa massa molecular foi de 31% e 55% para particulado total e gasosos; para os HPA de alta massa molecular, a porcentagem foi igual a 69% e 45% em PTS e PUF. Ambas as fases corroboram que tanto os gases quanto o material particulado apresentam contribuições significativas de HPA em sua composição. Nas

campanhas que coletaram particulado fino, os perfis de contribuição foram similares, correspondendo nos HPA-BMM a 31% em CAP2017, 28% em EEP2017 e 17% para CAP2018; já os HPA-AMM demonstraram maior relevância no MP_{2.5}, como esperado, com percentagens iguais a 69% (CAP2017), 72% (EEP2017) e 83% (CAP2018).

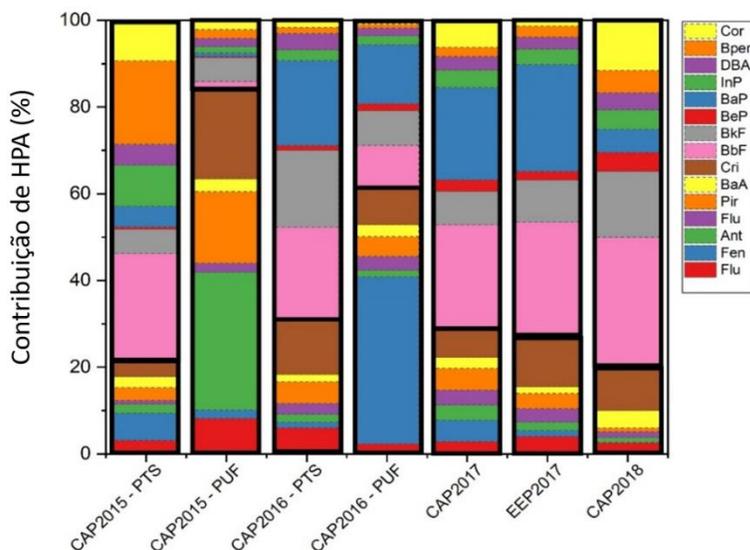


Figura 2.13 - Contribuição de HPA determinados nas amostras coletadas no entorno de Capuava.

2.4.3. Risco mutagênico e carcinogênico para HPA

Neste estudo foram analisados o equivalente carcinogênico relativo ao BaP (BaP-TEQ) e o equivalente mutagênico relativo ao BaP (BaP-MEQ) para os HPA. Os valores foram obtidos a partir da multiplicação da concentração de cada HPA classificado como carcinogênico ou possivelmente carcinogênico pelo respectivo fator equivalente de carcinogenicidade (TEF) para obter o potencial risco carcinogênico (NISBET; LAGOY, 1992) ou pelo fator equivalente de mutagenicidade (MEF) para o potencial risco mutagênico (DURANT et al., 1996).

O BaP-TEQ (Equação 2.2) e o BaP-MEQ (Equação 2.3) para os HPA foram calculados a partir das equações:

$$(BaP - TEQ)_{HPA} = [BaA] \times 0,1 + [Cri] \times 0,01 + [BbF] \times 0,1 + [BkF] \times 0,1 + [BaP] \times 1 + [InP] \times 0,1 + [DBA] \times 5 + [BPer] \times 0,01$$

Equação 2.2

$$(BaP - MEQ)_{HPA} = [BaA] \times 0,082 + [Cri] \times 0,0017 + [BbF] \times 0,25 + [BkF] \times 0,11 + [BaP] \times 1 + [InP] \times 0,31 + [DBA] \times 0,29 + [BPer] \times 0,19$$

Equação 2.3

Para os nitro-HPA foi possível estimar o BaP equivalente (BaP-TEQ_{nitro-HPA}) através do produto (Equação 2.4) entre as concentrações do nitro-HPA e dos respectivos fatores equivalentes carcinogênicos (TEQ) (OEHHA, 2011; DE OLIVEIRA GALVÃO et al., 2017).

$$(BaP - TEQ)_{nitro-HPA} = [1 - NPir] \times 0,1 + [4 - NPir] \times 0,1 + [6 - NCri] \times 10,0 + [2 - NFlu] \times 0,01$$

Equação 2.4

De acordo com a OMS, o valor de risco unitário (RU) para câncer de pulmão para um determinado período de exposição de HPA é igual a $8,7 \times 10^{-5} \text{ (ng m}^{-3}\text{)}^{-1}$, isto significa que há incidência de 87 casos de câncer de pulmão a cada 10.000 pessoas que sofrem de exposição crônica a 1 ng m^{-3} de BaP durante 70 anos de vida (WHO, 2000). Desta forma, o risco de câncer de pulmão (RCP) é calculado a partir da multiplicação do BaP-TEQ pelo RU (CALLÉN; ITURMENDI; LÓPEZ, 2014), conforme a equação a seguir (Equação 2.5):

$$RCP = BaP - TEQ \times RU$$

Equação 2.5

Para avaliar o potencial risco carcinogênico e mutagênico para a exposição aos HPA determinados nas amostras coletadas foram calculados o BaP equivalente (BaP-TEQ e BaP-MEQ). Os valores foram obtidos a partir do produto das concentrações de oito HPA considerados mutagênicos e carcinogênicos pelos seus

respectivos fatores carcinogênicos ou mutagênicos, conforme descrito anteriormente no item 2.3.2, valores acima de 1,0 são considerados potencialmente perigosos para o desenvolvimento de câncer nos seres humanos (WHO, 2000; IARC, 2016). O gráfico a seguir (Figura 2.14) apresenta os respectivos BaP-TEQ para todos os sítios amostrados neste estudo. O BaP-TEQ para CAP2015 foi de 2,1 para a soma da concentração de HPA em PTS e PUF, sendo a menor contribuição dentre todas as áreas, já a média para 2016 esta soma (PTS + PUF) foi a maior, igual a 22,3. Dentre o particulado fino, CAP2017 e EEP2017 demonstraram médias maiores (CAP = 20,7 e EEP = 16,0) do que a amostragem de 2018 (7,3). Em relação aos sítios de amostragens escolhidos em pontos afastados do polo petroquímico (SPA2015 e ABC2016), 2015 apresentou BaP-TEQ maior (SPA = 6,7) do que as amostras de CAP para este ano, já em 2016, ABC (18,9) exibiu menor valor do que CAP.

Observou-se que, embora a concentração total de HPA tenha variado bastante no entorno do complexo petroquímico com os anos, porém todas as campanhas apresentaram riscos potenciais carcinogênicos para a saúde humana. Os valores neste trabalho foram até trinta vezes superior do que os resultados obtidos para aerossol coletado em uma área industrial do Rio Grande do Sul (0,64), com diferentes indústrias, como siderúrgicas, usinas a carvão e um complexo petroquímico (AGUDELO-CASTAÑEDA; TEIXEIRA, 2014).

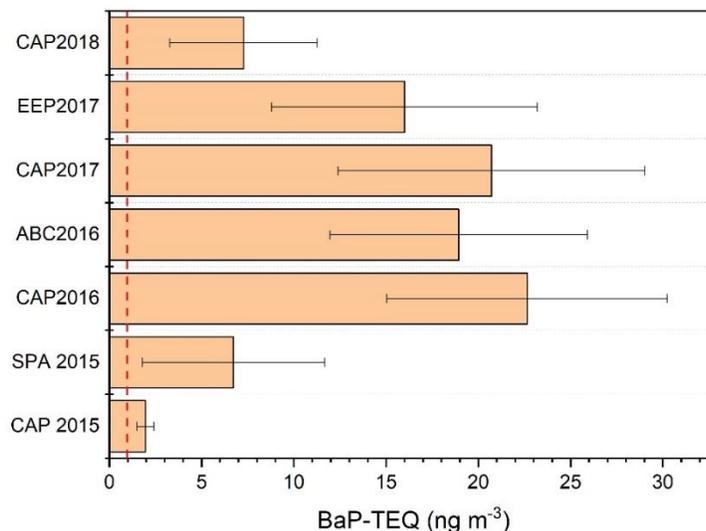


Figura 2.14 - Valor médio de BaP-TEQ para todos os sítios de amostragem.

Em seguida foi calculado o Risco para Câncer de Pulmão (RCP), de acordo com a OMS, o risco unitário (UR) para uma exposição a concentração constante de BaP, é $8,7 \times 10^{-5} (\text{ng m}^{-3})^{-1}$. Isto é, há uma incidência de 87 casos de câncer de pulmão para 100.000 pessoas submetidas à exposição crônica a 1 ng m^{-3} BaP ao longo de 70 anos de vida (WHO, 2000). Os valores de RCP para os sítios estudados são mostrados na Tabela 2.10.

A campanha CAP2015 apresentou o menor valor dentre os RCP calculados, sendo igual a 18×10^{-5} , ou seja, para 2015, poderiam ocorrer 18 casos de câncer de pulmão para cada 100.000 pessoas expostas cronicamente a 1 ng m^{-3} BaP durante de 70 anos de vida. O valor obtido para SPA deste mesmo ano foi superior: 160×10^{-5} , isto é, 160 casos a cada 100.000 pessoas. Em 2016, as amostras coletadas em CAP exibiram maior potencial para desenvolvimento de câncer pulmão do que as amostras de ABC; sendo igual a 197 casos a cada 100.000 pessoas para o primeiro sítio e 164 casos para 100.000 indivíduos no segundo ponto de amostragem.

Para 2017, as amostras de CAP demonstraram maior risco de exposição do que em EEP, oferecendo risco de 159 e 131 casos a cada 100.000 indivíduos, respectivamente. Por fim, 2018 apresentou o segundo menor valor, sendo igual a 64×10^{-5} que correspondeu a 64 casos em 100.000 pessoas sujeitas a exposição de BaP por um período de 70 anos. De acordo com a literatura, valores maiores do que um em cada dez mil (10^{-4}) são considerados graves (US EPA, 2017). O RCP obtido em estudo realizado na área industrial de Cubatão ($3,7 \times 10^{-4}$) (ALLEN et al., 2008) foi menor do que os valores obtidos para todos os sítios de amostragens neste trabalho, exceto para CAP 2015.

Tabela 2.10 - Valor obtido para risco de câncer de pulmão para as campanhas de amostragens do presente estudo.

Sítio	RCP	UR (WHO, 2000)
CAP 2015	18x10 ⁻⁵	
SPA 2015	160x10 ⁻⁵	
CAP2016	197x10 ⁻⁵	
ABC2016	164x10 ⁻⁵	8,70x10 ⁻⁵
CAP2017	159x10 ⁻⁵	
EEP2017	131x10 ⁻⁵	
CAP2018	64x10 ⁻⁵	

Ao analisar o BaP-MEQ para a soma dos oito HPA (BaP, BaA, Cri, BbF, BkF, InP, DBA e BPer) (Figura 2.15) observa-se que em CAP2016 (19,8) o potencial risco mutagênico foi o maior dentre todos os anos, seguido de SPA 2015 (17,7), ABC 2016 (16,2), CAP 2017 (13,8), EEP 2017 (12,9), CAP 2018 (4,0) e, o menor valor, CAP 2015 (1,0). Além disso, os HPA que mais contribuíram para os BaP-equivalentes calculados para os sítios próximos ao polo petroquímico foram o BbF, BkF e BaP. Os valores obtidos para o potencial risco mutagênico da HPA foram maiores em todas as campanhas comparados ao potencial carcinogênico para as amostras, isto se deve ao fato de que a mutação é um processo primário para muitas doenças, e sabe-se que os mecanismos mutagênicos desempenham papel fundamental em muitos tipos de câncer que são doenças que geram células malignas através de mudanças no genoma (CLAXTON; WOODALL, 2007; MOORTHY; KUMAR; POONGAVANAM, 2017).

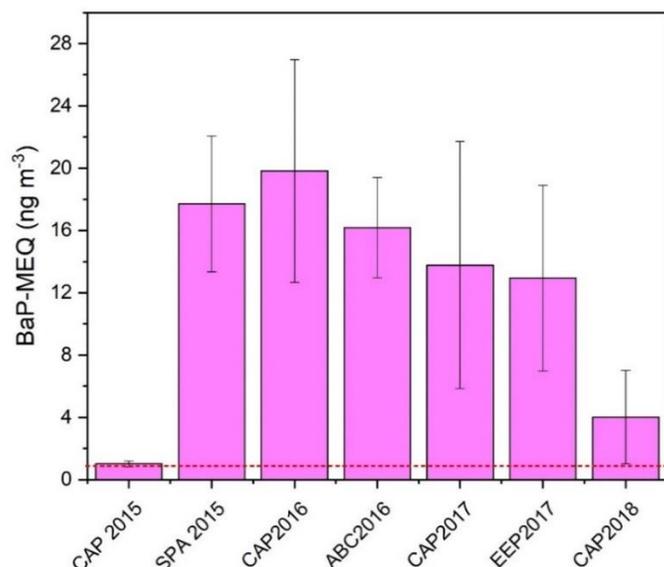


Figura 2.15 - Valor médio de BaP-MEQ para todas as campanhas.

2.4.4. Concentração de nitro-HPA

A literatura mostra que a concentração dos nitro-HPA pode ser entre 2 e 1000 vezes menor do que a concentração dos HPA parentais (BAMFORD; BAKER, 2003), por isso, alguns resultados apresentados a seguir exibiram concentrações menores do que os respectivos catorze compostos que foram identificados nas amostras coletadas em CAP2015 (Figura 2.16). O 4-nitropireno obteve maior concentração para PTS ($0,3\text{ng m}^{-3}$); de acordo com estudo anterior, este composto mostrou maior potencial carcinogênico em camundongos do que o BaP (OEHHA, 2011). Já na fase gasosa, o 7-nitrobenz(a)antraceno ($0,2\text{ng m}^{-3}$) foi predominante. O 1-nitropireno, composto com alta atividade mutagênica (IARC, 2016), foi detectado nas duas fases: $0,9$ e $0,5\text{ng m}^{-3}$, para MP e PUF, respectivamente. Também foram identificados compostos emitidos pela queima de diesel e gasolina, como 6-nitrobenzo(a)pireno, 3-nitrobenzantrona e 6-nitrocriseno (ENYA et al., 1997; RINGUET et al., 2012).

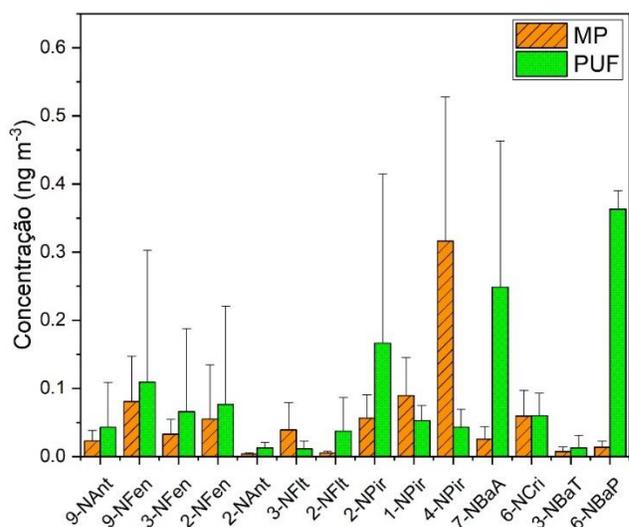


Figura 2.16 - Concentração média de nitro-HPA determinado nas amostras de PTS e PUF coletadas em 2015.

A concentração total de nitro-HPA, considerando a soma das fases particulada e gasosa foi de 1 ng m^{-3} , a concentração total de HPA para estas mesmas amostras foi cinco vezes maior do que a soma de nitro-HPA. Nesta campanha, os altos índices pluviais (Figura 1.14) podem ter afetado a disponibilidade destes compostos em atmosfera assim como o período que a amostras foram coletadas, uma vez que, na primavera, as temperaturas mais elevadas favorecem a partição gás/partícula (LEE et al., 2018). Em estudo anterior realizado em uma cidade rural a 60 km de Hong Kong, a concentração total de nitro-HPA para MP + PUF foi igual a 4 ng m^{-3} (HUANG et al., 2014).

Para as campanhas de 2016, foram determinados nove nitro-HPA, dentre os quais as amostras coletadas em CAP apresentaram maior concentração na fase gasosa do que na particulada para 67% dos compostos estudados, já no ABC, as concentrações no PUF foram maiores para 55% dos compostos (Figura 2.17). Em CAP, o 6-nitrobenzo(a)pireno, que já demonstrou alta tumorigenicidade em ratos (EL-BAYOUMY et al., 1982), apresentou maior concentração em PTS (1 ng m^{-3}), enquanto o 2-nitrofluoreno, conhecido por ter características mutagênicas mais acentuadas do que seu precursor Flu (CICCIOLI et al., 1996), foi predominante em

PUF (7ng m^{-3}). Para o sítio que não recebia influências do polo, ABC, o 9-nitrofenantreno foi o composto majoritário tanto em PTS (3ng m^{-3}) quanto em PUF (3ng m^{-3}). O 9-NFen foi relacionado, em estudos anteriores, a queima de diesel e a formação de aerossol secundário (FU; HERRENO-SAENZ, 1999; SOUZA et al., 2014b).

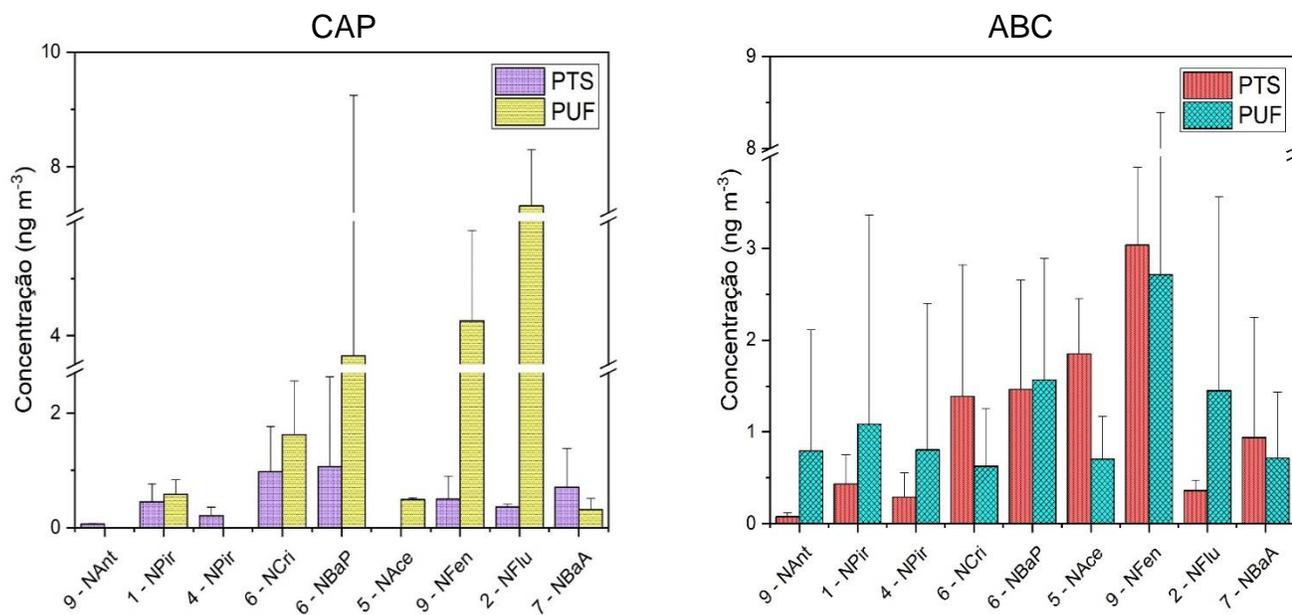


Figura 2.17 - Concentração média e desvio padrão de nitro-HPA determinados em 2016 para PTS e PUF.

A soma total das concentrações de nitro-HPA para PTS e PUF foi igual a 7ng m^{-3} para CAP e 9ng m^{-3} para ABC. As fontes de emissões mais conhecidas de nitro-HPA são a exaustão veicular e a formação *in situ* (AMADOR-MUÑOZ et al., 2011); como o sítio ABC está localizado entre as principais vias de Santo André (Av. Lions e Av. Lauro Gomes), a circulação e, conseqüentemente, a emissão veicular é maior nessa área, sendo um dos fatores que contribuíram para esta diferença nas concentrações observada nestas duas amostragens. Comparativamente, em CAP, a concentração total de HPA nitrados foi maior para as amostras de 2016 do que as de 2015, evidenciando como fatores meteorológicos podem contribuir para a disponibilidade de certas espécies na atmosfera.

Em 2017, primeiro ano de coleta de MP_{2.5} e com dois pontos de amostragem no entorno do polo petroquímico, observou-se um perfil de contribuição diferente entre esses dois pontos (Figura 2.18). Para CAP, o composto com maior concentração foi o 2-nitrofluoreno (2ng m⁻³), esta campanha demonstrou grande contribuição de ventos oriundos da área do polo (Figura 1.13). Em estudo anterior realizado em Porto Alegre, num local urbano cercado por diferentes indústrias, como refinaria de petróleo e siderúrgicas, a concentração do 2-NFlu foi menor (0,5ng m⁻³) (TEIXEIRA et al., 2011) do que foi observado no presente estudo. Em EEP, o nitro-HPA majoritário foi o 6-nitrocriseno (4ng m⁻³) que já foi reconhecido por ser responsável por produzir adutos de DNA em células de pulmão e fígado humanos (DELCLOS et al., 1989).

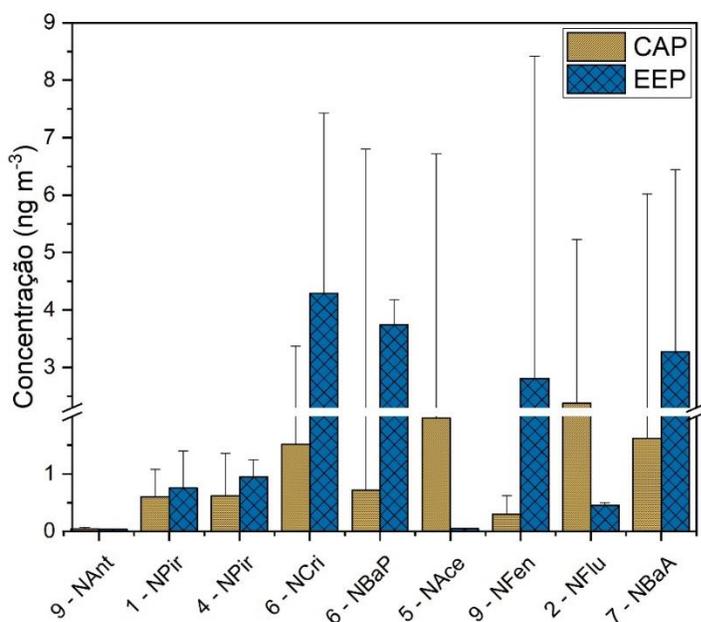


Figura 2.18 - Concentração média para nitro-HPA determinados no entorno do polo petroquímico em 2017.

A soma total de nitro-HPA foi igual a 6ng m⁻³ tanto para CAP quanto para EEP, respectivamente. Em trabalho conduzido num túnel em Birmingham (Reino Unido) com predominância de emissões de veículos leves, a concentração total de nitro-HPA foi menor do que deste trabalho (3ng m⁻³) (KEYTE; ALBINET;

HARRISON, 2016). O 6-Nitrobenzo(a)pireno e o 6-nitrocriseno, que foram identificados em ambas amostragens em 2017, são classificados como marcadores da queima de diesel (GUTTENPLAN et al., 2007).

Para as amostras coletadas em 2018, sete nitro-HPA foram determinados (Figura 2.19). O 2-nitrofluoreno foi o composto mais abundante (2ng m^{-3}) representando 32% dentre todos os nitros quantificados. O 1-nitropireno, composto conhecido por ser mutagênico (IARC, 2016) e o 7-nitrobenzo(a)antraceno, formado principalmente por reações atmosféricas (RINGUET et al., 2012), contribuíram com 10% e 9% do total de nitro-HPA determinados nas amostras. A soma total de nitro-HPA foi de 4ng m^{-3} , valor 4 vezes menor do que a soma de HPA para esta amostragem.

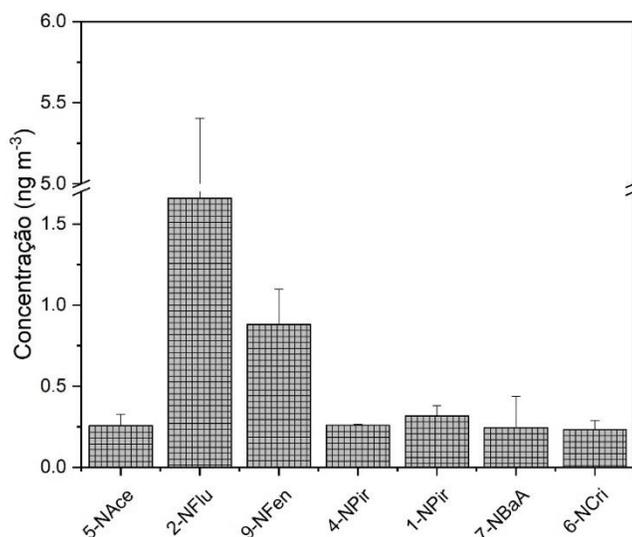


Figura 2.19 - Distribuição média de nitro-HPA determinados nos sítios próximos ao polo petroquímico em 2018.

2.4.5. Razões diagnósticas para nitro-HPA

De maneira geral, tanto os HPA quanto os nitro-HPA são produzidos principalmente a partir da queima incompleta de matéria orgânica. Porém, muitos estudos mostraram que a disponibilidade destes compostos varia devido a fatores como temperatura e disponibilidade de gases hidroxila ou NO_3 na atmosfera. Como

os HPA são formados em altas temperaturas e podem ser parcialmente nitrados na presença de óxidos de nitrogênio, a formação de nitro-HPA comparada ao seu HPA parental pode aumentar com o aumento da temperatura. Assim sendo, a porcentagem de nitro-HPA formados a partir da combustão de carvão, que ocorre por volta de 900°C, pode ser menor do que os que são formados na queima de diesel, que ocorre aproximadamente a 2.700°C. Esta diferença sugere que a razão entre HPA mono-nitrado e seu HPA parental é um bom indicador para a diferenciação das fontes de emissões diretas (BAMFORD; BAKER, 2003; TANG et al., 2005). A concentração de nitro-HPA emitidos por motores a diesel é normalmente de 1 a 2 vezes maior do que os emitidos a partir de motores a gasolina. Assim, normalmente ocorre um aumento na razão nitro-HPA/HPA parental com o aumento da temperatura de combustão

O 1-nitropireno (1-NPir) é o nitro-HPA mais abundante em emissões de queima de diesel, e não é formado a partir de reações de fotooxidação na atmosfera. Este composto também já foi detectado em emissões de queima de gasolina, ou seja, o 1-NPir é emitido estritamente por fontes diretas (MARINO; CECINATO; SISKOS, 2000; TEIXEIRA et al., 2011). Neste contexto, razões como 1-NPir/Pir e 6-NBaP/BaP foram significativamente diferentes em emissões de veículos a diesel, queima de carvão e combustão de gasolina (MUSA; MEUSEL, 2017). Estas razões podem ser empregadas para distinção do perfil de emissão em determinadas áreas com base nas fontes predominantes de nitro-HPA (TANG et al., 2005; HAYAKAWA, 2016). A tabela a seguir (Tabela 2.11) apresenta a relação nitro-HPA/HPA parental para alguns compostos determinados neste trabalho bem como seus valores na literatura.

Tabela 2.11 - Razões diagnosticas para os nitro-HPA e seus HPA precursores.

	NHPA/HPA	1-NPir/Pir	6-NBaP/BaP	Referência
CAP2015 - PTS	0,9	3,0	0,4	Presente estudo
CAP2015 - PUF	0,4	0,02	0,9	
CAP2016 - PTS	0,1	0,3	0,2	
CAP2016 - PUF	0,2	0,2	0,8	
CAP2017	0,1	0,3	0,1	
EEP2017	0,2	0,6	0,3	
CAP2018	0,2	1,4	0,3	
Combustão de diesel	0,1	0,36 – 0,50	0,08 – 0,10	Tang et al., 2005;
Queima de carvão	0,0001	0,007 – 0,01	0,005 – 0,009	Hayakawa, 2016.

O uso das razões de nitro-HPA é menos comum e mais recém estabelecida nas pesquisas relacionadas ao MP do que as razões diagnósticas para HPA, por isso existem poucos trabalhos que apresentam valores de referência para comparação. As relações NHPA/HPA, 1-NPir/Pir e 6-NBaP/BaP apresentaram valores mais próximos aos obtidos para combustão de diesel, confirmando o impacto de emissões de combustíveis fósseis na proximidade do polo quando comparado a outras fontes de emissões conhecidas. Todas as campanhas apresentaram menor concentração de nitro-HPA do que de HPA, como observado na razão NHPA/HPA que variou de 0,07 a 0,95, sendo o maior valor observado em CAP2015 – PTS, quando foi notada a menor concentração de HPA totais dentre as amostragens. Já a relação 1-NPir/Pir apresentou maiores valores em CAP2015 – PTS (3,05) e CAP2018 (1,45); em 2015, o Pir foi um dos HPA com menor concentração na fase particulada e o 1-NPir apresentou concentração quase três vezes maior do que seu HPA parental; em 2018 este mesmo comportamento foi observado, e a concentração de Pir foi duas vezes menor do que seu nitro-HPA. Por fim, a degradação do HPA e formação do nitro-HPA são fenômenos comuns de ocorrer na atmosfera, por exemplo, o BaP é o HPA mais reativo, e, de acordo com

a literatura, até 50% deste composto, quando emitido por fontes primárias, pode sofrer degradação (RINGUET et al., 2012). Desta forma, a razão 6-NBaP/BaP pode indicar se o BaP sofreu ou não alto índice de degradação para formação do 6-NBaP. Como a razão foi menor que 1 para todos os anos de amostragem, a influência do BaP foi mais significativa para estes sítios do que a versão nitrada deste composto.

2.4.6. Risco carcinogênico para nitro-HPA

O equivalente de benzo(a)pireno (BaP-TEQ_{Nitro-HPA}) também foi estimado para os compostos nitrados. Os BaP-TEQ foram determinados em MP e na soma das fases particulada e gasosa a partir de fatores de potência relativa (RPF) estabelecidos em estudos anteriores (OEHHA, 2011; US EPA, 2016b) e estão ilustrados na Figura 2.20. Os maiores valores foram observados em CAP2016 (16) e CAP2017 (14), porém todos os sítios ultrapassaram o limite de exposição para BaP de 1ng m⁻³ (WHO, 2000). Poucos estudos relataram o equivalente de BaP associado ao nitro-HPA. Em amostras de MP₁₀ coletadas na região amazônica durante o período de seca, o BaP-TEQ_{Nitro-HPA} foi igual a 1 (DE OLIVEIRA GALVÃO et al., 2018), mais próximo do valor recomendado pela OMS.

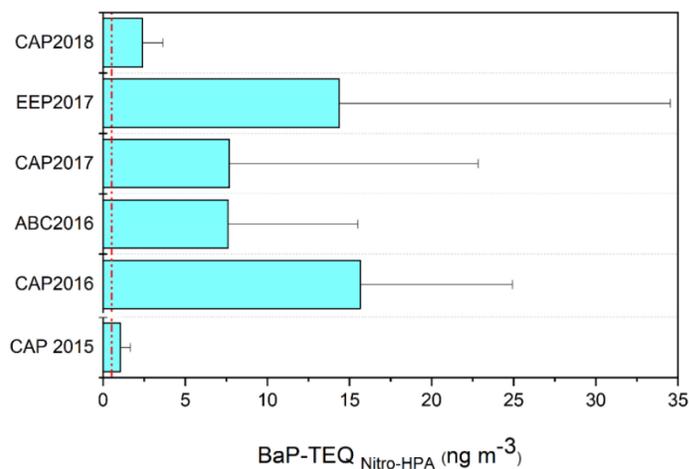


Figura 2.20 - Valor médio de BaP-TEQ Nitro-HPA para todas as campanhas.

2.4.7. Concentração de oxi-HPA

Cinco oxi-HPA foram determinados em todas as campanhas. Em 2015, o 1,4-benzoquinona (1,4-Bqn) ficou abaixo do LQ, sendo possível quantificar apenas quatro compostos tanto na fase gasosa quanto na particulada (Figura 2.21). A 9,10-antraquinona (9, 10 – Ant) foi a mais abundante nas amostras de PTS (456pg m⁻³), já o benzo(a)antra-7,12-diona (BaAd) foi o composto com maior concentração em PUF (418pg m⁻³). A formação dos oxi-HPA está associada à combustão incompleta da matéria orgânica pela adição de oxigênio molecular ou de oxigênio radicalar ao HPA precursor com rearranjos sequenciais (JARIYASOPIT et al., 2014). A soma total de oxi-HPA foi igual a 733pg m⁻³ e 1269pg m⁻³ para PTS e PUF, respectivamente. A predominância dos oxi-HPA em fase gasosa está em concordância com a literatura, uma vez que em temperaturas mais elevadas, estes compostos são favorecidos pela partição gás/partícula e são majoritários nos gases (LEE et al., 2018).

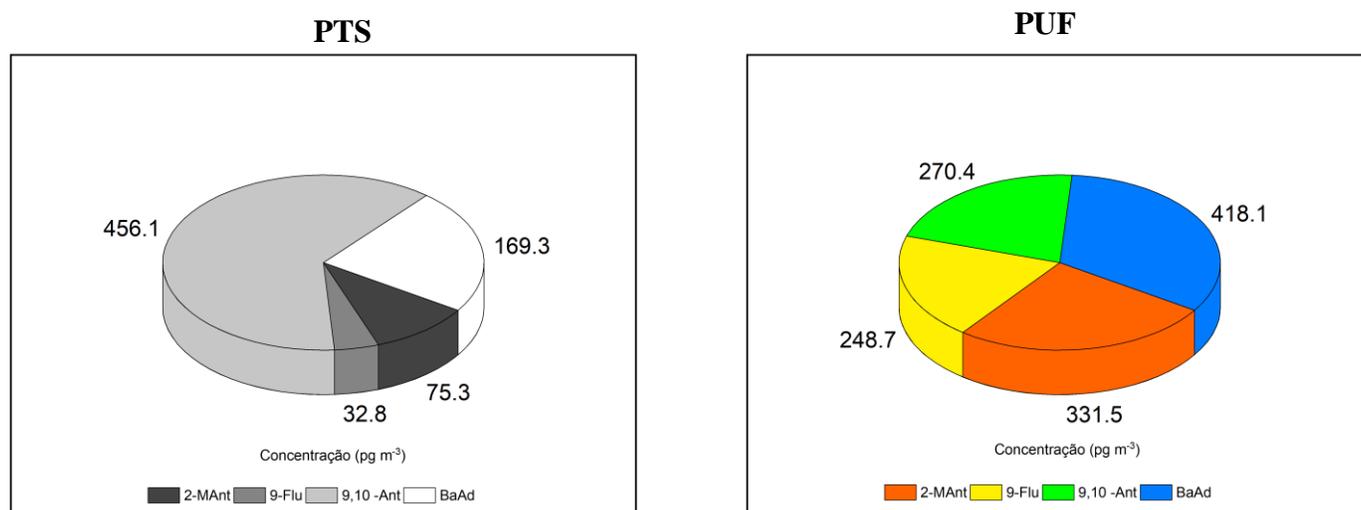


Figura 2.21 - Concentração média (pg m⁻³) de oxi-HPA determinados em PTS e PUF coletados próximos ao complexo petroquímico em 2015.

No inverno de 2016, as amostras coletadas no entorno do polo apresentaram maior concentração de oxi-HPA comparadas à primavera de 2015, e os cinco compostos foram quantificados (Fig. 2.22). O BaAd foi predominante em PTS

(1885pg m⁻³) e o 1,4-Bqn em PUF (1123pg m⁻³). Este efeito pode ser explicado pelas diferentes tendências sazonais entre as duas campanhas, no inverno a formação de camadas de inversão térmica favorece o aprisionamento de poluentes em baixa atmosfera (WALGRAEVE et al., 2010), além disso a partição gás/partícula dos oxi-HPA também aumenta seus níveis de concentração (KARAVALAKIS et al., 2010). A 9-Fluorenona (9-Flu) é conhecida por ser um marcador de emissão de diesel (NOCUN; SCHANTZ, 2013). Nesta campanha, a 9-Flu correspondeu a 26% do total de HPA no MP e 32% no PUF. Seu precursor, o fluoreno, é um HPA com baixo peso molecular e geralmente prevalece na fase gasosa. A concentração total de oxi-HPA foi de 5702 pg m⁻³ e 3400 pg m⁻³ para a fase particulada e gasosa, respectivamente, tais valores são até sete vezes maiores do que os observados no ano anterior (Figura 2.22).

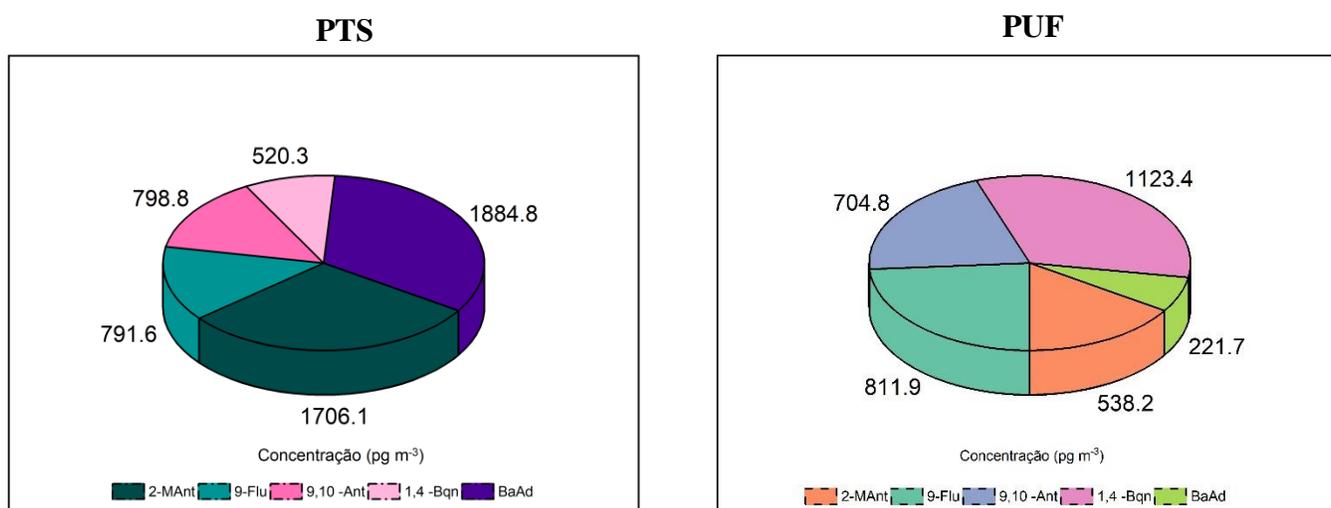


Figura 2.22 - Concentração média de oxi-HPA determinados em CAP2016.

A amostragem conduzida simultaneamente em 2016 em local afastado do polo (ABC) apresentou concentrações de oxi-HPA (Figura 2.23) menores do que as observadas em CAP2016. Os cinco oxi-HPA foram detectados em todas as amostras analisadas, sendo o 9, 10 – Ant (618pg m⁻³) predominante em PTS e o 2-metilantraquinona (2-MAnt = 445pg m⁻³) majoritário em PUF. O 2-MAnt é suspeito de ser carcinogênico para humanos e, estudos mostram que foi identificado em amostras de petróleo e de poeira oriunda da indústria de madeira (GORI et al.,

2009). A soma total de oxi-HPA foi igual a 1083pg m⁻³ e 1236pg m⁻³ para a fase particulada e gasosa, respectivamente, valores até cinco vezes menores do que os resultados obtidos para as amostras coletadas em CAP no mesmo período. Em amostras de MP₁₀ coletadas durante o inverno em área urbana em Seoul, Coréia do Sul, a soma dos cinco oxi-HPA (1670pg m⁻³) (LEE et al., 2018) foi maior do que o presente estudo.

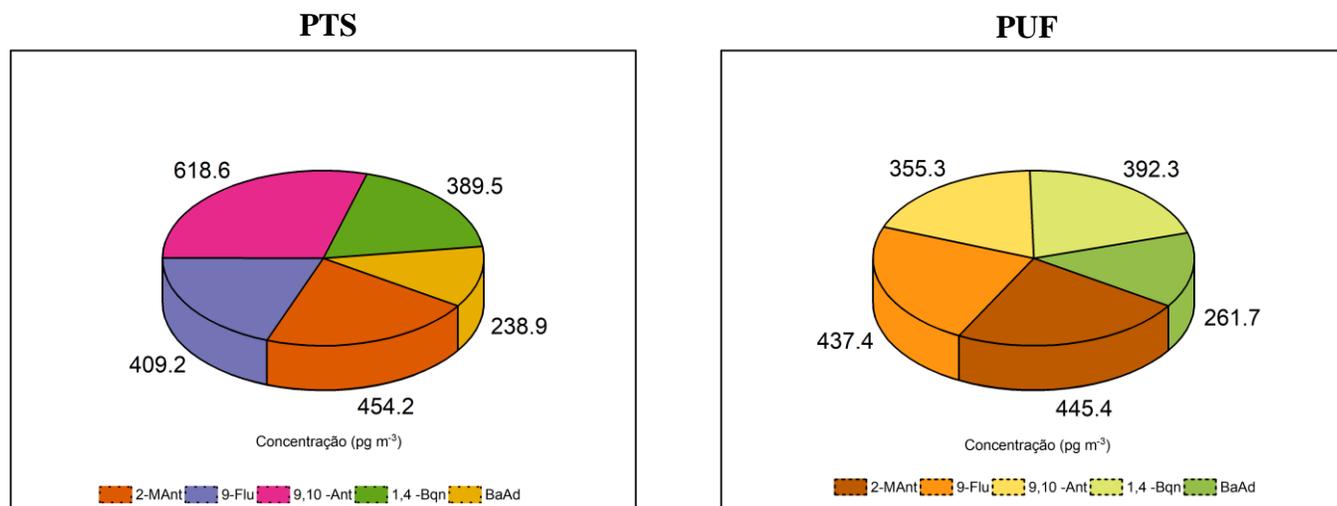


Figura 2.23 - Concentração média de oxi-HPA em amostras de PTS e PUF coletadas no inverno de 2016 em ABC.

De acordo com Albinet e coautores, mais de 90% dos oxi-HPA encontram-se no MP fino (ALBINET et al., 2008). Assim, as amostragens realizadas a partir de 2017 foram possíveis estabelecer os perfis de concentração dos oxi-HPA e diferencia-los dos observados nas amostras de particulado total, nos anos anteriores. Nas campanhas de 2017, em CAP foram quantificados os cinco oxi-HPA, já em EEP somente quatro compostos foram determinados (Figura 2.24). O composto majoritário em CAP foi o 2-MAnt (368pg m⁻³) e em EEP foi o 1, 4-Bqn (3134pg m⁻³) (Fig. 2.24). A concentração total de oxi-HPA foi igual a 1282pg m⁻³ e 3542pg m⁻³ para CAP e EEP, respectivamente. O valor de CAP2017 foi similar a concentração total obtida para o PTS em CAP2016, confirmando que esses compostos oxigenados estão presentes predominantemente na fração fina do MP. Em estudo realizado em Mount Tai, na China, com grande impacto de queima de

biomassa, a concentração total de oxi-HPA (4200pg m^{-3}) em $\text{MP}_{2.5}$ foi quatro vezes maior do que o estudo atual. Além disso, a ausência de pluviosidade no período de amostragem (inverno), pode ter colaborado para concentração dos poluentes.

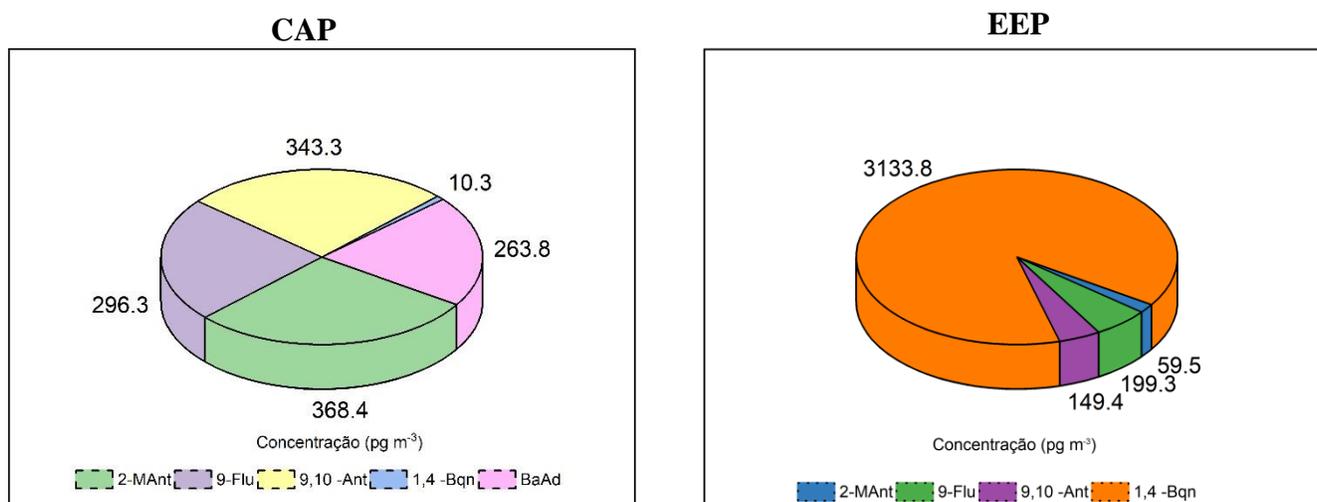


Figura 2.24 - Concentração média de oxi-HPA em amostras de $\text{MP}_{2.5}$ coletadas em 2017.

Por fim, nas amostras coletadas em 2018, assim como ocorreu em 2017, foram identificados e determinados os cinco oxi-HPA (Fig. 2.25). O oxi-HPA com maior concentração foi o BaA (969pg m^{-3}) e a soma total foi igual a 2545pg m^{-3} , correspondendo a maior concentração total para as amostras coletadas em Capuava. Alguns trabalhos sugerem que o 2-MAnt pode ser usado como um traçador de emissão veicular (ALAM et al., 2013), nesta campanha, este composto foi o segundo mais abundante (733pg m^{-3}). A queima de biodiesel pode emitir oxi-HPA em maior concentração do que a queima de óleo diesel. Como a alta concentração de oxigênio no biodiesel proporciona combustão em temperaturas mais elevadas, ocorre formação de mais NO_x , favorecendo o aumento de HPA oxigenados (KARAVLAKIS et al., 2010).

Em amostras de MP_{10} coletadas durante o inverno de 2010 na cidade de São Paulo, o 9,10-Ant apresentou concentração igual a 1064pg m^{-3} (PEREIRA, 2018), valor quase três vezes maior do que o obtido neste estudo. Já para o MP_{10} coletado no mesmo período na cidade de Lima (Peru), a concentração média 9,10-Ant

(381pg m⁻³) (PEREIRA, 2018) foi similar ao valor deste composto em CAP2018 (Figura 2.25).

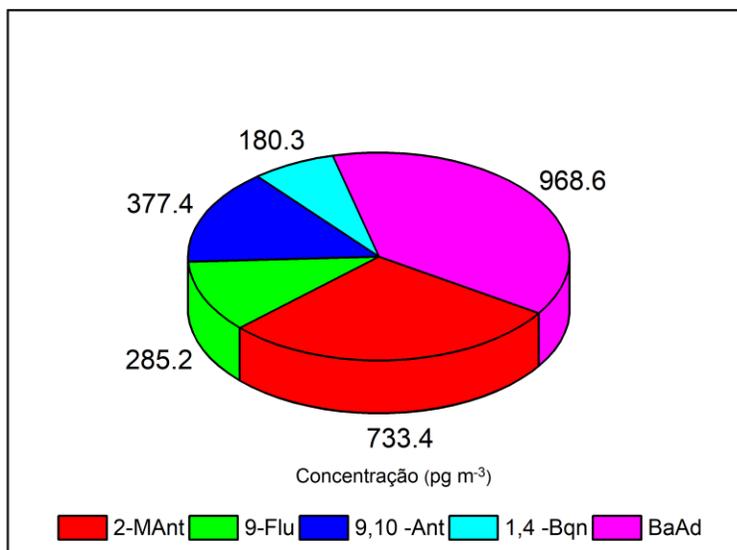


Figura 2.25 - Concentração de oxi-HPA determinados nas amostras coletadas em CAP2018.

Os oxi-HPA podem ser formados tanto por reações na atmosfera, originando compostos secundários, quanto por emissões diretas. A formação secundária ocorre quando os HPA precursores são expostos a uma atmosfera oxidante, ou seja, com alta concentração de ozônio (LUNDSTEDT et al., 2007). Os compostos oxigenados produzidos de forma secundária são considerados os produtos terminais dos HPA, devido às inúmeras etapas de reações até que seja obtido o produto final (IDOWU et al., 2019). Por isso, afim de verificar a influência da concentração de ozônio troposférico na formação de oxi-HPA secundários, foi construído um gráfico de concentração média de ozônio e concentração total média de oxi-HPA em relação aos dias de amostragem para as amostras coletadas em 2018 (Figura 2.6). As concentrações de ozônio para o período de amostragem foram extraídas dos dados disponibilizados pela CETESB (QUALAR, 2019).

O primeiro dia de amostragem apresentou a maior concentração média de oxi-HPA (4724pg m⁻³) e foi antecedido por um dia com alta concentração de ozônio disperso (dia 0 = 40µg m⁻³); o mesmo comportamento foi observado no dia

correspondente a segunda maior concentração de oxi-HPA totais (dia 06 = 3714 $\mu\text{g m}^{-3}$) que foi precedido por uma alta disponibilidade de ozônio (dia 05 = 41 $\mu\text{g m}^{-3}$) na atmosfera local (Figura 2.26). Contudo, o dia de maior concentração de ozônio troposférico (dia 07 = 44 $\mu\text{g m}^{-3}$), não foi sucedido por uma alta concentração de oxi-HPA (dia 08 = 1555 $\mu\text{g m}^{-3}$). Desta forma, a partir da análise dos dados obtidos para as amostras de 2018, verificou-se que alguns dias onde ocorreu alta concentração de oxi-HPA totais, foram precedidos por uma alta concentração de ozônio, podendo indicar que a formação de oxi-HPA secundários nestes dias esteve relacionada à concentração de ozônio disperso no dia anterior ao da amostragem, porém tal comportamento não foi diagnosticado em todos dias de amostragem, uma vez que o dia de maior concentração de ozônio (dia 07) não foi sucedido por uma máxima concentração de oxi-HPA. No entanto, o controle das fontes de emissão dos precursores de ozônio pode ser uma forma efetiva para limitar a velocidade de formação dos oxi-HPA de origem secundária.

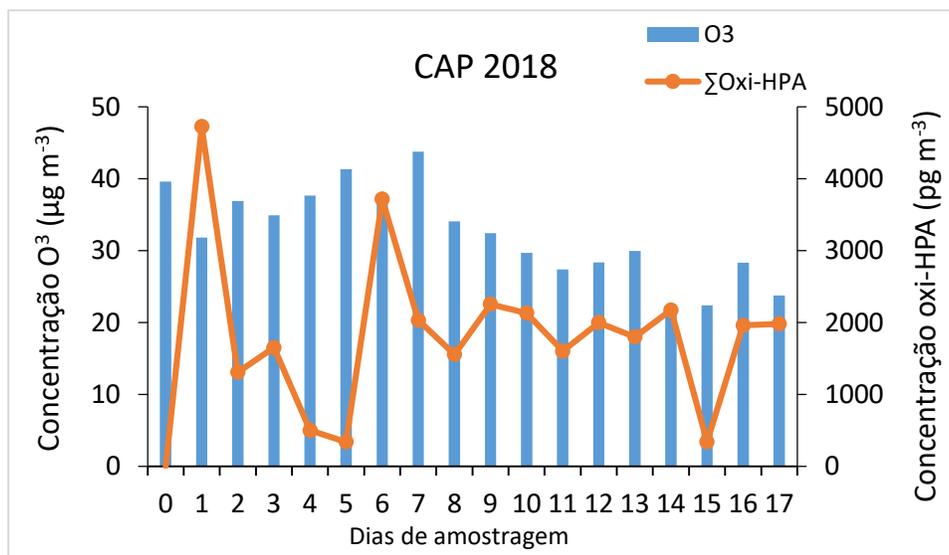


Figura 2.26 - Concentração diária de ozônio e de oxi-HPA total para as amostras coletadas em CAP2018.

2.4.8. Correlação entre os HPA e seus derivados

Os coeficientes de correlação de Pearson normalmente são empregados afim de verificar a relação entre duas medidas, no caso deste estudo foram

utilizadas as concentrações obtidas para HPA, nitro e oxi-HPA, para demonstrar a ligação e a relação linear. Quando o coeficiente de correlação é maior do que 0,7, considerou-se que os compostos apresentam forte ligação. Desta forma, foram calculados os coeficientes de Pearson para os compostos determinados em cada campanha realizada nos arredores de Capuava. Na Figura 2.27 estão representados os coeficientes de correlações para os compostos individuais de cada campanha. Para diferenciar qual composto está sendo correlacionado com o descrito no eixo x, foram fixadas cores diferentes para cada composto ao longo do gráfico, sendo que a cor adotada para cada composto pode ser checada ao verificar no gráfico a cor apresentada quando o composto em questão apresentou correlação igual a 1. Por exemplo, o fluoreno será representado pela cor cinza escuro em todos os gráficos (Figura 2.27), desta forma, a primeira sigla do eixo x “Flu” corresponde ao valor 1 no eixo y, representando a correlação entre “Flu” e “Flu” para a mesma campanha. Assim, toda vez que a cor cinza escuro aparecer após a posição do “Flu” designada no eixo x, tal valor corresponderá à correlação entre Flu e o composto descrito no eixo x.

Para CAP2015, as maiores correlações estiveram mais presentes em PTS do que em PUF (Figura 2.27). O fluoranteno (Flt) e o pireno (Pir); o benzo(a)antraceno (BaA) e o benzo(a)pireno (BaP); o indeno[1, 2, 3 – c, d]pireno (InP) e o coroneno (Cor) estiveram bem correlacionados; o 3-nitrofenantreno (3-NFen) e o 1-nitropireno (1-NPir) também exibiram boa correlação, assim como a 9-fluorenona (9-Fluo) esteve bem conectada a 9, 10 – antraquinona (9, 10-Ant); tais resultados indicam alta probabilidade dos compostos que apresentaram boa correlação terem sido emitidos pelas mesmas fontes. Nas amostras gasosas de CAP2015, foi observado um menor número de compostos bem correlacionados comparado às amostras de PTS. O fluoranteno (Flt) e o Pir; o benzo(b)fluoranteno (BbF) esteve fortemente correlacionado ao 2-nitropireno (2-NPir), composto de origem secundária (TEIXEIRA et al., 2011); e o 2-nitrofenantreno (2-NFen) demonstrou forte conexão com a 2-metilantraquinona (2-MAnt) (0,8).

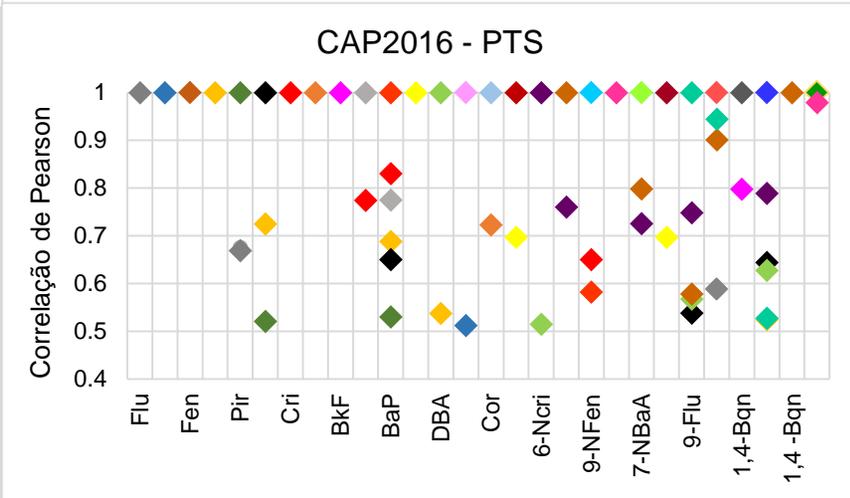
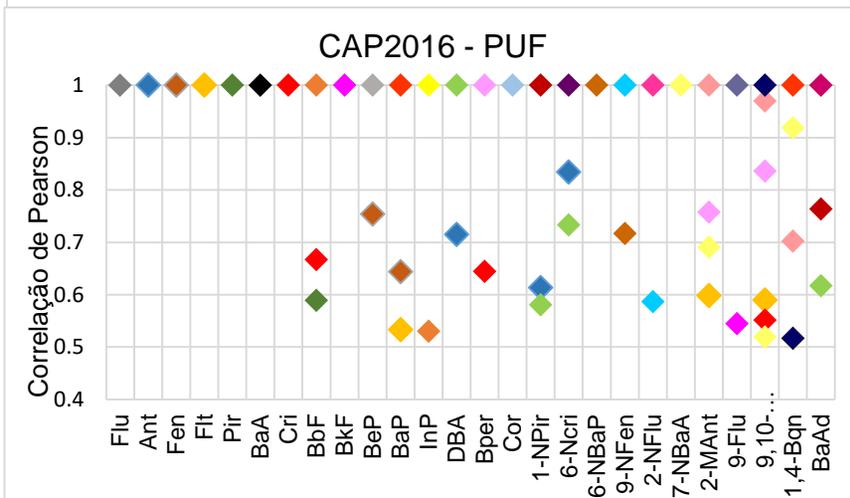
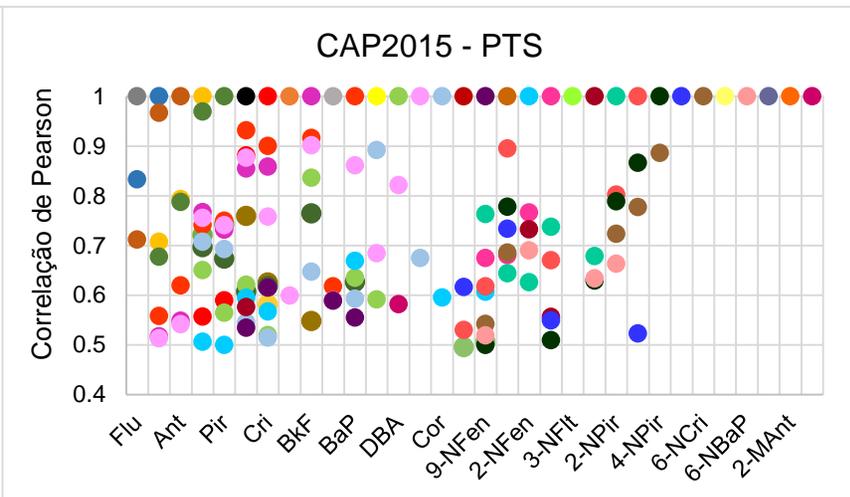
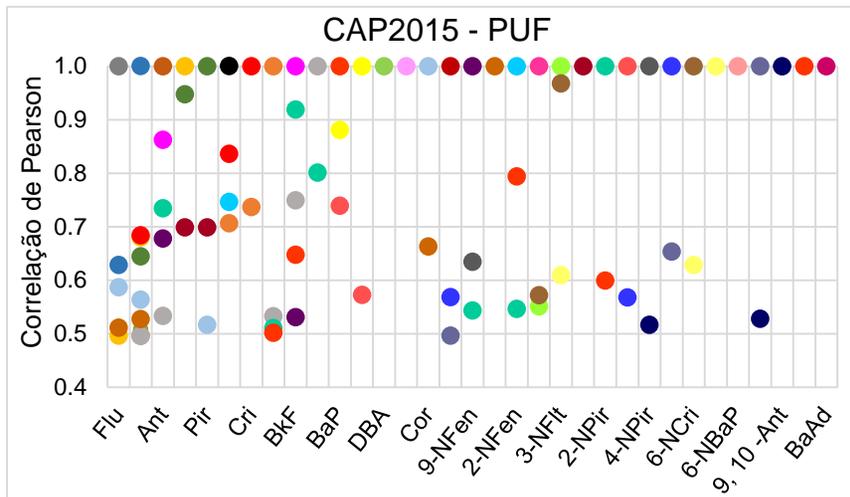
Na campanha de 2016, para as amostras de PTS, os HPA que apresentaram maior coeficiente foram: o Flt e o BaA; o Cri e o BaP. O BkF exibiu forte conexão

com o 9-Fluo; o 1-NPir, identificado em amostras de células de pulmão de pessoas com câncer em estudo no Japão (TOKIWA et al., 1993) esteve fortemente relacionado ao 4-nitropireno (4-NPir). Com relação aos resultados de PUF para CAP2016, o Fen apresentou correlação com BeP; o antreceno (Ant) com o 6-nitrocriseno (6-NCri); o BPer mostrou forte conexão com a 9,10-Ant; já o 2-MAnt esteve ligado ao 9, 10-Ant, composto emitido por fontes primárias (WANG et al., 2011).

Nas amostras de particulado fino coletadas em 2017, as classes de HPA apresentaram maiores correlações entre si. Fen apresentou boa correlação com Cri; assim como o BaA, que demonstrou forte conexão com InP; e o DBA com o InP. Para os nitro-HPA, o 4-NPir e o 6-NCri exibiram bom vínculo, assim como o 6-NCri, assim como para os oxi-HPA, para a 9-Flu e a 9, 10-Ant mostraram forte conexão.

A campanha de 2018 foi a que apresentou maior número de coeficientes próximos a um. Os HPA e derivados ficaram bem correlacionados, como foi observado para o Flu, e o Flt; o BaP demonstrou boa correlação com o InP, assim como o Cor, que esteve bem relacionado com o InP; o 9-NFen apresentou bom coeficiente com o Pir; e o 7-nitrobenzo(a)antraceno (7-NBaA) mostrou boa correlação com o BaAd.

A partir destes cálculos, fica evidente que os compostos determinados neste capítulo mostraram uma forte ligação para muitos dos HPA e seus derivados que foram quantificados nas diferentes campanhas. Este fator é um indicativo entre os compostos de que há uma fonte de emissão comum, seja via emissões diretas (fontes primárias) ou a partir de reações fotoquímicas que ocorrem quando os compostos estão dispersos na atmosfera e reagem com radicais hidroxila ou NO_x (fontes secundárias).



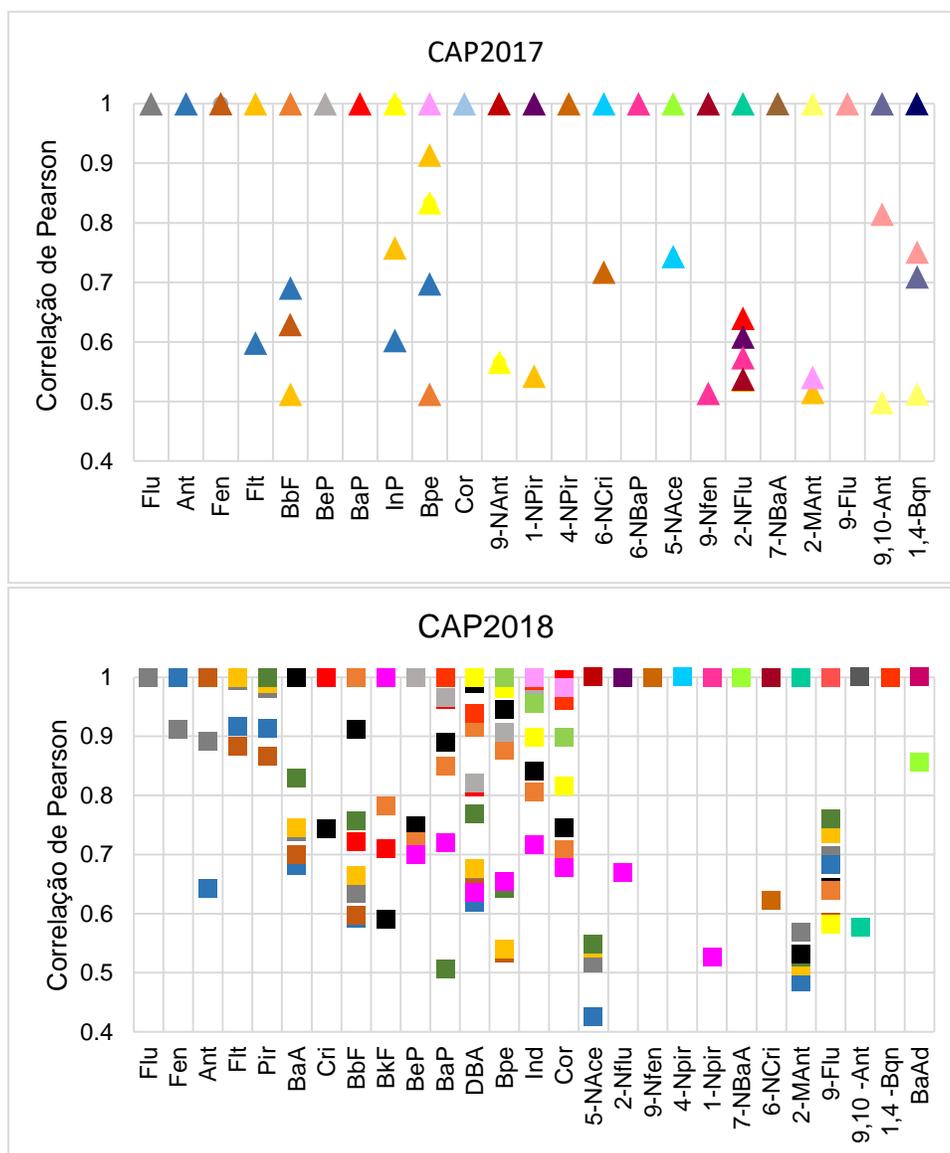


Figura 2.27- Correlação de Pearson para HPA, nitro e oxi-HPA das amostras coletadas em Capuava entre 2015 e 2018.

2.5. Conclusão do capítulo

Neste capítulo, um amplo conjunto de compostos foi determinado nas amostras de partículas e gases coletadas nas diferentes áreas de São Paulo, com foco principalmente na região do polo de Capuava. As medições de HPA mostraram similaridade na distribuição de compostos individuais ao longo dos anos de amostragem para as campanhas próximas ao polo.

Em 2015, o BaP apresentou a menor concentração dentre os HPA para as amostras de PTS em CAP, já para as amostras de SPA, o BaP esteve entre os compostos com maior concentração, sendo a concentração total de HPA 10 vezes maior na cidade de São Paulo do que em Capuava. Em 2016, os HPA de baixa massa molecular foram dominantes na fase gasosa já os de alta massa molecular foram majoritários no MP e o BaP esteve entre os compostos de maior concentração em CAP. As amostras coletadas simultaneamente no ABC, apresentaram concentrações próximas às observadas na região do polo, possivelmente devido à forte influência de tráfego veicular, em especial veículos movidos à diesel, já que este sítio se encontra próximo a vias de grande movimentação na cidade. E o material particulado fino coletado em 2017 demonstrou também forte contribuição de BaP nas amostras. Já para a campanha de 2018, o coroneno, marcador de emissões veiculares, esteve entre os HPA predominantes. Para as razões diagnósticas, os HPA demonstraram forte influência de processos antrópicos como queima de combustíveis fósseis, e emissões petrogênicas. Foi calculado o BaP equivalente (BaP-TEQ e BaP-MEQ) para avaliar o potencial risco carcinogênico e mutagênico nas amostras coletadas, e todas as campanhas apresentaram valores superiores ao recomendado pela OMS.

Os nitro-HPA, compostos com alto índice carcinogênico, de acordo com estudos anteriores, estiveram presentes em todas as campanhas realizadas próximas ao polo, com concentrações predominantes nas campanhas de particulado fino (2017 e 2018), dentre eles, destacou-se o 9-nitrofluoranteno, marcador de queima de diesel. O equivalente de benzo(a)pireno (BaP-TEQ_{Nitro-HPA}) também foi estimado para os compostos nitrados e apresentou valores maiores do que o equivalente de BaP calculado anteriormente para os HPA e maiores do que o recomendado pela OMS, chegando a ser dez vezes maior do que estudos conduzidos na Amazônia, por exemplo. Os oxi-HPA demonstraram forte contribuição de compostos relacionados a queima de diesel, como a 9-fluorenona, além da 2-metilantraquinona, suspeita de ser carcinogênica para humanos.

Em geral, os HPA, nitro e oxi demonstraram influência predominante de fontes antrópicas e as amostras de material particulado fino apresentaram maior

potencial carcinogênico e/ou mutagênico para a população que vive próxima ao polo. Contudo, não foi possível distinguir se os compostos eram emitidos por fontes locais estacionárias, como as indústrias, ou por fontes móveis como veículos leves e pesados que circulam diariamente na região.

Além disso, a grande variação nos níveis ambientais de HPA e seus derivados nitrados e oxigenados ao longo dos anos sofreu influência direta dos parâmetros meteorológicas. Diferentes fontes locais de emissão, bem como o transporte de longo alcance de outras áreas urbanas ou industriais também podem ter afetado as concentrações.

**Capítulo 3: *Hidrocarbonetos
marcadores geoquímicos***

3.1. Introdução

O conceito de *marcador geoquímico* compreende um grupo de compostos orgânicos de origem conhecida e que se apresenta total ou parcialmente preservado em amostras ambientais. Além disso, estes compostos possuem características específicas, como a estrutura molecular estável, suscetível a sofrer pouca ou nenhuma alteração durante um determinado período (EGANHOUSE, 1997; BROCKS; SUMMONS, 2003). Os marcadores geoquímicos tornaram-se uma ferramenta comum para a reconstrução histórica das fontes de emissão bem como de condições geológicas, biológicas e climáticas, e são largamente utilizados em estudos ambientais (SIMONEIT; CARDOSO; ROBINSON, 1990; MEDEIROS, 2000).

As classes dos hidrocarbonetos apresentam comportamentos distintos no meio ambiente em relação ao tempo de residência, estabilidade, mecanismos de transporte e distribuição. Assim, o estudo sobre a origem do MP onde estes compostos encontram-se aglomerados deve ser feito considerando as múltiplas classes de hidrocarbonetos e suas diferentes fontes de emissão (MEDEIROS, 2000; MOHIALDEEN; HAKIMI; AL-BEYATI, 2015). Neste capítulo será discutida a contribuição dos *n*-alcanos, hopanos e alcenos para as amostras analisadas neste trabalho.

3.1.1. *n*-Alcanos

Os *n*-alcanos são hidrocarbonetos alifáticos saturados de cadeia linear que podem ser emitidos por fontes naturais ou antrópicas. Esta classe contém compostos não polares e relativamente estáveis na atmosfera (LEE et al., 2002). A determinação de *n*-alcanos auxilia no estudo em relação a origem dos aerossóis atmosféricos devido à baixa reatividade e volatilidade destes compostos, o que os torna traçadores adequados para determinar a origem das partículas. A distribuição de homólogos indica diferentes fontes de poluição (KEMENADE et al., 2014).

Em comparação com os HPA e seus derivados nitrados e oxigenados, existem poucos estudos sobre o potencial toxicológico dos *n*-alcanos e seus efeitos

adversos à saúde (GILL; RATLEDGE, 1972; ALVES et al., 2016). Contudo, sabe-se que a lipofilicidade destes compostos permite uma rápida penetração através das membranas e nos tecidos. Em baixas concentrações, os *n*-alcanos podem causar irritação respiratória ou cutânea. Já em altas concentrações, pode ocorrer eczema agudo da pele e edema pulmonar. Verificou-se também que os *n*-alcanos penetram rapidamente nas fibras nervosas, onde podem causar degeneração dos axônios, interrompendo a transferência de impulsos (YU et al., 2011).

Dependendo da temperatura ambiente, os hidrocarbonetos alifáticos na fase particulada podem volatilizar e passar para a fase gasosa, reagindo com os radicais hidroxila, produzindo água e um radical alquila, por meio de uma abstração de hidrogênio. Uma vez formados, os radicais alquilas são convertidos por meio de reações em radicais alquilperoxilas (**ROO·**) e alcoxilas (**RO·**), que posteriormente atuam como precursores da formação de ozônio, conforme mostrado nas reações a seguir (ANDRADE et al., 2002). Os efeitos tóxicos desses oxidantes fotoquímicos são amplamente reconhecidos na literatura, que inclui doenças respiratórias como asma e problemas cardiovasculares (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000; YU et al., 2011).



Com relação a sua origem e distribuição, os *n*-alcanos podem ser derivados de fontes biológicas, como bactérias marinhas, fitoplâncton e, por vias terrestres, as fontes majoritárias são a partir da queima de biomassa e das ceras de plantas vasculares, as quais são caracterizadas por cadeias moleculares longas e com número ímpar de carbonos (C₂₃ a C₃₅) (Figura 3.1), com predomínio de compostos C₂₇, C₂₉ ou C₃₁, de acordo com o tipo de vegetação (SIMONEIT; CARDOSO; ROBINSON, 1990; ANDREOU; RAPSOMANIKIS, 2009).

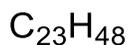
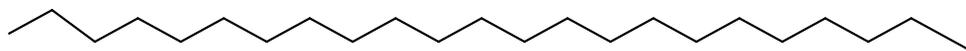


Figura 3.1 - Estrutura de um *n*-alcano

Já os compostos originários de fontes antropogênicas são predominantemente emitidos por combustão incompleta de combustível fóssil, volatilização de lubrificantes veiculares, detritos de pneus e ressuspensão de poeira (ROGGE et al., 1993a; ABU-ALLABAN et al., 2003), e estes ficam aglomerados nas partículas finas. Nas áreas urbanas, os homólogos emitidos por fontes antrópicas não apresentam distribuição característica (READMAN et al., 2002). Os diferentes tipos de petróleo apresentam uma composição de *n*-alcanos com número de carbonos que varia de 1 a 40, sem predomínio do carbono ímpar ou par (ROGGE et al., 1993b). Em decorrência dos processos de refino do óleo bruto, cada derivado do petróleo possui uma faixa de *n*-alcanos majoritários (Tabela 3.1) (SPEIGHT; ARJOON, 2012).

Tabela 3.1 - Temperatura média de fracionamento de óleo bruto e cadeia predominante

Derivado	Temperatura de destilação (°C)	Cadeia carbônica predominante
Gás natural	< 25	C ₃ – C ₄
Gasolina	40 – 150	C ₄ – C ₁₀
Nafta	150 – 200	C ₁₀ – C ₁₂
Querosene	200 – 250	C ₁₂ – C ₁₆
Diesel	250 – 300	C ₁₆ – C ₂₀
Óleo lubrificante	300 – 400	C ₂₀ – C ₂₆
Óleo residual	> 400	> C ₂₅

Diversos trabalhos apontam a importância dos *n*-alcanos como marcadores de fontes de poluição atmosférica, pois as concentrações de seus homólogos e a forma como eles se distribuem direcionam sobre a fonte de emissão. Porém os *n*-

alcanos só foram efetivamente adotados como marcadores da poluição a partir da década de 90 (SIMONEIT; CARDOSO; ROBINSON, 1990; ROGGE et al., 1993a, 1993b). Desde então, essa classe de compostos tem sido utilizada para diferenciar a contribuição de fontes biogênicas versus antropogênicas no MP atmosférico.

3.1.2. Hopanos

Os compostos mais utilizados como marcadores de petróleo são os hopanos, que são compostos triterpenos pentacíclicos e possuem um esqueleto carbônico de estrutura naftênica contendo entre 27 e 35 átomos (Figura 3.2), arranjados em quatro anéis de seis membros e um anel de cinco membros. Os hopanos possuem baixa volatilidade, não são facilmente degradados e são relativamente estáveis na atmosfera (SPEIGHT, 2013). Por isso, ao longo dos anos esses compostos têm sido adotados como marcadores moleculares para a contribuição de emissões de produtos do petróleo na atmosfera (WU; GENG, 2016). Esses compostos já foram identificados em amostras de petróleo bruto (SIMONEIT, 1984; ALVES et al., 2016), óleos lubrificantes (ZAKARIA et al., 2000), material particulado de exaustão veicular (ROGGE et al., 1993a), aerossóis urbanos (SIMONEIT et al., 1991; DIDYK et al., 2000) e poeira asfáltica (OMAR et al., 2001).

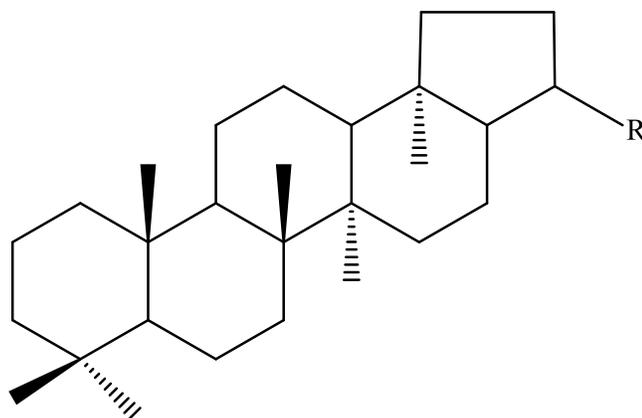


Figura 3.2 - fórmula estrutural geral dos hopanos.

Os hopanos são derivados de membranas celulares de organismos procarióticos e têm como principal precursor o bacteriohopanotetrol, composto

encontrado em membranas de estruturas unicelulares, como as bactérias e as cianobactérias (OMAR et al., 2001; GAGNI; CAM, 2007) que estão presentes no processo de formação do petróleo bruto. Para melhor entendimento da contribuição destes compostos na composição do petróleo, a seguir, será brevemente explicado as etapas de formação do óleo bruto.

3.1.2.1. Formação do petróleo

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e não hidrocarbonetos em quantidades variáveis. Quando ocorre no estado líquido em reservatórios de abaixo da superfície ou em superfície, é denominado de óleo bruto. Em termos elementares, o petróleo é composto essencialmente por carbono (80 a 90% em peso), hidrogênio (10 a 15%), enxofre (até 5%), oxigênio (até 4%), nitrogênio (até 2%) e outros elementos em concentrações traço, como níquel, e vanádio (PGT, 2007; SPEIGHT, 2013). De maneira simplificada, o petróleo é gerado a partir da matéria orgânica acumulada em rochas sedimentares, que são chamadas de rochas geradoras; este processo é dividido em três etapas: a diagênese, a catagênese e a metagênese (PETERS; MOLDOWAN, 1991; EICKHOFF et al., 2014).

A diagênese ocorre quando a matéria orgânica depositada na rocha sofre degradação bioquímica a partir da atividade de microrganismos e em seguida por mudanças químicas (como perda de grupos funcionais e polimerização), que resultam numa progressiva condensação da matéria orgânica, sob baixas temperaturas (até 1000 m e 50°C), se origina o querogênio, definido como a fração insolúvel da matéria orgânica presente nas rochas sedimentares.

Em seguida, na etapa da catagênese, o querogênio é submetido a temperaturas maiores (de 50 a 150°C), o que resulta na formação de óleo e gás úmido. O final da catagênese é atingido quando o querogênio perde boa parte de suas cadeias alifáticas. Por último, na metagênese, as temperaturas atingem faixas muito elevadas (acima de 150 – 200°C), a matéria orgânica é representada basicamente por gás e um resíduo de mistura líquido e sólido (PGT, 2007; DA CRUZ; MARSAIOLI, 2012).

O termo maturação do petróleo refere-se ao processo de modificação na composição da matéria orgânica através da evolução térmica. Uma amostra de óleo é chamada de imatura quando o querogênio encontra-se na fase de diagênese e ainda não ocorreu a geração de volumes significativos de petróleo. Ao passar pela catagênese, a rocha geradora é classificada como madura, e é quando o querogênio passa inicialmente pela chamada “janela de óleo”, estágio em que predomina largamente a geração dos hidrocarbonetos líquidos sobre os gasosos. Ainda durante a catagênese, sob temperaturas mais elevadas, o querogênio passa pela zona regressiva de geração de óleo, na qual aumenta a proporção de *n*-alcanos de baixo peso molecular. No final da catagênese, início da metagênese, a rocha geradora atingiu a “janela de gás”, onde a produção de gás supera a geração de compostos no estado líquido, sendo considerada senil (PGT, 2007; DA CRUZ; MARSAIOLI, 2012; SPEIGHT, 2013). A Tabela 3.2 apresenta a classificação de acordo com o estágio de produção do petróleo.

Tabela 3.2 - Etapas de formação e características do óleo bruto.

Estágio	Nível de maturação	Características
Diagênese	Imaturo	Querogênio
Catagênese	Maduro	Zona do óleo
		Zona regressiva
		Zona de gás úmido
Metagênese	Senil	Zona de gás seco

3.1.2.2. Desenvolvimento dos hopanos

Como mencionado anteriormente, os hopanos possuem como principal precursor o bacteriohopanotetrol, composto encontrado em membranas de organismos procarióticos. Como o arranjo estereoquímico desse composto na configuração [17 β (H),21 β (H)] é termodinamicamente instável, no estágio da diagênese, inicia-se a transformação deste precursor em configurações mais estáveis (SINNINGHE DAMSTÉ et al., 1995). A reação de formação dos hopanos é ilustrada a seguir (Figura 3.3).

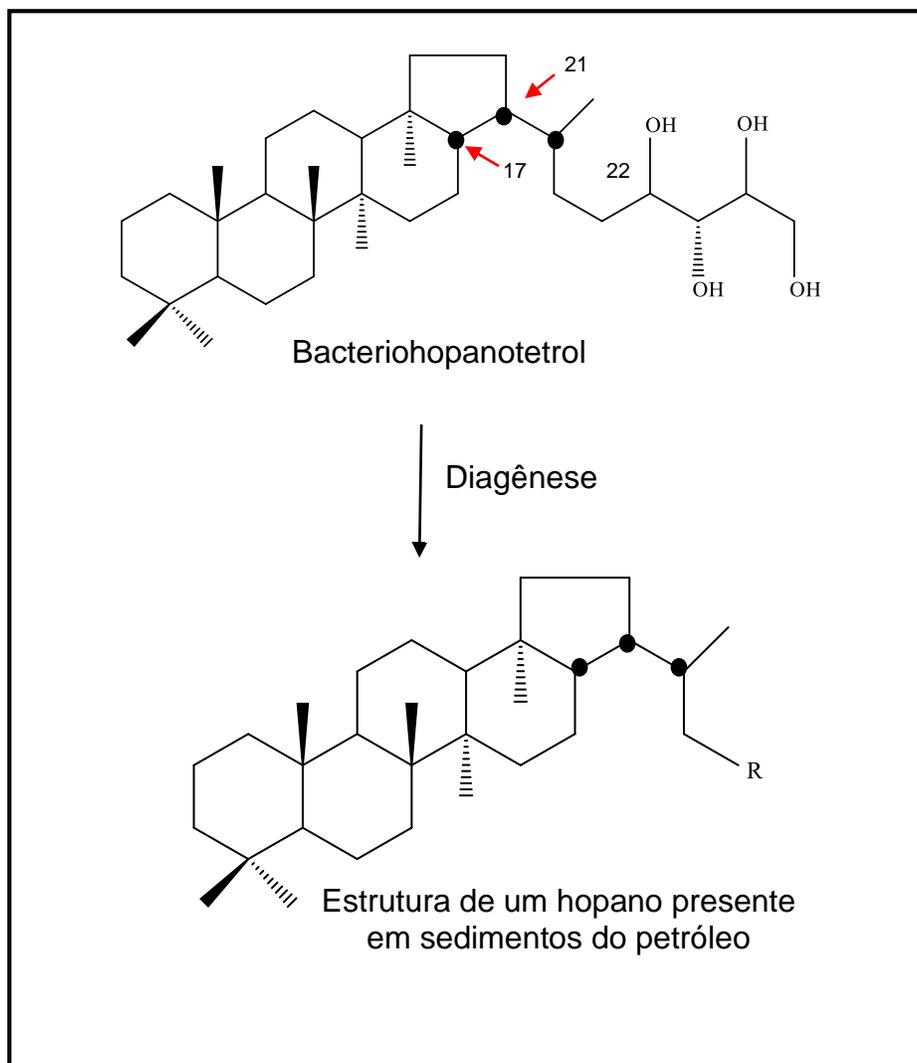


Figura 3.3 - Reação de formação dos hopanos a partir do bacteriohopanotetrol.

Assim, os produtos formados podem adquirir configurações mais estáveis que seu precursor com configuração $\alpha\beta$ ou $\beta\alpha$ (COIMBRA, 2007). Devido a estabilidade dos hopanos comparado a outros hidrocarbonetos, Zakaria e colaboradores (2000) propuseram a utilização destes compostos para distinguir as emissões oriundas do petróleo de emissões urbanas. Os hopanos não são produzidos durante a queima de combustíveis fósseis como gasolina e diesel porque tais compostos estão presentes em frações do petróleo com temperaturas de ebulição mais elevadas, e são encontrados em óleos lubrificantes ou asfalto como partículas ou micro gotículas (OMAR et al., 2001; ALVES et al., 2016).

Estudos anteriores utilizaram a identificação de hopanos para determinar a maturidade geológica do petróleo através da soma dos diferentes homólogos desta classe de compostos (ZAKARIA et al., 2000; GAGNI; CAM, 2007), sendo possível classificar o petróleo como imaturo, maduro ou senil através de cálculos já estabelecidos (WIEDEMANN, 2006; ALVES et al., 2016).

3.1.3. Mistura complexa não resolvida (MCNR)

Os resultados da análise de extratos de hidrocarbonetos alifáticos por cromatografia a gás caracterizam-se, normalmente, pela presença de compostos com boa resolução acompanhados por um conjunto de compostos sem resolução, chamados de mistura complexa não resolvida (MCNR ou do inglês, *Unresolved Complex Mixture* – UCM). A MCNR é identificada sob a forma de uma rampa uni ou bimodal nos cromatogramas (Figura 3.4) (OROS; SIMONEIT, 2001; BOOTH et al., 2007).

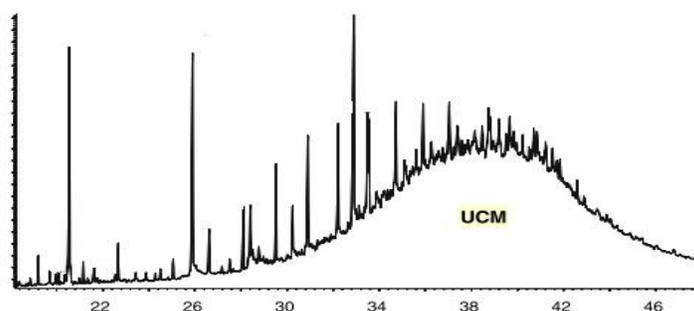


Figura 3.4 - Rampa do cromatograma de CG em amostra típica de aerossol. Adaptado de Omar, et al. 2007

A MCNR é composta por uma mistura de isômeros estruturalmente complexos e homólogos de hidrocarbonetos ramificados e cíclicos que não pode ser resolvida por colunas capilares no processo da cromatografia gasosa (FARRINGTON; QUINN, 2015), impossibilitando a identificação e quantificação dos compostos presentes nesta mistura. Diversos avanços tecnológicos referentes à aplicação de métodos cromatográficos permitiram a resolução da MCNR em amostras ambientais contaminadas por derramamento de óleo (BOOTH et al., 2007). Estudos anteriores analisaram estas misturas complexas e concluíram que

seus componentes são predominantemente compostos com cadeias lineares ligadas a pontos de ramificação na forma de um “T” que são resistentes à biodegradação (READMAN et al., 2002; FARRINGTON; QUINN, 2015).

A posição da rampa da MCNR nos cromatogramas normalmente situa-se entre os *n*-alcanos C₁₈ e C₃₅, com altura máxima entre o C₂₇ e o C₃₁ com ocorrência relacionada à presença de resíduos de óleo bruto que sofreu intemperismo ou foi degradado por microrganismos (CHAN et al., 2013). Em geral, alguns cálculos estabelecidos a partir da área da MCNR são utilizados para diagnósticos da contaminação de óleo bruto em amostras ambientais.

3.1.4. *n*-Alcenos

Existem poucos estudos sobre a classe dos *n*-alcenos no material particulado atmosférico, devido à sua maior contribuição estar ligada a fase gasosa. Os *n*-alcenos são majoritariamente olefinas terminais (isto é, alc-1-enos) e com cadeia que varia de C₁₄ a C₂₉, com predominância de carbonos com número par (OROS; SIMONEIT, 2001). Esses compostos em sua maioria não são emitidos diretamente por plantas. Estudos anteriores propuseram que os *n*-alcenos são produzidos por desidratação térmica de *n*-alcanóis e também podem estar relacionados com a emissão de isopreno (SIMONEIT et al., 1995; VICENTE et al., 2011). As olefinas são mais reativas que outros hidrocarbonetos, produzindo compostos secundários a partir da reação de *n*-alcanos por oxidação durante a combustão incompleta (GAFFNEY; MARLEY, 2003). Estes compostos alifáticos também foram propostos como precursores de cetonas de cadeias lineares da combustão incompleta de matéria orgânica (OROS et al., 1999).

3.2. Objetivos do capítulo

- Determinar as concentrações de *n*-alcanos de média e alta massa molecular (C₁₁ a C₃₅), hopanos e *n*-alcenos associados ao material particulado atmosférico, em localidades próximas ao polo petroquímico de Capuava

entre os anos de 2015 e 2018 e em outras regiões da cidade de São Paulo, comparando os seus perfis e as prováveis fontes de emissão predominantes.

- Implementar e validar método analítico para a determinação de hopanos em material particulado atmosférico empregado pelos colaboradores da Universidade de Aveiro.
- Identificar, com auxílio dos parâmetros como o $C_{máx}$ e as razões diagnósticas, as possíveis fontes que contribuem para as concentrações atmosféricas dos poluentes nas localidades avaliadas.

3.3. Materiais e métodos

3.3.1. Determinação dos compostos alifáticos

As sessões dos capítulos anteriores, (1.3.1 *Amostragem* e 2.3.1. *Determinação dos HPA e seus derivados*) as características das amostragens realizadas entre 2015 e 2018 foram descritas detalhadamente bem como o processo de extração das amostras, evaporação do solvente e posterior fracionamento em coluna preenchida com sílica e alumina. A fração contendo os compostos alifáticos foi obtida a partir da eluição com *n*-hexano, representando a fração 1 (F1) desta etapa de separação.

A análise das amostras entre 2015 e 2017 foi realizada na Universidade de Aveiro (Portugal) no Centro de Estudos Ambientais e Marinhos, coordenado pela Dr^a Célia Alves, durante estágio realizado pela própria aluna entre janeiro e fevereiro de 2016 e novamente entre julho e agosto de 2017. As determinações das classes de compostos foram feitas em CG-EM (*Thermo Scientific, Trace GC Ultra – DSQ II Analyzer* – Figura 3.5).



Figura 3.5 - CG/EM utilizado para determinação dos compostos alifáticos para as amostras de 2015 a 2017, Universidade de Aveiro. (Acervo pessoal)

A classe dos *n*-alcanos, *n*-alcenos e hopanos foram determinados numa única corrida para cada amostra. A metodologia foi estabelecida anteriormente pelo grupo português; a injeção seguiu o modo *splitless*, a coluna foi a ZB - 5MS (60 m × 0,25 mm × 0,25 μm), a vazão de gás carreador foi de 1,2 mL min⁻¹ (He), e o CG apresentou o programa de aquecimento descrito na Tabela 3.3 (ALVES; PIO; DUARTE, 2001; ALVES et al., 2016); o EM operou no modo SCAN (33 a 800 m/z) e a temperatura da fonte de íons foi de 290 °C.

Tabela 3.3 - Programa de temperaturas de forno do CG para *n*-alcanos, *n*-alcenos e hopanos.

Etapa	Taxa (°C min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Inicial		60	1
1	10	150	1
2	5	290	1
Final		290	27

Soluções padrão de *n*-alcanos (C₈ – C₄₀, *Sigma-Aldrich*) e *n*-alcenos (Olefins Mix e Squalene standard, *Sigma-Aldrich*) e uma solução de 17β(H), 21β(H)-hopano (Fluka) foram utilizadas para a curva analítica. Tetracosane-d50 e 1-clorohexadecano (Aldrich) foram utilizados como padrão interno nas amostras. Um padrão com catorze hopanos foi utilizado para a curva analítica, que são: terpano

tetracíclico (5 Cyc Terp), (R + S) terpano tetracíclico (5 Cyc Terp (R + S)), 18 α (H)-22,29,30-trisnorneohopano (C27Ts), 17 α (H)-22,29,30-trisnorhopano (C27Tm), 17 α (H), 21 β (H)-30-norhopano (C29 $\alpha\beta$), 17 β (H), 21 α (H)-30-norhopano (C29 $\beta\alpha$), 17 α (H)-diahopano (C30D), 17 β (H), 21 α (H)-30-norhopano (C29 $\beta\alpha$ M), 17 α (H), 21 β (H)-hopano (C30 $\alpha\beta$), 17 β (H), 21 α (H)-hopano (C30 $\beta\alpha$ M), 17 α (H), 21 β (H)-22S-homohopano (C31 $\alpha\beta$ S), 17 α (H), 21 β (H)-22R-homohopano (C31 $\alpha\beta$ R), 17 α (H), 21 β (H)-22S-bishomohopano (C32 $\alpha\beta$ S) e 17 α (H), 21 β (H)-22R-bishomohopano (C32 $\alpha\beta$ R). A faixa de concentração das soluções padrão feitas para a curva analítica dos *n*-alcanos, *n*-alcenos e hopanos foi de 300 a 2000 ng mL⁻¹.

Para as amostras coletadas em 2018, as determinações de *n*-alcanos e hopanos foram realizadas separadamente no laboratório do GEQAt, onde a metodologia foi implementada e validada para quantificação de hopanos. Os hopanos foram identificados por CG-EM (Agilent, CG 7820A e EM5975). Um padrão analítico contendo cinco hopanos (NIST, SRM 2266) foi adotado para a curva analítica, onde os seguintes compostos estavam presentes: 17 α (H), 21 β (H)-30-norhopano (C29 $\alpha\beta$), 17 α (H)-22, 29, 30 – trisnorhopano, 17 α (H), 21 β (H)-hopano (C30 $\alpha\beta$), 17 α (H), 21 β (H)-22R-homohopano (C31 $\alpha\beta$ R), 17 α (H) e 21 β (H)-22S-homohopano (C31 $\alpha\beta$ S). A concentração dos padrões variou de 100 a 2000 ng mL⁻¹. Devido às dificuldades de importação de um padrão com os mesmos compostos determinados nas campanhas de 2015 a 2017, durante estágio em Portugal, foi adotado um padrão disponível para comercialização contendo alguns dos compostos determinados anteriormente. Os *n*-alcanos foram identificados em CG-DIC (Shimadzu, 2010), com coluna SH-Rtx- 5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 mm), modo de injeção splitless e hélio como gás carreador (1,5 mL min⁻¹). Os gases da chama de ionização foram hidrogênio (30 mL min⁻¹) e ar sintético (300 mL min⁻¹). A Tabela 3.4 mostra o programa de forno utilizado para identificação dos *n*-alcanos na campanha de 2018:

Tabela 3.4 - Programa de temperaturas de forno do CG-DIC para n-alcenos.

Etapa	Taxa (°C min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (min)
Inicial		60	5
1	6	310	1
Final		310	10

3.3.2. Cálculos diagnósticos para os alifáticos

Com relação aos *n*-alcenos, o Índice Preferencial de Carbono (IPC) é um parâmetro diagnóstico que representa uma relação de proporcionalidade entre os compostos com número par de carbonos e os compostos com número ímpar de carbonos (Equação 3.1). O IPC é calculado com o intuito de predizer se os *n*-alcenos são de origem biogênica ou antropogênica (SIMONEIT; CARDOSO; ROBINSON, 1990; ALVES, 2008).

$$IPC = \frac{\sum \text{Concentração dos homólogos de carbono ímpares}}{\sum \text{Concentração dos homólogos pares}}$$

Equação 3.1

Além do IPC, existe o cálculo do Carbono máximo ($C_{m\acute{a}x}$) que representa o *n*-alcano de maior concentração na série homóloga e fornece uma importante indicação da contribuição biogênica ou antrópica (SIMONEIT; CARDOSO; ROBINSON, 1990; ALVES, 2008).

Outro fator calculado neste estudo foi a porcentagem de *n*-alcenos petrogênicos (%NAP) (GUPTA et al., 2017) que foi deduzida a partir da porcentagem de *n*-alcenos de cera (do inglês, *Wax Normal Alkane* - WNA) (Equação 3.2 e Equação 3.3), índice relativo a contribuição das emissões biogênicas (LADJI et al., 2009).

$$WNA = C_n - \left(\frac{C_{n-1} + C_{n+1}}{2} \right)$$

Equação 3.2

$$\text{NPA} = 100 - \% \text{WNA}$$

Equação 3.3

Por fim, a área da rampa de hidrocarbonetos complexos não resolvidos (MCNR) é usada para calcular a proporção de compostos não-resolvidos pelo total dos componentes resolvidos (R). A razão MCNR/R pode ser usada para avaliar o grau de contaminação por resíduos de petróleo numa amostra (ALVES, 2008).

3.4. Resultados

3.4.1. Concentração de *n*-alcanos

A série de *n*-alcanos determinados em 2015 compreendeu os homólogos entre C₁₁ e C₃₅ para PTS e PUF coletados em CAP e entre C₁₁ e C₃₂ para MP₁₀ coletado em SPA (Figura 3.6). As amostras coletadas próximas ao polo petroquímico apresentaram perfis diferentes em relação ao material particulado e à fase gasosa. Os compostos predominantes no MP foram C₁₁ (40ng m⁻³), C₂₅ (28ng m⁻³) e C₂₇ (34ng m⁻³), já em PUF os homólogos mais leves foram os mais concentrados: C₁₉ (105ng m⁻³), C₂₀ (60ng m⁻³) e C₂₁ (57ng m⁻³). Na fase gasosa, a soma dos compostos abaixo de C₂₅ foi quase dez vezes (409ng m⁻³) maior do que os *n*-alcanos mais pesados (>C₂₅ = 44ng m⁻³), evidenciando a contribuição dos compostos alifáticos mais leves nesta fração. De acordo com Oros e Simoneit (2001) os resíduos emitidos pela queima de petróleo e seus derivados variam entre C₁₅ e C₂₆.

Os compostos entre C₁₁ e C₃₁ apresentaram maior concentração em PUF do que em PTS. As concentrações totais de *n*-alcanos foi de 263ng m⁻³ e 453ng m⁻³ para particulado e gasoso, respectivamente. Desta forma, fica claro que as concentrações médias foram mais elevadas em PUF do que em PTS (Figura 3.6).

Nas amostras de MP₁₀ coletadas na cidade de São Paulo, os compostos majoritários ficaram acima de C₂₅ (Figura 3.6), correspondendo ao C₂₉ (16ng m⁻³), C₂₈ (15ng m⁻³) e C₃₀ (14ng m⁻³). Em geral, as concentrações médias estiveram abaixo dos valores obtidos para Capuava e foi observado que os compostos

atribuídos a emissões biogênicas foram os predominantes (SIMONEIT; CARDOSO; ROBINSON, 1990). A concentração total de *n*-alcanos para SPA foi igual a 122ng m⁻³. Em um estudo anterior realizado durante o inverno de 2008 no mesmo local de coleta de SPA, a concentração total de *n*-alcanos em MP₁₀ (67ng m⁻³) (VASCONCELLOS et al., 2010) foi quase metade do resultado para o presente trabalho.

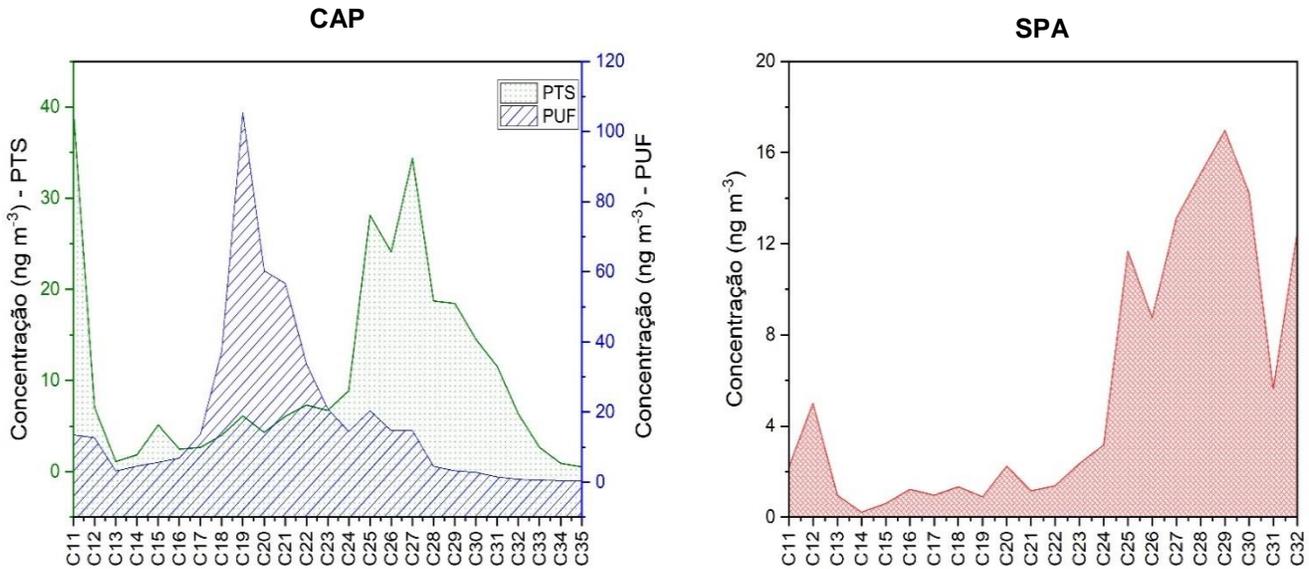


Figura 3.6 - Concentração média de *n*-alcanos em amostras de PTS e PUF coletadas em CAP e em amostras de MP₁₀ coletadas em SPA, ambas campanhas realizadas em 2015.

Dentre os *n*-alcanos quantificados no inverno de 2016, a série de homólogos abrangeu de C₁₁ a C₃₂ em CAP e de C₁₁ a C₃₄ em ABC (Figura 3.7). Para as amostras coletadas próximas ao polo petroquímico, o perfil de *n*-alcanos foi relativamente diferente das amostras do ano anterior, os compostos predominantes em PUF foram C₂₀ (59ng m⁻³), C₂₁ (37ng m⁻³) e C₁₉ (17ng m⁻³), evidenciando a influência de ações antrópicas nas emissões locais. Processos antropogênicos, como atividades industriais e emissões veiculares, emitem hidrocarbonetos com peso molecular predominantemente menor (OROS; SIMONEIT, 2001). Nas amostras de PTS, os principais *n*-alcanos foram C₁₅ (51ng m⁻³), C₁₂ (33ng m⁻³) e C₂₈ (31ng m⁻³), salientando um perfil misto, com forte influência de fontes antrópicas e contribuição das emissões biogênicas.

A soma total dos compostos determinados em CAP foi de 381ng m⁻³ para PTS e 205ng m⁻³ para PUF. A concentração total dos *n*-alcanos (C₁₂ a C₃₄) para MP₁₀ coletado em terminal de ônibus urbano na cidade de Salvador (Bahia) em amostragem realizada em 2010 foi igual a 185ng m⁻³ (DA SILVA, 2014), correspondendo a metade do valor obtido nas amostras de PTS para o sítio de Capuava. Já para estudo realizado em 2012, em Porto Velho (Rondônia) em área de reserva da floresta amazônica, o total de *n*-alcanos (C₁₈ a C₃₄ = 103ng m⁻³) (ALVES, 2014) foi ainda menor do que neste trabalho.

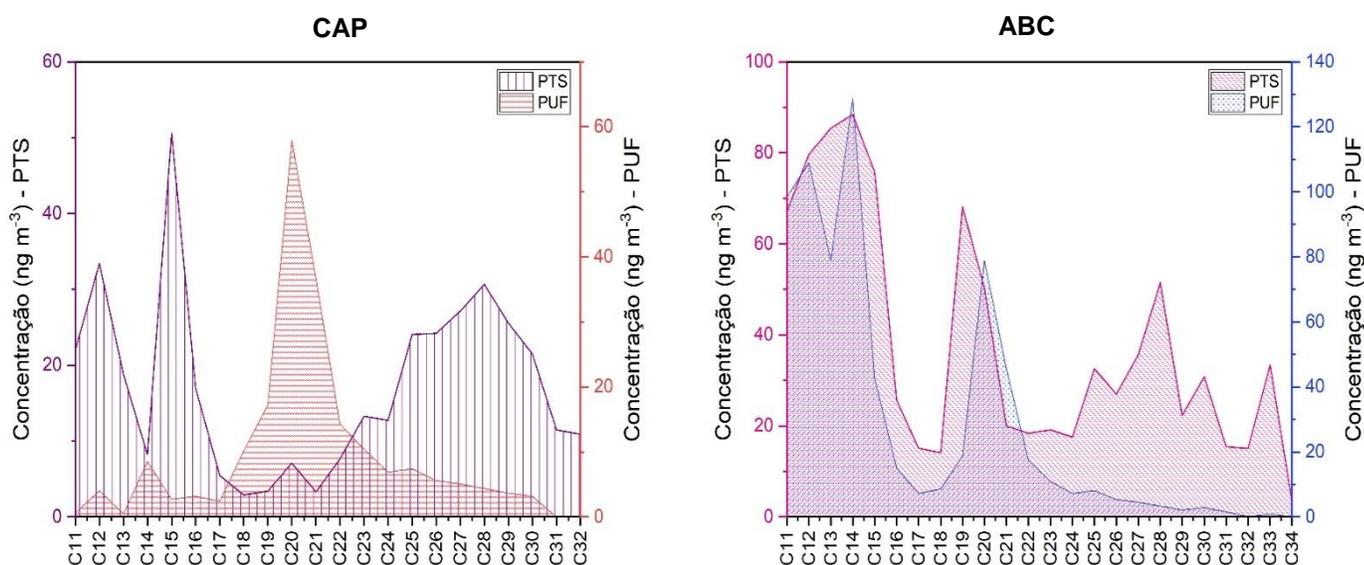


Figura 3.7 - Intervalo de concentração média para *n*-alcanos em amostras de PTS e PUF coletadas em CAP e em ABC, no inverno de 2016.

As amostras coletadas no ABC apresentaram concentrações maiores do que as amostras de CAP. Os alifáticos dominantes para PUF neste sítio foram C₁₄ (129ng m⁻³), C₁₂ (109ng m⁻³) e C₁₁ (99ng m⁻³), corroborando a forte interferência de emissões antrópicas, especialmente compostos abaixo de C₁₆ que estão relacionados a queima de diesel (SIMONEIT, 1984). Em PTS, os principais compostos foram C₁₄ (88ng m⁻³), C₁₃ (85ng m⁻³) e C₁₂ (80ng m⁻³), que são atribuídos a emissões veiculares (ROGGE et al., 1993b), sobretudo a queima de diesel. O total de *n*-alcanos foi 912ng m⁻³ e 696ng m⁻³ para PTS e PUF, respectivamente, valores

quase três vezes maiores do que o observado no mesmo período em CAP, confirmando a influência intensa das emissões veiculares na região do ABC.

Nas campanhas de material particulado fino durante o inverno de 2017, as amostras dos dois sítios de amostragens apresentaram perfis similares (Figura 3.8). No sítio CAP os *n*-alcanos dominantes foram C₃₀ (21ng m⁻³), C₂₉ (20ng m⁻³) e C₂₈ (18ng m⁻³), já em EEP, os compostos predominantes foram C₁₂ (42ng m⁻³), C₃₁ (31ng m⁻³) e C₂₇ (30ng m⁻³). A soma de alifáticos foi igual a 190ng m⁻³ para CAP e 270ng m⁻³ para EEP. Num trabalho realizado na República Tcheca, durante o período de inverno numa das áreas urbano-industrial mais poluídas da Europa, a concentração total de *n*-alcanos para amostras de MP_{2.5} foi de 307ng m⁻³ (MIKUŠKA; KŘŮMAL; VEČEŘA, 2015), resultado maior do que o observado nas amostras deste estudo.

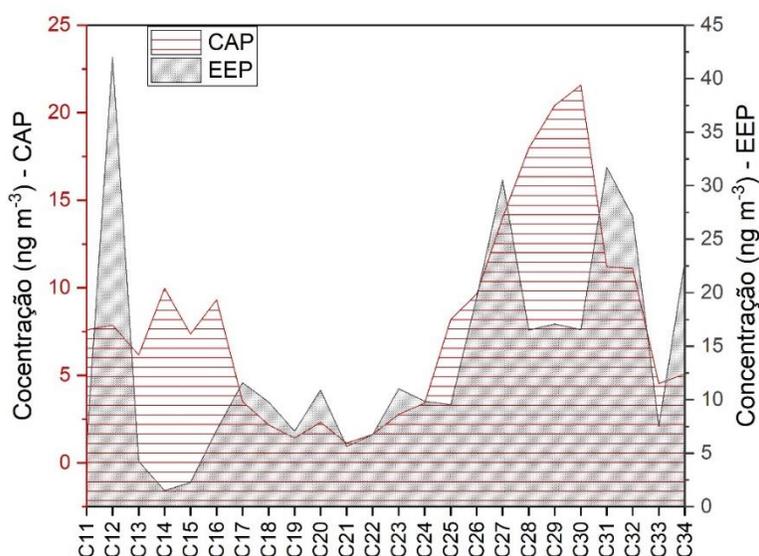


Figura 3.8 - Concentração média de *n*-alcanos em MP_{2.5} coletados em 2017 em CAP e EEP.

As amostras coletadas no último ano do projeto apresentaram a menor concentração média de *n*-alcanos (Figura 3.9). Os *n*-alcanos identificados englobaram do C₁₇ ao C₃₉ e as concentrações mais elevadas corresponderam ao C₃₀ (6ng m⁻³), C₂₀ (4ng m⁻³) e C₁₇ (4ng m⁻³), e a soma total de compostos foi de 63ng m⁻³. Esta diferença pode ser atribuída às características do sítio de amostragem serem distintas dos sítios utilizados nos anos anteriores. A localização da área de

amostragem de 2018 encontra-se em uma parte residencial, mais afastada das grandes vias da região, assim, este pode ser um dos fatores que contribuiu para uma menor concentração de *n*-alcanos. Em amostras de MP₁₀ coletadas num campus universitário em Shanghai (China) com forte influência urbana, o C₁₇ foi um dos compostos predominante (17ng m⁻³), apresentando maior contribuição de emissões veiculares (LYU et al., 2017), superando os valores observados no presente estudo. Já Azevedo e colaboradores (1999) observaram uma concentração (237ng m⁻³) três vezes maior do que a concentração total em CAP para *n*-alcanos, em amostragem realizada na região central do Rio de Janeiro, onde há intenso fluxo de veículos.

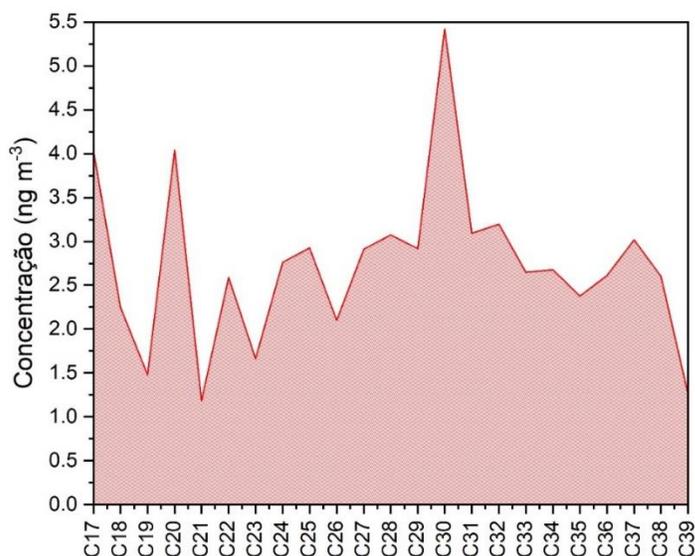


Figura 3.9 - Concentração de *n*-alcanos em MP_{2.5} coletados em 2018 em CAP.

Os homólogos inferiores a C₂₅ apresentaram grande contribuição de *n*-alcanos totais nas amostras coletadas nos 4 anos. Em 2015, a soma de *n*-alcanos inferior a C₂₅ representou 49% e 90% das amostras de TSP e PUF, respectivamente. Em 2016, essa contribuição foi maior para o particulado, representando 84% e 89% para TSP e PUF. Em 2017, 40% dos compostos estavam abaixo do C₂₅ em CAP e 41% dos *n*-alcanos representavam os homólogos relacionados a queima de combustíveis fósseis (SIMONEIT; CARDOSO;

ROBINSON, 1990) na EEP. Para 2018, a contribuição de alifáticos antropogênicos foi a menor dentre todas as campanhas, correspondendo a 36% do total determinado.

O IPC, índice usado para inferir a contribuição antropogênica versus biogênica nas amostras, foi calculado conforme a fórmula apresentada previamente (3.3. *Materiais e métodos*). Valores próximos a um podem estar associados à queima incompleta de combustíveis fósseis, enquanto valores maiores que um são atribuídos às emissões biogênicas (OROS; SIMONEIT, 2001). Neste estudo, os valores de IPC foram próximos a 1 para todas as campanhas de amostragem (Tabela 3.5), enfatizando a contribuição antropogênica na região do entorno do polo. Além do mais, outro fator adotado para verificar a contribuição antrópica nesta área foi a porcentagem de *n*-alcanos de origem petrogênicas (%NAP), que corroborou com os valores de IPC, pois 71% das campanhas apresentaram contribuição petrogênica acima de 90% (Tabela 3.5). Nas amostragens de 2017 e 2018 foram observadas as menores contribuições de NAP, já que nestas duas campanhas os compostos majoritários foram atribuídos às fontes biogênicas; ainda assim, as duas últimas amostragens apresentaram NAP superior a 50%.

Por fim, a partir da identificação do $C_{m\acute{a}x}$ foi possível especificar na série dos *n*-alcanos as assinaturas predominantes, podendo ser biogênica ($C_{m\acute{a}x}$ igual ou maior que C_{27}), petrogênica ($C_{m\acute{a}x}$ menor que C_{23}) ou fonte mista ($C_{23} > C_{m\acute{a}x} < C_{26}$) (SIMONEIT; CARDOSO; ROBINSON, 1990; ALVES, 2008). Os valores de $C_{m\acute{a}x}$ estiveram representados em sua maioria por compostos alifáticos emitidos por processos antrópicos ($<C_{25}$), especialmente os que são emitidos por queima de combustíveis fósseis (KAVOURAS et al., 1999). E, novamente, as exceções foram CAP2017 e 2018, com $C_{m\acute{a}x}$ característico de fontes biogênicas ($>C_{25}$).

Tabela 3.5 - Valores de IPC, contribuição da NAP e C_{máx} para cada ano de amostragem.

	TSP		PUF		PM _{2.5}		
	2015	2016	2015	2016	2017 ^a	2017 ^b	2018
IPC	1,3	0,9	1,2	0,8	0,9	0,8	0,9
%NAP	96	91	92	94	70	92	61
C_{máx}	C ₁₁	C ₁₅	C ₁₉	C ₂₀	C ₃₀	C ₁₂	C ₃₀

a: CAP; b: EEP

A partir da determinação de *n*-alcanos nas áreas de amostragem próximas ao polo e nas demais localidades ao longo do ano, verificou-se que ocorre contribuição principalmente de compostos antrópicos no entorno da petroquímica, porém tais valores estão dentro do esperado para áreas urbanas e grande aglomeração, conforme constatado com estudos anteriores. Desta forma, a caracterização de outras classes de compostos relacionadas à queima ou ao uso de produtos de origem do petróleo poderia enriquecer os resultados e consolidar as conclusões acerca das fontes antrópicas que impactam a qualidade do ar nesta região.

3.4.2. Concentração de hopanos

Os hopanos, compostos emitidos pelas frações de petróleo bruto com alto ponto de ebulição, não são facilmente degradáveis e têm sido utilizados como marcadores para identificar emissões relacionadas a processos petroquímicos (ALVES et al., 2016). A Figura 3.10 mostra a concentração média de hopanos para os anos de amostragem de 2015 e 2016 em Capuava. Em 2015, as concentrações totais de hopanos foram de 9 e 6ng m⁻³ para PTS e PUF, respectivamente; e o composto majoritário foi o C₂₉αβ (2ng m⁻³) em PTS e C₂₇-Ts (2ng m⁻³) em PUF. Na segunda campanha, em 2016, as concentrações totais de hopanos em PTS e PUF foram iguais a 2ng m⁻³ e 3ng m⁻³, concomitantemente, valores bem menores do que o observado no ano anterior. Possivelmente, o incêndio ocorrido no ano de 2015 contribuiu para esta disparidade entre as duas amostragens. Para as amostras de 2016, o composto predominante tanto no particulado (0,4ng m⁻³) quanto no

gasoso ($0,5\text{ng m}^{-3}$) foi o C31a β S. Em estudo realizado dentro de um túnel em Portugal, caracterizado por uma frota de veículos mista que incluía caminhões e automóveis leves, o total de hopanos para MP₁₀ foi de 82ng m^{-3} (ALVES et al., 2016), superando em mais de dez vezes a concentração média obtida para 2015 e 2016.

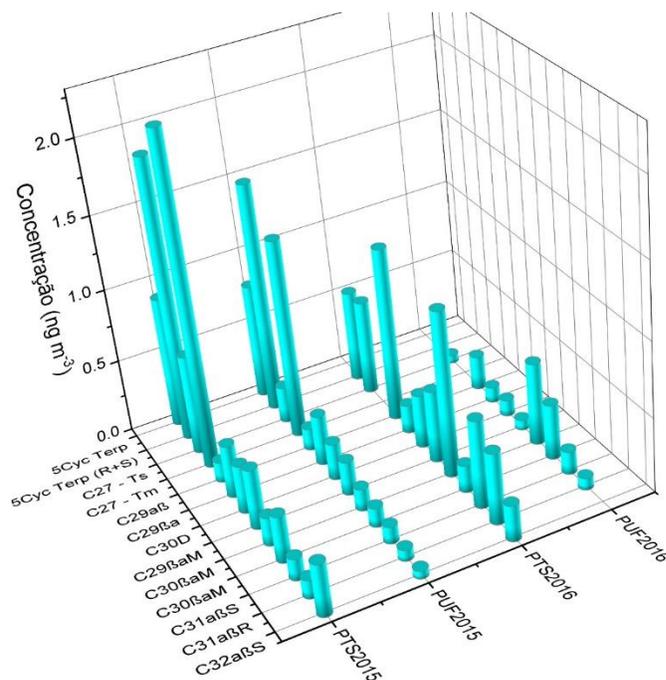


Figura 3.10 - Concentração média de hopanos para as campanhas em 2015 e 2016.

Os hopanos apresentaram maiores concentrações no particulado fino para as amostras coletadas em 2017, sendo o C30 β aM (1ng m^{-3}) o hopano majoritário (Figura 3.11) e obtiveram uma concentração total igual a 5ng m^{-3} . Em estudo conduzido na segunda maior cidade da República Tcheca, em sítio com forte influência de emissões veiculares, a soma de hopanos para MP₁ foi de 4ng m^{-3} (KŘŮMAL; MIKUŠKA; VEČEŘA, 2013), valor inferior ao observado em Capuava para MP_{2.5}. Para o último ano de amostragem, a impossibilidade de importar um padrão com os mesmos compostos utilizado para a determinação de hopanos nos anos anteriores em Portugal, fez com que um padrão com cinco compostos diferentes fosse adotado para a curva de calibração e para a determinação dos hopanos nas amostras de 2018. Ainda assim, comparado com os resultados de MP_{2.5} em 2017, as concentrações destes compostos determinados foram inferiores

na última campanha. O hopano majoritário foi o 5Cyc Terp (1ng m^{-3}) e a concentração total foi de $0,4\text{ng m}^{-3}$, provavelmente nesta campanha a contribuição dos demais hopanos, que não foram possíveis serem identificados, seria mais expressiva do que os cinco compostos determinados. Uma concentração muito maior (45ng m^{-3}) foi encontrada para o MP_{10} em um trabalho anterior realizado num túnel rodoviário com tráfego intenso localizado na cidade de São Paulo (ALVES et al., 2017), uma vez que, a arquitetura dos túneis, de forma geral, favorecem a baixa circulação de ar e o aprisionamento dos compostos emitidos localmente.

As configurações estereoquímicas entre C_{17} e C_{21} são usadas para determinar a maturidade geológica das amostras, como explicado anteriormente. Com exceção da campanha de 2016, as demais amostragens (2015 PTS e PUF, CAP2017, EEP2017 e CAP2018) indicaram emissões associadas ao petróleo senil (ALVES et al., 2016). Já as amostras de 2016 para PTS e PUF, os isômeros mais abundantes foram os que estão associados à emissão de petróleo maduro (ALVES et al., 2016). A Tabela 3.6 apresenta a razão de hopanos obtidos para as diferentes campanhas neste estudo e a faixa destas razões adquirida a partir de trabalhos da literatura.

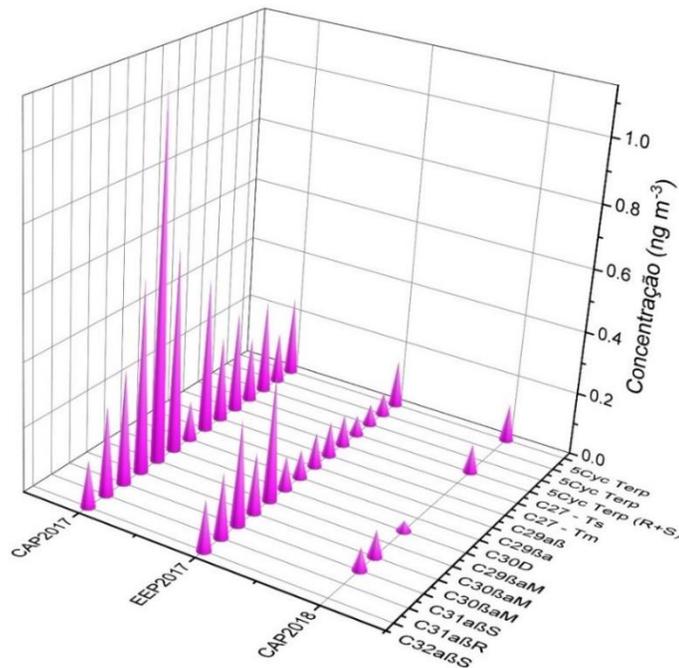


Figura 3.11 - Concentração de hopanos para 2017 e 2018.

Algumas razões podem ser calculadas para os hopanos, de acordo com a literatura (ZAKARIA et al., 2000; OMAR et al., 2001; ALVES et al., 2016). A proporção dos hopanos ($\sum C_{31-C_{35}}/C_{30}$) está relacionada as diferenças nas condições geológicas durante a formação do petróleo, por exemplo, o petróleo do Oriente Médio é predominantemente derivado de rochas de carbonato marinho, já a maioria dos óleos de origem do Sudeste Asiático são derivados de rochas não-marinhas, desta forma, a razão desses compostos nesses óleos será diferente, devido à origem diversa destes (ZAKARIA et al., 2000).

A razão $C_{29\alpha\beta}/C_{30\alpha\beta}$ indica a origem do petróleo. O petróleo de material orgânico rico em voláteis e carbonatos apresenta maior concentração de $C_{29\alpha\beta}$ do que de $C_{30\alpha\beta}$. Esta é uma característica do petróleo de rochas com altos níveis de matéria orgânica terrestre (OMAR et al., 2001). A relação Tm/Ts (17R-22, 29,-30-trisnorhopane/18R-22,29,30-trisnorneohopane) foi aplicada em estudos anteriores relacionados a derramamento de óleo (BARAKAT et al., 2002; FAKSNESS; DALING; HANSEN, 2002). Apesar da razão entre Ts e Tm e a geologia do petróleo ainda não serem claras (WAPLES; MACHIHARA, 1991; WIEDEMANN, 2006), alguns trabalhos já mostraram que os valores $T_s / T_s + T_m$ são menores em ambientes hipersalinos e maiores em carbonáceos (WAPLES; MACHIHARA, 1991).

Além disso, as configurações estereoquímicas nas posições C_{17} e C_{21} dos hopanos são frequentemente usadas para determinar a maturidade geológica de uma amostra, onde os hopanos com configurações de $17\beta(H)$, $21\beta(H)(\beta\beta)$ são classificados como emitidos por petróleo imaturo; $17\beta(H)$, $21\alpha(H)(\beta\alpha)$ são considerados maduros; e $17\alpha(H)$, $21\beta(H)(\alpha\beta)$ são avaliados como completamente maduros. A estabilidade termodinâmica de uma amostra de petróleo aumenta na mesma ordem de sua idade geológica (WANG; KAWAMURA; SHOOTER, 2006).

A relação $T_s / T_s + T_m$ esteve próximo a 0,5 para as amostragens de 2016 a 2017, valor descrito para emissões por petróleo cru (ZAKARIA; OKUDA; TAKADA, 2001), já em 2015, esta razão esteve próxima as emissões relativas a óleo lubrificante fresco (ZAKARIA et al., 2002).

Tabela 3.6 - Razões diagnósticas de hopanos para identificar as fontes de petróleo.

Sítio / Fontes	T _s /T _s +T _M	(C ₃₁ -C ₃₅)/C ₃₀	C ₂₉ AB/C ₃₀ AB
CAP2015 – PUF	0,9	0,9	5,9
CAP2015 – PTS	0,7	1,6	5,5
CAP2016 – PUF	-	0,8	-
CAP2016 – PTS	0,5	0,8	-
CAP2017	0,6	0,6	0,5
EEP2017	0,5	1,4	0,9
CAP2018	-	4,7	3,6
Restos de pneus ^a	-	1,9	1,8
Petróleo cru ^a	0,52 – 2,31	0,4 – 2,3	0,8 – 2,0
Óleo lubrificante fresco ^a	0,7 – 1,0	2,9 – 3,0	1,3 – 1,5
Óleo lubrificante usado ^a	0,7 – 0,9	1,2 – 2,1	1,6 – 2,7

^a: Zakaria et al. 2000; Zakaria et al. 2002; Boonyatumanond et al. 2007.

As razões (C₃₁-C₃₅)/C₃₀ apresentaram valores mais similares as emissões por petróleo cru ou por óleo lubrificante usado para todos os anos, exceto para 2018, quando o resultado se aproximou mais de emissões por óleo lubrificante fresco (ZAKARIA et al., 2002; BOONYATUMANOND et al., 2007). A relação C₂₉αβ /C₃₀αβ apresentou valores referentes à emissão por petróleo cru para as campanhas de particulado fino em 2017; em 2015, 2016 e 2018 as razões estiveram acima dos valores da literatura, ficando próximo ao que se refere a emissão por óleo lubrificante usado (ZAKARIA et al., 2000, 2002). Assim como neste trabalho, foram encontradas proporções mais altas de C₂₉αβ /C₃₀αβ (13) em condições reais nos túneis da cidade de São Paulo (ALVES et al., 2017), refletindo a plena maturidade do óleo responsável pela emissão destes compostos.

3.4.3. Concentração de *n*-alcenos

Esqualeno, 9-tricoseno, 1-eicoseno, 1-octadeceno, 1-hexadeceno e 1-tetradeceno compreenderam os *n*-alcenos identificados nas amostras de 2015 a 2017. Para a amostragem de 2018 não foi possível a identificação destes compostos devido à dificuldade de comercialização de padrões analíticos contendo estes compostos no Brasil. Com exceção do esqualeno, os demais *n*-alcenos são olefinas terminais, que são encontradas como produtos da reação entre os compostos de emissões primárias das folhas das plantas e compostos reativos dispersos na atmosfera. A literatura propôs que os *n*-alcenos são preferencialmente produzidos por desidratação térmica de *n*-alcanóis (OROS; SIMONEIT, 2001; ALVES et al., 2011). A concentração diária para cada um dos *n*-alcenos determinados nas amostragens de 2015 (CAP – PTS e SPA) é apresentada a seguir (Figura 3.12), o esqualeno foi o composto predominante em CAP (média = 12ng m⁻³), sendo quatro vezes maior do que o valor observado para SPA (média = 3ng m⁻³). Num estudo realizado num túnel rodoviário no centro da cidade de Lisboa (Portugal), a concentração de esqualeno no MP₁₀ foi duas vezes menor (7ng m⁻³) (ALVES et al., 2016) comparado ao valor médio de CAP2015.

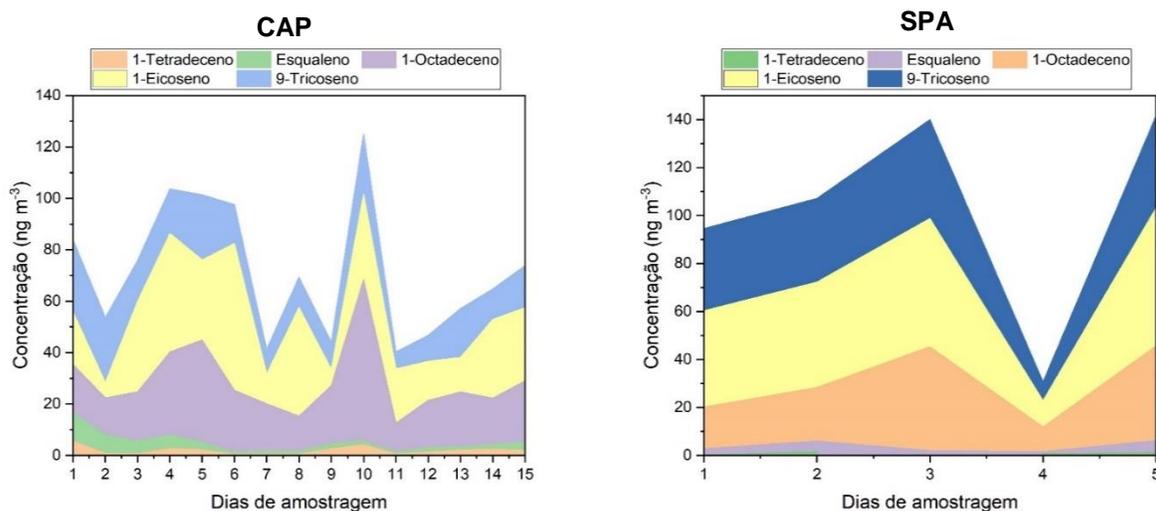


Figura 3.12 - Concentração diária para MP e PUF coletados em Capuava e para MP10 coletados em SPA, ambos em 2015.

Os perfis de concentração de *n*-alcenos para as amostras de 2016, nos sítios de CAP e ABC, estão ilustrados abaixo (Figura 3.13). Ambas campanhas apresentaram como composto predominante o 1-octadeceno (65ng m⁻³) em CAP e o 1-hexadeceno (40ng m⁻³) em ABC, este último é conhecido por ter grande afinidade com ozônio, o que facilita a produção de compostos oxigenados a partir de reações heterogêneas entre essas espécies na atmosfera (PÖSCHL; SHIRAIWA, 2015). O Esqualeno esteve abaixo do LD para as amostras coletadas em CAP e apresentou concentração média baixa no ABC (2ng m⁻³). De acordo com outros autores, o *n*-alcenos antropogênicos podem contribuir em até 4% dos compostos orgânicos emitidos por queima de gasolina (GUARIEIRO; GUARIEIRO, 2013), devido a esta baixa porcentagem e a determinação de apenas um composto, a fração antropogênica é pouco representativa para a classe de *n*-alcenos.

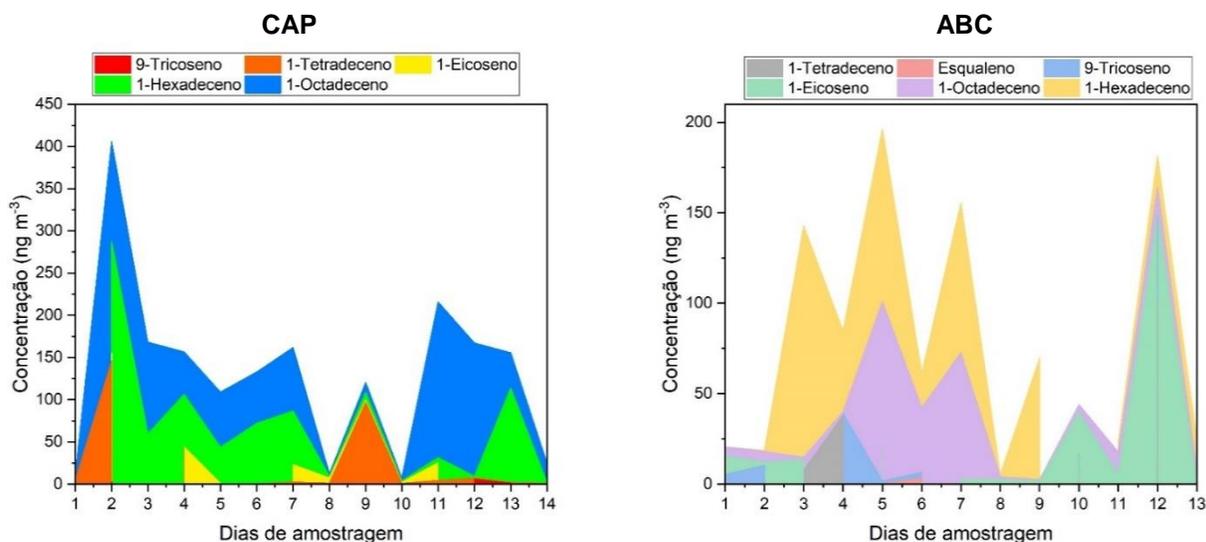


Figura 3.13 - Concentração diária para a soma de MP e PUF coletados em CAP e em ABC, em 2016.

Nas amostras de MP fino, a única campanha em que foram feitas as determinações de *n*-alcenos foi a de 2017, uma vez que nas amostras de 2018 não foi possível identificar esses compostos pela dificuldade de importação de solução padrão contendo os *n*-alcenos. A variação diária da concentração de *n*-alcenos está apresentada na figura a seguir (Figura 3.14). O Composto de maior concentração foi o 1-hexadeceno (média = 42ng m⁻³) seguido do 1-octadeceno (média = 38ng m⁻³).

3). Estes compostos são característicos de florestas tropicais e apresentam boa correlação com o levoglucosano (VICENTE et al., 2011), marcador de queima de biomassa. Além disso, nesta campanha, o esqualeno demonstrou alta contribuição, apresentando uma média de 15ng m^{-3} , evidenciando o aporte das fontes antrópicas para esta área.

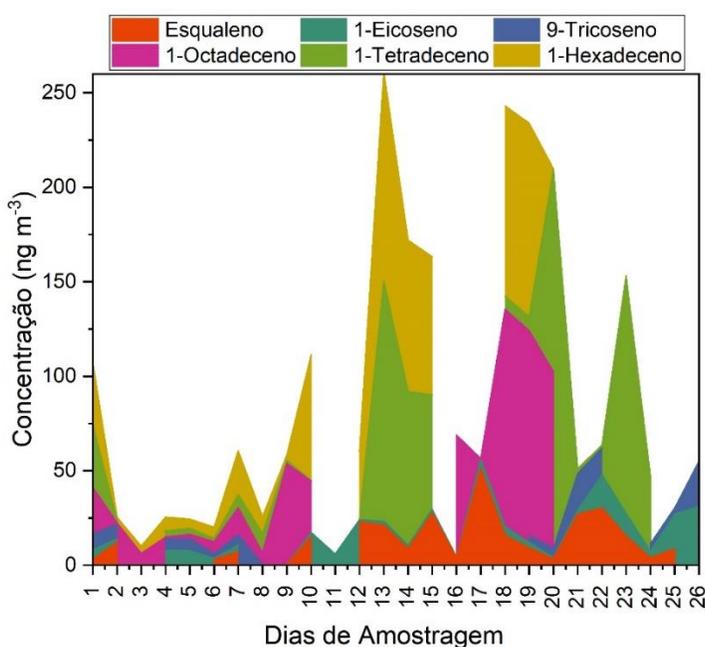


Figura 3.14 - Concentração diária para $MP_{2.5}$ coletados em CAP, em 2017.

3.4.4. Mistura complexa não resolvida (MCNR)

A MCNR é formada por compostos do petróleo resistentes a degradação e que se acumulam preferencialmente nas amostras de MP. Assim, a presença de MCNR indica a contaminação por compostos oriundos do petróleo que não podem ser determinados por cromatografia gasosa (OMAR et al., 2007; FARRINGTON; QUINN, 2015). A Figura 3.15 mostra um cromatograma de uma amostra analisada neste estudo. A razão de componentes não resolvidos por hidrocarbonetos resolvidos (MCNR/R) é um parâmetro usado para avaliar a magnitude das contribuições do petróleo para as amostras de aerossóis atmosféricos (TANG et al., 2006). Valores de MCNR/R acima de 1 indicam contribuições significativas de fontes de combustão de petróleo; as misturas de hidrocarbonetos das ceras das plantas

apresentam MCNR/R <0,1, isto é, não possuem MCNR (ALVES, 2008); já valores acima de 2 refletem forte contaminação por produtos petrolíferos (ANDREOU; RAPSOMANIKIS, 2009). Geralmente, os aerossóis urbanos contêm mais compostos derivados de petróleo, enquanto os ambientes rurais apresentam contribuições menos significativas de poluentes antropogênicos (SIMONEIT, 1984; AZEVEDO; MOREIRA; SOARES DE SIQUEIRA, 1999).

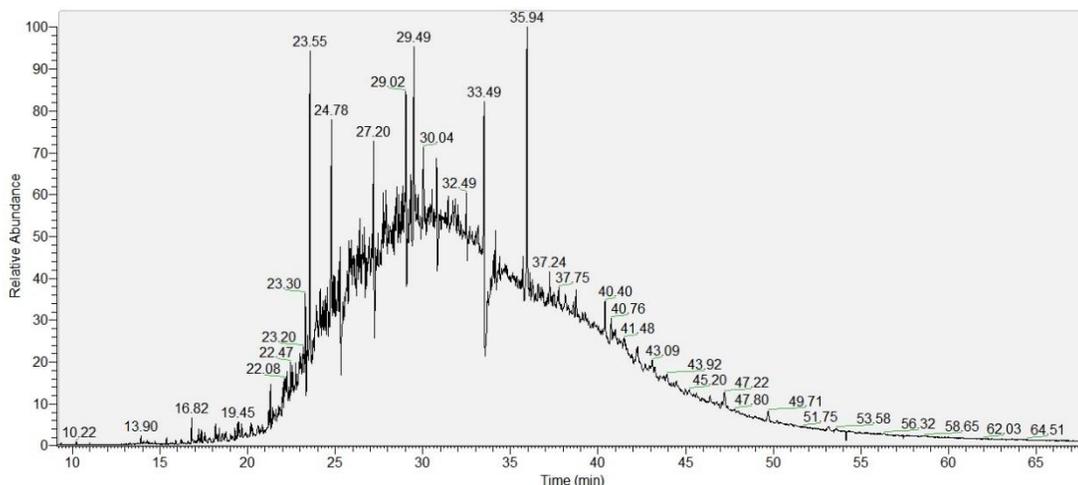


Figura 3.15 - Cromatograma em CG/EM de uma amostra de CAP2015 com a rampa de MCNR.

As análises em CG-EM da fração total de hidrocarbonetos, para todas as campanhas, mostraram uma mistura complexa não resolvida (MCNR) de compostos ramificados e cíclicos, indicando uma contribuição de petróleo semelhante à das áreas urbanas. A razão entre a mistura complexa não resolvida e os componentes resolvidos (MCNR/R) tem sido usada como um indicador de petróleo em partículas de aerossol (SIMONEIT et al., 1995). De acordo com a literatura, valores de MCNR/R inferiores a 1 foram encontrados em aerossóis de áreas oceânicas (SIMONEIT, 1984); valores acima de 2 refletem forte contaminação por produtos petrolíferos em geral (SIMONEIT, 1984; ANDREOU; RAPSOMANIKIS, 2009); exaustão de motor de veículo leve apresenta tal razão igual a 5,5; e caminhão a diesel igual a 9.3 (ROGGE et al., 1993a, 1993b). Portanto, essa razão pode ser uma tentativa para distinguir entre fontes biogênicas e fontes de combustíveis fósseis. A relação MCNR/R foi maior ou igual a 2 para 89% das

amostragens realizadas (Tabela 3.7), sendo um forte indicativo da contribuição de petróleo na região.

Tabela 3.7 - Variação da razão MCNR/R ao longo das campanhas de amostragens realizadas próximas ao polo de Capuava.

Fase	Campanha	MCNR/R
PTS	CAP2015	1,9
	CAP2016	2,1
PUF	CAP2015	2,3
	CAP2016	4,4
MP_{2.5}	CAP2017	2,1
	EEP	1,9
	CAP2018	4,2

3.5. Conclusões do capítulo

As concentrações de *n*-alcanos para as campanhas de amostragens em Capuava variaram e foram dependentes do tamanho das partículas e das mudanças sazonais, parâmetro que também influenciou as emissões locais e o transporte de massas de ar de longo alcance. A soma total de *n*-alcanos foi quatro vezes maior em CAP2015 do que em SPA, já nas amostras coletadas em 2016 houve predominância dos compostos mais leves (abaixo de C₂₅) evidenciando a influência de ações antrópicas nas emissões ao redor do polo. Contudo, as amostras coletadas no segundo ponto de amostragem (ABC) apresentaram total de *n*-alcanos até três vezes maior do que o observado em CAP para este mesmo ano, corroborando com a sugestão de que as vias que circundam este ponto de amostragem contribuem significativamente para as emissões de poluentes. Para as campanhas de particulado fino, as amostras de 2018 tiveram menor concentração do que 2017, indicando que a localização do sítio no último ano de amostragem pode ter ocasionado este resultado.

Para os hopanos, foi observado o mesmo comportamento dos *n*-alcanos: dentre as amostras de PTS, 2015 teve concentração maior do que 2016; para MP_{2.5} a amostragem de 2017 foi superior à de 2018. Com relação à idade geológica do petróleo que emitiu estes compostos, as campanhas de 2015, 2017 e 2018 indicaram emissões associadas ao petróleo senil, enquanto as amostras de 2016 sugeriram emissões de petróleo maduro. Já as razões diagnósticas demonstraram predominância de petróleo cru e óleo lubrificante em todas amostras.

Por fim, os *n*-alcenos e a razão MCNR/R apontaram forte contribuição dos compostos emitidos pelos diferentes usos de petróleo na região do polo, seja pela presença do esqualeno nas campanhas ou pela relação da mistura complexa não-resolvida com a resolvida demonstrar grande número de compostos oriundos do petróleo que não podem ser determinados por cromatografia gasosa.

Assim, a determinação dos hidrocarbonetos marcadores geoquímicos em material particulado e na fase gasosa e a determinação dos perfis de fonte de emissões naturais versus antrópicas, realizada neste trabalho, pode ser mais um alerta para interferência de fontes antropogênicas nesta região.

**Capítulo 4: *Potencial oxidativo e teste
de mutagenicidade***

4.1. Introdução

4.1.1. Relação entre MP e efeitos adversos à saúde

A poluição do ar é a principal causa ambiental de morte em escala global, sendo que o aerossol fino foi responsável por 7,6% do total de mortes globais e 4,2% da redução de expectativa de vida atribuída à fatores de risco ambiental no ano de 2015. Além disso, o material particulado disperso na atmosfera é o principal fator de risco de morte por poluição do ar (COHEN et al., 2017). Os cientistas da área possuem interesse especial pelo MP fino uma vez que essas partículas têm o potencial de penetrar profundamente nos pulmões para alcançar os alvéolos, o local que ocorre troca gasosa (SEINFELD, 2004; VALLERO, 2014a). Como resultado, essas partículas podem acabar em outros órgãos, incluindo o fígado e o baço (POPE et al., 2002), e podem até ter a capacidade de atravessar a barreira hematoencefálica (OBERDÖRSTER et al., 2004). Essa capacidade de causar danos foi corroborada por descobertas que vincularam a exposição de MP_{2.5} a efeitos adversos à saúde como asma, doença cardiovascular, demência, baixo peso de recém-nascidos e obesidade (POPE et al., 2002; SRIVASTAVA et al., 2010; LIM et al., 2012).

De maneira geral, o MP é regulado em termos de concentração de massa (em $\mu\text{g m}^{-3}$). Em regiões com altas concentrações de MP, essa métrica pode ser adequada para a regulação da qualidade do ar, uma vez que a exposição a curto e longo prazo a concentrações elevadas de MP está associada a resultados adversos à saúde humana (OSTRO; ROTHSCHILD, 1989; FAJERSZTAJN et al., 2013; FERETTI et al., 2019). Por outro lado, a regulação baseada única e exclusivamente na concentração de MP disperso no ar pode não ser realmente efetiva, já que um conjunto significativo de evidências sugere que a capacidade do MP de causar doenças se deve principalmente à sua capacidade de causar estresse oxidativo nas células do corpo humano (BORM et al., 2007; SAFFARI et al., 2014; STRAK et al., 2017). As chamadas espécies reativas de oxigênio (ERO) são compostos que têm uma forte capacidade de causar reações de oxidação, pois possuem elétrons desemparelhados (KALYANARAMAN et al., 1994). Dentre as espécies de ERO

estão o radical hidróxido (OH^{\bullet}), superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) e o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). O corpo humano tem sistemas de defesa que operam para proteger contra interações com as ERO, porém esses sistemas podem ficar sobrecarregados quando houver superprodução destas espécies, levando à inflamação que pode causar danos subsequentes ao DNA, às células e aos tecidos (GUPTA et al., 2014). O MP inalado pode introduzir as ERO no corpo através de vários mecanismos (LAKEY et al., 2016). Alternativamente, a ERO pode ser produzida após receber estímulo de respostas in vivo. Por exemplo, embora muitos HPA não sejam biologicamente redox-ativos (FARMER et al., 2003), eles podem ser convertidos em quinonas redox-ativas após a oxidação por enzimas de desintoxicação (VERMA et al., 2015; IDOWU et al., 2019). Além disso, as ERO podem ser geradas através de respostas inflamatórias quando o corpo, por mecanismo de defesa, tenta eliminar compostos exógenos inalados, como o MP, e acaba reagindo com estas espécies desconhecidas, produzindo ERO (KALYANARAMAN et al., 1994).

A fração de MP responsável pelas reações de oxidação que produzem ERO corresponde às partículas finas e ultrafinas que apresentam baixa contribuição em massa e, conseqüentemente, não é significativamente expressiva para a concentração de aerossol disperso. As principais propriedades dessas espécies que devem ser consideradas são a composição química, em termos de espécies solúveis e insolúveis em água, a área de superfície e o tamanho e forma das partículas (AUST et al., 2002; PIZZINO et al., 2017; LIBALOVA et al., 2018). Além disso, mesmo após a determinação das características físico-químicas do MP, avaliar a fração biologicamente ativa dos aerossóis ainda é um desafio (AYRES et al., 2008). Assim, o uso da massa ou da concentração de MP para avaliar o risco de exposição e a qualidade do ar tem sido considerado uma aproximação grosseira, enquanto o monitoramento de cada um dos parâmetros e/ou das espécies que influenciam a toxicidade seria um trabalho caro e, em muitas cidades, inviável. Afim de que a regulamentação do MP direcione efetivamente se as emissões num determinado local estão associadas ao maior risco de resultados adversos à saúde, é necessária uma métrica mais relevante que demonstre de fato os efeitos para o corpo humano e que seja mais direta em termos da fração biologicamente ativa.

4.1.2. O sistema de defesa das vias respiratórias

Um importante mecanismo de defesa nas vias aéreas do corpo humano contra partículas inaladas é o chamado fluido de revestimento pulmonar. Algumas células deste sistema secretam muco que retém as partículas estranhas que adentram o corpo através da inalação. O muco e as partículas aprisionadas são então impulsionados para cima por células ciliares, que atuam como uma escada rolante, para serem expectoradas ou engolidas. O muco tem um papel importante na proteção das vias aéreas, particularmente por ser uma rica fonte de antioxidantes (MACNEE; DONALDSON, 1999; MAGNANI et al., 2011).

Como o alcance de deposição das partículas nos pulmões é uma função do diâmetro aerodinâmico e do volume dos aerossóis, a alteração das características do MP pode afetar significativamente a probabilidade de provocar um efeito. Partículas grandes ($> 5 \mu\text{m}$) tendem a se depositar antes de atingir os pulmões, especialmente sendo capturadas pelas células ciliares nas vias aéreas superiores. Partículas de tamanho moderado (1 a $5 \mu\text{m}$) são mais propensas a pararem nas vias aéreas centrais e periféricas e nos alvéolos, mas são frequentemente eliminadas pelos macrófagos. Partículas com diâmetro aerodinâmico menor que $1 \mu\text{m}$ podem ir direto para os alvéolos e cair na corrente sanguínea (MAGNANI et al., 2011; MARCHINI et al., 2014).

O sistema respiratório é capaz de transformar biologicamente compostos na tentativa de desintoxicar o corpo. Em algumas situações, a biotransformação de um composto pode resultar na produção de metabólitos quimicamente mais reativos, persistentes e tóxicos do que o composto original. Sabe-se que o tecido pulmonar pode ativar pró-carcinógenos, ou seja, compostos que se tornam carcinogênicos após serem metabolizados (VALLERO, 2014a, 2014b). O fluido pulmonar é composto por antioxidantes, que são substâncias que protegem as células dos danos causados pelos radicais livres, dentre os antioxidantes em maior abundância presente no sistema respiratório estão a glutatona e o ascorbato (KELLY; TETLEY, 1997; PISOSCHI; POP, 2015).

A glutatona é sintetizada dentro de muitas células a partir de alguns aminoácidos e é considerada o antioxidante celular mais importante. Ainda assim,

são poucos os estudos que visam investigar a importância da glutathione e seu papel protetor para o corpo humano. Porém alguns trabalhos apontaram que células privadas de glutathione sofrem danos oxidativos graves associados às mitocôndrias (FAHEY; SUNDQUIST, 1991; MEISTER, 1994). Além disso, sabe-se que o ascorbato também é um antioxidante presente no fluido pulmonar e necessário na dieta de seres humanos. A deficiência de ascorbato, conhecida como síndrome de escorbuto, está associada à inativação oxidativa de certas enzimas que desempenham papel fundamental no corpo. Diferentemente da glutathione, o ascorbato é um composto que não é produzido pelo organismo humano, por isso a ingestão diária de cítricos ou a suplementação desta vitamina é vital. A dose diária oficialmente recomendada de ascorbato para humanos é de 30 a 100 mg dia⁻¹ (dependendo do país); porém, a questão sobre se a ingestão de doses maiores de ascorbato e de outros antioxidantes teria efeitos benéficos tem sido discutida com frequência, e permanece incerta (MEISTER, 1994; BROWN et al., 2000).

4.1.3. Potencial oxidativo (OP) e carga oxidativa (OB)

Os termos potencial oxidativo (OP) e carga oxidativa (do inglês, *oxidative burden* = OB) ganharam notoriedade nos últimos anos com os estudos sobre estresse oxidativo e têm sido considerados relevantes para a saúde na avaliação do perigo e risco associados à exposição de MP, respectivamente (AYRES et al., 2008; WEICHENTHAL et al., 2016b). O OP é definido como a capacidade de as partículas causarem oxidação em moléculas alvo por unidade de massa; trata-se de uma medida intrínseca associada ao MP, ou seja, está ligado à composição do aerossol (Fig. 4.1). Por outro lado, o OB é uma medida por unidade de volume do MP, e aborda uma métrica de risco que combina a inalação do MP de uma determinada área (Figura 4.1) (AUST et al., 2002; TRAUB, 2018).

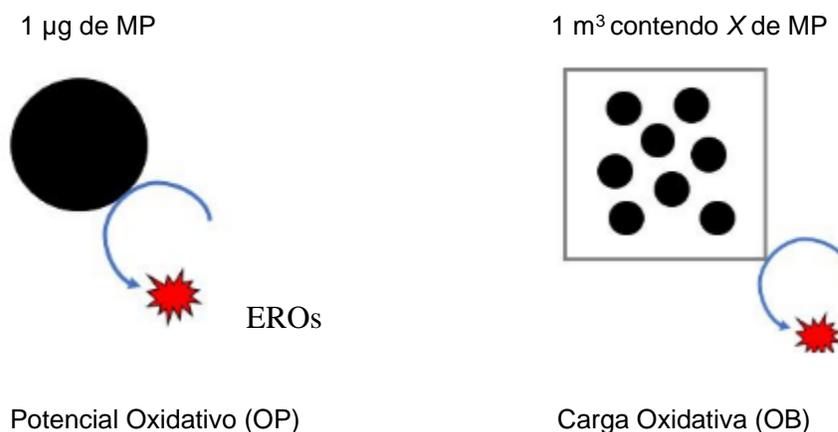


Figura 4.1 - Representação do potencial oxidativo, (OP) e da carga oxidativa, (OB). Adaptado de Traub, 2018.

Ao longo desta tese, o termo potencial oxidativo (OP) será usado para descrever a capacidade intrínseca ou por massa de MP de oxidar moléculas alvo, os antioxidantes. Da mesma forma, o termo carga oxidativa (OB) será usado para descrever a capacidade extrínseca ou por volume da MP contida no MP em um determinado local para oxidar as moléculas alvo. O OB também pode ser encontrado na literatura com o nome de "OP com base em volume" ou "OP com volume normalizado". Em alguns estudos, OB é referido simplesmente como "OP" (por exemplo, Atkinson et al., 2016), mas as unidades por metro cúbico (m^{-3}) indicam que esses valores são comparáveis aos que aqui serão relatados como OB. Os valores de OP e OB são normalmente relatados em termos da quantidade de uma molécula alvo oxidada (AA, GSH ou DTT) em um período de tempo conhecido, por unidade de massa de MP (OP) ou por unidade de volume de ar amostrado na campanha (OB). As unidades comuns incluem $\% \mu g^{-1}$, para OP e $\% m^{-3}$, para OB. Às vezes, pode ser difícil determinar as unidades finais dos valores de OP e OB relatados em alguns trabalhos, uma vez que as unidades podem estar em função do tempo de análise ($\% \mu g^{-1} min^{-1}$, por exemplo) (CHARRIER et al., 2016; CROBEDDU et al., 2017).

O OP (representado por μg de MP) é mais útil na avaliação das características do MP (como composição química, formato, tamanho e idade) que

regem a capacidade do mesmo causar oxidação das moléculas alvo, enquanto o OB (relatado por metro cúbico de ar) é frequentemente utilizado em estudos epidemiológicos para avaliar a associação entre a exposição de MP de sítios e fontes específicos (BORM et al., 2007; XIE et al., 2010; TRAUB, 2018). Desta forma, como o OP e o OB quantificam em que medida o MP inalado pode causar um resultado biologicamente relevante para a produção de ERO, essas análises podem levar em conta as inúmeras propriedades do MP que podem ser responsáveis por determinar os riscos à saúde, sem a necessidade de medir essas características diretamente em ensaios biológicos (TRAUB, 2018).

À medida que os trabalhos sobre OP e o OB avançam, esses parâmetros estão se tornando cada vez mais relevantes para a avaliação de riscos na saúde relacionados ao MP, uma variedade de ensaios celulares e acelulares foram desenvolvidos para determinar o OP. Os métodos celulares são úteis, pois são responsáveis por alguns dos processos de produção de ERO *in vivo* que podem ocorrer após a inalação de MP; no entanto, esses métodos têm a desvantagem do grande tempo de espera para obtenção dos resultados, a exigência de mão de obra altamente treinada e de equipamentos especializados (YANG et al., 2014; CROBEDDU et al., 2017). Por outro lado, os métodos acelulares desenvolvidos permitem análises de alto rendimento em um curto espaço de tempo. Os ensaios acelulares mais usados incluem o ensaio de ressonância por rotação eletrônica, o ensaio de consumo de ditiotreitól (OP^{DTT}) e dois ensaios baseados no consumo de antioxidantes biológicos num fluido de revestimento pulmonar sintético (FRP), englobando o ensaio de consumo biológico de ascorbato (OP^{AA}) e o ensaio de consumo de glutatona (OP^{GSH}) (FANG et al., 2016; WEICHENTHAL et al., 2016a, 2016c). O OP^{DTT} é um dos ensaios mais adotados, pois considera as espécies totais de ERO que podem ser formadas quando em contato com o trato respiratório humano (CHARRIER et al., 2016). Devido aos resultados recentes que apoiam a relevância para a saúde do OP^{DTT} e do OP^{GSH} (BATES et al., 2015; WEICHENTHAL et al., 2016b, 2016a), esses ensaios são utilizados com maior frequência. O OP^{AA} apresenta uma gama ampla de sensibilidade, exibindo depleção após a exposição a metais e também a orgânicos (HEDAYAT et al., 2015; SIMONETTI et al., 2018).

Infelizmente, a regulamentação de MP com base nos valores de OP ainda não é viável por diversas razões. Primeiramente, a falta de padronização na metodologia de medição de OP, o que significa que os resultados não são diretamente comparáveis entre os estudos (TRAUB, 2018). Além disso, existem poucos bancos de dados de OP para realizar estudos epidemiológicos em nível populacional. Desta forma, a capacidade do MP gerar OP ou OB e prever os resultados na saúde ainda não foi extensivamente determinada, nem existe um consenso sobre a métrica de OP mais relevante (GODRI et al., 2011; YANG et al., 2014). No geral, as análises baseadas em DTT e GSH parecem ser as mais promissoras, enquanto associações menos consistentes com os resultados relacionados a saúde foram observadas para experimentos baseados no ensaio de ressonância por rotação eletrônica, que tem sido o menos utilizado na literatura (HEDAYAT et al., 2015). Em estudo realizado por Weichenthal et al. (2016a), na cidade de Toronto (Canadá), descobriu-se que aumento nos números de hospitalizações de emergências devido a ataques cardíacos estão associados ao aumento das concentrações de MP_{2.5}, bem como o OB para GSH e AA. Neste mesmo estudo, o OB^{GSH} foi melhor correlacionado com infarto do miocárdio do que a concentração de MP_{2.5}, (WEICHENTHAL et al., 2016a).

Contudo, o grande desafio para a comunidade científica em relação aos ensaios de OP é a falta de terminologia padronizada, técnicas de amostragem e técnicas de análise, e, conseqüentemente à incapacidade de comparar os resultados diretamente entre os estudos. Se métodos padronizados fossem aplicados, diferentes laboratórios no mundo poderiam reunir seus resultados, facilitando a montagem de um banco de dados de OP em larga escala. Esse banco de dados poderia ser usado para examinar o OP relacionado ao MP emitido por diferentes fontes em várias regiões do planeta.

4.1.4. Diferenças entre os ensaios de OP

1) Ensaio de ditioneitol (DTT)

O ensaio de DTT mede a oxidação do ditioneitol como equivalente para a produção total de ERO (JANSSEN et al., 2014a). Embora o DTT não esteja presente no fluido do trato respiratório, ele é quimicamente semelhante ao agente redutor biológico mais abundante no corpo humano, a nicotinamida adenina dinucleotídeo fosfato, ou NADPH, e, em estudos anteriores constatou-se que suas reações com o MP são biologicamente relevantes (KUMAGAI et al., 2002). Além disso, alguns estudos encontraram boas correlações entre OP^{DTT} e ensaios celulares. Um trabalho conduzido na Bacia de Los Angeles observou correlação moderada a forte entre a produção de OP^{DTT} e ERO (CHO et al., 2005). O teste de DTT utilizado para este trabalho foi baseado na metodologia desenvolvida por Cho e colaboradores (2005) que utilizou filtros de Teflon. Resumidamente, a reação que ocorre entre os componentes do extrato de MP e o DTT, sob temperatura semelhante à do corpo humano ($37^{\circ}C$), produz um ânion amarelo do cromóforo, o 2-nitro-5-tiobenzoato (NTB^{2-}) (Figura 4.2), que pode ser medido utilizando comprimento de onda igual a 405 nm. A produção de NTB^{2-} é proporcional à quantidade de DTT. A taxa de depleção da DTT (em $\mu M \text{ min}^{-1}$) pode ser calculada a partir da leitura de sua absorvância em 405 nm. Este método foi adaptado para amostras coletadas em filtros de quartzo (VERMA et al., 2015; SHIRMOHAMMADI et al., 2017).

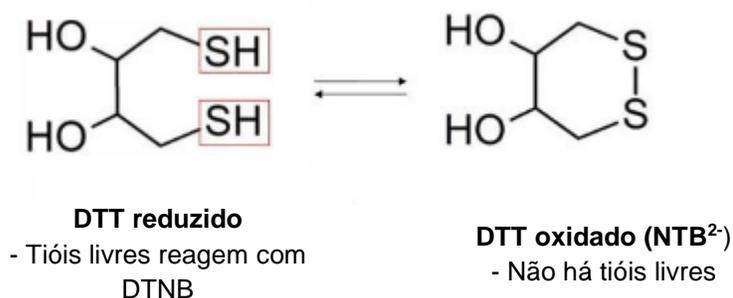


Figura 4.2 – Representação da depleção de DTT. Adaptado de Traub, 2018.

2) Ensaio de ascorbato (AA)

O ascorbato (AA), também conhecido como ácido ascórbico ou como vitamina C, é um antioxidante encontrado na dieta (MEISTER, 1994; BUETTNER et al., 2018). Trabalhos anteriores descobriram que concentrações reduzidas de AA no plasma humano estão associadas a mortalidade cardiovascular, pressão arterial elevada e incidência de ataque cardíaco (KHAW et al., 2001; MYINT et al., 2011). Sabe-se que o AA possui propriedades antioxidantes e é conhecido como "antioxidante sacrificial" devido à sua capacidade de impedir a propagação da oxidação doando elétrons para reduzir as ERO, convertendo-se em ácido desidroascórbico (DHA, Figura 4.3) (BROWN et al., 2000; BUETTNER et al., 2018). A determinação da depleção de AA ocorre por espectrofotômetro com absorvância a 260 nm, comprimento que não é absorvido pelo DHA, o que evita a interferência deste composto na análise. O OP^{AA} é normalmente relatado como uma taxa de depleção de AA por unidade de massa de MP (nmol ou $\text{pmol AA min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$), mas às vezes é relatada em termos de porcentagem ($\% \text{ AA } \mu\text{g}^{-1}$ ou $\% \text{ AA min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$). O OB^{AA} é determinado multiplicando o OP^{AA} baseado em massa pela concentração de MP em um determinado local (em $\mu\text{g m}^{-3}$), para fornecer OB em unidades de taxa de porcentagem de depleção de AA por volume de ar inalado (nmol ou $\text{pmol AA min}^{-1} \text{m}^{-3}$ ou $\% \text{ AA min}^{-1} \text{m}^{-3}$).

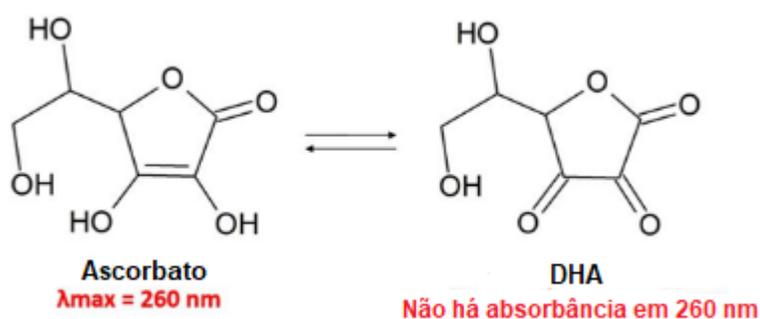


Figura 4.3 - Depleção do ácido ascórbico.

3) Ensaio de glutathiona (GSH)

Os resultados em relação aos ensaios de depleção do antioxidante glutathiona (GSH) e sua respectiva associação com os efeitos adversos à saúde são inconsistentes; no entanto, alguns estudos realizados apontam essa análise como relevante para a saúde. Além disso, as associações observadas entre OP^{GSH} e a concentração de MP tendem a ser mais fortes do que as correlações com OP^{AA} . Neste contexto, as concentrações reduzidas de GSH, ou os polimorfismos no gene da glutathiona *S-transferase* (que modula a atividade antioxidante da GSH) *in vivo*, foram associados aos resultados adversos aos seres humanos, incluindo o desenvolvimento de doenças como a asma (Kelly e Fussell, 2012).

Ao contrário de AA, a GSH deve ser medida indiretamente. A GSH é um tripeptídeo composto de cisteína, ácido glutâmico e glicina, e contém um grupo ativo representado pelo tiol (-SH), presente no resíduo de cisteína (PASTORE et al., 2003). Esse antioxidante pode ser medido usando um ensaio de reciclagem enzimática, baseado no método desenvolvido por Baker e colaboradores (1990).

Nas células, a glutathiona total pode ser encontrada em estado livre. A glutathiona livre é predominante principalmente na sua forma reduzida, que pode ser convertida na forma oxidada durante um episódio de estresse oxidativo, e pode ser revertida para a forma reduzida pela ação da enzima glutathiona *redutase* (GR). O status redox depende das quantidades relativas das formas reduzida e oxidada de glutathiona (GSH/GSSG) e é um fator determinante na célula. Em condições normais, o par glutathiona redox está presente nas células de mamíferos em concentrações entre 1 e 10 mmol L⁻¹, com o GSH reduzido predominando sobre a forma oxidada (PASTORE et al., 2003). Na reação redox, são necessárias duas moléculas de GSH para formar uma única molécula de GSSG (Figura 4.4) (Zielinski et al., 1999).

A GSH pode ser medida adicionando glutathiona *redutase* (GR) ao extrato da amostra após a incubação com fluido pulmonar. A adição desta enzima não tem efeito sobre o GSH, mas converte todas as moléculas de GSSG em moléculas de GSH. Posteriormente, a adição de NADPH e de ácido reagente de *Ellman* (5,5V-ditio- (bis-2-nitrobenzóico), DTNB), produz o 2-nitro-5-tiobenzoato (TNB²⁻) (Figura 4.4), pois o DTNB reage com os grupos tiol livres presentes na GSH. A taxa de

produção de TNB^{2-} é diretamente proporcional à concentração de GSH. O OP^{GSH} pode ser relatado como uma taxa de oxidação por unidade de massa de MP ($pmol\ GSH\ \mu g^{-1}$), uma porcentagem de oxidação por unidade de massa ou concentração de PM ($\% GSH\ \mu g^{-1}$).

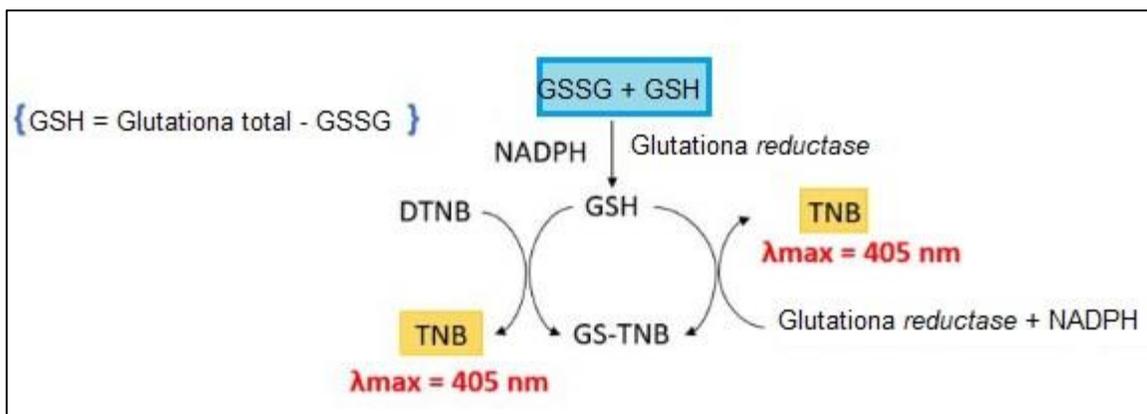


Figura 4.4 – Representação da ciclagem da glutatona (GSH). Adaptado de Traub, 2018.

4.1.5. Teste de mutagenicidade

Os resultados de carcinogenicidade em humanos e animais de laboratório obtidos em trabalhos anteriores são fortemente suportados por evidências que apontam danos ao material genético (BONASSI et al., 2008; DE ANDRADE et al., 2011; ZEIGER, 2019) e a utilização de biomarcadores genotóxicos e/ou mutagênicos em estudos sobre os efeitos ocasionados pela exposição ao MP são de extrema importância.

Atualmente, centenas de testes usando diferentes tipos de células estão disponíveis afim de identificar os riscos impostos pelos poluentes à saúde dos seres vivos e determinar o potencial mutagênico e carcinogênico de amostras de MP (ZEIGER, 2019). Assim, o teste que é mais empregado para estabelecer a mutagenicidade de misturas heterogêneas é o desenvolvido por Ames e colaboradores (1975).

O teste de mutagenicidade Salmonella/microsoma, também conhecido como teste de Ames, é um teste *in vitro* de curto prazo que detecta propriedades mutagênicas de um amplo espectro de produtos químicos através de mutação

reversa de cepas de *Salmonella Typhimurium*. Utilizam-se neste ensaio linhagens mutantes auxotróficas para histidina, um aminoácido essencial. Essas linhagens possuem mutações em genes específicos que impedem a síntese desse aminoácido, de forma que só podem crescer em meio de cultura suplementado com histidina. No entanto, o ataque de substâncias químicas em sítios específicos do DNA bacteriano pode produzir novas mutações que restabelecem os processos bioquímicos e revertem a condição de auxotrofia das bactérias (AMES; JOYCE; YAMASAKI, 1975; ISHIKAWA et al., 2016).

O ensaio de *Salmonella*/microsoma tem sido usado para identificar a presença de classes específicas de compostos mutagênicos e para comparação entre locais ou fontes relativas às substâncias mutantes presentes no ar (UMBUZEIRO et al., 2008). Os resultados do teste para algumas substâncias cancerígenas de diferentes classes químicas levaram à distinção entre carcinógenos "genotóxicos" e "não-genotóxicos", isto é, indica se um produto químico é capaz de alterar diretamente o material genético das células-alvo, gerando o câncer, ou se um produto químico é capaz de produzir câncer somente por mecanismo secundário, não relacionado ao dano genético direto. Esses conceitos atualmente impulsionam os padrões regulatórios de avaliação de risco de poluentes ambientais. Embora o teste seja utilizado há mais de 40 anos, seu uso para a classificação de compostos possivelmente carcinogênicos ainda é muito recorrente devido a sua vantagem de ser um ensaio relativamente barato e simples. Tais fatores permitiram a adoção deste teste em todos os países, além disso este ensaio produz dados que são fáceis de entender por pessoas não treinadas em genética ou mutagênese (ZEIGER, 2019).

4.2. Objetivos do capítulo

- Desenvolver protocolos padronizados para a extração do MP coletado em diferentes regiões do estado de São Paulo e exposição do extrato usando os ensaios potencial oxidativo de AA, GSH e DTT (OP^{AA}, OP^{GSH} e OP^{DTT});

- Determinar a porcentagem de depleção de cada antioxidante selecionado para este estudo nas diferentes campanhas de amostragem;
- Analisar o potencial oxidativo (OP) e a carga oxidativa (OB) das amostras para comparar com estudos previamente realizados em diferentes cidades da América do Norte, Europa e Ásia;
- Avaliar a mutagenicidade do MP através do teste de Ames utilizando cepas de bactérias.

4.3. Materiais e métodos

4.3.1. Extração do MP

Estas análises foram realizadas durante estágio *no Southern Ontario Centre for Atmospheric Aerosol (SOCAAR)*, na Universidade de Toronto, sob orientação do Prof. Dr. Greg Evans.

A parte experimental iniciou-se com o recorte de uma área de 4mm² de cada amostra de MP, sendo a mesma submetida a análise gravimétrica em uma microbalança (*Sartorius, SE2-F*) antes da extração (pré-extração) e uma segunda pesagem ocorreu depois que a extração foi concluída (pós-extração). As diferenças pós e pré-extração foram usadas para calcular a porcentagem de MP extraída e a eficiência da extração de cada filtro. A extração de MP para determinação de OP para AA, GSH e DTT ocorreu a partir do desenvolvimento de um protocolo, que foi necessário para estabelecer a diferença entre as reações que ocorrem com o extrato de MP e cada um dos antioxidantes empregados.

Após a pesagem de pré-extração, os filtros foram depositados individualmente em tubos de centrífuga limpos e pré-rotulados e o MP coletado foi extraído dos filtros utilizando 1000µL de solução sintética de fluido de revestimento pulmonar (FRP), sintetizada em laboratório, com as mesmas concentrações dos antioxidantes observadas no pulmão humano (M.A. BAKER; G.J. CERNIGLIA; A. ZAMAN, 1990; WEICHENTHAL et al., 2016c). Os filtros foram submersos em FRP e vigorosamente agitados em vórtice (1.800 rpm) por um 1 minuto, em seguida foram encubados em mufla por 4 horas a 37°C sob agitação.

Após esta etapa, o FRP contendo o extrato de MP foi decantado e os filtros foram removidos da solução. Em seguida os tubos foram levados a uma centrifuga refrigerada a 4°C por 1 hora.

4.3.1.1. Determinação do potencial oxidativo

As amostras extraídas de MP foram analisadas em triplicata usando três ensaios acelulares *in vitro*: os ensaios de AA, GSH e DTT. OP^{AA} e OP^{GSH} foram determinados usando uma metodologia semelhante à descrita em Weichenthal et al. (2016a, 2016b, 2016c), onde 200µL de cada extrato foi depositado em triplicata numa placa UV de 96 poços. O OP^{AA} foi determinado a partir da leitura das placas em um leitor de placas UV-vis (Molecular Devices, SpectraMax 190) para 260nm a 37°C, e foi relatado com o valor de depleção de AA corrigido pela análise do branco, que consistiu na extração de filtro não amostrado.

Já a depleção de GSH foi medida usando um ensaio de reciclagem de enzimas glutatona redutase, explicado na seção 4.1.4. A metodologia empregada foi otimizada para as amostras coletadas em hi-vol: para a determinação do OP^{GSH} , 17µL da mistura FRP-MP foram retirados de cada microtubo e adicionados a 973µL de solução tampão fosfato de sódio 100 mmol L⁻¹ contendo 1 mmol L⁻¹ de EDTA, que atuou como doador de elétrons, assim que as amostras saíram da centrífuga. Por se tratar de uma reação cíclica, a disponibilidade de elétrons não poderia ser um fator limitante, somente assim seria possível verificar a capacidade de esgotamento de GSH para cada extrato. Em seguida foi adicionado DTNB, NADPH e a glutatona redutase para iniciar a reação. Neste caso, foram empregadas duas placas para análise: uma para determinar a glutatona total, que consistia na GSH e na sua forma oxidada (GSSG), onde adicionou-se o reagente 2-vinilpiridina para converter GSH em GSSG; e uma segunda que determinou somente a GSSG. Assim, a GSH consumida na reação é obtida através de uma equação de subtração. OP^{GSH} também foi determinado pelo leitor de placas UV-vis para o comprimento de onda de 405nm a 37°C e foi relatado com o valor corrigido pelo branco do filtro.

Para determinação do OP^{DTT} foi utilizada metodologia semelhante à descrita em Cho et al. (2005). Foram adicionados 100µL de DTT aos extratos das amostras

e, em seguidas, os microtubos foram colocados novamente na mufla a 37°C sob agitação, por 25 minutos. Posteriormente, 50µL de cada extrato foi colocado em um poço de uma placa de luz visível com 96 poços; as análises foram feitas em triplicata para cada amostra; depois, 50µL de DTNB foi adicionado a cada poço e a absorbância foi lida a 412nm. O valor de OP^{DTT} para cada amostra foi corrigido pelo valor do branco do filtro.

Os valores de OB^{AA}, OB^{GSH} e OB^{DTT} foram calculados multiplicando os valores de OP pelas concentrações de massa de MP de cada amostra em unidades de µg m⁻³ (Equação 4.1). Parâmetros como LD e LQ foram determinados para todos ensaios e a compilação e análise dos dados foram concluídas usando o software Microsoft Excel 2016 (Microsoft, 2016).

$$OB = OP \times MP$$

Equação 4.1

Sendo,

OB: carga oxidativa

OP: potencial oxidativo

MP: concentração de material particulado

4.3.2. Teste de Ames

Foi realizada a extração das amostras misturadas para cada uma das amostragens de 2015, 2016 e 2017. Esta etapa de extração consistiu em três ciclos de 20 minutos em banho ultrassônico utilizando 80mL de cloreto de metileno (DCM). O volume do extrato obtido foi reduzido para 3mL em um evaporador rotativo a vácuo e filtrado usando membranas de Teflon (NucleoporeTM). A seguir, o material foi seco com uma corrente suave de gás nitrogênio puro. Ao final, a massa obtida para cada extrato de amostras foi a seguinte: 2361 µg para os 15 filtros coletados em 2015 (PTS); 2253 µg obtidos para os 15 filtros coletados em 2016 (PTS) e 1302 µg para os 26 filtros coletados em 2017 (MP_{2.5}).

Os extratos totais de cada ano de amostragem foram testados quanto à mutagenicidade usando cepas de *Salmonella Typhimurium* TA98 (hisD3052, rfa,

Δ bio, Δ uvrB, pKM101) que detecta mutações do tipo “frameshift” (deslocamento do quadro de leitura do DNA, que ocorre quando há a inserção ou a deleção de pares de nucleótidos) (UMBUZEIRO et al., 2008). Os ensaios foram realizados na presença e na ausência de ativação metabólica in vitro (S9, Molttox, Inc), já que muitos compostos não são mutagênicos per se, necessitando de metabolização. Diferentes doses foram testadas, variando entre 5 μ g e 240 μ g equivalentes de material particulado por placa; as análises foram realizadas em duplicata. Nos ensaios foram utilizados controles negativos e como controle positivo para TA98-S9, 4-nitro-o-quinolina (4NQO) com concentração igual a 0,5 μ g/placa e para TA98+S9, 2-aminoantraceno (2AA) a 2,5 μ g/placa.

Os extratos foram ressuspensos em dimetilsulfóxido (DMSO, Sigma); 50 μ L de suspensão de cepas, 50 μ L de tampão fosfato de sódio 0,015 M e 5 μ L do extrato contendo o MP foram adicionados a um tubo e incubados a 37°C por 90 minutos. Após a incubação, foram adicionados 2mL de ágar e a mistura foi transferida para uma placa de Petri (90mm de diâmetro) contendo meio de cultura apropriado. A contagem de colônias foi realizada após 66 horas de incubação a 37°C usando um contador automático.

Os dados foram analisados pelo software SALANAL (modelo estatístico Bernstein) e foram considerados positivos quando a análise de variância (ANOVA) mostrou diferenças significativas entre as doses testadas e o controle negativo, a relação dose/resposta foi comprovada estatisticamente e a razão de mutagenicidade (RM – média do número de revertentes nas placas teste dividida pela média dos revertentes espontâneos das placas controle) foi maior ou igual a 2,0. Quando apenas um dos critérios foi atingido, considerou-se que a amostra apresentou indícios de mutagenicidade.

4.4. Resultados

4.4.1. OP e OB para ascorbato (AA)

Neste estudo, o OP^{AA} nas amostragens de 2015 variou de 2 a 8 $\text{pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ de PTS para a coleta em Capuava; para as amostras de SPA, o OP^{AA} foi de 2 a 7 $\text{pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ de MP_{10} (Figura 4.5). O OP^{AA} médio foi de $\sim 5 \text{ pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ de MP tanto para CAP quanto para SPA, respectivamente. Ainda são poucos os estudos publicados que utilizam os ensaios de OP e OB, uma vez que se trata de uma análise relativamente nova, por isso a maior parte dos trabalhos selecionados para comparação dos valores foram conduzidos na América do Norte, Europa e Ásia. O OP^{AA} de um estudo canadense, que examinou o $MP_{2.5}$ coletado durante o inverno de Toronto em diversos pontos da cidade, variou de 1 a 5 $\text{pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ e apresentou valor médio ($\sim 3 \text{ pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$) (TRAUB, 2018) quase duas vezes menor do que os locais estudados em 2015 neste presente trabalho; outro estudo conduzido na América do Norte examinou o OP^{AA} do escape de veículos a diesel e obtiveram uma média de 5 $\text{pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ (MUDWAY et al., 2004), valor similar ao observado nos sítios de coleta de 2015.

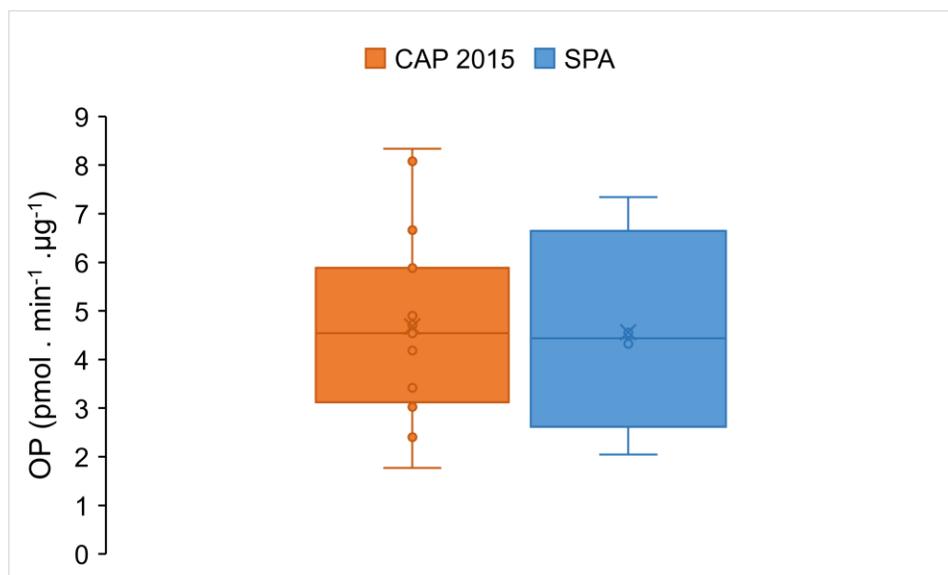


Figura 4.5 - Potencial oxidativo (OP) relacionados a Ascorbato para amostras de MP coletadas em 2015.

Como mostrado na Figura 4.6, todas as amostras coletadas em 2016 induziram a depleção de AA, sendo que CAP apresentou maior faixa de OP do que ABC. O OP^{AA} para CAP 2016 variou de 1 a 8 $\text{pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$, com média igual a 4,0 $\text{pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$; para ABC a variabilidade foi menor, ficando entre 0,3 e 3 $\text{pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$, e com média de 2 $\text{pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$. O valor médio em CAP2015 foi superior ao observado em CAP2016, tal resultado concorda com a concentração de MP que foi maior em 2015 do que em 2016. Ainda assim, a faixa de concentração de OP^{AA} nestes dois anos foi similar, e, apesar de algumas das classes de compostos, como HPA e seus derivados nitrados e oxigenados, terem apresentado maior concentração em 2016; os resultados de OP sugerem que há uma classe de compostos que contribui significativamente para os resultados observados nesta região, que pode não ter sido determinada neste estudo e tende a ter uma concentração constante na atmosfera local. No geral, CAP2016 apresentou valores maiores do que os da literatura, já o sitio ABC obteve valores próximos ao de trabalhos publicados. Os resultados da Ásia (para OP^{AA}), na cidade de Chuncheon, Coréia do Sul, em área urbana, para amostras de $MP_{2,5}$, ficaram entre 1 e 6 $\text{pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ e estão alinhados com o observado em SPA. Já Maikawa e colaboradores determinaram o OP^{AA} para amostras de $MP_{2,5}$, em Montreal, Canadá e relataram valores (entre 0,4 a 8 $\text{pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$) que se assemelham com os observados em CAP.

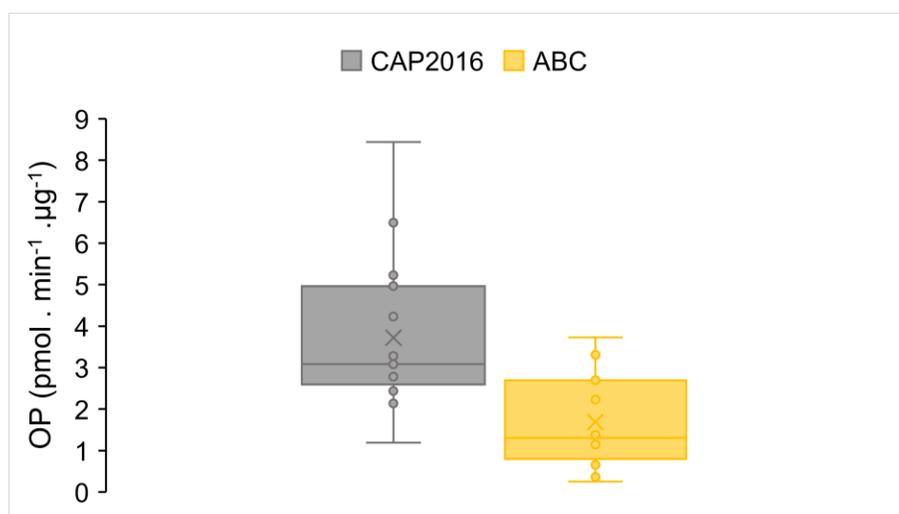


Figura 4.6 - Boxplot dos valores de OP^{AA} para as amostras de PTS coletadas em CAP2016 e ABC.

De acordo com a literatura, a depleção de AA é sensível principalmente a presença de metais de transição, particularmente aos emitidos pelo tráfego (como Ba, Cu, Mn) (BROWN et al., 2000; MAIKAWA et al., 2016; TRAUB, 2018). Porém não existem muitos trabalhos correlacionando esse antioxidante com os compostos orgânicos, que estão presentes em sua maioria no material particulado fino. Desta forma, os resultados de OP^{AA} para as amostras de $MP_{2.5}$, apresentaram surpreendentemente faixas de concentrações superiores (Figura 4.7) comparando com as amostras de PTS analisadas neste estudo (CAP2015 e CAP2016). CAP2017 mostrou uma variação de 4 a 39 $pmol\ min^{-1}\ \mu g^{-1}$, com média igual a 11 $pmol\ min^{-1}\ \mu g^{-1}$; já as amostras coletadas no mesmo ano em área mais próxima ao polo (EEP2017) obtiveram valores entre 4 e 25 $pmol\ min^{-1}\ \mu g^{-1}$, e média de 11 $pmol\ min^{-1}\ \mu g^{-1}$. Por fim, em 2018 o ensaio de AA ficou entre 4 e 51 $pmol\ min^{-1}\ \mu g^{-1}$, com média igual a 13 $pmol\ min^{-1}\ \mu g^{-1}$.

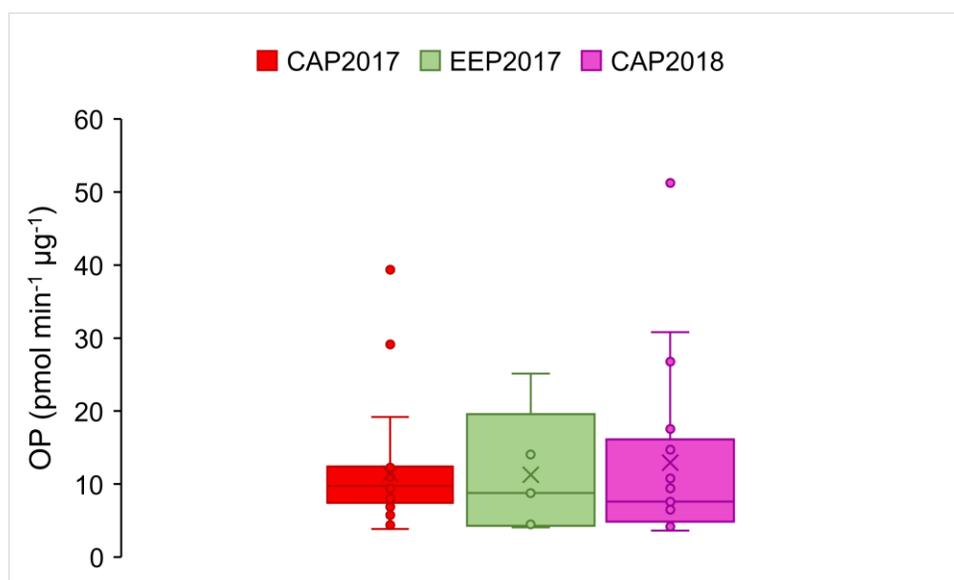


Figura 4.7 - Faixa de concentração de OP^{AA} para as amostras de $MP_{2.5}$ coletadas próximo ao polo petroquímico.

Em estudos realizados na Europa, os valores observados para OP^{AA} variaram de 5 $pmol\ min^{-1}\ \mu g^{-1}$ para $MP_{2.5}$ coletado ao longo dos anos 2000/2001 em Reykjavik, a maior cidade da Islândia, a 13 $pmol\ min^{-1}\ \mu g^{-1}$ para MP fino coletado no mesmo período em Galdaco, região basca da Espanha, em área urbana, porém com forte influência da agricultura local (KÜNZLI et al., 2006). Os valores médios

obtidos para $MP_{2.5}$ estão mais próximos ao que foi observado em território espanhol. Desta forma, pode-se inferir que uma fonte de emissão que contribui significativamente para os valores de OP^{AA} , emite principalmente compostos que são dominantes no particulado fino.

O OB^{AA} para as amostragens conduzidas próximas ao polo de Capuava está apresentado em unidades de porcentagem de depleção de ascorbato por metro cúbico de ar amostrado ($\% m^{-3}$) (Figura 4.8). Os valores médios seguiram a seguinte ordem decrescente: 2018 (21 $\% m^{-3}$), 2015 (18 $\% m^{-3}$), 2017 (17 $\% m^{-3}$) e 2016 (11 $\% m^{-3}$). Em estudo realizado nas estações de metrô em Barcelona, Espanha, a média de carga oxidativa foi maior (50 $\% m^{-3}$) (MORENO et al., 2017) do que neste trabalho, tal resultado pode ser considerado esperado, uma vez que estudos conduzidos em locais fechados, como túneis e estações de metrô, tendem a apresentar valores mais elevados pelo difícil circulação de ar e aprisionamento de poluentes. Para o estudo conduzido em Montreal, Canadá, o OB^{AA} relatado em unidades de $\% m^{-3}$ foi até dez vezes menor do que o presente trabalho, variando entre 0,01 a 0,22% m^{-3} (MAIKAWA et al., 2016).

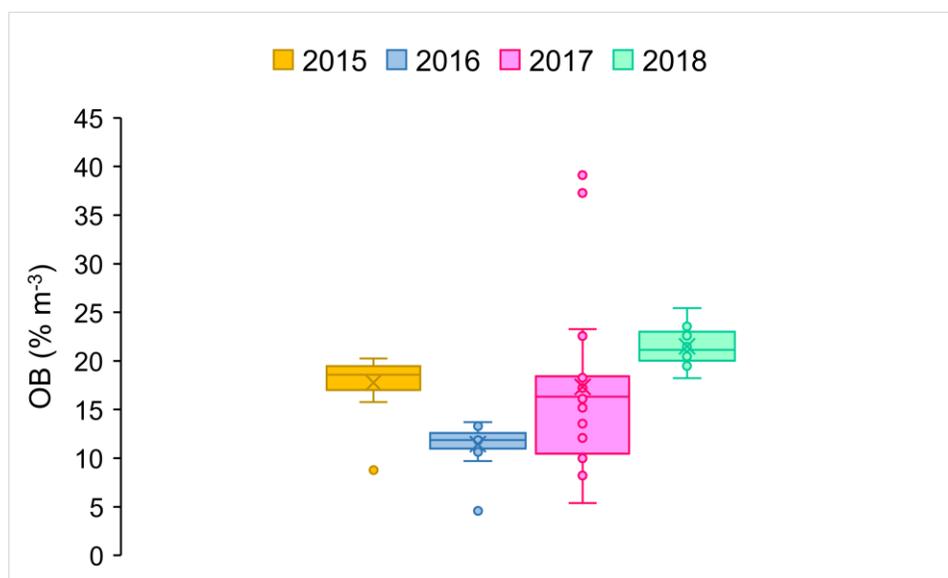


Figura 4.8 - Boxplot mostrando os valores de OB^{AA} (em $\% m^{-3}$) para as amostras coletadas entre 2015 e 2018 próximo ao polo de Capuava.

No entanto, estudos anteriores mostraram que os valores de OP^{AA} e OB^{AA} podem variar de acordo com a composição do filtro utilizado na amostragem. De acordo com Yang e colaboradores (2014), os resultados variam em até 66% quando medidos usando filtros de quartzo em comparação aos filtros de Teflon (Yang et al., 2014). Desta forma, os valores de estudos que determinam OP^{AA} e OB^{AA} em filtros de Teflon deve ser interpretado com cautela ao fazer comparações com estudos concluídos usando filtros de quartzo. Contudo, constatou-se até o momento que a depleção de ascorbato nas amostras coletadas em Capuava, especialmente de $MP_{2.5}$, apresentaram valores superiores mesmo quando comparados à sítios que utilizaram filtros de quartzo ou tiveram coletas simultâneas (SPA e ABC).

4.4.2. OP e OB para glutathiona (GSH)

Ao analisar os valores de estudos anteriores usando o ensaio de glutathiona (GSH), o OP^{GSH} em Capuava para o ano de 2015 (Figura 4.9) foi comparável ao que foi observado anteriormente em áreas urbanas na América do Norte. Para CAP2015, o OP^{GSH} variou de 2 a 8 $\text{pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$; já para SPA, os resultados ficaram entre 2 e 6 $\text{pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$; assim como ocorreu na determinação de OP relacionado a ascorbato, os valores de CAP2015 foram maiores do que os encontrados em SPA. As médias foram iguais a aproximadamente 4 $\text{pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ tanto para CAP2015 quanto para SPA, respectivamente. Em trabalho realizado no centro de Toronto, OP^{GSH} médio foi de 4 $\text{pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ (TRAUB, 2018); tal valor é atribuído ao intenso tráfego veicular na região. Diferentemente na cidade de Burlington (Ontário, Canadá), onde o trânsito de veículos é menor, o valor médio de OP^{GSH} foi menor (3 $\text{pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$) (WEICHENTHAL et al., 2016a, 2016d) do que CAP2015.

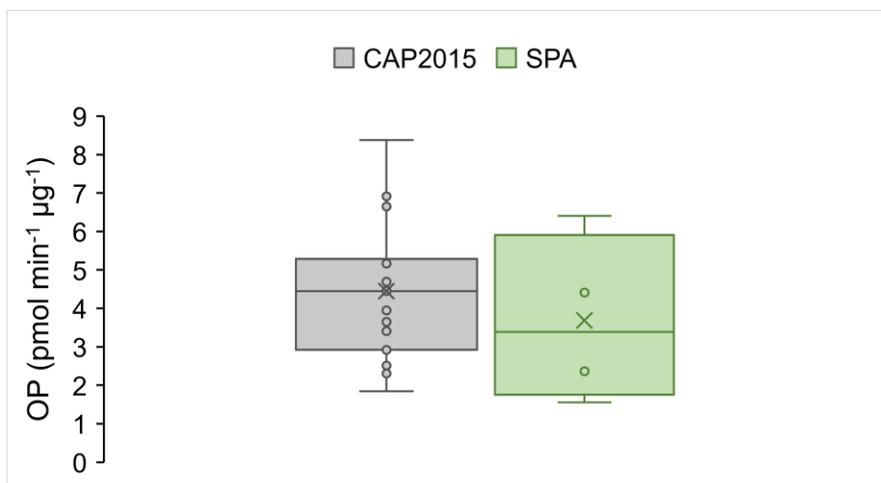


Figura 4.9 - Valores obtidos para OP relacionados a glutatona para amostras coletadas em CAP2015 e SPA.

Tanto em OP^{AA} , quanto em OP^{GSH} as amostras coletadas em CAP2016 demonstraram maior potencial de depleção para os antioxidantes presentes no fluido pulmonar humano do que as que foram coletadas em ABC (Figura 4.10). Em CAP2016 os resultados de OP^{GSH} abrangeram de 2 a 8 $pmol\ min^{-1}\ \mu g^{-1}$, correspondendo a uma média de 3 $pmol\ min^{-1}\ \mu g^{-1}$; enquanto ABC variou de 0,5 a 3 $pmol\ min^{-1}\ \mu g^{-1}$, e valor médio igual a 1 $pmol\ min^{-1}\ \mu g^{-1}$. Novamente o comportamento observado para as análises de ascorbato foram similares para glutatona, pois a média em CAP2015 para OP^{GSH} superou o valor obtido em CAP2016, mas a variabilidade dos resultados correspondeu a mesma grandeza nestas campanhas, o que pode inferir que há uma fonte de emissão constante contribuindo para a manutenção deste potencial de depleção.

Comparativamente, os valores observados em estudo conduzido em diferentes cidades europeias demonstraram grande variabilidade em relação ao presente trabalho. Em Antuérpia, Bélgica, para amostras de MP_{10} coletadas no centro da cidade, o OP^{GSH} foi de 8 $pmol\ min^{-1}\ \mu g^{-1}$ (KÜNZLI et al., 2006), valor duas vezes maior do que a média para CAP2016; porém os autores atribuem esse elevado OP da cidade belga ao elevado número de residências que utilizavam carvão para aquecimento doméstico. Já em Pavia, uma pequena cidade na Itália, onde o clima é mais ameno, o valor médio de OP^{GSH} foi menor (2 $pmol\ min^{-1}\ \mu g^{-1}$) (KÜNZLI et al., 2006) do que CAP2016.

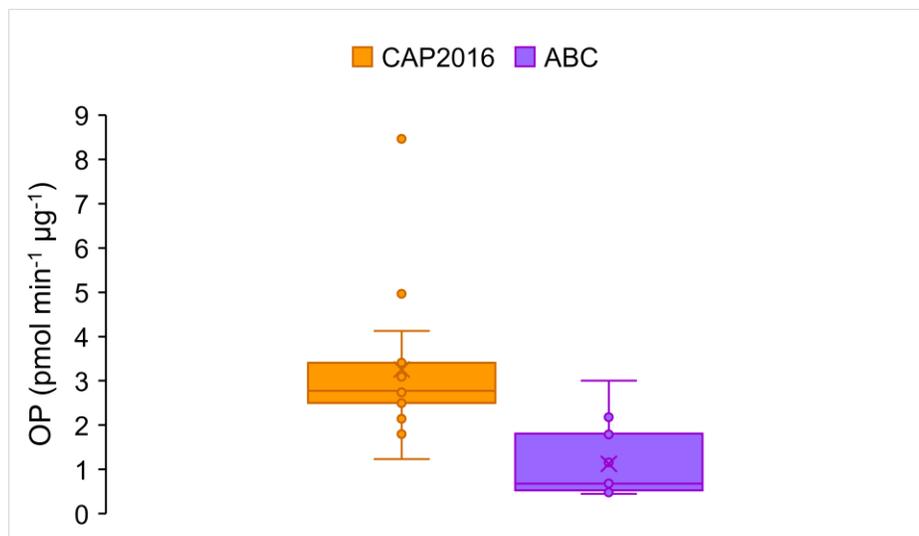


Figura 4.10 - Boxplot mostrando os valores de OP^{GSH} para amostras de PTS coletadas em CAP2016 e ABC.

As amostras de particulado fino apresentaram o mesmo comportamento observado em OP^{AA} : os compostos presentes nas campanhas de 2017 e 2018 apresentaram maior potencial de depleção da glutathiona (Figura 4.11) do que as amostragens de PTS. Para CAP2017, a faixa de OP^{GSH} foi de 1 a 18 $pmol\ min^{-1}\ \mu g^{-1}$ e média de 7 $pmol\ min^{-1}\ \mu g^{-1}$. As amostras coletadas em EEP, também de 2017, apresentaram menor potencial oxidativo, variando de 2 a 6 $pmol\ min^{-1}\ \mu g^{-1}$, com valor médio igual a 3 $pmol\ min^{-1}\ \mu g^{-1}$. Por fim, o $MP_{2.5}$ da campanha de 2018 demonstrou o maior potencial de depleção de GSH, ficando entre 2 e 26 $pmol\ min^{-1}\ \mu g^{-1}$, e média igual a 8 $pmol\ min^{-1}\ \mu g^{-1}$.

Apesar de CAP2018 ter apresentado menor concentração para os compostos orgânicos determinados em todas as amostras, como HPA, nitro e oxi-HPA e hopanos, quando comparado as outras campanhas de $MP_{2.5}$ (CAP2017 e EEP), os resultados obtidos para OP^{GSH} foram diferentes, sendo dominantes para as amostras de 2018 (Figura 4.11). Em estudo realizado na cidade de Chamonix, França, localizada nos Alpes e com forte impacto de emissões veiculares ao longo do ano e da queima de biomassa, usada para aquecimento doméstico, no inverno, os valores de OP^{GSH} foram de 2 $pmol\ min^{-1}\ \mu g^{-1}$ (no verão) a 6 $pmol\ min^{-1}\ \mu g^{-1}$ (no inverno) (CALAS et al., 2018), resultados próximos ao observado para MP fino no presente estudo. Por fim, um estudo ainda não publicado para $MP_{2.5}$ coletados na

cidade de Chuncheon, Coréia do Sul, relatou valores de OP^{GSH} que variaram (0,4 a $8 \text{ pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$) mais do que as amostras de Capuava.

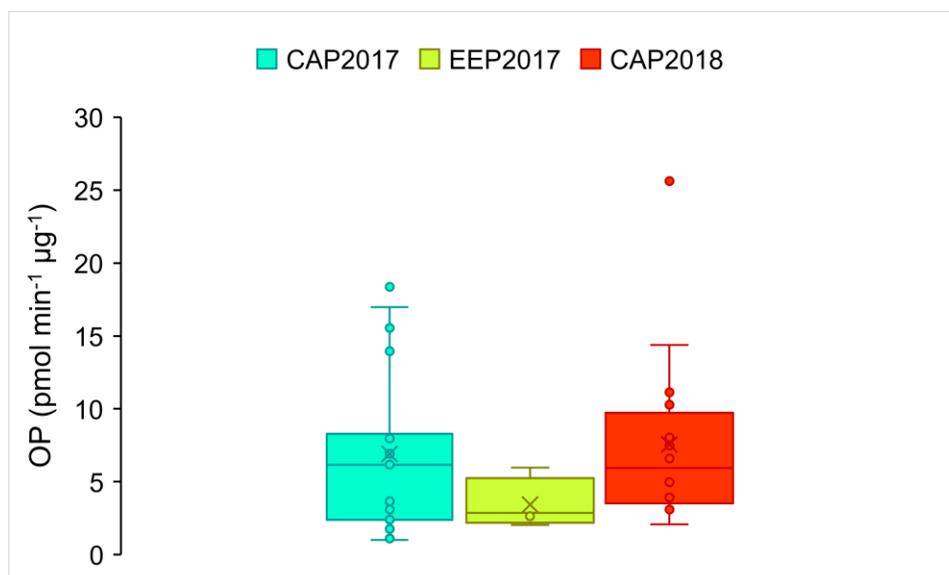


Figura 4.11 - Variação de OP^{GSH} obtido para amostras de $MP_{2.5}$ coletadas na vizinhança de Capuava.

Da mesma forma, o OB^{GSH} calculado para as amostras coletadas próximas ao polo petroquímico (Figura 4.12) evidenciaram maior contribuição do particulado fino coletado em 2018 ($17 \% \text{ m}^{-3}$), seguido por PTS em 2015 ($17 \% \text{ m}^{-3}$) e 2016 ($10 \% \text{ m}^{-3}$), finalizando com o $MP_{2.5}$ em 2017 ($9 \% \text{ m}^{-3}$). Diferentemente do OP^{AA} , não existem dados disponíveis comparando OP^{GSH} medido a partir de filtros de Teflon em comparação a filtros de quartzo, portanto toda comparação entre estudos que determinaram OP^{GSH} devem ser interpretados com cautela. Contudo, existem indícios de que filtros de fibra de vidro causam falsos positivos para a depleção de GSH (BROWN et al., 2000), assim deve-se evitar a determinação de OP^{GSH} em amostras que utilizaram este tipo de filtro para coleta. Em Toronto, a média de OB^{GSH} para o inverno ($3 \% \text{ m}^{-3}$) e para o verão ($2 \% \text{ m}^{-3}$) (WEICHENTHAL et al., 2016a) foi até seis vezes menor do que o presente trabalho. Já na cidade francesa de Chamonix, o OB^{GSH} apresentou uma grande variação ao se comparar o período de inverno, com média de $30 \% \text{ m}^{-3}$, e o verão, quando o valor médio foi de aproximadamente $5 \% \text{ m}^{-3}$ (CALAS et al., 2018), evidenciando como o aumento das

emissões antrópicas e as condições climáticas podem favorecer o aumento do potencial de depleção de antioxidantes em uma região.

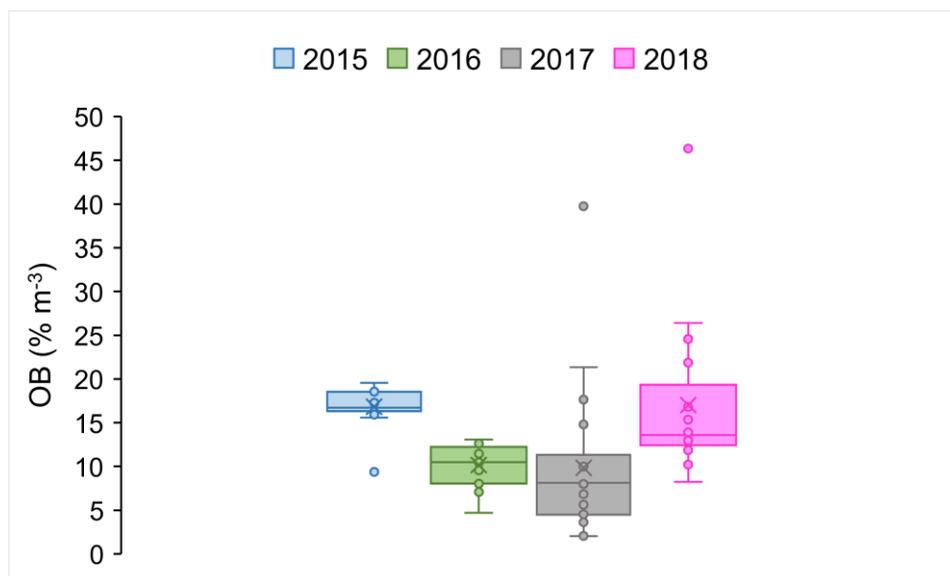


Figura 4.12 - Variação de OB para as amostras de MP coletadas entre 2015 e 2018 no entorno do polo petroquímico

4.4.3. OP e OB para ditiotreitól (DTT)

No ensaio de DTT, os redutores fisiológicos presentes no corpo humano são representados pelo DTT. Quando essa reação é monitorada sob condições de excesso de DTT, o consumo de deste composto ao longo do tempo é proporcional à concentração de espécies redox no MP que são ativadas dentro do corpo, quantificadas como OP^{DTT} (CHO et al., 2005; GAO et al., 2017). Ao examinar os valores de OP^{DTT} relatados anteriormente, os resultados observados em Capuava são notavelmente maiores, embora sejam comparáveis com atmosferas mais poluídas encontradas na América do Norte e na Ásia. Neste estudo, o OP^{DTT} médio foi de $14 \text{ pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ (intervalo: $1 - 27 \text{ pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$) para CAP2015 e de $13 \text{ pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ (intervalo: $10 - 18 \text{ pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$) para SPA (Figura 4.13). Sabe-se que o DTT reage fortemente com compostos orgânicos, mas também com metais de transição (CHARRIER et al., 2016).

Em Toronto, o OP^{DTT} médio foi igual a $\sim 6 \text{ pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ (TRAUB, 2018), valor quase três vezes menor do que o observado em CAP2015. Já o OP^{DTT} para

MP_{2.5} coletado perto de uma estrada em Atlanta, EUA, foi de 41 pmol min⁻¹ µg⁻¹ (PUTHUSSERY; ZHANG; VERMA, 2018), demonstrando a importância da queima de combustíveis fósseis para o aumento da depleção de DTT.

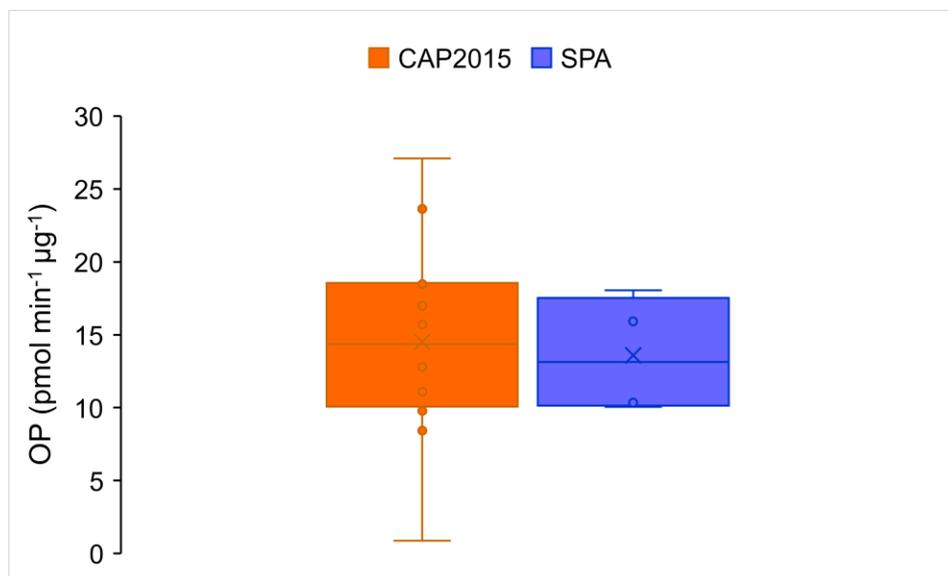


Figura 4.13 - Boxplot para OP relacionado a DTT em amostras de MP para CAP2015 e SPA.

Nas campanhas de 2016, as diferenças entre CAP2016 e ABC foi bastante acentuada (Figura 4.14). CAP2016 obteve uma média de 20 pmol min⁻¹ µg⁻¹ (intervalo: 8 - 36 pmol min⁻¹ µg⁻¹); já as amostras coletadas no ABC apresentaram média dez vezes menor do que CAP2016, sendo igual a 3 pmol min⁻¹ µg⁻¹ (intervalo: 1 - 5 pmol min⁻¹ µg⁻¹). Estes resultados atestam que há uma fonte de emissão de MP que contribui significativamente para os valores mais elevados observados no sítio próximo ao polo. Estudos epidemiológicos vincularam o OP^{DTT} a efeitos adversos à saúde, como asma, rinite (YANG et al., 2016) e doenças cardíacas (BATES et al., 2015; FANG et al., 2016). Em relação às duas campanhas de PTS realizadas próximas ao polo, CAP2016 apresentou valores mais elevados do que CAP2015, indicando que o potencial de depleção de redutores fisiológicos para, conseqüentemente, produzir ERO, foi maior no ano de 2016.

Para amostras de MP_{2.5} coletadas em filtros de Teflon em área urbana de Chuncheon, Coréia do Sul, o OP^{DTT} foi igual a 27 pmol min⁻¹ µg⁻¹ devido à forte influência de emissões veiculares e ao uso de carvão para aquecimento doméstico.

Em Long Beach, Los Angeles, em amostras de MP fino coletadas durante um episódio de incêndio na cidade, o valor médio de depleção de DTT foi ($20 \text{ pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$) (HU et al., 2008) similar ao observado em CAP2016, o que corrobora com a tese sobre o alto potencial danoso para a saúde das pessoas que moram próximas ao polo, uma vez que, casos de incêndios ambientais são conhecidos por serem eventos altamente poluidores.

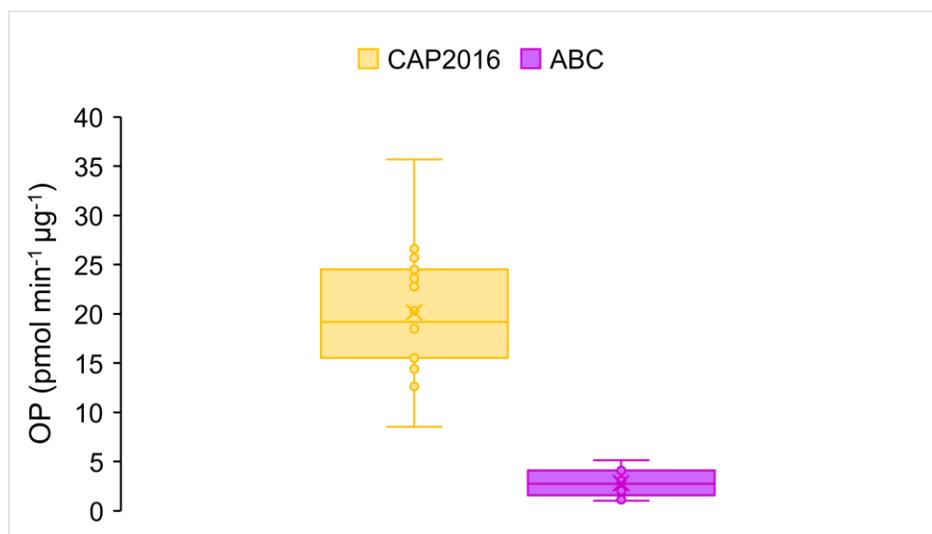


Figura 4.14 - Resultados de OP^{DTT} para CAP2016 e ABC.

Verificou-se que o OP^{DTT} está correlacionado com marcadores biológicos, como óxido nítrico ferroso (FeNO) exalado no processo de respiração de humanos (JANSSEN et al., 2014b; GAO et al., 2017). Nas campanhas de $MP_{2.5}$, os maiores valores foram observados em CAP2017, com média de $12 \text{ pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ (intervalo: 2 - $51 \text{ pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$); seguido de EEP, apresentando valor médio de $7 \text{ pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ (intervalo: 2 - $13 \text{ pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$); e, por último, CAP2018, observando-se uma média de $5 \text{ pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ (intervalo: 0,5 - $15 \text{ pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$) (Figura 4.15). Diferentemente do que foi observado para os ensaios com ascorbato e glutatona, para o ensaio com DTT os resultados foram maiores para as amostras de PTS (2015 e 2016) do que para o particulado fino (2017 e 2018).

Com relação a trabalhos realizados em outras cidades, num estudo conduzido dentro de um túnel em Paris, França, a depleção de DTT para o MP fino ($146 \text{ pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$) (CROBEDDU et al., 2017) foi mais que dez vezes o valor

médio das campanhas de Capuava, evidenciando o potencial danoso causado pela queima de combustíveis fósseis combinado a locais com pouca circulação de ar. Outro trabalho realizado em área urbana de Whittier, Califórnia, a média de OP^{DTT} foi igual a $17 \text{ pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ (DELFINO et al., 2013). Já em amostras coletadas dias após um incêndio em Los Angeles, demonstrou valor médio igual a $8 \text{ pmol min}^{-1} \mu\text{g}^{-1}$ (VERMA et al., 2009).

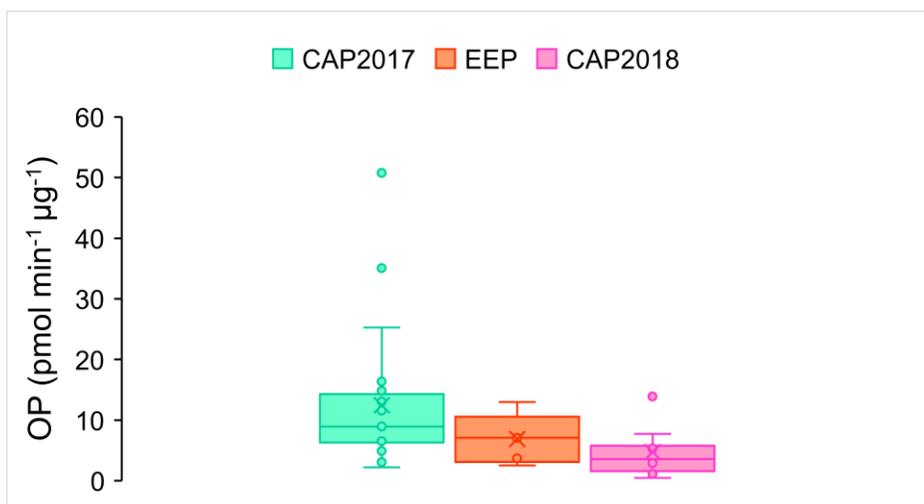


Figura 4.15 - Resultados obtidos para OP^{DTT} em $MP_{2.5}$ coletado próximo ao polo petroquímico.

Diferentemente do ascorbato e da glutatona, para o DTT não existe uma concentração “fixa” no corpo humano, por isso para os resultados relacionados a carga oxidativa deste redutor, os trabalhos na literatura adotam como unidade de representação o mol de DTT por minuto por metro cubico de ar ($\text{pmol min}^{-1} \text{m}^{-3}$) (CHO et al., 2005; JANSSEN et al., 2014a; VERMA et al., 2015). Desta forma, para o OB^{DTT} foi observado um desempenho diferente nas amostras coletadas no entorno do polo (Figura 4.16), com base em estudos anteriores usando filtros de teflon e quartzo na América do Norte. As médias dos ensaios para DTT em ordem decrescente foram: 2016 ($739 \text{ pmol min}^{-1} \text{m}^{-3}$), 2015 ($634 \text{ pmol min}^{-1} \text{m}^{-3}$), 2017 ($232 \text{ pmol min}^{-1} \text{m}^{-3}$) e 2018 ($193 \text{ pmol min}^{-1} \text{m}^{-3}$). Tais valores exibiram um predomínio da carga oxidativa em PTS comparado a $MP_{2.5}$ o que significa que a exposição aguda aos níveis de poluentes presentes nas amostras de PTS pode ser mais danoso e produzir mais EROs.

Na determinação de OB^{DTT} para as amostras de $MP_{2.5}$ coletadas em Teflon, na cidade de Toronto, por exemplo, a média foi de $34 \text{ pmol min}^{-1} \text{ m}^{-3}$ (intervalo: 9 a $81 \text{ pmol min}^{-1} \text{ m}^{-3}$) (TRAUB, 2018), valor muito menor do que o obtido no presente estudo. Já para o $MP_{2.5}$ coletado em filtros de quartzo dentro de um veículo que dirigia em uma rodovia em Atlanta, o OB^{DTT} variou entre 780 e $1080 \text{ pmol min}^{-1} \text{ m}^{-3}$ (VREELAND et al., 2017a), valores similares ao observado para as amostras de PTS (CAP2015 e CAP2016), demonstrando a forte contribuição que emissões veiculares podem apresentar para este tipo de ensaio. Por fim, em ensaio conduzido em uma rodovia em Atlanta, o OB^{DTT} variou de 180 a $850 \text{ pmol min}^{-1} \text{ m}^{-3}$ (PUTHUSSERY; ZHANG; VERMA, 2018), se aproximando dos valores para CAP2017 e CAP2018.

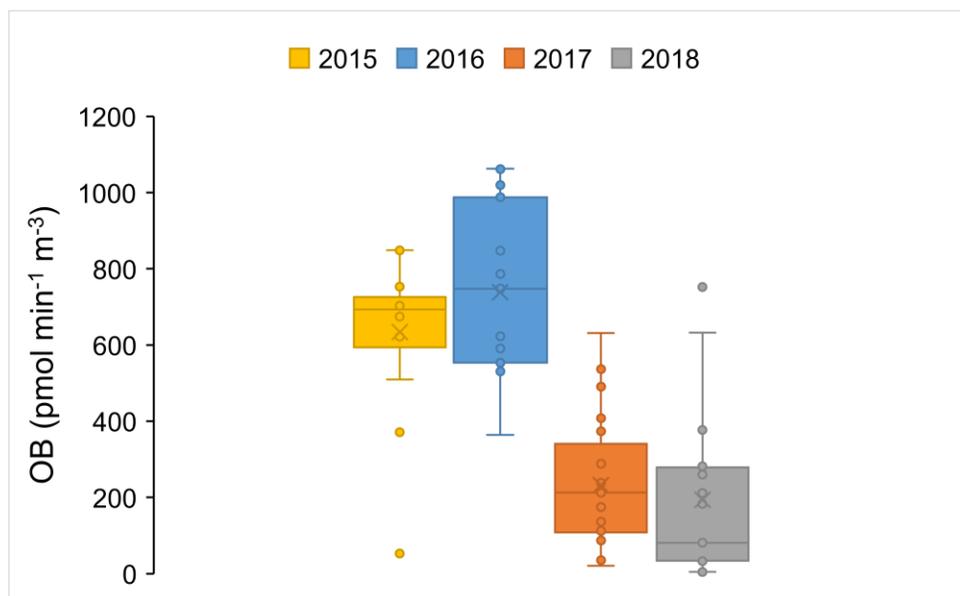


Figura 4.16 - Boxplot de OB^{DTT} para amostras de CAP coletadas entre 2015 e 2018.

4.4.4. Correlação entre OP e OB e associação com o número de internações

Afim de determinar as diferenças e similaridades entre os ensaios de OP e OB, foi calculado para resultados obtidos nas diferentes campanhas o coeficiente de Pearson. Em 2015, o OP^{AA} apresentou boa correlação com OB^{AA} (0,97), OP^{GSH} (0,98) e OB^{GSH} (0,95) indicando que os compostos responsáveis pela depleção do ascorbato devem ser os mesmos que também reagiram com glutathiona quando as

amostras de PTS foram expostas ao fluído pulmonar sintético. Já o OP^{DTT} esteve moderadamente correlacionado apenas com OB^{DTT} (0,65), sugerindo que as espécies que reagem com os redutores fisiológicos não são as mesmas que reagem com AA e GSH.

Em 2016 foi observado forte correlação entre a maioria dos resultados: OP^{AA} e OP^{GSH} (0,92); OP^{AA} e OB^{GSH} (0,91); OB^{AA} e OB^{GSH} (0,98); OP^{GSH} e OP^{DTT} (0,80); e OB^{GSH} com OP^{DTT} (0,76). Nas amostras de $MP_{2.5}$, alguns ensaios estiveram bem correlacionados, em 2017 o predomínio ocorreu entre OP^{AA} e OP^{DTT} (0,77), OB^{AA} e OP^{DTT} (0,72), finalizando com OP^{GSH} e OB^{GSH} (0,73). E para as amostras de 2018, houve forte relação entre OP^{AA} e OP^{GSH} (0,97), OB^{AA} e OP^{GSH} (0,94) e OP^{DTT} com OB^{DTT} (0,98). Desta forma, a partir dos valores dos coeficientes de Pearson, os testes de OP e OB dos diferentes antioxidantes demonstraram estar mais conectados para as amostras de MP fino do que de PTS.

O número de internações na cidade de Santo André (SP) relacionadas às doenças respiratórias e cardíacas referente aos períodos de amostragens e às médias anuais estão representadas na Figura 4.17. Parte dos dados foram extraídos do DataSUS e outra parte foi cedida pela Dr^a Maria Angela Zaccarelli. Sabe-se que o surgimento das diversas doenças relacionadas à poluição atmosférica está ligado a uma exposição crônica, não aguda, portanto, os resultados de OP e OB podem refletir diretamente um aumento de doenças na cidade para as pessoas que moram na região próxima ao polo. Porém, estes dados correspondem às internações totais nos hospitais da região, e não é conhecido o número de pessoas residentes na região. Ainda assim, estes dados podem ser de grande valia para verificarmos a variação no número de internações ao longo dos anos.

Em 2015, o número de internações relacionadas a problemas cardíacos e respiratórios durante os dois meses de amostragem (outubro e novembro) foi igual a 593 e 595 casos, valores que foram 8% maiores que a média de internações mensais para este ano (549 casos). Os valores de OB^{GSH} foram maiores para CAP2015 dentre as campanhas de PTS (Figura 4.9) e, de acordo com estudos anteriores, a carga oxidativa relacionada à glutathiona está fortemente associada às

internações de crianças por asma e à mortalidade por câncer de pulmão (WEICHENTHAL et al., 2016a). Sabe-se que a exposição à poluição atmosférica particulada está associada à morbidade cardiorrespiratória, no entanto, isolar os mecanismos biológicos que explicam essas relações é muito desafiador, pois os estudos que avaliam esses mecanismos geralmente consideram a concentração e a composição de MP total para um determinado tamanho de partícula, e uma parte desse material que compõe o MP pode ser biologicamente inerte para o corpo humano (BORM et al., 2007). De fato, existe um consenso cada vez mais crescente de que apenas uma pequena fração de material particulado depositado no pulmão pode causar efeitos adversos à saúde, comumente através do estresse oxidativo (MUDWAY et al., 2004; PIZZINO et al., 2017).

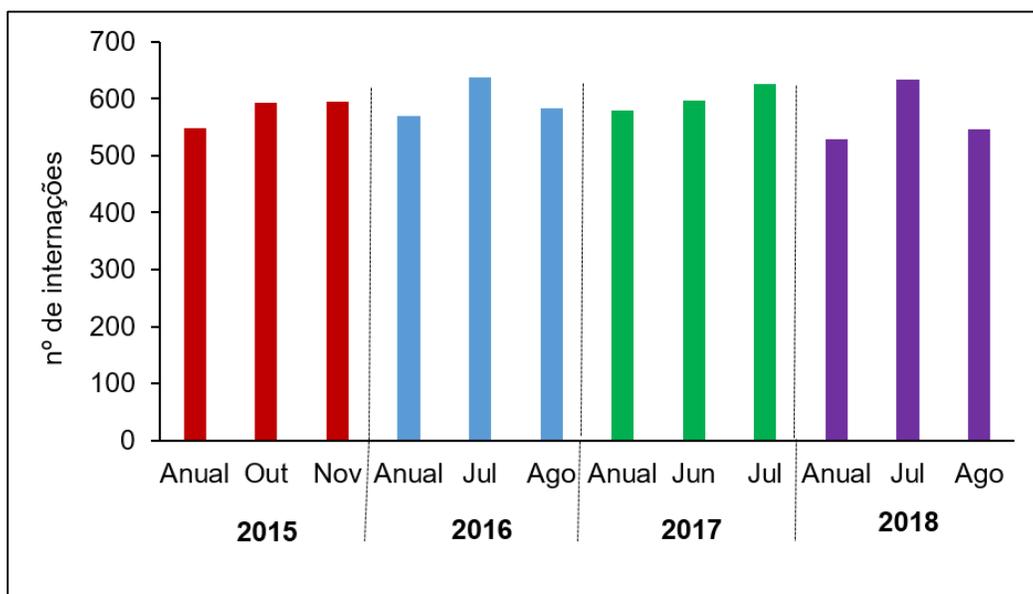


Figura 4.17 - Casos de internações relacionadas a doenças cardíacas e respiratórias no município de Santo André, durante os períodos de amostragens.

No ano seguinte, 2016, quando a amostragem foi realizada no inverno, os registros nos hospitais cresceram (637 e 583 casos nos meses de amostragem, respectivamente - Figura 4.17), representando um aumento entre 2 e 12% em relação à média mensal (569). CAP2016 apresentou o maior OB^{DTT} (Figura 4.16); a atividade do DTT varia conforme a composição do MP. De acordo com a literatura, os metais de transição estão associados a um aumento na atividade do DTT

(CHARRIER et al., 2016; VREELAND et al., 2017b). Além disso, atmosferas estagnadas, como túneis, favorecem a depleção deste agente redutor (NTZIACHRISTOS et al., 2007). Já outro estudo constatou que os HPA, embora não sejam ativos para reagir com DTT, podem ser oxidados para produzir espécies aromáticas como as quinonas, estas, por sua vez, são capazes de interagir com agentes redutores (CHARRIER; ANASTASIO, 2012). É importante ressaltar que evidências epidemiológicas recentes sugerem que o DTT apresenta correlação direta aos efeitos negativos à saúde, sendo estatisticamente mais relevante do que o monitoramento da concentração de MP (BATES et al., 2015; YANG et al., 2016). Deste modo, identificar fontes que emitem compostos altamente reativos ao DTT poderia ajudar a mitigar os impactos na saúde decorrentes das exposições ao MP.

Em 2017, o número de internações foi de 596 e 625 no período de amostragem (Figura 4.17), correspondendo a um aumento de 3 e 8% em relação à média mensal deste ano (580 internações). Dentre as campanhas de MP_{2.5}, 2017 apresentou o maior potencial oxidativo para ascorbato e glutatona. Estes ensaios podem resultar em estimativas de risco mais confiáveis relacionadas à fração de MP biologicamente danosa (BORM et al., 2007) e proporcionam maior entendimento referente à tentativa de definir níveis de exposições seguros em termos de carga oxidativa de MP_{2.5} levando em conta as diferentes fontes de emissões regionais. Além do mais, a literatura mostrou que distúrbios nas funções enzimáticas da glutatona estão associados ao desenvolvimento de mutações celulares, que reduzem a capacidade antioxidante, e podem aumentar o risco de câncer de pulmão (PASTORE et al., 2003).

Por fim, em 2018, ocorreram 634 e 547 casos de internações (Figura 4.17) referentes às doenças cardiorrespiratórias, demonstrando um aumento de 3 e 20% em relação à média mensal deste ano. Nesta campanha foi observado OB^{GSH} elevado (Figura 4.12) comparado a trabalhos já publicados. Em geral, o fato de a carga oxidativa relacionada à glutatona se associar à mortalidade, em trabalhos já publicados (MEISTER, 1994; GODRI et al., 2011; WEICHENTHAL et al., 2016a) é importante porque essa métrica pode permitir que os órgãos reguladores da qualidade do ar avaliem os riscos relacionados à saúde em regiões com

concentrações de MP semelhantes que, de outra forma, seriam consideradas igualmente danosas ou não prejudiciais referentes aos efeitos na população.

Este é o primeiro estudo a determinar o potencial oxidativo do material particulado atmosférico de amostras brasileiras. A literatura mostra que a carga oxidativa relacionada à glutathione pode estar fortemente associada à mortalidade por câncer de pulmão (WEICHENTHAL et al., 2016a, 2016b, 2016c), uma vez que essa análise pode estar intimamente relacionada aos mecanismos biológicos de inalação do MP, que propiciam o desenvolvimento de doenças. Contudo, ainda é necessário grande esforço para desenvolver e difundir este ensaio no meio científico e ambiental. Ao mesmo tempo, é importante salientar que não existe uma medida padrão referente ao potencial oxidativo, e outros métodos estão disponíveis para avaliar os resultados obtidos nestes ensaios (AYRES et al., 2008). Desta forma, a intensificação das pesquisas em diversas regiões do mundo e, o subsequente levantamento de dados, tendem a ser importantes para estabelecer possíveis limites e padrões a serem seguidos.

4.4.5. Mutagenicidade (teste de Ames)

Testes de mutagenicidade em células de *Salmonella typhimurium* foram aplicados para investigar a mutagenicidade/genotoxicidade do MP coletado ao redor do polo de Capuava. A Tabela 4.1 apresenta os resultados para os extratos orgânicos de MP coletados entre 2015 e 2017, comparado a outras cidades ao redor do mundo (em unidades de revertentes por metro cúbico). Os extratos orgânicos de PTS e MP_{2.5} apresentaram atividade mutagênica, nas condições em que os ensaios foram realizados. Os testes realizados mostraram que os compostos químicos adsorvidos no MP demonstraram atividade genotóxica nas cepas. A linhagem TA98 de *Salmonella Typhimurium* na presença de ativação metabólica (+S9) respondeu mais fracamente do que na ausência (-S9), demonstrando que a presença de compostos com capacidade de interagir diretamente com o material genético era maior. A ocorrência de mutagênicos em partículas de aerossol, que podem ser adsorvidos diretamente, foi amplamente demonstrada em amostras urbanas coletadas em diferentes cidades, evidenciando a contribuição principalmente de

compostos como nitro-HPA e oxi-HPA (ISHIKAWA et al., 2016; FERETTI et al., 2019; ZEIGER, 2019).

Os resultados obtidos nesta etapa acompanham o que foi observado anteriormente: as amostras coletadas em 2015 apresentaram maior atividade mutagênica, esta mesma campanha obteve a maior concentração de MP; já a campanha de 2017, onde foi coletado particulado fino, exibiu a menor mutagenicidade, assim como a menor concentração de MP. Da mesma forma, o comportamento em relação aos testes com e sem ativação metabólica demonstraram ser diretamente proporcionais à caracterização do material particulado nas campanhas, uma vez que as concentrações de nitro e oxi-HPA em todas campanhas foram significativas, confirmando a maior atividade mutagênica observada nos ensaios sem ativação metabólica.

Tabela 4.1 - Atividade mutagênica (rev m⁻³) para os locais analisados neste estudo e comparação com outros sítios que usaram o protocolo de microssuspensão para avaliar a atividade mutagênica.

Sítio	TA98		Referências
	-S9	+S9	
CAP2015	5,7	5,4	Presente estudo
CAP2016	5,5	4,7	
CAP2017	3,7	3,0	
Rio de Janeiro (Av. Brasil)	5,7	n.d.	Ramos de Rainho et al., 2013
Brescia – Itália (sítio urbano)	1,2	1,4	Feretti et al., 2019
Araraquara (queima de cana de açúcar)	170	32	Umbuzeiro et al., 2008

Umbuzeiro e colaboradores (2008) demonstraram a alta contribuição dos nitro-aromáticos para a atividade mutagênica total observada nas cepas de Salmonella TA98, corroborando sobre a inferência que os nitro-HPA exercem na

qualidade do ar, pois são fortes contribuintes para a mutagenicidade detectada nos extratos analisados. Todas as campanhas realizadas em CAP apresentaram resultados comparativamente similares aos sítios urbanos de intenso tráfego veicular, como a Avenida Brasil, no Rio de Janeiro (RAMOS DE RAINHO et al., 2013), porém menores do que amostras coletadas durante os episódios de queima de cana de açúcar em Araraquara (UMBUZEIRO et al., 2008).

Apesar da controvérsia em relação a nomenclatura utilizada em estudos toxicológicos, mutação e câncer são dois efeitos biológicos diferentes, e tanto a expressão genica da mutação quanto a expressão do câncer são produtos de alterações moleculares e bioquímicas obrigatórios que levam à replicação da célula mutante ou à resposta do tumor, respectivamente. Contudo, de acordo com a literatura, a previsibilidade de um composto ser positivo para o teste de Ames e também para o teste de carcinogenicidade é de aproximadamente 90% (ZEIGER, 2019), o que colaborou para que este ensaio fosse um dos mais utilizados para investigar a mutagenicidade de MP em diversos lugares.

De maneira geral, as amostras de MP exibiram genotoxicidade a partir dos testes de Ames, revelando a capacidade do aerossol em induzir danos genéticos. Tanto as partículas de PTS quanto as partículas mais finas mostraram uma atividade mutagênica evidente, sugerindo uma potência mutagênica do MP na região de estudo. Os efeitos detectados foram similares para todas campanhas e não apresentaram grande variabilidade em relação às diferentes estações do ano.

4.5. Conclusões do capítulo

No geral, as análises de OP e OB demonstraram que esse teste pode capturar a variabilidade sazonal e regional das concentrações de MP. Além disso, esses ensaios tendem a mostrar mais a influência de fontes locais sob a qualidade do ar do que as análises de concentrações de MP. Devido às concentrações dos aerossóis variarem bastante ao longo dos anos de amostragem ao redor do polo petroquímico, o OB foi considerado um fator mais relevante nesta região no contexto da avaliação de risco à população. Ainda assim, analisando a variação dos resultados das campanhas em relação ao tamanho das partículas, as amostragens

de MP fino apresentaram maior concentração média para os ensaios de AA e GSH, indicando que as espécies que favorecem a produção de ERO estão contidas no particulado fino. E tanto os resultados de OP quanto de OB foram superiores nas amostras coletadas ao longo dos anos no polo petroquímico do que em estudos publicados anteriormente, ressaltando o perfil altamente toxicológico do local de estudo.

Em relação ao número de internações médias anuais por doenças respiratórias e cardíacas na cidade onde o polo petroquímico está localizado e o número de internações ocorridas nos períodos de amostragens, observou-se aumento de internamentos para todos os meses de coletas de amostras confrontando-se com a média anual. Desta maneira, os resultados de OP e OB estão em conformidade com o aumento de internações que podem estar correlacionadas a altos índices oxidativos na atmosfera local.

Este foi o primeiro estudo a determinar o potencial oxidativo do material particulado atmosférico de amostras brasileiras o que possibilita a introdução de uma nova área de estudo no Brasil, visando desenvolver e difundir este ensaio no meio científico e ambiental.

Os resultados para mutagenicidade a partir do teste de Ames foram mais relevantes na ausência de ativação metabólica, sugerindo que os compostos presentes nas amostras são diretamente mutagênicos, podendo estar relacionados principalmente à compostos nitrados e oxigenados.

Capítulo 5: *Conclusão e Bibliografia*

5.1 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

O presente trabalho pode ser considerado pioneiro no estudo de áreas urbano-indústrias no intento de combinar a caracterização química e ensaios acelulares e toxicológicos de material particulado atmosférico afim de se obter um diagnóstico completo sobre os riscos de exposição associados à região.

A fração de carbono orgânico (OC), carbono elementar (EC), os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados nitrados e oxigenados, os *n*-alcanos, os hopanos e os *n*-alcenos foram identificados e quantificados no material particulado coletado ao redor do polo de Capuava e em outros pontos na região metropolitana de São Paulo. Para a concentração de partículas totais, coletadas em 2015 e 2016, houve um grande intervalo de variabilidade, porém nenhuma amostra nestas campanhas ultrapassou a média diária de exposição para PTS da legislação estadual (CETESB). Dentre as campanhas de MP fino, a concentração de 2018 superou a de 2017, e mais da metade das amostras coletadas em 2018 ultrapassaram o limite diário recomendado pela OMS. O gráfico de rosa dos ventos mostrou forte contribuição de ventos oriundos da região do polo nos anos de 2017 e 2018, já as amostragens de PTS (2015 e 2016), o maior tributo dos ventos proveio de avenidas e vias movimentadas na região. A razão OC/EC foi atribuída à queima de combustíveis fósseis, para 2015 e 2016; já em 2017 e 2018, tal razão foi relacionada à predominância de aerossol secundário.

Os perfis de emissão dos HPA foram similares, especialmente nas campanhas que ocorreram no inverno (2016 a 2018), independentemente do tamanho das partículas coletadas. O benzo(a)pireno, composto carcinogênico para humanos, ficou entre os mais concentrados para as campanhas de 2016, 2017 e 2018, salientando a relevância de compostos danosos para a saúde da população nesta região. Para os nitro e oxi-HPA, os compostos marcadores de queima de diesel, 9-nitrofluoranteno e 9-fluorenona, foram predominantes ao longo das campanhas. No geral, os HPA, nitro e oxi-HPA demonstraram forte influência de fontes antrópicas, porém não foi possível distinguir completamente se os compostos eram emitidos por fontes locais estacionárias (como indústrias) ou por fontes veiculares. Além disso, a partir do cálculo do benzo(a)pireno equivalente para HPA

e nitro-HPA, todas as campanhas mostraram valores superiores ao valor limite de 1ng m^{-3} recomendado pela OMS, demonstrando o perigo relativo à exposição e à qualidade do ar naquela região. Assim como o Risco de Câncer de Pulmão (RCP) apresentou valores maiores do que o padrão de exposição, sendo o MP fino responsável por um maior potencial carcinogênico e/ou mutagênico para a população que vive próxima ao polo comparado às PTS.

As concentrações dos hidrocarbonetos alifáticos e marcadores geoquímicos foram dependentes de tamanho das partículas e das alterações meteorológicas, mas ainda assim, as concentrações de *n*-alcanos evidenciou como as ações antrópicas predominam na composição do MP coletado ao redor do polo, uma vez os compostos mais leves (abaixo de C_{25}) apresentaram maior concentração. Já os hopanos, emitidos exclusivamente por atividade antropogênica, indicaram emissões associadas ao petróleo com idade geológica avançada, com predominância de emissões por petróleo cru ou óleo lubrificante. A determinação de *n*-alcenos e a razão MCNR/R apontaram forte contribuição dos compostos emitidos pelos diferentes usos do petróleo, sendo que muitos não podem ser determinados por cromatografia gasosa.

As análises de OP e OB forneceram uma compreensão mais profunda de como a variação de tamanho de partículas, de estações do ano e do sítio de amostragem podem interferir na resposta biológica associada aos antioxidantes presentes no pulmão. A análise do OP sugeriu que as emissões antrópicas podem ser fatores importantes na toxicidade intrínseca do MP, bem como pode estar associada a outras classes de compostos, que não foram medidos neste estudo. Além disso, os resultados de OP evidenciaram que quanto menor o tamanho das partículas, maior a contribuição para a produção de ERO. Ao mesmo tempo, observou-se que os resultados de OP e OB podem variar muito de um dia para outro, por estarem suscetíveis às variações climáticas da região. A ampla faixa de concentração de MP ao longo dos anos ratifica que o OB é um fator muito proeminente para avaliar os riscos de exposição. E a comparação entre as internações médias anuais e as internações ocorridas nos períodos de

amostragens, ressaltaram a ligação direta observada entre os ensaios de OP e com o aumento de doenças na cidade.

Finalizando as análises, o teste de Ames foi empregado para medir a capacidade mutagênica e genotóxica das amostras. Tais análises apresentaram maior resposta mutagênica para os ensaios conduzidos sem ativação metabólica, indicando que alguns compostos presentes nas amostras agem diretamente sobre o material genético, sem a necessidade prévia de ativação.

Os objetivos deste estudo foram alcançados através da caracterização química de diversas classes de compostos orgânicos, da avaliação de risco à saúde e da atribuição às fontes do material particulado na região do polo. Desta forma, a caracterização química e determinação toxicológica de amostras atmosféricas em estudos que almejam diagnosticar os possíveis efeitos negativos à saúde humana e à qualidade do ar de uma região são indispensáveis, uma vez que as características meteorológicas e a predominância de fontes de emissão variam de acordo com a região, como foi constatado no presente estudo. Será muito importante a continuidade do estudo, inclusive com a avaliação das contribuições do aerossol no intento de diferenciar fontes móveis e estacionárias.

5.2 Bibliografia

- ABDEL-SHAFY, H. I.; MANSOUR, M. S. M. M. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 25, n. 1, p. 107–123, 2016.
- ABRIL, G. A. et al. Particulate matter concentrations originating from industrial and urban sources: Validation of atmospheric dispersion modeling results. **Atmospheric Pollution Research**, v. 7, n. 1, p. 180–189, 2016.
- ABU-ALLABAN, M. et al. Tailpipe, resuspended road dust, and brake-wear emission factors from on-road vehicles. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 37, p. 5283–5293, 2003.
- AGUDELO-CASTAÑEDA, D. M.; TEIXEIRA, E. C. Seasonal changes, identification and source apportionment of PAH in PM_{1.0}. **Atmospheric Environment**, v. 96, p. 186–200, 2014.
- AIKEN, A. C. et al. O/C and OM/OC Ratios of Primary Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry. **Environ. Sci. Technol.**, v. 42, p. 4478–4485, 2008.
- AKYUZ, M.; ÇABUK, H. Gas-particle partitioning and seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Zonguldak, Turkey. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 5550–5558, 2010.
- ALAM, M. S. et al. Using atmospheric measurements of PAH and quinone compounds at roadside and urban background sites to assess sources and reactivity. **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 24–35, 2013.
- ALBINET, A. et al. Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys. Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 1, p. 43–54, 2008.
- ALLEN, A. G. et al. Atmospheric particulate polycyclic aromatic hydrocarbons from road transport in southeast Brazil. **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, v. 13, n. 8, p. 483–490, 2008.
- ALVES, C. A. Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: An overview. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 80, n. 1, p. 21–82, 2008.
- ALVES, C. A. et al. Emission of trace gases and organic components in smoke particles from a wildfire in a mixed-evergreen forest in Portugal. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 8, p. 1466–1475, 2011.
- ALVES, C. A. et al. Road tunnel, roadside, and urban background measurements

- of aliphatic compounds in size-segregated particulate matter. **Atmospheric Research**, v. 168, p. 139–148, 2016.
- ALVES, C. A. et al. Hopanoid hydrocarbons in PM10 from road tunnels in São Paulo, Brazil. **Air Quality, Atmosphere & Health**, 2017.
- ALVES, C. a et al. Secondary organic compounds in atmospheric aerosols: speciation and formation mechanisms. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 16, n. 5, p. 1017–1029, 2005.
- ALVES, C.; PIO, C.; DUARTE, A. Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 32, p. 5485–5496, 2001.
- ALVES, N. de O. **Os efeitos das queimadas na Amazônia em nível celular e molecular**. 2014. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.
- AMADOR-MUÑOZ, O. et al. Organic compounds of PM2.5 in Mexico Valley: Spatial and temporal patterns, behavior and sources. **Science of the Total Environment**, v. 409, n. 8, p. 1453–1465, 2011.
- AMES, B. N.; JOYCE, M.; YAMASAKI, E. Methods for Detecting Carcinogens and Mutagens With. **Mutation Research**, v. 31, n. 19 75, p. 347–363, 1975.
- ANDRADE, M. V. A. S. de et al. Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p. 1117–1131, 2002.
- ANDREOU, G.; RAPSOMANIKIS, S. Origins of n-alkanes, carbonyl compounds and molecular biomarkers in atmospheric fine and coarse particles of Athens, Greece. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 21, p. 5750–5760, 2009.
- ANTUNES, R. **A Economia da Região Metropolitana de São Paulo** Disponível em: <<http://downloads.fipe.org.br/content/downloads/publicacoes/bif/bif451-28-33.pdf>>. Acesso em: 15 jul. 2019.
- ATSDR, A. for T. S. and D. R. **Toxicity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): Routes of Exposure for PAHs?** Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/csem/csem.asp?csem=13&po=6>>. Acesso em: 10 out. 2019.
- AUST, A. E. et al. Particle characteristics responsible for effects on human lung epithelial cells. **Res Rep Health Eff Inst**, n. 110, p. 1–65; discussion 67-76, 2002.
- AYRES, J. G. et al. Evaluating the toxicity of airborne particulate matter and nanoparticles by measuring oxidative stress potential - A workshop report and consensus statement. **Inhalation Toxicology**, v. 20, n. 1, p. 75–99, 2008.

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

BAI, H. et al. Chronic polycyclic aromatic hydrocarbon exposure causes DNA damage and genomic instability in lung epithelial cells. **Oncotarget**, v. 8, n. 45, p. 79034–79045, 2017.

BAMFORD, H. A.; BAKER, J. E. Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 15, p. 2077–2091, 2003.

BARAKAT, A. O. et al. Compositional Changes of Aromatic Steroid Hydrocarbons in Naturally Weathered Oil Residues in the Egyptian Western Desert. **Environmental Forensics**, v. 3, p. 219–225, 2002.

BATES, J. T. et al. Reactive Oxygen Species Generation Linked to Sources of Atmospheric Particulate Matter and Cardiorespiratory Effects. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 22, p. 13605–13612, 2015.

BONASSI, S. et al. Chromosomal aberration frequency in lymphocytes predicts the risk of cancer: Results from a pooled cohort study of 22 358 subjects in 11 countries. **Carcinogenesis**, v. 29, n. 6, p. 1178–1183, 2008.

BOND, T. C. et al. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 118, n. 11, p. 5380–5552, 2013.

BOONYATUMANOND, R. et al. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in street dust in a tropical Asian mega-city, Bangkok, Thailand. **Science of the Total Environment**, v. 384, n. 1–3, p. 420–432, 2007.

BOOTH, A. M. et al. Unresolved complex mixtures of aromatic hydrocarbons: Thousands of overlooked persistent, bioaccumulative, and toxic contaminants in mussels. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 2, p. 457–464, 2007.

BORM, P. J. A. et al. Oxidant generation by particulate matter: From biologically effective dose to a promising, novel metric. **Occupational and Environmental Medicine**, v. 64, n. 2, p. 73–74, 2007.

BOZLAKER, A.; MUEZZINOGLU, A.; ODABASI, M. Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 3, p. 1093–1102, 2008.

BRAVO, M. A. et al. Air pollution and mortality in São Paulo, Brazil: Effects of multiple pollutants and analysis of susceptible populations. **Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology**, v. 26, p. 150–161, 2015.

- BREWER, T. L. Black carbon emissions and regulatory policies in transportation. **Energy Policy**, v. 129, p. 1047–1055, 2019.
- BRITO, J. et al. Physical–chemical characterisation of the particulate matter inside two road tunnels in the São Paulo Metropolitan Area. **Atmos. Chem. Phys**, v. 13, p. 12199–12213, 2013.
- BRITO, N. M. et al. Validação de Métodos Analíticos: Estratégia e discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129–146, 2003.
- BROCKS, J. J.; SUMMONS, R. E. Sedimentary Hydrocarbons, Biomarkers for Early Life. In: **Treatise on Geochemistry**. p. 63–115.
- BROWN, D. M. et al. Depletion of glutathione and ascorbate in lung lining fluid by respirable fibres. **Annals of Occupational Hygiene**, v. 44, n. 2, p. 101–108, 2000.
- BUETTNER, G. R. et al. Catalytic Metals , Ascorbate and Free Radicals : Combinations to Avoid Linked references are available on JSTOR for this article : Catalytic Metals , Ascorbate and Free Radicals : Combinations to Avoid '. v. 145, n. 5, p. 532–541, 2018.
- CALAS, A. et al. Comparison between five acellular oxidative potential measurement assays performed with detailed chemistry on PM10 samples from the city of Chamonix (France). **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 18, n. 11, p. 7863–7875, 2018.
- CALLÉN, M. S. et al. Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the atmospheric environment of an urban area. **Environmental Pollution**, v. 183, p. 166–174, 2012.
- CALLÉN, M. S.; ITURMENDI, A.; LÓPEZ, J. M. Source apportionment of atmospheric PM2.5-bound polycyclic aromatic hydrocarbons by a PMF receptor model. Assessment of potential risk for human health. **Environmental Pollution**, v. 195, p. 167–177, 2014.
- CASTRO, L. M. et al. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: Estimation of secondary organic carbon concentrations. **Atmospheric Environment**, v. 33, n. 17, p. 2771–2781, 1999.
- CAUMO, S. et al. Organic compounds in particulate and gaseous phase collected in the neighbourhood of an industrial complex in São Paulo (Brazil). **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 11, n. 3, p. 271–283, 2018.
- CECINATO, A. et al. Use of the PAH fingerprints for identifying pollution sources. **Urban Climate**, v. 10, p. 630–643, 2014.
- CHAN, A. W. H. et al. Detailed chemical characterization of unresolved complex

mixtures in atmospheric organics: Insights into emission sources, atmospheric processing, and secondary organic aerosol formation. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 118, n. 12, p. 6783–6796, 2013.

CHARRIER, J. G. et al. A bias in the “mass-normalized” DTT response – An effect of non-linear concentration-response curves for copper and manganese. **Atmospheric Environment**, v. 144, p. 325–334, 2016.

CHARRIER, J. G.; ANASTASIO, C. On dithiothreitol (DTT) as a measure of oxidative potential for ambient particles: evidence for the importance of soluble transition metals. **Atmos. Chem. Phys**, v. 12, n. 5, p. 11317–11350, 2012.

CHO, A. K. et al. Redox activity of airborne particulate matter at different sites in the Los Angeles Basin. **Environmental Research**, v. 99, n. 1, p. 40–47, 2005.

CICCIOLI, P. et al. Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere. **Journal of Geophysical Research**, v. 101, n. D14, p. 19567, 1996.

CLAXTON, L. D.; WOODALL, G. M. A review of the mutagenicity and rodent carcinogenicity of ambient air. **Mutation Research - Reviews in Mutation Research**, v. 636, n. 1–3, p. 36–94, 2007.

COFIP ABC. **Histórico do Polo de Capuava**. Disponível em: <<http://www.cofipabc.com.br/conteudos.asp?ID=21>>. Acesso em: 15 jul. 2019.

COHEN, A. J. et al. Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient air pollution: an analysis of data from the Global Burden of Diseases Study 2015. **The Lancet**, v. 389, n. 10082, p. 1907–1918, 2017.

COIMBRA, M. A. C. **Avaliação dos resultados analíticos de hidrocarbonetos como instrumento jurídico em caso de derrames de petróleo: Mangue de Bertioga**. 2007. Universidade de São Paulo, 2007.

CORONAS, M. V. et al. Mutagenic activity of airborne particulate matter in a petrochemical industrial area. **Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 650, p. 196–201, 2008.

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

CRISTALE, J.; SILVA, F. S.; MARCHI, M. R. R. Desenvolvimento e aplicação de método GC-MS/MS para análise simultânea de 17 HPAs em material particulado atmosférico. **Ecletica Química**, v. 33, n. 4, p. 69–78, 2008.

CROBEDDU, B. et al. Oxidative potential of particulate matter 2.5 as predictive indicator of cellular stress. **Environmental Pollution**, v. 230, p. 125–133, 2017.

DA CRUZ, G. F.; MARSALOLI, A. J. Processos naturais de biodegradação do petróleo em reservatórios. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1628–1634, 2012.

DA ROCHA, G. O. et al. Quantification and source identification of atmospheric particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and their dry deposition fluxes at three sites in Salvador Basin, Brazil, impacted by mobile and stationary sources. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 4, p. 680–692, 2009.

DA SILVA, R. L. **Hidrocarbonetos alifáticos (n-alcenos) associados ao material particulado atmosférico da estação da Lapa e regiões no entorno da Baía de Todos os Santos**. 2014. Universidade Federal da Bahia, 2014.

DE ANDRADE, S. J. et al. Mutagenic activity of airborne particulate matter (PM10) in a sugarcane farming area (Araraquara city, southeast Brazil). **Environmental Research**, v. 111, n. 4, p. 545–550, 2011.

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

DE OLIVEIRA GALVÃO, M. F. et al. Biomass burning particles in the Brazilian Amazon region: Mutagenic effects of nitro and oxy-PAHs and assessment of health risks. **Environmental Pollution**, p. 1–11, 2017.

DE OLIVEIRA GALVÃO, M. F. et al. Biomass burning particles in the Brazilian Amazon region: Mutagenic effects of nitro and oxy-PAHs and assessment of health risks. **Environmental Pollution**, v. 233, 2018.

DELCLOS, K. B. et al. Metabolic activation of 6-nitrochrysene in explants of human bronchus and in isolated rat hepatocytes. **Cancer Research**, v. 49, n. 11, p. 2909–2913, 1989.

DELFINO, R. J. et al. Airway inflammation and oxidative potential of air pollutant particles in a pediatric asthma panel. **J Expo Sci Environ Epidemiol**, v. 23, n. 5, p. 466–473, 2013.

DES GRADES, E. **Oxygen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs) and their parent-PAHs in soil - analysis, source and fate**. 2010. University of Mainz, 2010.

DICKHUT, R. M.; GUSTAFSON, K. E. Atmospheric Washout of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Southern Chesapeake Bay Region. **Environmental Science and Technology**, v. 29, n. 6, p. 1518–1525, 1995.

DIDYK, B. M. et al. Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterization. v. 34, p. 1167–1179, 2000.

DURANT, J. L. et al. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and

unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. **Mutation Research - Genetic Toxicology**, v. 371, p. 123–157, 1996.

EDWARDS, S. C. et al. Prenatal exposure to airborne polycyclic aromatic hydrocarbons and children's intelligence at 5 years of age in a prospective cohort study in Poland. **Environmental Health Perspectives**, v. 118, n. 9, p. 1326–1331, 2010.

EGANHOUSE, R. P. Molecular markers and environmental organic geochemistry: an overview. In: **Molecular Markers in Environmental Geochemistry**. p. 1–20.

EICKHOFF, M. et al. Diagenetic degradation products of bacteriohopanepolyols produced by *Rhodopseudomonas palustris* strain TIE-1. **Organic Geochemistry**, v. 68, p. 31–38, 2014.

EL-BAYOUMY, K. et al. Comparative tumor initiating activity on mouse skin of 6-nitrobenzo(a)pyrene, 6-nitrochrysene, 3-nitroperylene, 1-nitropyrene and their parent hydrocarbons. **Cancer Letters**, v. 16, n. 46, p. 333–337, 1982.

EMPLASA. **Região Metropolitana de São Paulo**. Disponível em: <<https://emplasa.sp.gov.br/RMSP>>. Acesso em: 15 jul. 2019.

ENYA, T. et al. 3-Nitrobenzanthrone, a powerful bacterial mutagen and suspected human carcinogen found in diesel exhaust and airborne particulates. **Environmental Science and Technology**, v. 31, n. 10, p. 2772–2776, 1997.

EPA, E. P. A. **Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) — EPA fact sheet** Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-03/documents/pahs_factsheet_cdc_2013.pdf>. Acesso em: 9 out. 2019.

ESTEVE, W.; BUDZINSKI, H.; VILLENAVE, E. Relative rate constants for the heterogeneous reactions of NO₂ and OH radicals with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on carbonaceous particles. Part 2: PAHs adsorbed on diesel particulate exhaust SRM 1650a. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 2, p. 201–211, 2006.

EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. Suspended particulates (TSP/SPM). In: p. 2–9.

FAHEY, R.; SUNDQUIST, A. Evolution of glutathione metabolism. In: A. MEISTER (Ed.). **Advances in Enzymology and Related Areas of Molecular Biology**. 64p. 1–53.

FAJERSZTAJN, L. et al. Air pollution: A potentially modifiable risk factor for lung cancer. **Nature Reviews Cancer**, v. 13, n. 9, p. 674–678, 2013.

FAKSNESS, L. G.; DALING, P. S.; HANSEN, A. B. Round robin study—oil spill identification. **Environmental Forensics**, v. 3, n. 3–4, p. 279–291, 2002.

FANG, T. et al. Oxidative potential of ambient water-soluble PM_{2.5} in the southeastern United States: Contrasts in sources and health associations between ascorbic acid (AA) and dithiothreitol (DTT) assays. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, n. 6, p. 3865–3879, 2016.

FARMER, P. B. et al. Molecular epidemiology studies of carcinogenic environmental pollutants: Effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental pollution on exogenous and oxidative DNA damage. **Mutation Research - Reviews in Mutation Research**, v. 544, p. 397–402, 2003.

FARRINGTON, J. W.; QUINN, J. G. “Unresolved Complex Mixture” (UCM): A brief history of the term and moving beyond it. **Marine Pollution Bulletin**, v. 96, n. 1–2, p. 29–31, 2015.

FERETTI, D. et al. “Risk is in the air”: Polycyclic aromatic hydrocarbons, metals and mutagenicity of atmospheric particulate matter in a town of Northern Italy (Respira study). **Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 842, n. July 2018, p. 35–49, jun. 2019.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. Kinetics and Atmospheric Chemistry. In: **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere**. p. 130–178.

FU, P. P.; HERRENO-SAENZ, D. Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons: A class of Genotoxic environmental pollutants. **Journal of Environmental Science and Health, Part C**, v. 17, n. 2, p. 71–109, 1999.

FUZZI, S. et al. **Research Findings in Support of the EU Air Quality Review**.

FUZZI, S. et al. Aerosol and Air Quality. **Atmospheric Aerosols**, p. 553–596, 2016.

GAFFNEY, J. S.; MARLEY, N. A. Atmospheric chemistry and air pollution. **The Scientific World Journal**, v. 3, n. May, p. 199–234, 2003.

GAGNI, S.; CAM, D. Stigmastane and hopanes as conserved biomarkers for estimating oil biodegradation in a former refinery plant-contaminated soil. **Chemosphere**, v. 67, n. 10, p. 1975–1981, 2007.

GAO, D. et al. A method for measuring total aerosol oxidative potential (OP) with the dithiothreitol (DTT) assay and comparisons between an urban and roadside site of water-soluble and total OP. **Atmospheric Measurement Techniques**, v. 10, n. 8, p. 2821–2835, 2017.

GATTI, A. M.; MONTANARI, S. (ed.). A Very Brief History of Particulate Pollution. In: **Case Studies in Nanotoxicology and Particle Toxicology**. p. 2–5.

GILARDONI, S.; FUZZI, S. **Chemical Composition of Aerosols of Different Origin**.

GILL, C. O.; RATLEDGE, C. Toxicity of n-Alkanes, n-Alk-1-enes, n-Alkan-1-ols and n-Alkyl-1-bromides towards Yests. **Journal of General Microbiology**, v. 72, p. 165–172, 1972.

GODRI, K. J. et al. Increased Oxidative Burden Associated with Traffic Component of Ambient Particulate Matter at Roadside and Urban Background Schools Sites in London. 2011.

GORI, G. et al. 2-Methylantraquinone as a marker of occupational exposure to teak wood dust in boatyards. **Annals of Occupational Hygiene**, v. 53, n. 1, p. 27–32, 2009.

GUARIEIRO, L. L. N.; GUARIEIRO, A. Vehicle Emissions: What Will Change with Use of Biofuel? In: FANG, Z. (Ed.). **Biofuels - Economy, Environment and Sustainability**.

GUENTHER, A. Atmospheric chemistry: are plant emissions green? **Nature**, v. 452, n. April, p. 701–702, 2008.

GUPTA, R. K. et al. Oxidative stress and antioxidants in disease and cancer: A review. **Asian Pacific Journal of Cancer Prevention**, v. 15, n. 11, p. 4405–4409, 2014.

GUPTA, S. et al. Seasonal variations and source profile of n-alkanes in particulate matter (PM₁₀) at a heavy traffic site, Delhi. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 189, n. 1, 2017.

GUTTENPLAN, J. B. et al. Comparative mutational profiles of the environmental mammary carcinogen, 6-nitrochrysene and its metabolites in a lacI mammary epithelial cell line. **Carcinogenesis**, v. 28, n. 11, p. 2391–2397, 2007.

HARITASH, A. K.; KAUSHIK, C. P. Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs): A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 169, n. 1–3, p. 1–15, 2009.

HAYAKAWA, K. Environmental behaviors and toxicities of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, v. 64, n. 2, p. 83–94, 2016.

HEDAYAT, F. et al. Review-evaluating the molecular assays for measuring the oxidative potential of particulate matter. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 21, n. 1–2, p. 201–210, 2015.

HU, S. et al. and Physics Redox activity and chemical speciation of size fractioned PM in the communities of the Los Angeles-Long Beach harbor. p. 6439–6451, 2008.

HUANG, B. et al. Phase distribution, sources and risk assessment of PAHs,

NPAHs and OPAHs in a rural site of Pearl River Delta region, China. **Atmospheric Pollution Research**, v. 5, n. 2, p. 210–218, 2014.

IARC. **IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans**. v. 92

IARC. Agents Classified by the IARC Monographs , Volumes 1 – 104. **IARC Monographs**, v. 7, n. 000050, p. 1–25, 2012.

IARC, I. A. for R. on C. **Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans**: v. 109

IBGE. **Brasil em Síntese | São Paulo | Panorama**. Disponível em: <<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/panorama>>. Acesso em: 15 jul. 2019.

IDOWU, O. et al. Beyond the obvious: Environmental health implications of polar polycyclic aromatic hydrocarbons. **Environment International**, v. 123, n. December 2018, p. 543–557, 2019.

INMET, I. N. de M. **Balço Meteorológico - Estado de São Paulo**. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/portal/>>. Acesso em: 28 out. 2019.

INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**.

IPCC. Energy systems. In: **Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change**. p. 5-1-5–30.

ISHIKAWA, S. et al. Assessing the mutagenic activities of smoke from different cigarettes in direct exposure experiments using the modified Ames Salmonella assay. **Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 803–804, p. 13–21, 2016.

JACOBSON, M. Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. **Nature**, v. 409, n. February, p. 695–697, 2001.

JANSSEN, N. A. H. et al. Oxidative potential of particulate matter collected at sites with different source characteristics. **Science of the Total Environment**, v. 472, p. 572–581, 2014a.

JANSSEN, N. A. H. et al. Oxidative potential of particulate matter collected at sites with different source characteristics. **Science of the Total Environment**, The, v. 472, p. 572–581, 2014b.

JARIYASOPIT, N. et al. Novel nitro-PAH formation from heterogeneous reactions of PAHs with NO₂, NO₃/N₂O₅, and OH radicals: Prediction, laboratory studies, and mutagenicity. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 1, p. 412–419, 2014.

JEONG, C. H. et al. The comparison between thermal-optical transmittance elemental carbon and Aethalometer black carbon measured at multiple monitoring sites. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 31, p. 5193–5204, 2004.

JORGE, D. C. **Carbono particulado na atmosfera : distribuição , envelhecimento e deposição húmida**. 2016. Universidade de Aveiro, 2016.

KALYANARAMAN, B. et al. Radical generation and detection in myocardial injury. In: **New Comprehensive Biochemistry**. 28p. 333–359.

KAMPA, M.; CASTANAS, E. Human health effects of air pollution. **Environmental Pollution**, v. 151, p. 362–367, 2008.

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

KAVOURAS, I. G. et al. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile : source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. **Atmospheric Environment**, v. 33, p. 4977–4986, 1999.

KELLY, F. J.; TETLEY, T. D. Nitrogen dioxide depletes uric acid and ascorbic acid but not glutathione from lung lining fluid. **Biochem J**, v. 325 (Pt 1, p. 95–99, 1997.

KEMENADE, V. et al. Characteristics and source identification of fine particulate n-alkanes in Beijing, China. **Atmospheric Environment**, v. 22, n. 600, p. 391–400, 2014.

KEYTE, I. J.; ALBINET, A.; HARRISON, R. M. On-road traffic emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxy- and nitro- derivative compounds measured in road tunnel environments. **Science of the Total Environment**, v. 566–567, p. 1131–1142, 2016.

KHAW, K. T. et al. Relation between plasma ascorbic acid and mortality in men and women in EPIC-Norfolk prospective study: A prospective population study. **Lancet**, v. 357, n. 9257, p. 657–663, 2001.

KIM, K.-H. et al. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. **Environment international**, v. 60, p. 71–80, 2013.

KŘŮMAL, K.; MIKUŠKA, P.; VEČEŘA, Z. Polycyclic aromatic hydrocarbons and hopanes in PM1 aerosols in urban areas. **Atmospheric Environment**, v. 67, p. 27–37, 2013.

KUMAGAI, Y. et al. Oxidation of proximal protein sulfhydryls by phenanthraquinone, a component of diesel exhaust particles. **Chemical Research in Toxicology**, v. 15, n. 4, p. 483–489, 2002.

- KÜNZLI, N. et al. Comparison of oxidative properties, light absorbance, and total and elemental mass concentration of ambient PM_{2.5} collected at 20 European sites. **Environmental Health Perspectives**, v. 114, n. 5, p. 684–690, 2006.
- LADJI, R. et al. Annual variation of particulate organic compounds in PM₁₀ in the urban atmosphere of Algiers. **Atmospheric Research**, v. 92, n. 2, p. 258–269, 2009.
- LAKEY, P. S. J. et al. Chemical exposure-response relationship between air pollutants and reactive oxygen species in the human respiratory tract. **Scientific Reports**, v. 6, n. September, p. 1–6, 2016.
- LEE, H. H. et al. Characteristics of oxygenated PAHs in PM₁₀ at Seoul, Korea. **Atmospheric Pollution Research**, v. 9, n. 1, p. 112–118, 2018.
- LEE, S. C. et al. Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong. **Chemosphere**, v. 48, n. 3, p. 375–82, jul. 2002.
- LEMOS, A. T. et al. Genotoxicity biomarkers for airborne particulate matter (PM_{2.5}) in an area under petrochemical influence. **Chemosphere**, v. 159, p. 610–618, 2016.
- LIBALOVA, H. et al. Kinetics of ROS generation induced by polycyclic aromatic hydrocarbons and organic extracts from ambient air particulate matter in model human lung cell lines. **Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 827, n. November 2017, p. 50–58, mar. 2018.
- LIM, S. S. et al. A comparative risk assessment of burden of disease and injury attributable to 67 risk factors and risk factor clusters in 21 regions, 1990-2010: A systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2010. **The Lancet**, v. 380, n. 9859, p. 2224–2260, 2012.
- LUNDSTEDT, S. et al. Sources, Fate, and Toxic Hazards of Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at PAH- contaminated Sites. **AMBIO: A Journal of the Human Environment**, v. 36, n. 6, p. 475–485, 2007.
- LYU, Y. et al. Seasonal contributions to size-resolved n-alkanes (C₈–C₄₀) in the Shanghai atmosphere from regional anthropogenic activities and terrestrial plant waxes. **Science of the Total Environment**, v. 579, p. 1918–1928, 2017.
- M.A. BAKER; G.J. CERNIGLIA; A. ZAMAN. Microtiter plate assay for the measurement of glutathione and glutathione disulfide in large numbers of biological samples. **Analytical biochemistry**, v. 190, n. 2, p. 360–365, 1990.
- MACNEE, W.; DONALDSON, K. Particulate Air Pollution: Injurious and Protective Mechanism in the Lungs. **Air Pollution and Health**, p. 653–672, 1999.
- MAGNANI, N. D. et al. Lung oxidative metabolism after exposure to ambient

particles. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 412, n. 4, p. 667–672, 9 set. 2011.

MAIKAWA, C. L. et al. Particulate oxidative burden as a predictor of exhaled nitric oxide in children with Asthma. **Environmental Health Perspectives**, v. 124, n. 10, p. 1616–1622, 2016.

MARCHINI, T. et al. Time course of systemic oxidative stress and inflammatory response induced by an acute exposure to Residual Oil Fly Ash. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 274, p. 274–282, 2014.

MARINO, F.; CECINATO, A.; SISKOS, P. a. Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens. **Chemosphere**, v. 40, p. 533–537, 2000.

MARR, C. et al. Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 6, n. 6, p. 1733–1745, 2006.

MASIH, A.; TANEJA, A. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentrations and related carcinogenic potencies in soil at a semi-arid region of India. **Chemosphere**, v. 65, n. 3, p. 449–456, 2006.

MATHIAS, F. R. de C. **Diagnóstico Energético e Gestão da Energia em uma Planta Petroquímica de Primeira Geração Diagnóstico Energético e Gestão da Energia em uma Planta Petroquímica de Primeira Geração**. 2014. Universidade de Campinas, 2014.

MEDEIROS, P. M. de. **Avaliação da origem de hidrocarbonetos em sedimentos marinhos de Santos e São Sebastião, utilizando-se hidrocarbonetos marcadores geoquímicos**. 2000. Universidade de Sao Paulo, 2000.

MEISTER, A. Glutathione , Ascorbate , and Cellular Protection. **Cancer Research**, v. 54, p. 1969–1976, 1994.

MESQUITA BRITO, N. et al. Validação De Métodos Analíticos: Estratégia E Discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129–146, 2003.

MIKUŠKA, P.; KŘŮMAL, K.; VEČEŘA, Z. Characterization of organic compounds in the PM_{2.5} aerosols in winter in an industrial urban area. **Atmospheric Environment**, v. 105, p. 97–108, 2015.

MIRANDA, R. M.; ANDRADE, M. F. Physicochemical characteristics of atmospheric aerosol during winter in the São Paulo Metropolitan area in Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 6188–6193, 2005.

MOHIALDEEN, I. M. J.; HAKIMI, M. H.; AL-BEYATI, F. M. Biomarker

characteristics of certain crude oils and the oil-source rock correlation for the Kurdistan oilfields, northern Iraq. **Arabian Journal of Geosciences**, v. 8, n. 1, p. 507–523, 2015.

MOORTHY, N. S. H. N.; KUMAR, S.; POONGAVANAM, V. Classification of carcinogenic and mutagenic properties using machine learning method. **Computational Toxicology**, v. 3, p. 33–43, 2017.

MORENO, T. et al. Oxidative potential of subway PM2.5. **Atmospheric Environment**, v. 148, p. 230–238, 2017.

MUDWAY, I. S. et al. An in vitro and in vivo investigation of the effects of diesel exhaust on human airway lining fluid antioxidants. **Archives of Biochemistry and Biophysics**, v. 423, n. 1, p. 200–212, 2004.

MUSA, B. A.; MEUSEL, H. Nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) in the environment – A review. **Science of the Total Environment**, v. 581–582, p. 237–257, 2017.

MYINT, P. K. et al. Association between plasma vitamin C concentrations and blood pressure in the European prospective investigation into cancer-norfolk population-based study. **Hypertension**, v. 58, n. 3, p. 372–379, 2011.

NA, K. et al. Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 9, p. 1345–1355, 2004.

NIOSH. Method 5040 Issue 3 (Interim): elemental carbon (diesel exhaust). **NIOSH Manual of Analytical Methods**, v. National I, n. 3, p. 1–9, 1999.

NISBET, I. C. T.; LAGOY, P. K. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). **Regulatory toxicology and pharmacology : RTP**, v. 16, p. 290–300, 1992.

NIU, J.; SUN, P.; SCHRAMM, K. W. Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with fly ash particles under simulated sunlight irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 186, n. 1, p. 93–98, 2007.

NOCUN, M. S.; SCHANTZ, M. M. Determination of selected oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (oxy-PAHs) in diesel and air particulate matter standard reference materials (SRMs). **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, n. 16, p. 5583–5593, 2013.

NTZIACHRISTOS, L. et al. Relationship between redox activity and chemical speciation of size-fractionated particulate matter. **Particla and Fibre Toxicology**, v. 12, p. 1–12, 2007.

OBERDÖRSTER, G. et al. Translocation of inhaled ultrafine particles to the brain. **Inhalation Toxicology**, v. 16, n. 6–7, p. 437–445, 2004.

OEHHA. **Chemical-specific Summaries of the Information Used to Derive Unit Risk and Cancer Potency Values. (Appendix B).**

OKUDA, T. et al. Measurement and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the aerosol in Xi'an, China, by using automated column chromatography and applying positive matrix factorization (PMF). **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 8, p. 1909–1914, 2010.

OMAR, N. Y. M. J. et al. Heavy molecular-weight organic compounds in the atmosphere : The hopanes. v. 7, n. 1, p. 203–208, 2001.

OMAR, N. Y. M. J. et al. Levels and distributions of organic source tracers in air and roadside dust particles of Kuala Lumpur, Malaysia. **Environmental Geology**, v. 52, p. 1485–1500, 2007.

OROS, D. R. et al. Epicuticular wax compositions of predominant conifers of western North America. **Aerosol Science and Technology**, v. 54, n. 1–2, p. 17–24, 1999.

OROS, D. R.; SIMONEIT, B. R. T. **Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1. Temperate climate conifers.** v. 16

OSTRO, B. D.; ROTHSCHILD, S. Air pollution and acute respiratory morbidity: an observational study of multiple pollutants. **Environmental research**, v. 50, n. 2, p. 238–47, dez. 1989.

OVREVIK, J. et al. Differential chemokine induction by 1-nitropyrene and 1-aminopyrene in bronchial epithelial cells: Importance of the TACE/TGF alpha/EGFR-pathway. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 35, p. 235–239, 2013.

PARK, E.-J.; PARK, K. Induction of pro-inflammatory signals by 1-nitropyrene. **Toxicology Letters**, v. 184, p. 126–133, 2009.

PARKER, D. S. N. et al. Low temperature formation of naphthalene and its role in the synthesis of PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons) in the interstellar medium. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 109, n. 1, p. 53–58, 2012.

PASTORE, A. et al. Analysis of glutathione : implication in redox and detoxification. v. 333, p. 19–39, 2003.

PDUI. **RMSP – Região Metropolitana de São Paulo.** Disponível em: <https://www.pdui.sp.gov.br/rmsp/?page_id=56>. Acesso em: 15 jul. 2019.

PEREIRA, G. M. et al. Chemical composition of aerosol in São Paulo, Brazil: Influence of the transport of pollutants. **Air Quality, Atmosphere & Health**, p. 8705, 2016.

PEREIRA, G. M. **Caracterização molecular e ocorrência de HPA, oxi, nitro-HPA, íons inorgânicos e traçadores de queima de biomassa em três sítios urbanos latino-americanos**. 2018. Universidade de São Paulo, 2018.

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M. Effects of source, thermal maturity, and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. **Organic Geochemistry**, v. 17, n. 1, p. 47–61, 1991.

PETROBRAS. **Refinaria Capuava (Recap) - PETROBRAS**.

PGT, P. G. T. **Geologia do Petróleo**.

PIO, C. et al. OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. **Atmospheric Research**, v. 45, n. 1, p. 6121–6132, 2011.

PISOSCHI, A. M.; POP, A. The role of antioxidants in the chemistry of oxidative stress: A review. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 97, p. 55–74, 2015.

PIZZINO, G. et al. Oxidative Stress: Harms and Benefits for Human Health. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, v. 2017, 2017.

POPE, A. et al. Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution. **Jama**, v. 287, n. 9, p. 1192, 2002.

PÖSCHL, U. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 44, n. 46, p. 7520–7540, 25 nov. 2005.

PÖSCHL, U.; SHIRAIWA, M. Multiphase Chemistry at the Atmosphere-Biosphere Interface Influencing Climate and Public Health in the Anthropocene. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 10, p. 4440–4475, 2015.

PUTHUSSERY, J. V.; ZHANG, C.; VERMA, V. Development and field testing of an online instrument for measuring the real-time oxidative potential of ambient particulate matter based on dithiothreitol assay. p. 5767–5780, 2018.

RAMOS DE RAINHO, C. et al. Genotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitro-derived in respirable airborne particulate matter collected from urban areas of Rio de Janeiro (Brazil). **BioMed Research International**, v. 2013, p. 9, 2013.

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; VAN GRIEKEN, R. Atmospheric polycyclic aromatic

hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 13, p. 2895–2921, 2008.

RAVINDRA, K.; WAUTERS, E.; VAN GRIEKEN, R. Variation in particulate PAHs levels and their relation with the transboundary movement of the air masses. **Science of the Total Environment**, v. 396, n. 2–3, p. 100–110, 2008.

READMAN, J. W. et al. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 44, n. 1, p. 48–62, 2002.

RINGUET, J. et al. Reactivity of polycyclic aromatic compounds (PAHs, NPAHs and OPAHs) adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants. **Atmospheric Environment**, v. 61, n. x, p. 15–22, 2012.

ROGGE, W. F. et al. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. **Environmental Science and Technology**, v. 27, n. 4, p. 636–651, 1993a. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00041a007>>.

ROGGE, W. F. et al. Sources of Fine Organic Aerosol. 3. Road Dust, Tire Debris, and Organometallic Brake Lining Dust: Roads as Sources and Sinks. **Environ. Sci. Technol**, v. 27, p. 1892–1904, 1993b.

SAFFARI, A. et al. Global perspective on the oxidative potential of airborne particulate matter: A synthesis of research findings. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 13, p. 7576–7583, 2014.

SANTOS, A. G. et al. A simple, comprehensive, and miniaturized solvent extraction method for determination of particulate-phase polycyclic aromatic compounds in air. **Journal of Chromatography A**, v. 1435, p. 6–17, 2016.

SCHAUER, J. J. et al. Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C 1 -C 32 Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. **Environmental Science & Technology**, v. 36, p. 1169–1180, 2002.

SEINFELD, J. H. Air pollution: A half century of progress. **AIChE Journal**, v. 50, n. 6, p. 1096–1108, jun. 2004.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. The Atmosphere and Its Constituents. In: SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. (Ed.). **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. 3. ed. p. 1–66.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change**.

SHANNIGRAHI, A. S.; FUKUSHIMA, T.; OZAKI, N. Comparison of different methods for measuring dry deposition fluxes of particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the ambient air. **Atmospheric Environment**, v.

39, n. 4, p. 653–662, 2005.

SHIRMOHAMMADI, F. et al. Oxidative potential of on-road fine particulate matter (PM_{2.5}) measured on major freeways of Los Angeles, CA, and a 10-year comparison with earlier roadside studies. **Atmospheric Environment**, v. 148, p. 102–114, 2017.

SIMONEIT, B. R. T. Organic matter of the troposphere-III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western united states. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 18, n. 1, p. 51–67, 1984.

SIMONEIT, B. R. T. et al. Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China. **Atmospheric Environment. Part A. General Topics**, v. 25, n. 10, p. 2111–2129, 1991.

SIMONEIT, B. R. T. et al. **Natural Organic Compounds as Tracers for Biomass Combustion in Aerosols**. 1995. 1995.

SIMONEIT, B. R. T. et al. Composition and major sources of organic compounds of aerosol particulate matter sampled during the ACE-Asia campaign. **Journal of Geophysical Research D: Atmospheres**, v. 109, n. 19, p. 1–22, 2004.

SIMONEIT, B. R. T.; CARDOSO, J. N.; ROBINSON, N. An assessment of the origin and composition of higher molecular weight organic matter in aerosols over Amazonia. **Chemosphere**, v. 21, p. 1285–1301, 1990.

SIMONETTI, G. et al. Oxidative potential of particulate matter components generated by specific emission sources. **Journal of Aerosol Science**, v. 126, n. August, p. 99–109, 2018.

SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. et al. Early diagenesis of bacteriohopanepolyol derivatives: Formation of fossil homohopanoids. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 24, p. 5141–5157, 1995.

SOUZA, D. Z. et al. Composition of PM_{2.5} and PM₁₀ collected at Urban Sites in Brazil. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 14, p. 168–176, 2014a.

SOUZA, K. F. et al. Diurnal and nocturnal measurements of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH compounds in atmospheric particulate matter of a sugar cane burning region. **Atmospheric Environment**, v. 83, p. 193–201, 2014b.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum: product analysis**. v. 182

SPEIGHT, J. G.; ARJOON, K. K. **Bioremediation of Petroleum and Petroleum Products**.

SRIVASTAVA, R. K. et al. Cyto-genotoxicity of amphibole asbestos fibers in cultured human lung epithelial cell line: role of surface iron. **Toxicology and**

industrial health, v. 26, p. 575–582, 2010.

STRAK, M. et al. Long-term exposure to particulate matter, NO₂ and the oxidative potential of particulates and diabetes prevalence in a large national health survey. **Environment International**, v. 108, n. 2, p. 228–236, 2017.

TANG, N. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulates and their relationship to emission sources in the Pan-Japan Sea countries. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 32, p. 5817–5826, 2005.

TANG, X. L. et al. Seasonal variation of the particle size distribution of n-Alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban aerosol of Guangzhou, China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 117, n. 1–3, p. 193–213, 2006.

TASDEMIR, Y.; ESEN, F. Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey. **Atmospheric Research**, v. 84, n. 1, p. 1–12, 2007.

TEIXEIRA, E. C. et al. Study of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in fine and coarse atmospheric particles. **Atmospheric Research**, v. 101, n. 3, p. 631–639, 2011.

THE NATIONAL ACADEMIES OF SCIENCES, E. and M. **The Future of Atmospheric Chemistry Research: Remembering Yesterday, Understanding Today, Anticipating Tomorrow**.

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

TOKIWA, H. et al. The presence of mutagens/carcinogens in the excised lung and analysis of lung cancer induction. **Carcinogenesis**, v. 14, n. 9, p. 1933–1938, 1993.

TOLOSA, I.; BAYONA, J. M.; ALBAIGÉS, J. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons and sulfur/oxygen derivatives in Northwestern Mediterranean sediments: Spatial and temporal variability, fluxes, and budgets. **Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 8, p. 2495–2503, 1996.

TOMASI, C. et al. Aerosol and Climate Change: Direct and Indirect Aerosol Effects on Climate. In: TOMASI, C.; FUZZI, S.; KOKHANOVSKY, A. (Ed.). **Atmospheric Aerosols: Life Cycles and Effects on Air Quality and Climate**. p. 437–551.

TORRES, E. M. M. A evolução da indústria petroquímica brasileira. **Química Nova**, v. 20, p. 49–54, 1997.

TRAUB, A. Optimization & Application of Acellular Oxidative Potential

Measurements to Urban Ambient Particulate Matter by Optimization & Application of Acellular Oxidative Potential Measurements to Urban Ambient Particulate Matter. 2018.

TURPIN, B. J.; LIM, H. J. Species Contributions to PM_{2.5} Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass. **Aerosol Science and Technology**, v. 35, n. 1, p. 602–610, 2001.

UMBUZEIRO, G. de A. et al. A Preliminary Characterization of the Mutagenicity of Atmospheric Particulate Matter Collected During Sugar Cane Harvesting Using the Salmonella / Microsome Microsuspension Assay. v. 000, n. 2008, 2008.

US EPA. **Particulate Matter (PM) Basics**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#PM>>. Acesso em: 28 maio. 2019a.

US EPA. **TEQ Calculation - BaP**

US EPA. Chemicals Evaluated for Carcinogenic Potential Annual Cancer Report 2017. **Annual Cancer Report 2017, US Environmental Protection Agency Office of Pesticide Programs**, 2017.

VALLERO, D. Inherent Properties of Air Pollutants. In: **Fundamentals of Air Pollution**. p. 139–195.

VALLERO, D. Respiratory Effects of Air Pollutants. **Fundamentals of Air Pollution**, p. 247–256, 2014b.

VASCONCELLOS, P. C. et al. Determination of anthropogenic and biogenic compounds on atmospheric aerosol collected in urban, biomass burning and forest areas in São Paulo, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 23, p. 5836–5844, 2010.

VERMA, V. et al. Physicochemical and Toxicological Profiles of Particulate Matter in Los Angeles during the October 2007 Southern California Wildfires. **Environ. Sci. Technol.**, v. 43, n. 3, p. 954–960, 2009.

VERMA, V. et al. Organic aerosols associated with the generation of reactive oxygen species (ROS) by water-soluble PM_{2.5}. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 7, p. 4646–4656, 2015.

VICENTE, A. et al. Measurement of trace gases and organic compounds in the smoke plume from a wildfire in Penedono (central Portugal). **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 29, p. 5172–5182, 2011.

VIONE, D. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: monitoring, sources, sinks and fate. I: Monitoring and sources. **Annali di chimica**, v. 94, n. 1–2, p. 17–32, 2004.

- VREELAND, H. et al. Oxidative Potential of PM_{2.5} during Atlanta Rush Hour: Measurements of In-Vehicle Dithiothreitol (DTT) activity. **Atmospheric Environment**, v. 165, p. 169–178, 2017a.
- VREELAND, H. et al. Oxidative potential of PM_{2.5} during Atlanta rush hour: Measurements of in-vehicle dithiothreitol (DTT) activity. **Atmospheric Environment**, v. 165, p. 169–178, 2017b.
- WALGRAEVE, C. et al. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 15, p. 1831–1846, 2010.
- WANG, H.; KAWAMURA, K.; SHOOTER, D. Wintertime organic aerosols in Christchurch and Auckland, New Zealand: Contributions of residential wood and coal burning and petroleum utilization. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 17, p. 5257–5262, 2006.
- WANG, W. et al. Concentration and photochemistry of PAHs, NPAHs, and OPAHs and toxicity of PM 2.5 during the Beijing Olympic Games. **Environmental Science and Technology**, v. 45, p. 6887–6895, 2011.
- WANG, Y. et al. PAHs distribution in precipitation at Mount Taishan, China. Identification of sources and meteorological influences. **Atmospheric Research**, v. 95, n. 1, p. 1–7, 2010.
- WAPLES, D. W.; MACHIHARA, T. Biomarkers for Geologists: A Practical Guide to the Application of Steranes and Triterpanes in Petroleum Geology. **Geological Magazine**, v. 1, n. 6, p. 793–793, nov. 1991.
- WEI, S. et al. Characterization of PM_{2.5}-bound nitrated and oxygenated PAHs in two industrial sites of South China. **Atmospheric Research**, v. 109–110, p. 76–83, 2012.
- WEICHTHAL, S. et al. Oxidative burden of fine particulate air pollution and risk of cause-specific mortality in the Canadian Census Health and Environment Cohort (CanCHEC). **Environmental Research**, v. 146, n. April, p. 92–99, 2016a.
- WEICHTHAL, S. et al. Ambient PM_{2.5} and risk of emergency room visits for myocardial infarction: Impact of regional PM_{2.5} oxidative potential: A case-crossover study. **Environmental Health: A Global Access Science Source**, v. 15, n. 46, p. 1–9, 24 dez. 2016b.
- WEICHTHAL, S. A. et al. Fine particulate matter and emergency room visits for respiratory illness: Effect modification by oxidative potential. **American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine**, v. 194, n. 5, p. 577–586, 2016c.
- WEICHTHAL, S. A. et al. Fine particulate matter and emergency room visits for respiratory illness: Effect modification by oxidative potential. **American Journal of**

Respiratory and Critical Care Medicine, v. 194, n. 5, p. 577–586, 2016d.

WHO, W. H. O. **Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide.**

WHO, W. H. O. **Health relevance of particulate matter from various sources**

WHO, W. H. O. **Health effects of black carbon.**

WHO, W. H. O. **9 Out of 10 People Worldwide Breathe Polluted Air But More Countries Are Taking Action**

WIEDEMANN, L. S. . **Caracterização geoquímica de óleos de bacia sedimentar brasileira.** 2006. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

WU, L.; GENG, A. Differences in the thermal evolution of hopanes and steranes in free and bound fractions. **Organic Geochemistry**, v. 101, p. 38–48, 2016.

XIE, S.-H. et al. DNA damage and oxidative stress in human liver cell L-02 caused by surface water extracts during drinking water treatment in a waterworks in China. **Environmental and molecular mutagenesis**, v. 51, n. 3, p. 229–235, 2010.

YANG, A. et al. Measurement of the oxidative potential of PM_{2.5} and its constituents: The effect of extraction solvent and filter type. **Atmospheric Environment**, v. 83, p. 35–42, 2014.

YANG, A. et al. Children ' s respiratory health and oxidative potential of PM_{2.5} : the PIAMA birth cohort study. **Occupational and Environmental Medicine**, v. 73, p. 154–160, 2016.

YU, J. Z. et al. Nonpolar organic compounds in fine particles: Quantification by thermal desorption-GC/MS and evidence for their significant oxidation in ambient aerosols in Hong Kong. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 401, n. 10, p. 3125–3139, 2011.

YUNKER, M. B. et al. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 489–515, 2002.

ZACCARELLI-MARINO, M. A. Chronic autoimmune thyroiditis in industrial areas in Brazil: A 15-year survey. **Journal of Clinical Immunology**, v. 32, n. 5, p. 1012–1018, 2012.

ZACCARELLI-MARINO, M.; SALDIVA-ANDRÉ, C.; SINGER, J. Overt Primary Hypothyroidism in an Industrial Area in São Paulo, Brazil: The Impact of Public Disclosure. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 13, n. 11, p. 1161, 2016.

ZAKARIA, M. P. et al. Oil Pollution in the Straits of Malacca , Malaysia : Application of Molecular Markers for Source Identification. **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 7, p. 1189–1196, 2000.

ZAKARIA, M. P. et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: A widespread input of petrogenic PAHs. **Environmental Science and Technology**, v. 36, n. 9, p. 1907–1918, 2002.

ZAKARIA, M. P.; OKUDA, T.; TAKADA, H. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) and hopanes in stranded tar-balls on the coasts of Peninsular Malaysia: Applications of biomarkers for identifying sources of oil pollution. **Marine Pollution Bulletin**, v. 42, n. 12, p. 1357–1366, 2001.

ZEIGER, E. The test that changed the world: The Ames test and the regulation of chemicals. **Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 841, n. May, p. 43–48, 2019.

ZHANG, R. et al. Formation of Urban Fine Particulate Matter. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 10, p. 3803–3855, 2015.

ZHANG, W. et al. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban road runoff , dust , rain and canopy throughfall. v. 153, p. 594–601, 2008.

ZHANG, Y.; TAO. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 812–819, 2009.

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Sofia Ellen Caumo Miranda

Local e data de nascimento: São Paulo, 10/11/1990

2. EDUCAÇÃO

- Colégio 24 de março, São Paulo, 2000 a 2007 (Fundamental a 2º Ano do Ensino médio)
- Escola Técnica Estadual Getúlio Vargas, São Paulo, 2008 (3º Ano do Ensino médio)
- Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010 (Bacharel em Química Ambiental)

3. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

- 1) School of Advanced Science on Atmospheric Aerosols: Properties, Measurements, Modeling, and Effects on Climate and Health, Universidade de São Paulo, 2019.
- 2) Curso de Introdução em Química Atmosférica, Sociedade Brasileira de Química, SBQ, São Paulo, 2016.
- 3) Curso Preparatório para TOEFL & IELTS, TOELTS - English school, São Paulo, 2016.
- 4) Curso Inglês, Associação dos Professores de Língua Inglesa de São Paulo, APLIESP, Moji Das Cruzes, São Paulo, 2013.
- 5) Inglês Instrumental - Nível I, Centro de Línguas FFLCH-USP, São Paulo, 2012.

4. Bolsas

- Bolsista de Mestrado, CNPq (132588/2015-3), 03/2015 a 02/2017.
- Bolsista de Doutorado, Fapesp (2016/23339-1), 03/2017 a 07/2018.
- Bolsista de Doutorado Sanduíche, Capes (88881.187819/2018-01), 08/2018 a 02/2019.
- Bolsista de Doutorado, Ministério Público do Estado de São Paulo, 03/2019 a 12/2019.

5. PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e Resumos em Congressos)

- 1) Parra, Yendry Jomolca; Oloyede, Oyedibu Oyebayo; Pereira, Guilherme Martins; de Almeida Lima, Paulo Henrique Amaro; Caumo, Sofia; Morenikeji, Olajumoke Abimbola; Vasconcellos, Pérola de Castro. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediments in Southwest Nigeria*. Environmental Pollution, v. 259, p. 113732, 2020.
- 2) Pereira, Guilherme Martins; Caumo, Sofia Ellen da Silva; Mota do Nascimento, Emerson Queiroz; Parra, Yendry Jomolca; Vasconcellos, Pérola de Castro. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in tree barks, gaseous and particulate phase samples collected near an industrial complex in São Paulo (Brazil)*. Chemosphere, v.237, p.124499, 2019.
- 3) Achad, Mariana; Caumo, Sofia; Vasconcellos, Pérola de Castro; Bajano, Héctor; Gómez, Darío; Smichowski, Patricia. *Chemical markers of biomass burning: Determination of levoglucosan, and potassium in size-classified atmospheric aerosols collected in Buenos Aires, Argentina by different analytical techniques*. Microchemical Journal, v.139, p.181 - 187, 2018.
- 4) De Oliveira Galvão, Marcos Felipe; De Oliveira Alves, Nilmara; Ferreira, Paula Anastácia; Caumo, Sofia; Vasconcellos, Pérola de Castro; Artaxo, Paulo; Hacon, Sandra de Souza; Roubicek, Deborah Arnsdorff; Batistuzzo, Silvia Regina de Medeiros. *Biomass burning particles in the Brazilian Amazon region:*

Mutagenic effects of nitro and oxy-PAHs and assessment of health risks. Environmental Pollution, v.223, p.960 - 970, 2017.

- 5) Pereira, Guilherme Martins; De Oliveira Alves, Nilmara; Caumo, Sofia.; Soares, Sandra; Teinilä, Kimmo; Custódio, Danilo; Hillamo, Risto; Alves, Célia; Vasconcellos, Pérola de Castro. *Chemical composition of aerosol in São Paulo, Brazil: influence of the transport of pollutants.* Air Quality Atmosphere and Health, v.10, p.457 - 468, 2017.
- 6) Caumo, Sofia; Vicente, Ana; Custódio, Danilo; Alves, Célia; Vasconcellos, Pérola. *Organic compounds in particulate and gaseous phase collected in the neighbourhood of an industrial complex in São Paulo (Brazil).* Air Quality Atmosphere and Health, v.11, p.271 - 283, 2017.
- 7) Caumo, Sofia E.S.; Claeys, Magda; Maenhaut, Willy; Vermeylen, Reinhilde; Behrouzi, Shabnam; Safi Shalamzari, Mohammad; Vasconcellos, Pérola C. *Physicochemical characterization of winter PM₁₀ aerosol impacted by sugarcane burning from São Paulo city, Brazil.* Atmospheric Environment (1994), v.145, p.272 - 279, 2016.
- 8) De Oliveira Alves, Nilmara; Brito, Joel; Caumo, Sofia; Arana, Andrea; Hacon, Sandra de Souza; Artaxo, Paulo; Hillamo, Risto; Teinilä, Kimmo; Batistuzzo De Medeiros, Silvia Regina; Vasconcellos, Pérola de Castro. *Biomass burning in the Amazon region: Aerosol source apportionment and associated health risk assessment.* Atmospheric Environment (1994), v.120, p.277 - 285, 2015.
- 9) Brito, Joel; Rizzo, L.; Herckes, P.; Caumo, Sofia; Vasconcellos, Pérola de Castro; Fornaro, Adalgiza; Ynoue, Rita; Artaxo, Paulo; Andrade, Maria de Fátima. *Physical-chemical characterization of the particulate matter inside two road tunnels in the São Paulo Metropolitan Area.* Atmospheric Chemistry and Physics, v.13, p.20839 - 20883, 2013.

- 10) 17th International Conference on Chemistry and the Environment, 2019. *Chemical characterization of particulate matter from a petrochemical refinery in Brazil: impacts on human health* (apresentação oral – Grécia).
- 11) 7th Iberian Meeting Aerosol Science and Technology, 2019. *Air Composition of a Region Near a Petrochemical Refinery in Brazil and the Impacts in Health* (apresentação oral – Portugal).
- 12) 7th Iberian Meeting Aerosol Science and Technology, 2019. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Particulate, Gaseous Phases and Tree Barks Near an Industrial Complex (Brazil)* (apresentação oral – Portugal).
- 13) SPSAS Atmospheric Aerosols, 2019. *Oxidative potential of particulate matter collected at a Brazilian petrochemical complex* (pôster – São Paulo);
- 14) 41^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2018. *Concentration of Aliphatic and Polycyclic Aromatic Compounds in Atmospheric Samples Collected around a Petrochemical Site at São Paulo, Brazil* (pôster – Foz do Iguaçu);
- 15) 8^o Encontro Nacional de Química Ambiental, 2017. *Determinação de Compostos Marcadores de Processos Industriais em Material Particulado Atmosférico Coletado Entorno de um Polo Petroquímico na Região Metropolitana de São Paulo* (pôster – Curitiba);