UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDOS DE ESPÉCIES METÁLICAS ASSOCIADAS AO MP_{10} E $MP_{2,5}$ ORIUNDOS DE EMISSÕES VEICULARES

ROGETE BATISTA E SILVA MENDONÇA

SALVADOR-BA

2013

ROGETE BATISTA E SILVA MENDONÇA

ESTUDOS DE ESPÉCIES METÁLICAS ASSOCIADAS AO MP_{10} E $MP_{2,5}$ ORIUNDOS DE EMISSÕES VEICULARES

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito para o grau de Doutora em Química.

Orientador: **Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade**

SALVADOR-BA

2013

Sistema de Bibliotecas/IQ - UFBA

Mendonça, Rogete Batista e Silva.
Estudos de espécies metálicas associadas ao MP_{10} e $MP_{2,5}$ oriundos de emissões veiculares. / Rogete Batista e Silva Mendonça. - 2013.
148 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Jailson Bittencourt de Andrade.
Tese (doutorado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2013.

1. Ar - Poluição - Salvador (BA). 2. Biodiesel - Poluição. 3. Poluição - Aspectos ambientais. 4. Poluição - Metais. 5. Material particulado atmosférico. I. Andrade, Jailson Bittencourt de. II. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. III. Título.

CDD – 363.7392
CDU – 504.3.054

Dedico este trabalho às minhas filhas Letícia e Beatriz pela compreensão na minha ausência.

Ao meu marido José pelo apoio em todas as horas.

Aos meus pais Rosí e Alberto pelo incentivo e amor.

Às minhas irmãs Regina, Rosely e Rosiele pela força e carinho.

Ao meu irmão e filho Lucas pelas palavras de incentivo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois “o coração do homem traça o seu caminho; mas é Ele quem lhe dirige os passos”. Ele foi o meu guia, protetor e amigo nesta jornada.

Ao Prof. Dr. Jailson B. de Andrade, pela valiosa orientação, otimismo e motivação oferecidos no desenvolvimento desta tese.

Ao Prof. Dr. Sérgio L. C. Ferreira, pelo apoio, prestatividade, idéias e colaboração em todo o trabalho.

À Profa. Dra. Maria G. A. Korn, pelo apoio, atenção e prestatividade nas análises químicas por ICP-MS e ICP OES.

À MSc. Geysa Brito pela disponibilidade, atenção e dedicação dispensada às análises das amostras de MP realizadas por ICP-MS.

Ao Dr. Robson de Jesus pelos ensinos, atenção, apoio, sugestões, ajuda no uso do STATISTICA e pela grande contribuição no meu aprendizado.

À MSc. Laiana Bastos pelas ideias, contribuições, apoio e pelas análises por CV HR-CS AAS.

Ao Prof. Dr. Daniel Lima pelas sugestões e ajuda na interpretação multivariada dos dados.

À Isa Barbosa pelo auxílio, atenção e ajuda nas análises por ICP OES.

Ao Prof. Dr. João Victor Santos e Prof. Dr. Samuel Macedo pelas ideias, ensinos e ajuda no desenvolvimento da pesquisa.

À Dra. Eliane Sousa (UFBA) e Dra. Manuela Pedra (IFBA) pelo incentivo, atenção, flores, abraços e consolo nas horas difíceis.

Ao Dr. Geraldo Matos pelo apoio e atenção dispensados nas horas em que necessitei de sua ajuda.

Aos amigos de Manaus Cláudia, Luzia, Neiva, Selma, Nelma, Hélio, Clóvis e Jaime pela amizade, incentivo e orações.

Aos amigos e colegas da UFBA (Lab. 408) Débora, Adriana, Ivanice, Fernanda, Arlene, Danilo, Douglas e Mário, e da UNEB Danuza, Celeste e Luciana, pelo apoio, colaboração e amizade.

Às minhas filhas Letícia e Beatriz pelo amor e compreensão nos longos períodos de ausência que me privaram de desfrutar de suas vidas.

Ao meu marido José, companheiro dedicado, pai presente em todo este período de lutas, foi com o seu apoio que pude prosseguir.

Aos meus pais pelo amor, dedicação, apoio e carinho nesta jornada.

Aos meus irmãos Lucas, Regina, Rosely e Rosiele pelo amor e carinho e ao meu cunhado Cláudio pelas palavras de otimismo.

Aos demais colegas dos grupos LPQ (UFBA), GRPQQ (UFBA), GPQA (UFBA) e GPDQA (UNEB) pelo apoio e crescimento que me proporcionaram.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Amazonas (IFAM) pela concessão do afastamento para realização do curso de doutorado em Química.

À Universidade Federal da Bahia através do Programa de Pós-graduação em Química pela oportunidade e privilégio de fazer o doutorado em Química.

À CAPES, através do projeto PIQ-DTec, pelo suporte financeiro.

À FAPESB pelo financiamento do projeto no qual o trabalho foi desenvolvido.

Enfim, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a concretização deste trabalho.

Muito obrigada!

"Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus, não sou o que era antes".

Marthin Luther King

RESUMO

O material particulado atmosférico (MP) é um dos principais poluentes do ar, este pode ser emitido por fontes naturais e antrópicas. Em ambientes urbanos o tráfego de veículos é um dos grandes responsáveis por sua emissão. Em sua composição estão associadas inúmeras espécies químicas, dentre as quais se destacam metais e metalóides. A origem destas espécies através do tráfego está relacionada a várias fontes, tais como, produtos de combustão do combustível e óleo; produtos de desgaste de pneus, lonas de freio, rolamentos; materiais de construção das vias de tráfego; e ainda a ressuspensão da poeira do solo. As frações mais finas do MP são as mais nocivas e a exposição a estas partículas é responsável por vários efeitos à saúde e estão associadas ao aumento de riscos de doenças respiratórias e cardiovasculares e problemas reprodutivos. Especialmente os metais podem causar câncer, mutações e problemas neurológicos. Neste trabalho, as concentrações de partículas em suspensão foram determinadas por meio de técnica gravimétrica; e as concentrações atmosféricas dos elementos traço As, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, V e Zn, nas frações MP_{10} e $MP_{2,5}$ coletadas no Terminal Rodoviário da Lapa, foram determinadas usando as técnicas de ICP-MS e ICP OES. As amostras de MP_{10} e $MP_{2,5}$ do ano de 2010, foram coletadas sobre filtros de microfibra de quartzo em amostradores de grande volume (*Hi-Vol*). As amostras de MP_{10} coletadas em 2005 em outro estudo, foram utilizadas neste trabalho com a finalidade principal de se investigar a composição elementar do MP no período de transição B0 (2005) para B5 (2010). Para a seleção do procedimento de extração, com vistas ao tratamento das amostras de MP, foram realizados alguns experimentos e dentre estes, a mistura de 2 mL HNO_3, 1 mL de H_2O_2 e 5 mL H_2O, se mostrou adequada produzindo respostas satisfatórias. A validação do método garantiu recuperações na faixa de 83% a 114%. Os limites de quantificação do método nas determinações realizadas por ICP-MS foram estabelecidos entre 0,02 e 1,82 ng m^{-3} e nas determinações por ICP OES entre 1,9 e 896 ng m^{-3}. Os resultados da concentração de partículas em suspensão para MP_{10} e $MP_{2,5}$, apresentaram valor médio, respectivamente, de 134 µg m^{-3} e 83,2 µg m^{-3}. Entre os elementos traço minoritários, as maiores concentrações médias encontradas em 2010, foram para Hg, Ni, Pb, Sn e V cujos valores para MP_{10} foram, respectivamente, 4,52; 4,53; 7,33; 4,41 e 5,68 ng m^{-3}; e para $MP_{2,5}$ foram, respectivamente, 2,68; 3,01; 4,57; 1,32 e 2,96 ng m^{-3}. Entre os elementos majoritários as maiores concentrações encontradas em 2010, foram para Ba, Ca, Fe e Mg, cujos valores médios foram, respectivamente, para MP_{10}, 587; 5260; 5190 e 1907 ng m^{-3} e $MP_{2,5}$, 165; 2759; 2101; 947 ng m^{-3}. A avaliação das concentrações dos elementos traço por turno em 2010 mostrou que nos turnos da manhã e tarde em conjunto, a concentração dos elementos traço compreendeu aproximadamente entre 58% a 87% do total emitido na fração MP_{10}; e entre 62% a 85% na fração $MP_{2,5}$. Os cálculos do fator de enriquecimento revelaram que os elementos de origem antrópica no MP em suspensão, portanto considerados enriquecidos, foram As, Ba, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb, Sn e Zn. A análise multivariada permitiu identificar os elementos que caracterizaram as emissões do MP e a influência do tráfego conforme os turnos de amostragem. E ainda indicou que as diferenças entre as frações MP_{10} de 2005 e 2010, correspondentes ao período de transição de B0 para B5, foram relacionadas às concentrações de Cd, Mn, Cu e Hg.

Palavras-chave: material particulado atmosférico, emissões do tráfego, MP_{10}, $MP_{2,5}$, elementos traço.

ABSTRACT

The atmospheric particulate matter (PM) is one of major air of pollutants; this can be emitted by natural and anthropogenic sources. In urban environments the vehicle traffic is one of the main responsible for its emission. In its composition are associated countless chemical species, among which stand out metals and metalloids. The origin of these species through traffic is related to various sources such as, combustion products of the fuel and oil; wear of tires, brake linings, bearings, road construction materials, and further resuspension of dust soil. The more fine fractions of PM are most harmful and exposure to these particles is responsible for various health effects and are associated with increased risk of respiratory and cardiovascular diseases and reproductive problems. Especially metals can cause cancer, mutations and neurological problems. In this study, the concentrations of suspended particles were determined by gravimetric technique, and atmospheric concentrations of trace elements As, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, V and Zn in the fractions PM_{10} and $PM_{2,5}$ collected in Bus Terminal of Lapa, were determined using the techniques of ICP-MS and ICP OES. The samples of PM_{10} and $PM_{2,5}$ of 2010 were collected on quartz microfiber filters in high volume samplers (*Hi-Vol*). The PM_{10} samples collected in 2005 in another study, were used in this work with the primary aim to investigate the elemental composition of the PM in the transition period B0 (2005) for B5 (2010). For the selection of the extraction procedure, with a view to processing of the samples of PM, some experiments were performed and among these, a mixture of 2 mL HNO_3, 1 mL of H_2O_2 and 5 mL H_2O, was adequate to produce satisfactory answers. The method validation secured recoveries in the range of 83% to 114%. The limits of quantification of the method in the determinations by ICP-MS were established between 0.02 and 1.82 ng m^{-3} and in the determinations by ICP OES between 1, 9 and 896 ng m^{-3}. The results of the concentration of suspended particles to PM_{10} and $PM_{2.5}$, showed average value, of 134 µg m^{-3} and 83.2 µg m^{-3}, respectively. Among the trace elements minority the highest average concentrations found in 2010, were for Hg, Ni, Pb, Sn and V, whose values for PM_{10} were, respectively, 4.52, 4.53, 7.33, 4.41 and 5.68 ng m^{-3}, and $PM_{2,5}$ were respectively, 2.68, 3.01, 4.57, 1.32 and 2.96 ng m^{-3}. Among the majority elements the highest concentrations found in 2010, were for Ba, Ca, Fe and Mg, whose mean values were, respectively, to PM_{10} 587, 5260, 5190 and 1907 ng m^{-3} and $PM_{2,5}$ 165, 2759, 2101, 947 ng m^{-3}. The assessment of the concentrations of trace elements per shift in 2010 showed that in the morning and afternoon together, the concentration of trace elements comprised approximately 58% to 87% of the total issued in the fraction MP10, and between 62% to 85% in the fraction $PM_{2,5}$. The enrichment factor calculations revealed that the elements of anthropogenic origin in the PM in suspension, therefore considered enriched, were As, Ba, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb, Sn and Zn. Multivariate analysis identified the elements that characterize the emissions of PM and the influence of traffic as per shifts of sampling. And still indicated that the differences between fractions PM_{10} 2005 and 2010, corresponding to the period of transition from B0 to B5, were related to the concentrations of Cd, Mn, Cu and Hg.

Keywords: atmospheric particulate matter, traffic emissions, PM_{10}, $PM_{2.5}$, trace elements.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estratificação térmica da atmosfera. Fonte: BRAGA et al., 2005. 25

Figura 2 - Causas de morte por ano no mundo. Fonte: MILLER, 2007..... 27

Figura 3 - Faixas típicas para vários tamanhos de partículas. Fonte: BAIRD, 2002. 29

Figura 4 - Esquema idealizado sobre propriedades e mecanismos de formação e remoção de partículas na atmosfera. Fonte: ROCHA et al., 2004. 32

Figura 5 – Representação das áreas de deposição das partículas no sistema respiratório. Fonte: SANTOS, 2001. 36

Figura 6- Alguns dos componentes do material particulado inorgânico e suas origens. Fonte: MANAHAN,1994. 44

Figura 7 – Constituintes químicos de uma partícula. Fonte: SEINFELD; PANDIS, 2006. 47

Figura 8 – (a) Amostrador de grande volume (*Hi-Vol*) para a coleta de PTS. (b) Detalhe do filtro de fibra de vidro. Fonte: LISBOA; KAWANO, 2007. 54

Figura 9 - Amostrador *Hi-Vol* para a coleta de MP_{10}. Fonte: GENEQ, 2010. 55

Figura 10 - Desenho esquemático do impactador em cascata. Fonte: LOPES, 2007..... 55

Figura 11– Vista aérea da Estação da Lapa em Salvador, Bahia. 62

Figura 12 – Subsolo da Estação da Lapa, local onde foi realizada a amostragem. 63

Figura 13 – Forno de micro-ondas START D, Milestone. 67

Figura 14 - Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado, Thermo XSeriesII. 70

Figura 15 - Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, Varian VISTA PRO. 72

Figura 16 – Concentrações de MP_{10} no ar ambiente da Estação da Lapa em 2010. 79

Figura 17 – Concentrações de $MP_{2,5}$ no ar ambiente da Estação da Lapa em 2010. 80

Figura 18 – Concentrações médias dos elementos minoritários em MP_{10} (período 2005), MP_{10} (período 2010) e $MP_{2,5}$ (período 2010). As barras indicam ± o desvio padrão. 92

Figura 19 – Concentrações médias dos elementos majoritários em MP_{10} (período 2005), MP_{10} (período 2010) e $MP_{2,5}$ (período 2010). As barras indicam ± o desvio padrão. 93

Figura 20 – Concentrações médias por turno (manhã, tarde e noite) de elementos traço em a) MP_{10} de 2005, b) MP_{10} de 2010 e c) $MP_{2,5}$ 2010. 96

Figura 21 – Distribuição percentual dos elementos por turno em a) MP_{10} de 2005, b) MP_{10} de 2010 e c) $MP_{2,5}$ 2010. 97

Figura 22 – Correlação entre MP_{10} e $MP_{2,5}$ do ano de 2010. a) concentração atmosférica (m/v); b) concentração de partícula (m/m) e c) concentração de partículas em suspensão. 106

Figura 23 - Gráfico de pesos, MP_{10} 2005 112

Figura 24 - Gráfico de escores, MP_{10} 2005 113

Figura 25 - Gráfico de pesos, MP_{10} 2010. 115

Figura 26 - Gráfico de escores, MP_{10} 2010 117

Figura 27- Gráfico de pesos, $MP_{2,5}$ 2010. 119

Figura 28 - Gráfico de escores, $MP_{2,5}$ 2010. 120

Figura 29 - Dendogramas das amostras de MP. a) MP_{10} 2005, b) MP_{10} 2010 e c) $MP_{2.5}$. 123

Figura 30 - Gráfico de pesos, MP_{10} 2005 e MP_{10} 2010..... 125

Figura 31 – Gráfico de escores da PC1xPC2 para as amostras de MP_{10} de 2005 e MP_{10} de 2010 127

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características das frações do material particulado atmosférico..... 33

Tabela 2 - Valores guias para a qualidade do ar (GQA) conforme a fração do material particulado segundo OMS (2006). 37

Tabela 3 - Metais e seus efeitos à saúde. 39

Tabela 4 - Alguns elementos presentes em material particulado e suas prováveis fontes... 43

Tabela 5 - Trabalhos realizados em ambientes sujeitos às emissões do tráfego..... 48

Tabela 6 - Padrões Nacionais de Qualidade do Ar (Resolução CONAMA nº 03 de 28/06/90). 51

Tabela 7 - Concentrações de elementos traço no ar segundo legislações da União Européia. 52

Tabela 8 – Programa 1, extração com a mistura HNO_3, H_2O_2 e H_2O. 68

Tabela 9 – Programa 2, extração com a mistura HNO_3, H_2O_2 e H_2O. 69

Tabela 10 – Parâmetros operacionais do ICP-MS 71

Tabela 11 – Condições operacionais do ICP OES 73

Tabela 12 – Linhas espectrais de emissão estudadas e, em negrito, as selecionadas..... 73

Tabela 13 – Resultados dos procedimentos de extração por ICP-MS usando material de referência padrão (NIST SRM 1648a, material particulado urbano). Isótopos dos elementos selecionados e porcentagens das recuperações. 83

Tabela 14 – Valores de *F* e t encontrados nos *Teste-F* e *Teste-t* executados ao nível de confiança de 95%, em que o *F* tabelado é igual a 19 e o *t* tabelado é igual a 2,776. 84

Tabela 15 – Resultados da extração ácida (2 mL HNO_3, 1 mL H_2O_2 e 5 mL H_2O) do material de referência certificado SRM 1648a (exceto Sn) determinados por ICP-MS. 86

Tabela 16 - Resultados da extração ácida (2 mL HNO_3, 1 mL H_2O_2 e 5 mL H_2O) do material de referência certificado SRM 1648a (exceto para Ba) determinados por ICP OES. 86

Tabela 17 – Limites de detecção e quantificação, em ng m^{-3}, para as determinações dos elementos por ICP-MS..... 87

Tabela 18 – Limites de detecção e quantificação, em ng m^{-3}, para as determinações dos elementos por ICP OES..... 87

Tabela 19 – Resultados (em µg L^{-1}) para Hg obtidos por ICP-MS e CV HR-CS AAS. Valores de D_i e D_m. 88

Tabela 20 – Concentrações médias em ng m^{-3} dos elementos traço em material particulado atmosférico da Estação da Lapa. 91

Tabela 21 - Evolução dos níveis de concentração média elementar (valores em ng m^{-3}) em MP_{10} da Estação da Lapa e diretrizes da EPA (2008), WHO (2000) e União Européia. 98

Tabela 22 – Fatores de enriquecimento para os elementos investigados no material particulado atmosférico da Estação da Lapa. Em negrito FE>10. 100

Tabela 23 – Proporção dos elementos (%) Ca, Mg e Fe na crosta e em MP_{10} de Lough et al. (2005) e neste trabalho. 102

Tabela 24 – Resultados da determinação elementar em alguns trabalhos em ambientes influenciados pelas emissões do tráfego. Em negrito tem-se os resultados obtidos neste trabalho, (média da concentração, ng m^{-3}). 104

Tabela 25 – Coeficientes de correlação de Pearson para os elementos determinados em MP_{10} e $MP_{2,5}$. Valores em negrito são estatisticamente significantes com 95% de nível de confiança. 109

Tabela 26 – Variância explicada ao longo das componentes principais (PC). 111

Tabela 27- Pesos das variáveis em relação às duas primeiras componentes principais, MP_{10} 2005. 112

Tabela 28- Concentrações médias (ng m^{-3}) dos elementos traço em MP_{10} de 2005..... 114

Tabela 29 – Variância explicada ao longo das componentes principais (PC). 114

Tabela 30- Pesos das variáveis em relação às duas primeiras componentes principais, MP_{10} 2010. 116

Tabela 31- Concentrações médias (ng m^{-3}) dos elementos traço em MP_{10} de 2010..... 117

Tabela 32 - Variância explicada ao longo das componentes principais (PC). 118

Tabela 33 - Pesos das variáveis em relação às duas primeiras componentes principais, $MP_{2,5}$ 2010. 119

Tabela 34- Pesos das variáveis em relação à PC1 para as frações do MP estudadas..... 121

Tabela 35 – Variância explicada ao longo das componentes principais (PC). 124

Tabela 36 – Pesos das variáveis para as duas primeiras componentes principais 125

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica, do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFS	Espectrometria de Fluorescência Atômica, do inglês *Atomic Fluorescence Spectrometry*
ATSDR	*Agency for Toxic Substances & Disease Registry*
CCT	Cela de colisão, do ingles *Collision Cell Technology*
CE	Carbono Elementar
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CNPE	Conselho Nacional de Política Energética
CO	Carbono Orgânico
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COVs	Compostos orgânicos voláteis
CV HR-CS AAS	Espectrometria de Absorção Atômica de Fonte Contínua e Alta Resolução com Vapor Frio, do inglês *Could Vapor High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry*
DPOC	Doença Pulmonar Obstrutiva Crônica
EPA	*United States Environmental Protection Agency*
FE	Fator de Enriquecimento
GQA	Guia para Qualidade do Ar
HCA	Análise Hierárquica de Agrupamentos, do inglês *Hierarchical Clusters Analysis*
Hi-Vol	Amostrador de Grande Volume, do inglês *High-Vol*ume
HPA's	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

IUPAC	União Internacional da Química Pura e Aplicada, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*
LD	Limite de Detecção, do inglês *Limit of Detection*
LQ	Limite de Quantificação, do inglês *Limit of Quantification*
MOUDI	*Micro-orifice Uniform Deposit Impactor*
MP	Material particulado atmosférico
NAA	Análise por Ativação de Nêutrons, do inglês *Neutron Activation Analysis*
NAAQS	*National Ambient Air Quality Standards*
NBR	Norma Brasileira
NIST	*National Institute of Standards & Technology*
OMS	Organização Mundial de Saúde
PC	Componente Principal, do inglês *Principal Component*
PCA	Análise de Componentes Principais, do inglês *Principal Components Analysis*
PI	Partículas Inaláveis
PTS	Partículas Totais em Suspensão
PIXE	Emissão de Raios-X por Partículas Induzidas, do inglês *Particle Induced X-ray Emission*
PNPB	Programa Brasileiro de Produção e Uso do Biodiesel
PTFE	Politetrafluoretileno
RSD	Desvio Padrão Relativo, do inglês *Relative Standard Deviation*
SBR	Razão sinal analítico/sinal de fundo, do inglês *Signal-to-Background Ratio*
SPL	*Substance Priority List*
SRM	Material de Referência Padrão, do inglês Standard Reference Material
TFM	Politetrafluoretileno modificado
UNEP	*United Nations Environment Programme*
VAC	*Visual Air Quality*
WHO	Organização Mundial de Saúde, do inglês *World Health Organization*
XRF	Fluorescência de Raios-X, do inglês *X-Ray Fluorescence*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 20
1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS 20
1.2 OBJETIVOS 23
1.2.1 Objetivo Geral 23
1.2.2 Objetivos Específicos 23
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 24
2.1 O MEIO ATMOSFÉRICO 24
2.2 POLUIÇÃO DO AR 26
2.3 MATERIAL PARTICULADO 28
2.3.1 Material Particulado e a Saúde Humana 35
2.3.2 Material Particulado e os Processos Atmosféricos 39
2.4 ELEMENTOS TRAÇO EM MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO 41
2.5 EMISSÕES ORIUNDAS DO TRÁFEGO DE VEÍCULOS 45
2.6 LEGISLAÇÃO 50
2.7 AMOSTRAGEM DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO 53
2.8 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO MATERIAL PARTICULADO 56
2.8.1 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado 57
2.8.2 Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado 59
2.9 ANÁLISE MULTIVARIADA DOS DADOS 60
3. MATERIAIS E MÉTODOS 62
3.1 ÁREA DE ESTUDO 62
3.2 PREPARO DOS FILTROS 63
3.3 COLETA DAS AMOSTRAS 64
3.4 DETERMINAÇÃO GRAVIMÉTRICA 65

3.5 PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE 65
3.5.1 Reagentes e Soluções 65
3.5.2 Limpeza e Descontaminação dos Materiais 66
3.5.3 Seleção do Procedimento para Tratamento das Amostras 66
3.5.4 Seção do Filtro Usada nas Análises 69
3.5.5 Determinação dos Analitos por ICP-MS 70
3.5.6 Determinação dos Analitos por ICP OES 72
3.6 VALIDAÇÃO DO MÉTODO 73
3.6.1 Exatidão e Precisão 74
3.6.2 Limites de Detecção e Quantificação 74
3.7 VALIDAÇÃO DA DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO 76
3.8 INTERPRETAÇÃO MULTIVARIADA DOS DADOS 77
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 78
4.1 CONCENTRAÇÃO DO MP EM SUSPENSÃO 78
4.2 PROCEDIMENTO PARA O PREPARO DAS AMOSTRAS 81
4.3 VALIDAÇÃO DO MÉTODO 85
4.4 VALIDAÇÃO DA DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO 88
4.5 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO MP ATMOSFÉRICO DA ESTAÇÃO DA LAPA - MP_{10} e $MP_{2,5}$ 89
4.6 CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS POR TURNO 94
4.7 EVOLUÇÃO DOS NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR EM MP_{10} 98
4.8 FATOR DE ENRIQUECIMENTO 99
4.9 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS ELEMENTOS ASSOCIADOS À CROSTA 101
4.10 COMPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO MP 103
4.11 CORRELAÇÃO ENTRE MP_{10} E $MP_{2,5}$ 105
4.12 FONTES DOS ELEMENTOS NO MP 107
4.13 ABORDAGEM DOS RESULTADOS SOB A INTERPRETAÇÃO MULTIVARIADA. 110
4.13.1 Influência do tráfego de ônibus na emissão de elementos traço por turno de amostragem 110

4.13.1.1 MP_{10} de 2005 110
4.13.1.2 MP_{10} de 2010 114
4.13.1.3 $MP_{2,5}$ de 2010 118
4.13.2 HCA das Frações MP_{10} e $MP_{2,5}$ 122
4.13.3 Comparação entre MP_{10} de 2005 e 2010 124
5. CONCLUSÕES 128
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 131
APÊNDICES 147

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

A introdução de espécies químicas no meio ambiente, em quantidades superiores à capacidade de absorção desse meio, levam ao estabelecimento do fenômeno da poluição química, a qual resulta em desequilíbrios, capazes de afetar a vida do homem, dos animais e vegetais e ainda causar danos aos materiais. Os impactos causados pela poluição devem ser considerados não somente pela quantidade total dos poluentes, mas também, pela natureza química dos mesmos, suas reatividades, distribuição e tempo de permanência no ambiente (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

A partir da Revolução industrial no século XVIII, os problemas relacionados à poluição atmosférica passaram a ter implicações mais abrangentes na qualidade do ar e na saúde, causadas principalmente pela intensificação na queima de combustíveis como, carvão, lenha e posteriormente óleo combustível, para a produção de energia. Nos séculos XIX e XX o crescimento populacional associado à utilização crescente de veículos automotores levou à situação de episódios críticos de poluição do ar (BRANCO e MURGEL, 2004).

O mundo contemporâneo embora caracterizado por alta tecnologia, ainda utiliza a forma mais primitiva de obtenção de energia, a queima de combustível. Os processos de combustão constituem as grandes fontes de energia e de emissão de espécies químicas para a atmosfera do mundo moderno. A combustão de materiais é utilizada com diferentes propósitos: cozimento de alimentos, aquecimento de ambientes, transporte em veículos movidos por motores a combustão, produção industrial, preparo da terra para a agricultura, etc. (ROCHA et al., 2004).

Fontes antrópicas bem como naturais são responsáveis pela emissão de uma diversidade de substâncias inorgânicas e orgânicas para a atmosfera. Neste compartimento, tais substâncias encontram seu principal meio de transporte, armazenamento e transformações físicas e/ou químicas. Assim, a atmosfera pode

ser considerada um grande reator químico que contém, além de oxigênio, que é um composto altamente reativo, uma variedade de compostos em pequena concentração, os quais podem atuar como reagentes e/ou catalisadores, e ainda a luz solar como fonte de energia (SEINFELD; PANDIS, 2006).

A poluição atmosférica interfere diretamente na qualidade do compartimento vital para a nossa sobrevivência, sendo responsável pela produção de efeitos prejudiciais a vegetação, animais, solo, água, materiais, bem como sobre a saúde humana (MILLER, 2007; NEBEL; WRIGHT, 2000; SUN et al., 2010).

Nos últimos 30 anos, os níveis de alguns poluentes atmosféricos estão diminuindo em muitas cidades da Europa e dos EUA, devido ao maior controle das emissões dos veículos, geração de energia, aquecimento e indústria. No entanto, em países em desenvolvimento, a poluição do ar tem se agravado devido ao aumento no número de veículos e indústrias. Os principais poluentes do ar são o material particulado, metais, O_3, CO, SO_x, H_2S, gases ácidos (HF, HCl), NO_x, compostos orgânicos voláteis, solventes, pesticidas, metano, bioaerossóis e radionuclídeos (ALMEIDA-SILVA et al., 2011).

Dentre os poluentes atmosféricos, o material particulado em suspensão, sob o aspecto da sua distribuição por tamanho e composição os quais influenciam na sua toxicidade, é um dos importantes parâmetros em estudos de poluição atmosférica, devido aos diversos impactos que ele causa ao meio ambiente e à saúde humana, representados principalmente por doenças respiratórias, cardiovasculares e problemas reprodutivos (BRUNEKREEF e HOLGATE, 2002; EPA, 2009; FERNANDES et al., 2010; GOMES, 2002).

O material particulado em suspensão apresenta em sua composição inúmeros compostos ou espécies químicas diferentes, tais como íons SO_4^{2-}, HSO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+ e H^+, fuligem, compostos orgânicos, cinzas, partículas do solo, pólen e uma variedade de metais sob a forma de metais traço como, por exemplo, Pb, Hg, V, Cd, Cr, etc.; e elementos da crosta tais como Fe, Ca, Si e Al (CETESB, 2008; QUEIROZ et al., 2007).

O tráfego de veículos é reconhecido como a principal fonte de material particulado atmosférico, e contribui com a presença de alguns metais em atmosfera urbana. Estas emissões compreendem principalmente material particulado das

frações $MP_{2,5}$ e MP_{10} e a origem dos metais envolve uma série de fontes potenciais, tais como, produtos de combustão do combustível e óleo; produtos de desgaste de pneus, lonas de freio, rolamentos; materiais de construção das vias de tráfego; e ainda a ressuspensão do solo e da poeira (SCHAUER etal., 2006, STERNBECK et al., 2002)

A presença de elementos químicos em grandes quantidades na composição do material particulado atmosférico é um grande problema para saúde pública, para os ecossistemas e materiais. A ATSDR (Agency for Toxic Substances & Disease Registry) dos EUA através da SPL (Substance Priority List) atualizada em 201, inclui 275 substâncias que são listadas com base em uma combinação da frequência, toxicidade e potencial de exposição humana em locais que represen1tam uma ameaça imediata a saúde humana. Nesta lista (SPL) as três primeiras substâncias correspondem aos elementos As, Pb e Hg, em sétimo lugar aparece o Cd, e ao longo desta lista outros metais são incluídos. Metais e metalóides associados às frações mais finas do material particulado atmosférico quando inalados podem alcançar as regiões mais profundas do trato respiratório e ocasionar severos danos à saúde, como câncer, mutações e problemas neurológicos (ATSDR, 2012; EPA, 2009).

Embora muitos elementos estejam presentes em níveis apenas traço nas emissões dos veículos automotores rodoviários, essas contribuições podem constituir uma grande fração das concentrações atmosféricas total destes elementos. Portanto, as emissões a partir do tráfego podem dominar exposição humana a muitos elementos, particularmente em alguns ambientes urbanos (SCHAUER et al., 2006).

Estudos que promovam melhores informações sobre a caracterização e composição elementar das emissões oriundas do tráfego serão importantes para identificar os padrões de exposição humana aos metais e metalóides, ampliar os estudos relacionados aos efeitos à saúde e colaborar com informações a respeito da contribuição das fontes para as concentrações totais de elementos traço no ar ambiente.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo a determinação de elementos majoritários e minoritários (As, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, V e Zn) associados ao MP_{10} e $MP_{2,5}$ oriundo de emissões de veículos movidos a diesel que trafegam no Terminal Rodoviário da Lapa em Salvador, Bahia.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Determinar as concentrações de partículas em suspensão em amostras de MP_{10} e $MP_{2,5}$ oriundas das emissões do tráfego de veículos pesados;
- Implementar um método de extração ácida para o tratamento das amostras de material particulado atmosférico a fim de determinar elementos traço em sua composição;
- Validar a metodologia implementada através da utilização de material de referência padrão de material particulado atmosférico;
- Aplicar a metodologia na determinação da concentração atmosférica de elementos traço nas amostras de MP_{10} e $MP_{2,5}$ do Terminal Rodoviário da Lapa;
- Avaliar os resultados obtidos em termos das regulamentações ambientais e das principais fontes de emissão;
- Verificar a influência do tráfego sobre as concentrações dos elementos traço conforme o turno de amostragem (manhã, tarde e noite);
- Comparar a composição elementar do material particulado atmosférico da fração MP_{10}, antes do biodiesel (MP_{10} de 2005) e após a introdução do biodiesel (MP_{10} de 2010), correspondente ao período de transição de B0 para B5;
- Caracterizar as emissões oriundas do tráfego de veículos movidos a diesel.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O MEIO ATMOSFÉRICO

A atmosfera é definida como uma delgada camada de ar que envolve a Terra e cuja composição é muito dependente dos fenômenos que ocorrem na superfície do planeta (litosfera e hidrosfera), tais como atividades vulcânicas, ventos, precipitações pluviais, evaporação de águas superficiais, emissões biogênicas e atividades antrópicas. A atmosfera influencia diretamente o ambiente em que vivemos, mantendo as condições ideais na superfície para a existência e manutenção da vida, bem como para a proteção de agressões externas (MARTINS et al., 2003; ROCHA et al., 2004).

Os componentes principais de uma versão não-poluída da atmosfera terrestre são o nitrogênio (N_2, 78%), oxigênio (O_2, cerca de 21%), argônio (Ar, cerca de 0,93%), e dióxido de carbono (CO_2, cerca de 0,03%). Porém a atmosfera não é composta apenas por gases. Existe material sólido nela disperso, como poeira em suspensão, pólen, microorganismos, etc. Há ainda uma porção líquida dispersa, composta de gotículas resultantes da condensação do vapor d'água, na forma de nuvens, neblinas e chuvas. Contudo em termos de massa relativa, sem dúvida a principal parcela é a gasosa (BAIRD, 2002).

A classificação mais adequada para descrever a estrutura da atmosfera em camadas é em função da variação de temperatura com a altitude conforme ilustra a Figura 1. Esses gradientes específicos de temperatura estão diretamente relacionados com as propriedades físicas e químicas apresentadas nessas camadas (BRAGA et al., 2005).

A troposfera, primeira camada que se estende do nível do mar até cerca de 16 Km de altitude, compõem-se de uma camada relativamente fina, onde se concentra cerca de 90% da massa total de ar atmosférico. Caracteriza-se por um decréscimo progressivo da temperatura com o aumento da altitude. Do ponto de vista climático possui importância fundamental, pois essa camada é responsável

pela ocorrência das condições climáticas e processos meteorológicos da Terra. Nela ocorre intensa movimentação e transformação dos componentes gasosos e das partículas emitidas pelos oceanos e continentes (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

A estratosfera é a camada logo acima da troposfera, cuja altitude é de aproximadamente 50 Km, nela a temperatura se eleva com o aumento da altitude, este fenômeno é causado pelas reações fotoquímicas envolvendo ozônio, oxigênio atômico e oxigênio molecular. Cerca de 90% do ozônio contido na atmosfera, está na estratosfera, este absorve as radiações ultravioleta de alta energia provenientes da luz solar (MARTINS et al., 2003).

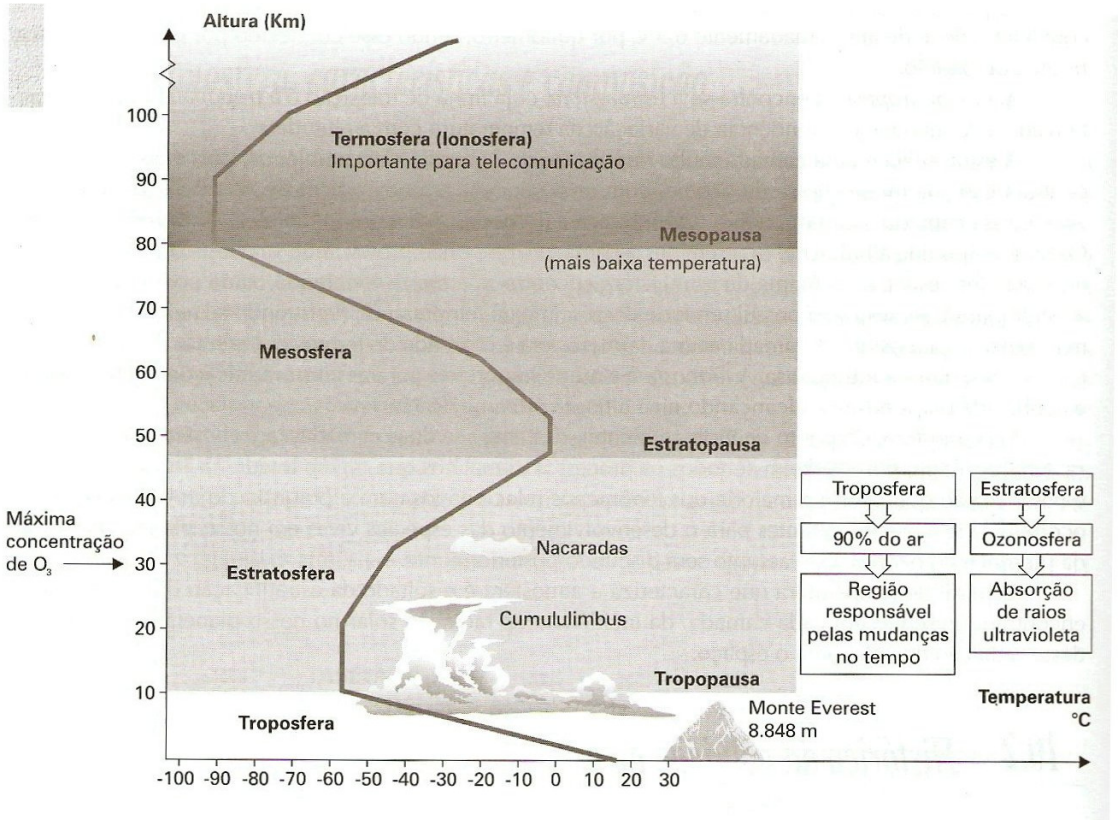

Figura 1 - Estratificação térmica da atmosfera. Fonte: BRAGA et al., 2005.

A mesosfera se estende a uma altitude de cerca de 90 Km, possui um forte decréscimo de temperatura, e nela são registradas as temperaturas mais baixa da atmosfera. Na última camada acima da mesosfera, denominada de termosfera, a

temperatura novamente volta a crescer em função da altitude (SEINFELD; PANDIS, 2006).

A troposfera e a estratosfera são as duas camadas que se destacam sob o ponto de vista ambiental, pois é nelas que ocorrem a maioria dos fenômenos relacionados à poluição do ar (BAIRD, 2002).

2.2 POLUIÇÃO DO AR

A descoberta do fogo marca o início dos problemas relacionados à poluição do ar, porém quando a sociedade passou a se organizar em cidades, começaram a surgir os problemas mais sérios de contaminação atmosférica, em geral ligados aos odores fétidos dos esgotos e lixo. A poluição do ar passou a ser considerada um problema mais abrangente, ligado à saúde pública, a partir da revolução industrial, quando teve início o sistema urbano atual. Com a invenção da máquina a vapor em 1769, a técnica industrial tomou impulso, assim, para obtenção de energia mecânica passou a queimar carvão, lenha e, posteriormente óleo combustível. Em 1829, foi construída a primeira locomotiva, e a partir daí, através da contínua evolução tecnológica, chegou-se ao sistema de transporte atual. Surge, então, uma grande fonte de poluição do ar, os veículos automotores (BRANCO; MURGEL, 2004).

Nos séculos XIX e XX, os centros urbanos adquiriram um novo panorama, caracterizado por cidades cada vez maiores e mais populosas, que associado à crescente utilização de veículos, levou ao aparecimento de episódios críticos de poluição do ar provocados pelos gases emitidos a partir da queima de combustíveis (BRAGA et al., 2005).

Embora um número de atividades naturais (vulcões, incêndios, etc.) possam liberar diferentes poluentes no ambiente, as atividades antrópicas são as principais causas da poluição do ar. Produtos químicos nocivos podem escapar para o ambiente através de acidentes, mas inúmeros poluentes do ar podem ser liberados a partir de indústrias e outras atividades e podem provocar efeitos adversos à saúde humana e ao ambiente (KAMPA; CASTANAS, 2008).

A poluição atmosférica tem causado sérios problemas para o meio ambiente, pois, afeta a qualidade do ar, que por sua vez tem influência direta na qualidade dos recursos hídricos e solos, e é capaz de causar danos às plantas, aos animais e aos materiais. Além disso, a saúde humana é afetada e causa milhões de mortes prematuras por ano, em todo o mundo, devido a infecções respiratórias, problemas cardiovasculares e câncer (WHO, 2003).

Na Figura 2, Miller (2007) inclui a poluição atmosférica como uma das principais causas de morte no mundo, o que evidencia a importância deste assunto para o entendimento das questões ambientais relacionadas à atmosfera.

Figura 2 - Causas de morte por ano no mundo. Fonte: MILLER, 2007.

Define-se poluente atmosférico como qualquer substância presente no ar e que, por sua concentração, possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, causando inconveniente ao bem estar público, danos aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (CONAMA,1990, CETESB, 2010).

Para que compostos e partículas sejam emitidos para a atmosfera são necessárias fontes. Existem fontes naturais e antrópicas. As naturais são representadas pelos fenômenos e processos que ocorrem na natureza, tais como vulcões e spray marinho. As antrópicas são aquelas que o homem produz, como emissões do tráfego de veículos e industriais. A fonte pode ainda ser considerada pontual, quando existe um ponto localizado onde ocorre a emissão, ou difusa, quando a emissão se espalha em uma grande área. A emissão de uma indústria é pontual e a emissão de compostos pela superfície do mar, é difusa. A fonte pode ser móvel, como a chaminé de um navio, ou estacionária como a chaminé de uma indústria. Os poluentes são classificados em: poluente primário, aquela substância que chega à atmosfera pela emissão direta de uma fonte natural ou antrópica; e poluente secundário, o composto formado como produto de uma reação que ocorre na atmosfera (ROCHA et al., 2004).

De acordo com recentes pesquisas relatado por Loyola et al. (2009) sobre dados oficiais de emissão de poluentes, aproximadamente 76% da carga de poluição total do ar com CO, SO_2, NO_x e MP_{10} são contribuições direta de fontes móveis. E como enfatizado por Kampa e Castanas (2008), as principais mudanças na composição da atmosfera são principalmente devidas à combustão de combustíveis fósseis usados para a geração de energia e transporte.

2.3 MATERIAL PARTICULADO

O material particulado atmosférico (MP) está entre os principais poluentes do ar, este é constituído por partículas sólidas ou líquidas capazes de permanecer em suspensão no ar e apresentam uma variedade de tamanho, forma e composição química. A composição do material particulado é muito variada, eles podem absorver e transferir inúmeros poluentes, cujos componentes principais são metais, compostos orgânicos, material de origem biológica, íons, gases reativos e partículas de núcleo de carbono (BAIRD, 2002, KAMPA; CASTANAS, 2008).

Partículas atmosféricas são geradas através de uma variedade de mecanismos físicos e químicos, e são emitidas para a atmosfera a partir de várias fontes, como processos de combustão, processos industriais e fenômenos naturais.

A concentração e a composição das partículas podem variar de acordo com tamanho, hora e local, e depende fortemente da distância da fonte, taxa de emissão, taxas de transferência convectiva e difusiva, eficiência dos vários mecanismos de remoção e dos parâmetros meteorológicos que afetam a distribuição vertical e horizontal (TURSIC et al, 2008).

Embora as partículas suspensas no ar não apresentem forma precisamente esférica, por convenção trata-se a totalidade delas como apresentando esta forma. Em atmosfera urbana, a classificação para o MP segundo o tamanho da partícula, discrimina as partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 0,1 µm, como *ultrafinas*, partículas menores que 2,5 µm, como *finas* e as maiores que 2,5 µm, como *grossas*. Estas frações diferem em suas contribuições globais para a massa de partículas no ar, em suas origens, características físicas e composição química. O limite superior para as partículas suspensas corresponde a dimensões de cerca de 100 µm. Na Figura 3 estão ilustradas as faixas de tamanho para os tipos de partículas mais comuns (ROCHA et al., 2004; SAMET et al., 2006).

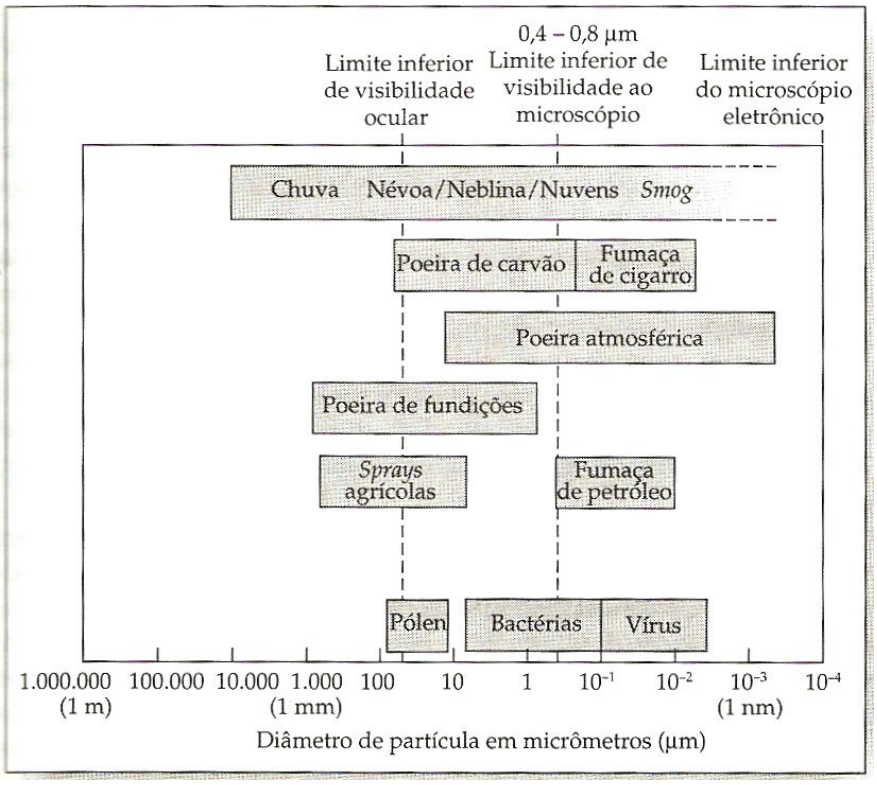

Figura 3 - Faixas típicas para vários tamanhos de partículas. Fonte: BAIRD, 2002.

A distribuição por tamanho dos poluentes atmosféricos é importante para controlar a extensão na qual os mesmos podem ser dispersos via transporte atmosférico e consequentemente é um pré-requisito para a determinação das taxas de deposição sobre a superfície da terra (MOSCOSO-PÉREZ et al., 2004).

As partículas grossas se originam principalmente da desintegração de grandes pedaços de material, principalmente minerais da camada superficial do solo e das rochas. A composição destas partículas está diretamente relacionada com os processos e fenômenos, tanto naturais quanto antrópicos, que ocorrem no ambiente. As erupções vulcânicas, por exemplo, emitem os componentes das rochas. Em áreas litorâneas, devido ao *spray* marinho, o material particulado apresenta alta concentração de NaCl sólido. E em zonas rurais, muitas das partículas grandes, têm origem nas atividades de cultivo da terra, e consequentemente sua composição é similar à crosta terrestre: alta concentração de Al, Ca, Si e O.

As partículas finas formam-se principalmente por meio de reações químicas e pela coagulação de espécies ainda menores, que incluem as moléculas no estado vapor. Estas partículas apresentam conteúdo orgânico geralmente maior que as partículas grossas. Compostos orgânicos voláteis (COV's) compõem grande parte dos compostos orgânicos presentes na fase particulada. Além destes, a queima incompleta de combustíveis fósseis, como carvão, petróleo, gasolina e óleo diesel, produzem muitas partículas pequenas de fuligem. E consequentemente, umas das principais fontes de partículas atmosféricas à base de carbono, é a exaustão proveniente de veículos, especialmente os movidos a diesel. Outras partículas finas suspensas importantes na atmosfera consistem de compostos inorgânicos de enxofre e nitrogênio.

Portanto, partículas grossas são usualmente fuligem ou consistem de material produzido pela desintegração mecânica de partículas do solo. Enquanto as finas são predominantemente fuligem formada por combustão, sulfato ou aerossóis de nitrato. E quanto ao caráter ácido-base, as partículas finas são geralmente de caráter ácido devido à presença de ácidos não neutralizados, enquanto as mais grossas são habitualmente básicas em razão de seu conteúdo assemelhar-se ao solo (BAIRD, 2002).

Partículas de tamanho submicrométrico podem ser produzidas por condensação de metais ou compostos orgânicos que são vaporizados nos processos de combustão a alta temperatura, e pela condensação de gases que foram convertidos em reações atmosféricas em substâncias de baixa pressão de vapor. Os principais precursores gasosos são o dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio, amônia e compostos orgânicos voláteis. Consequentemente, mudanças nas concentrações atmosféricas desses gases podem afetar as concentrações de MP ambiente. Por exemplo, o dióxido de enxofre é oxidado na atmosfera para formar o H_2SO_4. O NO_2 é oxidado a HNO_3, que por sua vez reage NH_3 para formar o NH_4NO_3. As partículas produzidas por reações intermediárias de gases para a atmosfera são denominadas partículas secundárias. A fração fina, portanto, é geralmente composta de nitrato, sulfato de amônio, carbono elementar e um grande número de compostos orgânicos e metais traço (CETESB, 2012b; SAMET et al., 2006).

Partículas em suspensão muito pequenas, não sedimentam rapidamente na superfície da Terra mesmo sob a ação da força gravitacional. Pela lei de Stokes, a velocidade, em distância por segundo, na qual as partículas sedimentam aumenta com o quadrado de seu diâmetro, assim uma partícula com metade do diâmetro de outra deposita-se quatro vezes mais lentamente. Portanto, partículas finas depositam-se tão lentamente que ficam suspensas no ar por tempo indeterminado, enquanto que as partículas grossas depositam-se rapidamente (BAIRD, 2002).

A Figura 4 mostra um esquema idealizado sobre propriedades e mecanismos de formação e remoção de partículas na atmosfera. As partículas finas são subdivididas em dois grupos: modo de nucleação (de 0,005 a 0,1 µm de diâmetro) e modo de acumulação, com diâmetro de partícula entre 0,1 a 2,5 µm. Partículas do modo de nucleação são formadas pela condensação de vapores, proveniente de combustão ou de reação entre moléculas de gases. Elas são instáveis e tendem a se agregar sobre partículas distribuídas no modo de acumulação. Devido à incorporação de partículas de diferentes origens, as partículas no modo de acumulação, possuem composição química diversa. Estas partículas, em razão do seu tamanho, contam com um tempo de residência longo na atmosfera, alcançando de dias até semanas; fazendo com que elas se desloquem por longas distâncias na atmosfera, a partir do ponto em que foram formadas.

Partículas grossas são geradas por processos mecânicos, como vento. Seu intervalo de tamanho é maior do que 2,5 µm de diâmetro e, em decorrência disso, elas têm tempo de residência curto na atmosfera, com tendência a se depositar não muito distante da fonte emissora (ROCHA et al., 2004; WILSON et al., 2002). Na Tabela 1 são apresentadas as principais informações referentes ao material particulado.

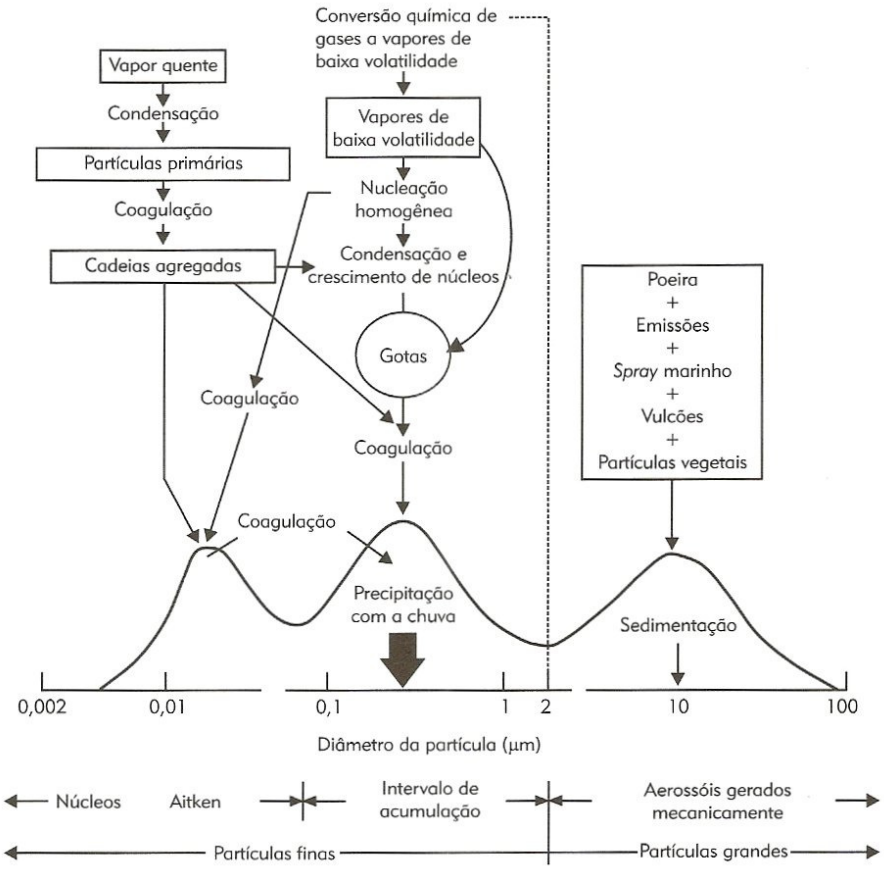

Figura 4 - Esquema idealizado sobre propriedades e mecanismos de formação e remoção de partículas na atmosfera. Fonte: ROCHA et al., 2004.

Há interações entre as substâncias presentes na atmosfera e o material particulado. As substâncias que se dissolvem no interior de uma partícula são absorvidas por ela; e aquelas que simplesmente aderem à sua superfície são adsorvidas. Exemplo deste último fenômeno é representado pela adsorção de moléculas orgânicas de grandes dimensões sobre partículas de carbono na forma de fuligem. Muitas substâncias insolúveis transportadas pelo ar encontram-se envolvidas por uma película de água, que pode, por sua vez, dissolver outras substâncias (BAIRD, 2002).

Tabela 1 – Características das frações do material particulado atmosférico.

	FINA (<2,5 µm)		**GROSSA (2,5 a 10µm)**
	ULTRAFINA(<0,1 µm)	ACUMULAÇÃO (0,1 a 2,5 µm)	
ORIGEM	Combustão, processos sob temperaturas elevadas e reações atmosféricas		Quebra de sólidos grandes/gotas
FORMAÇÃO	Nucleação; Condensação; Coagulação.	Condensação; Coagulação; Reação de gases no interior ou exterior das partículas; Evaporação de gotas de névoa e nuvens contendo gases dissolvidos e reagidos.	Atrito mecânico (moagens, tratamento de superfície por abrasivos); Evaporação de "sprays"; Suspensão de poeira; Reação de gases no exterior e exterior das partículas.
COMPOSIÇÃO	Sulfatos; Carbono elementar; Compostos orgânicos com baixa pressão de vapor de saturação.	Íons de sulfato, nitrato, amônio e hidrogênio; Carbono elementar; Grande variedade de compostos orgânicos; Metais: compostos Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe etc. ; Partículas de água	Solo suspendido ou poeira de rua; Cinzas de combustão incompleta de carvão, óleo e madeira; Nitratos/cloretos/sulfatos de reações de HNO_3,/HCl/SO_2 com partículas grossas; Óxidos de elementos da crosta terrestre (Si, Al, Ti, Fe); Sais de $CaCO_3$, $CaSO_4$, NaCl, sal marinho; Polén, fungos, esporos de fungos; Fragmentos de plantas e animais; Desgaste de pneus, pavimentos de estradas.
FONTES	Combustão atmosférica; Transformação de SO_2 e alguns compostos orgânicos; Processos com temperatura elevada.	Combustão de carvão, óleo, gasolina, diesel e madeira; Produtos de transformação atmosférica do NO_x, SO_2 e compostos orgânicos, incluindo espécies orgânicas biogênicas (ex. terpenos); Processos sob temperaturas elevadas, fundições, siderúrgicas etc.	Ressuspensão de poeira industrial e de solo depositado em ruas e estradas; Suspensão de solo de atividades de mineração, agrícolas (ex: aragem do solo, estradas não pavimentadas); Construção e demolição; Combustão de óleo e carvão incontrolados; Aerossol marinho; Fontes biológicas.
TEMPO DE VIDA NA ATMOSFERA	Minutos e horas	Dias e semanas	Minutos e horas
PROCESSOS DE REMOÇÃO	Crescimento dentro do modo acumulação; Difusão em direção a gotas de chuva.	Formação de gotas de chuva em nuvens e precipitação; Deposição seca.	Deposição seca; Remoção por precipitação de gotas de chuva.
DISTÂNCIAS POSSÍVEIS A SEREM PERCORRIDAS DURANTE O TEMPO DE RESIDÊNCIA NA ATMOSFERA	Menos que um a dezenas de Km.	Centenas a milhares de Km.	Menos que um até dezenas de Km (partículas menores da fração grossa) e centenas a milhares de Km para as partículas em tempestades de areia

Fonte: WILSON e SUH (1997) apud CETESB (2008).

Para o controle de qualidade do ar, a medida de concentração de partículas mais comum é o índice MP, que representa a quantidade de matéria particulada presente em um dado volume, cujas unidades usuais são micrograma de matéria particulada por metro cúbico de ar (µg m^{-3}). Partículas de interesse que são coletadas e avaliadas têm seu diâmetro específico de corte identificado como um índice subscrito ao símbolo do MP.

O material particulado atmosférico que interfere diretamente na qualidade do ar de regiões urbanas, e tem significantes efeitos à saúde e ao bem estar, como estabelecido pela EPA (2012a) através dos Padrões Nacionais de Qualidade do Ar (NAAQS), se concentra em duas frações de tamanho: $MP_{2,5}$ (partículas finas com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 µm) e MP_{10} (partículas grossas com diâmetro menor do que 10 µm), o que corresponde a toda faixa de partículas finas e os menores membros da faixa de partículas grossas.

O MP_{10} é formado basicamente por meio de processos mecânicos, como as obras de construção, a ressuspensão da poeira das estradas e os ventos, enquanto que o $MP_{2,5}$ procede principalmente de processos de combustão, tanto por fontes estacionárias como pelo transporte. Em países desenvolvidos, mais de dois terços da massa de $MP_{2,5}$ é de fonte antrópica. Na maior parte dos ambientes urbanos estão presentes os dois tipos de partículas, grossa e fina, mas a proporção de cada um varia substancialmente entre cidades do mundo, de acordo com a meteorologia, geografia e fontes específicas de material particulado de cada lugar (OMS, 2006; SAMET et al., 2006; SEINFELD; PANDIS, 2006).

Estima-se que os veículos pesados são responsáveis por 80% das emissões de material particulado. Em atmosfera urbana as concentrações de $MP_{2,5}$ estão principalmente relacionadas ao tráfego de veículos movidos a diesel e gasolina e outros processos de combustão, enquanto que partículas grossas de MP_{10} são constituídas de material da crosta terrestre e de pó ressuspenso das estradas (LOYOLA et al., 2009; PARK; KIM, 2005; VALLIUS et al., 2005).

2.3.1 Material Particulado e a Saúde Humana

Atualmente as populações urbanas, tanto em países desenvolvidos como em desenvolvimento, experimentam uma grande exposição ao material particulado em suspensão. Este tipo de poluição tem sido objeto de interesse e preocupação devido às implicações diretas sobre a saúde humana, que podem ser agravadas pela presença de espécies químicas tóxicas em sua superfície tais como metais e diversos compostos orgânicos. Além disso, estudos mostram que os efeitos adversos sobre a saúde podem ocorrer mesmo em baixas concentrações dos poluentes, o que torna praticamente difícil estabelecer limites que garantam a ausência de efeitos sobre a saúde pública (OMS, 2006)

O potencial em provocar efeitos adversos à saúde humana está diretamente relacionado ao tamanho da partícula. Assim quanto menor o tamanho da partícula, mais profundamente ocorrerá a deposição no sistema respiratório e consequentemente maior o impacto sobre a saúde. Os sistemas principalmente afetados são os sistemas cardiovascular e respiratório, no entanto existem estudos que associam efeitos no sistema reprodutivo, porém são de difícil interpretação. Na Figura 5, podem ser observadas as áreas de deposição das partículas no sistema respiratório conforme o diâmetro aerodinâmico (D_a). A *fração inalável*, é constituída por partículas com $D_a < 10$ µm, se depositam principalmente no trato respiratório superior. A *fração torácica* inclui partículas com $D_a < 2,5$ µm, penetram além da laringe. E a *fração respirável*, com $D_a < 1$ µm, são capazes de alcançar os alvéolos pulmonares (FERNANDES et al., 2010; KAMPA; CASTANAS, 2008; SOUZA et al., 2010).

Nosso sistema respiratório possui mecanismos de defesa que ajudam a protegê-lo contra os poluentes do ar. Os pelos do nariz filtram partículas grandes, o muco pegajoso do trato respiratório superior captura partículas pequenas e dissolve alguns poluentes gasosos. O espirro e a tosse expelem ar contaminado e muco quando os poluentes irritam o sistema respiratório. Além disso, o movimento contínuo dos cílios no trato respiratório superior transportam o muco e os poluentes até a garganta, onde são engolidos ou expelidos. Porém, mesmo diante dessas

formas de proteção, a exposição prolongada ou aguda a poluentes do ar, pode superar as defesas naturais do organismo humano (MILLER, 2007).

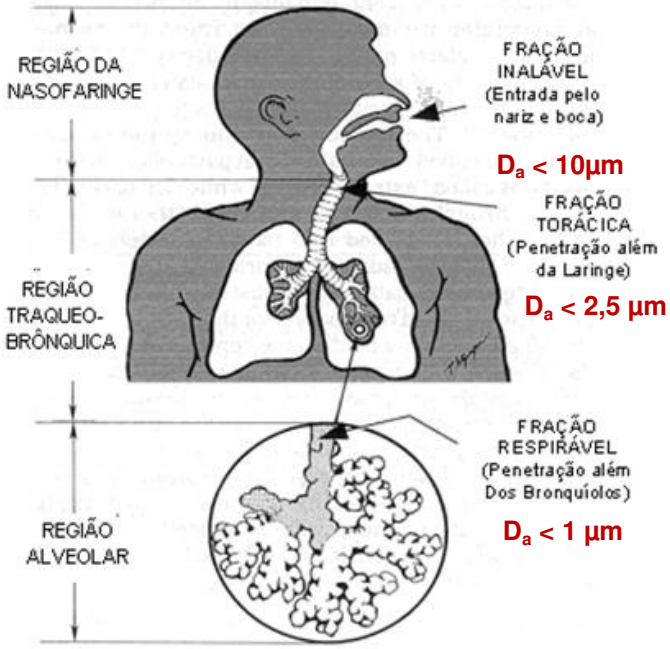

Figura 5 – Representação das áreas de deposição das partículas no sistema respiratório. Fonte: SANTOS, 2001.

A deposição do material particulado no sistema respiratório tem como principais mecanismos: a sedimentação, impactação inercial e difusão. Na sedimentação, a gravidade é o responsável principal pela deposição das partículas. Na impactação inercial as mudanças repentinas de direção do fluxo de ar fazem com que as partículas saiam da trajetória e encontrem algum obstáculo, sendo retidas. Já na difusão, o movimento Browniano confere às partículas trajetórias aleatórias fazendo com que elas se depositem em algum local do trato respiratório. Para partículas menores que 3 µm, os mecanismos de deposição mais atuantes são a difusão e a sedimentação, enquanto que a impactação inercial tem maior significância para as partículas maiores que 3 µm (EPA, 2009; HOLGATE, 1999).

Considerando que há evidências de que os riscos à saúde estão associados às frações específicas do MP. Para fins de regulamentação, a fração MP_{10} do material particulado atmosférico, também classificada como partículas inaláveis (PI),

é comumente subdividida em partículas inaláveis grossas ($MP_{2,5-10}$) as quais se depositam no trato respiratório superior, enquanto que partículas finas ($MP_{2.5}$) penetram mais profundamente nos pulmões e podem alcançar a região alveolar. A fração MP_1 é conhecida como fração alveolar devido atravessarem as paredes alveolares dos pulmões e, em seguida, facilmente entrarem na corrente sanguínea (MOSCOSO-PÉREZ et al., 2004; VOUTSA; SAMARA, 2002).

A OMS (2006) fornece os valores guias para a qualidade do ar (GQA) conforme a fração do material particulado, Tabela 2. Estes valores refletem as concentrações nas quais, segundo pesquisas científicas, se prevê que haverá uma resposta de mortalidade crescente devida à contaminação do ar com material particulado. Estes valores também são aplicados a ambientes fechados, principalmente nos países em desenvolvimento, onde as pessoas estão expostas a níveis elevados de partículas de combustão procedentes de estufas e fogões interiores.

Tabela 2 - Valores guias para a qualidade do ar (GQA) conforme a fração do material particulado segundo OMS (2006).

Fração do MP	GQA
$MP_{2,5}$	10 µg m^{-3}, media anual 25 µg m^{-3}, media de 24 horas
MP_{10}	20 µg m^{-3}, media anual 50 µg m^{-3}, media de 24 horas

As consequências adversas das partículas inaladas sobre os pulmões e outros órgãos, encontram evidências que incluem diferentes exposições, tais como as que ocorrem em ambientes de trabalho (por exemplo, sílica e amianto), em ambientes internos (por exemplo, partículas de combustão de cigarros e de fogões a lenha) e em ambientes ao ar livre (por exemplo, partículas de fontes móveis e fixas) (SAMAT et al. 2006).

Os efeitos provocados pelo MP sobre a saúde dependem de inúmeras variáveis, especialmente fatores individuais, condições socioeconômicas e componentes da própria poluição. Os grupos mais vulneráveis aos danos

decorrentes da poluição por MP são as crianças menores de cinco anos de idade e idosos com mais de 65 anos (FERNANDES et al. 2010).

Estudos epidemiológicos e clínicos apresentados pela WHO (2006) têm associado o MP a uma série de implicações sobre a saúde e os seguintes efeitos adversos têm sido identificados em relação ao MP ou a seus componentes específicos: mortalidade e admissão hospitalar em pacientes com DPOC (doença pulmonar obstrutiva crônica), exacerbação de sintomas e aumento da utilização de terapia para asma, mortalidade e admissão hospitalar em pacientes com doença cardiovascular, mortalidade e admissão hospitalar em pacientes com diabetes *mellitus*, aumento do risco de infarto do miocárdio, inflamação do pulmão, inflamação sistêmica, disfunção endotelial e vascular, desenvolvimento de aterosclerose, aumento da incidência de infecção e câncer no trato respiratório.

Em relação às espécies de metais associadas ao material particulado, a produção de efeitos adversos à saúde está baseada em seu potencial de atividade oxidativa, resultando na produção de espécies reativas de oxigênio. Especialmente as formas solúveis destes metais podem estar envolvidas em reações de transferência de elétrons e ciclos redox as quais produzem radicais livres. O estresse oxidativo elevado nos pulmões e coração foi fortemente associado às frações dos metais. Segundo a WHO (2006) dentre os efeitos observados em estudos, zinco pode ser responsável por vários danos pulmonares, tais como a inflamação, hiper-reatividade das vias aéreas e necrose. Magnésio, chumbo, cobre, cádmio e arsênio resultaram em maior sensibilidade das vias aéreas. Na Tabela 3 são apresentados alguns metais e seus efeitos à saúde.

No sistema respiratório, o estresse oxidativo, quando não controlado, desencadeia inflamação das vias aéreas levando à destruição dos mecanismos de defesa por meio de lesão grave dos cílios e espessamento do muco. Os efeitos dessas inflamações podem ocorrer a curto, médio e longo prazo. A curto prazo, aumentos na concentração de $MP_{2,5}$ contribuem com a exacerbação de crises asmáticas e sintomas respiratórios como tosse, coriza e espirros; aumento na procura por prontos-socorros e internações por quadros de rinite, sinusite, bronquite, asma e pneumonia. Além de aumentos nos casos de mortalidade por doenças respiratórias, tanto por exposição curta como crônica (CETESB, 2008).

Tabela 3 - Metais e seus efeitos à saúde.

Metal	Efeitos à saúde
Pb	Reduzem as funções do pulmão, distúrbios no sistema nervoso, mutação, problemas reprodutivos, câncer.
Hg	Insuficiência renal, insônia, taquicardia, distúrbios no sistema nervoso, cefaleia
Ni	Taquicardia, aumento na pressão do sangue, anemia, irritação da garganta e nariz, dispneia, bronco constrição.
As	Distúrbios no sistema nervoso, irritação da garganta e nariz, dispneia, bronco constrição.
Cd	Mutação, problemas reprodutivos, câncer.
V	Irritação da garganta e nariz, dispneia, bronco constrição, irritação da pele.

Fonte: HUANG; GHIO, 2006; KAMPA; CASTANAS, 2008; MILLER, 2007; RASTOGI et al.,1991.

No sistema cardiovascular, a exposição ao material particulado está associada ao comprometimento do coração, dos vasos e circulação sanguínea. Especialmente a fração fina, após atingir os pulmões pode penetrar na circulação e alcançar vários setores do organismo (FERNANDES et al. 2010).

2.3.2 Material Particulado e os Processos Atmosféricos

Partículas atmosféricas estão envolvidas em muitos processos atmosféricos, e exercem um papel importante na redução da visibilidade, na deposição ácida, e no balanço de radiação na atmosfera, e de forma direta e indireta na formação de nuvens (TURSIC et al, 2008).

A redução da visibilidade é causada pelo espalhamento e absorção da luz por partículas e gases em suspensão. Há fortes e consistentes evidências de que o material particulado é a principal causa de diminuição da visibilidade tanto em áreas urbanas como rurais. Quando o material particulado interfere na transmissão de luz

no ar, há formação de neblina, esta reduz a claridade visual, a visibilidade a longa distância e a quantidade de luz que atinge o solo. Partículas grandes dispersam mais luz do que partículas menores de mesma composição e forma, porém, a luz espalhada por unidade de massa é maior para partículas menores, especialmente as que apresentam diâmetros entre 0,3 a 1,0 µm. Minerais da crosta terrestre e CE (carbono elementar) são componentes comumente encontrados em partículas no ar que absorvem a luz. Partículas de sulfato e nitrato tem maior capacidade de provocar o espalhamento da luz com o aumento da humidade relativa, e em valores de humidade suficientemente elevado (> 85%) são as espécies de partículas mais eficientes que contribuem para a neblina. CE e CO (Carbono Orgânico) são as principais espécies de material particulado que têm maior eficiência de extinção seca e são responsáveis por uma grande fração da neblina em áreas urbanas. A visibilidade tem consequência direta sobre atividades diárias de recreação e senso geral de bem-estar das pessoas. Pesquisas psicológicas tem demonstrado que os indivíduos são emocionalmente afetados por uma desfavorável qualidade visual do ar (VAQ) de modo que a sensação geral de bem estar é diminuída (EPA, 2009).

Aerossóis também afetam o clima através de efeitos diretos e indiretos. O efeito direto é produzido principalmente pelo brilho do planeta quando visto a partir do espaço, isto ocorre porque os aerossóis espalham a maior parte da luz do espectro visível que as alcança. Efeitos indiretos são essencialmente relacionados ao aumento no brilho das nuvens (chamado de efeito Twomey), mudanças na precipitação, e possíveis mudanças no tempo de vida das nuvens. Ambos os efeitos aumentam o albedo ou refletância da Terra, reduzindo assim o fluxo de radiação que atinge sua superfície e consequentemente produz o resfriamento do clima (EPA, 2009).

O efeito das partículas atmosféricas sobre o fluxo térmico da atmosfera depende menos da concentração total do que do tamanho e da composição da partícula. Partículas grandes e escuras tendem a absorver luz, aquecendo consequentemente a atmosfera terrestre. A mais importante dessas partículas é a fuligem, oriunda da combustão incompleta de combustíveis fósseis e da queima de savanas e florestas. Por outro lado, partículas muito pequenas, seja qual for a coloração ou a composição, tendem a espalhar a luz elevando o albedo da atmosfera (SPIRO; STIGLIANI, 2009).

Partículas com tamanho entre 0,1 a 10µm servem como núcleos para condensar vapor de água e, consequentemente, formar nuvens. Quando um núcleo de condensação alcança o volume suficiente, ele precipita na forma de chuva, porém nem sempre isto resulta em maior quantidade de chuva, pois pode ocorrer que o vapor de água se divida em vários núcleos e nenhum deles cresça em quantidade suficiente para formar chuva. Isto ocorre porque há uma relação de compensação entre o tamanho da gotícula e o número de núcleos de condensação. Uma dada quantidade de vapor de água pode formar um pequeno número de grandes gotas ou um grande número de pequenas gotas. O excesso de núcleos de condensação pode produzir gotículas pequenas demais para caírem sob a forma de chuva. A névoa que frequentemente paira sobre as cidades provavelmente reflete o grande número de núcleos de condensação no ar poluído. É provável que um aumento no número de partículas atmosféricas aumente a cobertura de nuvens e, por conseguinte o albedo (MOSCOSO-PÉREZ et al., 2004; ROCHA et al., 2004; SPIRO; STIGLIANI, 2009).

2.4 ELEMENTOS TRAÇO EM MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

Elementos traço constituem uma parte dos poluentes atmosféricos, estes podem entrar nos ecossistemas como partículas finas e grossas e a deposição atmosférica pode ser a fonte primária desses elementos no meio ambiente. Os metais, ao contrário dos produtos orgânicos tóxicos, são inteiramente não degradáveis, e por isso podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade. Em sua maioria, são transportados de um lugar para outro por via aérea, seja como gases ou como espécies associadas ao material particulado em suspensão (BAIRD, 2002; EPA, 2009).

Aproximadamente 10 dos 90 elementos que compõem a fração inorgânica do solo ocorrem em concentrações menores que 0,1% (1000 µg g^{-1}) e são designadas por elementos traço ou metais traço. Metais traço com uma densidade maior do que 6 g cm^{-3}, são designados "metais pesados", por exemplo, As, Cd, Cu, Pb, Cr, Hg, Ni e Zn, são de particular interesse devido ao seu potencial tóxico para as plantas e animais. Embora alguns metais traço sejam essenciais para o

crescimento vegetativo e para a saúde animal, todos eles são tóxicos em grandes quantidades. A maioria dos elementos traço na atmosfera existe na forma de partículas como óxidos metálicos. Aerossóis contendo elementos traço derivam predominantemente de atividades industriais. Em geral, apenas os metais traço Cd, Cr, Ni e Hg são liberados em canos de descarga, na fase vapor (McGOWAN et al., 1993; ORMROD, 1984).

Visto que metais traço apresentam alta toxicidade e labilidade em partículas atmosférica, sua determinação no material particulado total, bem como nas frações inalável e respirável, representa um importante parâmetro na avaliação das possíveis implicações sobre a saúde pública e o meio ambiente (AZIMI et al., 2003; MOSCOSO-PÉREZ et al., 2004).

Na atmosfera, a presença de elementos traço pode ser de origem antrópica ou natural e sua transferência para este compartimento é uma parte significante do ciclo biogeoquímico destes elementos. As entradas de metais na atmosfera podem incluir elementos da crosta como Al, Ca, K, Fe, Mg, Si e Ti e elementos antrópicos como Cu, Zn, Cd, Cr, Mn, Pb, V e Hg (AZIMI et al., 2003; EPA, 2009; GOFORTH; CHRISTOFOROU, 2006).

Emissões antrópicas de elementos traço ocorrem através da queima de combustíveis fósseis e madeira, operações de fusão e mineração, processamento e manufaturas industriais, disposição de resíduos, incluindo o lançamento e despejo de esgotos domésticos e resíduos de descarte de metal. A agricultura e a silvicultura também contribuem com a contaminação do meio por metais, devido ao uso de fertilizantes e pesticidas. As fontes naturais resultam de uma variedade de processos que atuam sobre os minerais da crosta terrestre, incluindo gases e poeira vulcânicos, intemperismo, erosão, ventos de superfície, incêndios florestais e evaporação do oceano (AZIMI et al., 2003; SANDRONI et al., 2003). As prováveis fontes de alguns elementos no material particulado são dadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Alguns elementos presentes em material particulado e suas prováveis fontes.

Elementos	Prováveis fontes
Al, Fe, Ca, Si,	Erosão do solo, poeiras das rochas, combustão de carvão
C	Combustão incompleta de combustíveis fósseis
Na, Cl	Aerossol marinho, incineração de polímeros organoclorados
Sb, Se	Possivelmente a partir da combustão de óleo, carvão e lixo, pois são muito voláteis.
V	Combustão de petróleo residual (presente em níveis muito alto em resíduos de óleo cru venezuelano)
Zn	A partir da combustão, tende a ocorrer em partículas pequenas
Pb	Resíduos contendo chumbo

Fonte: MANAHAN, 1994.

A Figura 6 ilustra dentre os componentes inorgânicos que compõem o material particulado, alguns dos metais e sua origem. Em geral, a proporção dos metais no material particulado atmosférico reflete a abundância relativa dos elementos no material de origem. Os principais elementos traço que tipicamente ocorrem em níveis acima de 1µg m^{-3} no material particulado são alumínio, cálcio, ferro, potássio, sódio e silício cuja origem é a partir da crosta terrestre. Quantidades menores de cobre, chumbo, titânio e zinco e níveis igualmente baixos de cobalto, cromo, césio, lítio, manganês, níquel, rubídio, selênio, estrôncio e vanádio são frequentemente observados (MANAHAN, 1994).

Metais traço, preferencialmente se associam a partículas finas e dependendo do clima e topografia, podem ser transportados por longas distâncias. Estas partículas quando agregadas ou lavadas pela chuva, são chamadas, respectivamente, de deposição atmosférica seca e úmida. A deposição seca de partículas ocorre pelo impacto direto e deposição gravitacional sobre a terra ou superfície da água. A deposição úmida ocorre quando aerossóis e gases são dissolvidos ou suspensos em gotículas de água ou cristais de gelo. A deposição seca e úmida também ocorre localmente, e fontes atmosféricas em áreas urbanas

podem ter um importante papel na contaminação por metais de deposições seca e úmida (AZIMI et al., 2003).

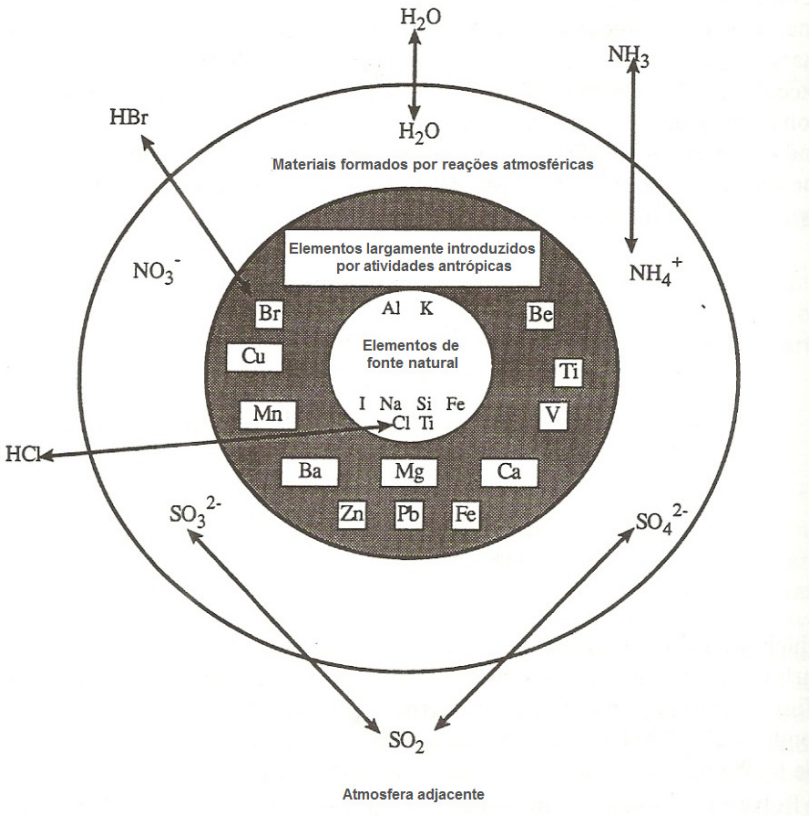

Figura 6- Alguns dos componentes do material particulado inorgânico e suas origens. Fonte: MANAHAN,1994.

Componentes metálicos do MP alteram vários aspectos da estrutura e função do ecossistema. A deposição de metais traço no solo pode promover alterações na sua composição química, nas comunidades microbianas e na ciclagem de nutrientes. A exposição a metais traço é altamente variável, dependendo se a deposição é por processos úmidos ou secos. Embora os metais possam causar fitotoxicidade em concentrações elevadas, alguns metais como Cu, Ni, Zn podem causar fitotoxicidade direta em condições observadas em campo. A exposição a partículas grossas e elementos como Fe e Mg são mais prováveis de ocorrer através da deposição seca, enquanto que partículas finas, são mais frequentemente depositados por via úmida, e são mais prováveis de conter elementos tais como Ca, Cr, Pb, Ni, e V. Ecossistemas imediatamente próximo às principais fontes de emissões, podem receber entradas de deposição localmente

fortes. Fitoquelatinas produzidas por plantas em resposta a concentrações subletais de metais traço são indicadores de estresse metálico por parte das plantas. Aumentos nas concentrações de fitoquelatinas têm sido associados com quantidades crescentes de danos às florestas (EPA, 2009).

Metais associados ao material particulado atmosférico quando inalados promovem efeitos nocivos à saúde, e a extensão na qual as partículas atmosféricas alcançam o trato respiratório humano depende de fatores críticos tais como o tamanho e a forma da partícula. A toxicidade das partículas aumenta com a diminuição do tamanho, porém, além do tamanho das partículas e as concentrações dos metais nas mesmas, suas características físico-químicas, solubilidade nos fluidos biológicos, o tempo total da exposição humana e o estado de saúde da população influenciam no efeito das partículas suspensas no ar na qualidade de vida numa região (KREYLING et al., 2006; VOUTSA; SAMARA, 2002).

Estudos toxicológicos têm frequentemente associado o teor de metais, particularmente os metais solúveis em água, que são biodisponíveis, como uma parcela potencialmente nociva do material particulado. Estudos *in vivo* e *in vitro* demonstram que os metais que geram espécies reativas de oxigênio promovem inflamação celular como resposta. Elementos como As, Cd, Cr, Hg e Pb são potencialmente tóxicos. Além disso, o teor de elementos traço no material particulado é frequentemente usado em estudos de contribuição de fontes (FERNANDES et al., 2010; HEAL et al., 2005; KAMPA; CASTANAS,2008; TURSIC et al., 2008).

Material particulado com diâmetro inferior a 10 µm contem altas concentrações de metais de interesse toxicológico, tais como Cu, Cd, Ni, Zn e Pb. Embora muitos metais sejam constituintes normais dos tecidos, metais como As, Sb, Pb, Cd, Hg e Bi são tóxicos mesmo em baixos níveis (MOHANRAJ et al, 2004).

2.5 EMISSÕES ORIUNDAS DO TRÁFEGO DE VEÍCULOS

Umas das fontes que contribuem significativamente para a poluição do ar em áreas urbanas são as emissões oriundas do tráfego de veículos, geradas tanto pela exaustão dos motores como pela abrasão dos componentes dos veículos e

ressuspensão da poeira acumulada nas vias de tráfego. Processos de abrasão e ressuspensão contribuem com a carga de metais e metalóides devido às partículas provenientes do desgaste dos veículos (freios, pneus, rotor, discos e catalisadores). (AMATO et al., 2010; LOYOLA et al., 2009; WANG et al., 2003).

O impacto dos veículos pesados movidos à diesel como ônibus e caminhões em áreas urbanas é significativo. Especialmente o material particulado é preponderantemente oriundo dessa classe de veículos. Isto torna a situação da qualidade do ar em regiões metropolitanas bastante deteriorada. A tecnologia defasada, a intensidade de uso e a idade média alta contribuem para aumentar o impacto dos veículos à diesel. Ainda que uma parte das emissões dos caminhões esteja em áreas rurais, grande parte dessas emissões está no coração das cidades, sendo geradas pelos ônibus urbanos, pelos caminhões de entrega urbana e pelos veículos que circulam por rodovias que atravessam as áreas urbanas. Neste contexto, é possível inferir que em ambientes de tráfego intenso, onde os poluentes ficam retidos ou onde a dispersão dos mesmos não é facilitada, esses locais apresentam níveis de concentração dos poluentes bastante elevados (CETESB, 2012a; LOYOLA et al., 2009).

O material particulado que predomina nos produtos de combustão do diesel é a fuligem, constituída de carbono elementar. Este núcleo de carbono apresenta um grande número de substâncias adsorvidas, tais como compostos orgânicos, sulfatos, derivados de nitrogênio e metais, como mostrado na Figura 7. A distribuição do tamanho da partícula e a composição química é altamente dependente da composição do combustível e do óleo lubrificante, das tecnologias de controle de emissões, do tipo de motor e das condições de tráfego (LOYOLA et al., 2009).

Em estudos em área urbana de Atenas (Grécia), Valavanidis et al. (2006) mostraram em seus resultados, que 90% dos metais encontrados em amostras de PTS (partículas totais em suspensão) e nas frações $MP_{2,5}$ e MP_{10} foram de Fe, Zn, Pb, e Cu, ao quais foram atribuídos ao tráfego, combustão estática e material da crosta terrestre.

Elementos como Al, Fe, Ni, Pb, Sb, V e Zn têm sido investigados devido a sua toxicidade e associação direta com as emissões industriais e veiculares. Os

metais Ca, Al, Mg, Si e Fe são elementos completamente associados aos minerais da crosta terrestre (SUZUKI, 2006; WANG et al. 2003).

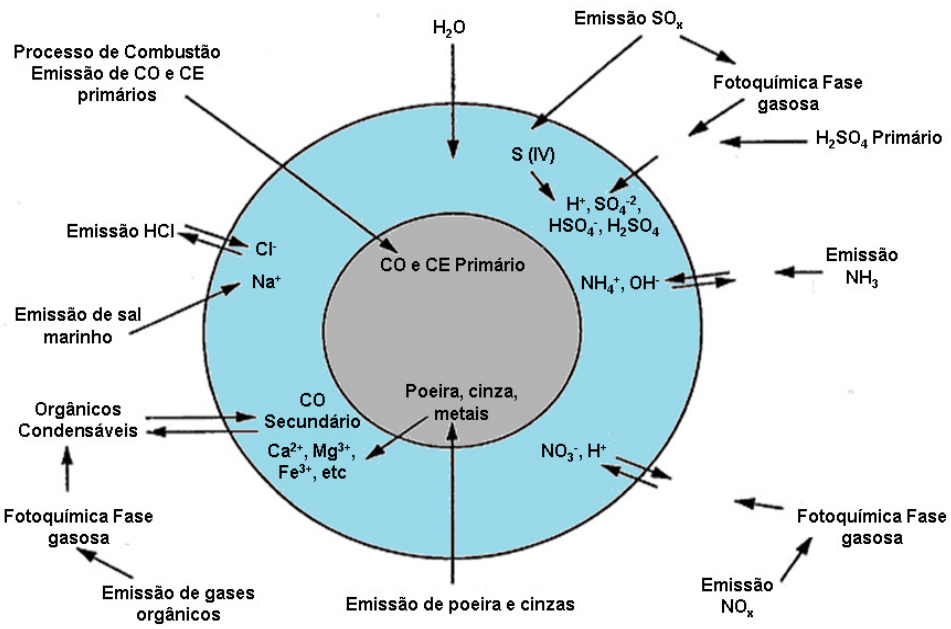

Figura 7 – Constituintes químicos de uma partícula. Fonte: SEINFELD; PANDIS, 2006.

Cerca de 80% dos metais emitidos em um motor movido a diesel correspondem a Al, Ca, Mg, Fe, e Si. O metal Zn compõe cerca de 0,4 a 4,3% da face de rolamento do pneu, assim o desgaste dos pneus é uma importante fonte de Zn no MP atmosférico. Lonas de freio contribuem com a emissão de Ti, Fe, Cu, Sb, Zn, Ba, Y, Zr, La e Ce. Pesos das rodas contém aproximadamente 5% de As; ligas metálicas usadas nos automóveis e agrotóxicos e são fontes adicionais deste elemento. Os metais Ni e Cr são prováveis componentes das ligas metálicas dos motores (ADACHI; TAINOSHO, 2004; HAYS et al., 2011; SMOLDERS; DEGRYSE, 2002; WANG et al., 2003).

Inúmeros trabalhos em ambiente de túnel, que se propõem dentre outros a fazer a investigação da composição elementar do MP, evidenciam o interesse neste estudo, cujo objetivo principal é obter dados da emissão do tráfego, mas também mostram sua importância em encontrar melhores informações sobre os efeitos à saúde e em determinar as contribuições das fontes (ALMEIDA-SILVA et al., 2011;

CHELLAM et a., 2005; HUNG-LUNG; YAO-SHENG, 2009; SCHAUER et al., 2006; WILLIAMS et al., 2006).

Segundo ALMEIDA-SILVA et al. (2011), túneis construídos em cidades em desenvolvimento facilitam a mobilidade das pessoas e reduzem o congestionamento, porém como a ventilação de saída recolhe a exaustão dos veículos e as libera em um ou dois pontos, túneis em áreas urbanas dão origem a problemas de poluição do ar localizada.

Estações de ônibus em espaços semiconfinados ou totalmente confinados, também tem a qualidade do ar nesses ambientes bastante comprometidas devido às emissões produzidas pelo tráfego. Portanto, passageiros, motoristas, cobradores e trabalhadores de estações de ônibus, podem sofrer influências nocivas do material particulado sobre a saúde, especialmente passageiros e trabalhadores de estação que despendem considerável tempo nesses ambientes. Estudos nesses locais são menos realizados e limitadas informações estão disponíveis sobre a quantificação dos níveis de poluentes, fatores de emissão e parâmetros que afetam a exposição à poluição nas estações de ônibus (CHENG et al., 2012; JAMRISKA et al., 2005).

Na Tabela 5 são apresentados alguns trabalhos realizados em ambientes caracterizados por emissões do tráfego.

Tabela 5 - Trabalhos realizados em ambientes sujeitos às emissões do tráfego.

Referências	Local de amostragem	Fração do MP	Analitos de interesse
ALMEIDA-SILVA et al. (2011)	Túnel em Lisboa, Portugal.	$MP_{10-2,5}$, $MP_{2,5-1}$, $MP_{1-0,5}$ e $MP_{0,5}$	As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe, Hf, K, La, Mo, Na, Rb, Sb, Sc, Zn e Zr
HUNG-LUNG; YAO-SHENG (2009)	Túnel em Taiwan	$MP_{2,5-10}$ e $MP_{2,5}$	Espécies iônicas solúveis em água, C org., C elem., e Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, S, As,Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, V e Zn
CHELLAM et al. (2005)	Túnel em Houston, Texas.	$MP_{2,5}$	n-alcanos, HPA's, biomarcadores, Mg, Al, K, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Mo. Cd, Cs, Ba, La, Pb e U
CHENG et al., (2006)	Túnel em Hong-Kong	$MP_{2,5}$	NO_2, NO e CO

Trabalhos realizados em ambientes sujeitos às emissões do tráfego.

GILLIES et al. (2001)	Túnel Sepulveda, Los Angeles, Califórnia	MP_{10} e $MP_{2,5}$	C tot., C org., C elem., Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+, Na, K, Mg, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Pd, Ag, Cd, I, Sn, Sb, Ba, La, Au, Hg, Tl, Pb e U
GRIESHOP et al. (2006)	Túnel em Pittsburgh, Pensilvânia	$MP_{2,5}$	C org., C elem., CO, CO_2, NO, NO_2, Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sb, Sr, Ti, Tl, V e Zn
HANDLER et al. (2008)	Túnel Kaisermühlen, Viena	PTS, MP_{10} e $MP_{2,5}$	C tot., C org., C elem., Si, Fe, Ca, Al, Mg, S, V, Mn, Zn, Sr, Ba, Ti, Sn, Pb, Cu e Sb
ADAR et al. (2008)	Ônibus escolar	$MP_{2,5}$	Não investigou a composição elementar
HE et al. (2008)	Túnel Zhujiang, China	$MP_{2,5}$	C org., C elem., Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+, Na, Mg, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Tl, Pb e U.
LOUGH et al. (2005)	Tunnel Kilborn e Tunnel Howell em Milwaukee, Wisconsin	MP_{10} e $MP_{2,5}$	C org., C elem., Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Sc, La, Ce, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Ag, Tl, Cr, Mn, Fe, Rh, Pd, Pt, V, As, Mo, W, Si, Ge, Se, Sn, Sb, P, S, Cl, Br e I
SÁNCHEZ-CCOYLLO et al. (2009)	Túnel Jânio Quadros e Túnel Maria Maluf em São Paulo	$MP_{2,5-10}$, $MP_{2,5}$ e MP em dez estágios diferentes	NO_x, CO, CO_2, carbono negro, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Sr, Pb, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca
FONDELLI et al. (2008)	Ônibus e Taxis em Florença, Itália.	$MP_{2,5}$	Al, Ca, Cl, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, K, Si, Na, S, Ti e Zn
HUANG; HSU (2009)	Ônibus em Taiwan	MP_{10} e $MP_{2,5}$	CO_2 e concentração de partículas
LOYOLA et al. (2009)	Estação de ônibus em Duque de Caxias, Rio de Janeiro	PTS e MP_{10}	Ca, Mg, Fe, Zn, Cu e Al
Machado et al. (2009)	Estação de ônibus em Duque de Caxias, Rio de Janeiro	PTS e MP_{10}	HPA's
MARTINS et al. (2012)	Estação de Ônibus em Londrina, Paraná	MP_{10} e MP em cinco tamanhos diferentes	HPA's e íons majoritários

Trabalhos realizados em ambientes sujeitos às emissões do tráfego.

DA ROCHA et al. (2009)	Estação da Lapa em Salvador, Bahia	MP_{10}	HPA's
CHENG et al. (2012)	Estação de ônibus em Taipei	MP_{10}, $MP_{2,5}$ e PUF	Não investigou a composição elementar
LONATI et al. (2005)	Túnel em Milão, Itália	$MP_{2,5}$	Al, Ca, Fe, K, S, Si, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti, V e Zn
STERNBECK et al. (2002)	Túnel em Gothenburg, Suécia	PTS e MP_{10}	Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Ce, Cr, Cu, Fe, La, Li, Mg, Mn, Na, Pb, Pr, Sb, Ti, V, W, Zn
PEREIRA et al. (2007)	Estação de ônibus em Salvador, Bahia	MP_{10}	Cu, Fe, Mn e Zn

2.6 LEGISLAÇÃO

No Brasil os padrões nacionais de qualidade do ar foram estabelecidos pelo IBAMA – Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e aprovados pelo CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente, por meio da Resolução CONAMA n° 03 de 28/06/90. Os padrões de qualidade do ar definem legalmente o limite máximo para a concentração de um poluente na atmosfera, que garanta a proteção da saúde e do meio ambiente. Os padrões de qualidade do ar são baseados em estudos científicos dos efeitos produzidos por poluentes específicos e são fixados em níveis que possam propiciar uma margem de segurança adequada (CETESB, 2011).

Segundo o CONAMA (1990) são definidos dois tipos de padrões de qualidade do ar: os padrões primários e os secundários. São padrões primários de qualidade do ar as concentrações de poluentes que, se ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. Eles devem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosférico, constituindo-se para locais poluídos, em metas de curto e médio prazos. Os padrões secundários de qualidade do ar são as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo de dano à flora, aos materiais, ao meio ambiente em geral, podendo ser entendidos

como níveis desejados de concentrações de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo.

Os parâmetros regulamentados são os seguintes: partículas totais em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio. Os padrões nacionais de qualidade do ar são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Padrões Nacionais de Qualidade do Ar (Resolução CONAMA nº 03 de 28/06/90).

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário µg/m³	Padrão Secundário µg/m³	Método de Medição
Partículas Totais em Suspensão	24 horas[1] MGA[2]	240 80	150 60	Amostrador de grandes volumes
Partículas Inaláveis	24 horas[1] MAA[3]	150 50	150 50	Separação inercial/Filtração
Fumaça	24 horas[1] MAA[3]	150 60	100 40	Refletância
Dióxido de Enxofre	24 horas[1] MAA[3]	365 80	100 40	Pararosanilina
Dióxido de Nitrogênio	1 hora[1] MAA[3]	320 100	190 100	Quimiluminescência
Monóxido de Carbono	1 hora[1] 8 horas[1]	40.000 35 ppm 10.000 9 ppm	40.000 35 ppm 10.000 9 ppm	Infravermelho não dispersivo
Ozônio	1 hora[1]	160	160	Quimiluminescência

1 – Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano, 2 – MGA - Média geométrica anual, 3 – MAA - Média aritmética anual.

Entre os poluentes estabelecidos para a avaliação dos padrões de qualidade do ar do CONAMA (1990), não são considerados metais nem metalóides. Comparando-se as legislações de outros países, observa-se que os parâmetros considerados para avaliação da qualidade do ar em sua maioria são os mesmos, salvo algumas exceções. Isto se revela principalmente em se tratando de elementos traço como poluentes atmosféricos.

Os países da União Européia, através da Diretiva 2008/50/CE do Parlamento Europeu e do Conselho relativa à qualidade do ar ambiente e um ar mais limpo na Europa, consideram os seguintes poluentes: dióxido de enxofre;

dióxido de nitrogênio; óxidos de nitrogênios; partículas em suspensão (MP_{10} e $MP_{2,5}$); chumbo; benzeno; monóxido de carbono e ozônio. A Diretiva 2004/107/CE inclui arsênio; cádmio; níquel; mercúrio; benzo(a)pireno e outros hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Na Tabela 7 são mostrados os valores alvo e limiares superior e inferior para os elementos regulamentados pelas diretivas citadas. Os valores alvo estabelecidos para as concentrações de arsênio, cádmio e níquel no ar ambiente objetivam evitar, prevenir ou limitar os efeitos nocivos desses elementos na saúde humana e no ambiente na sua globalidade.

Tabela 7 - Concentrações de elementos traço no ar segundo legislações da União Européia.

	Diretiva 2008/50/CE	**Diretiva 2004/107/CE**		
	Pb	**As**	**Cd**	**Ni**
Valor limite ou Valores alvo (1)	0,5 µg m^{-3}	6 ng m^{-3}	5 ng m^{-3}	20 ng m^{-3}
Limiar de avaliação superior	70 % do valor-limite (0,35 µg m^{-3})	60 % (3,6 ng m^{-3})	60 % (3 ng m^{-3})	70 % (14 ng m^{-3})
Limiar de avaliação inferior	50 % do valor-limite (0,25 µg m^{-3})	40 % (2,4 ng m^{-3})	40 % (2 ng m^{-3})	50 % (10 ng m^{-3})

(1) Para As, Cd e Ni: considera-se o teor total na fração MP_{10} calculada como média durante um ano.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, EPA (2012b) considera como poluentes tóxicos atmosféricos, os poluentes que são conhecidos ou suspeitos de causar câncer ou outros efeitos graves para a saúde, tais como efeitos reprodutivos ou defeitos de nascimento, e ainda efeitos ambientais e ecológicos adversos. Dos 187 poluentes que a EPA classifica como poluentes tóxicos atmosféricos, 11 correspondem a metais ou metalóides: Sb, As, Be, Cd, Cr, Co, Pb, Mn, Hg, Ni e Se.

Segundo a EPA (2008), os padrões nacionais de qualidade do ar (NAAQS) dos Estados Unidos, regulamenta dentre os elementos classificados como poluentes tóxicos atmosféricos a concentração para Pb como padrão primário e secundário, estabelecendo como média de três meses o nível de 0,15 µg m^{-3} o qual não deve ser ultrapassado.

2.7 AMOSTRAGEM DE MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

Para a realização da amostragem de material particulado atmosférico, em geral são utilizados amostradores ativos, que com auxílio de uma bomba aspiram o ar que deve passar através de filtros por um determinado período de tempo (tipicamente 24 h para os poluentes em que o padrão legal é de 24h). No mercado existem equipamentos que são projetados para coletar de acordo com a necessidade, diferentes tamanhos de partículas (PTS, MP_{10}, $MP_{2,5}$, $MP_{7,1}$ etc.) e podem ser amostrados grande, médio e pequeno volume de ar.

Podem ser considerados amostradores ativos de material particulado os amostradores de grande volume (*high-vol*), médio volume (*medium-vol*) e pequeno volume (*low-vol*), que variam basicamente em termos de volume de ar amostrado. Amostradores de pequeno volume realizam amostragem através de um filtro de 47 mm com vazão de 1 m^3 h^{-1}.

Dentre os filtros utilizados se destacam: membranas de teflon, fibra de quartzo, fibra de vidro, nitro celulose, etc. Um cuidado especial deve ser tomado para manusear o filtro, seja na retirada do amostrador, evitando a perda de partículas, ou na instalação do filtro no equipamento, evitando a inserção de partículas alheias ao objetivo do procedimento (THOMPSON, 2010).

Para a amostragem de partículas totais em suspensão utiliza-se amostradores de grande volume (*high-vol*), Figura 8 (a), segundo a norma NBR 9547. Neste método o ar ambiente é succionado para o interior de um abrigo, através de uma bomba, passando por um filtro de fibra de vidro de 203 x 254 mm, a uma vazão de 1,1 a 1,7 m^3. min^{-1} e por um período de 24 horas, consistindo cerca de 2000 m^3. dia^{-1}. O material particulado com diâmetro entre 0,1 e 100 µm é retido no filtro, Figura 8 (b). Um medidor de vazão registra a quantidade de ar succionado. A concentração de partículas em suspensão no ar ambiente (µg m^{-3}) é então gravimetricamente determinada relacionando-se a massa retida no filtro e o volume de ar succionado (LISBOA; KAWANO, 2007).

(a)

(b)

Figura 8 – (a) Amostrador de grande volume (*Hi-Vol*) para a coleta de PTS. (b) Detalhe do filtro de fibra de vidro. Fonte: LISBOA; KAWANO, 2007.

O material particulado da fração MP_{10} ($d_p \leq 10\mu m$) também é coletado, segundo a norma NBR 13412, por meio de amostradores *high-vol* acoplado a um separador inercial de partículas. As chicanas separam por inércia o material particulado superior a 10 µm, e as partículas que atravessam as chicanas ficam retidas no filtro, Figura 9.

Para a amostragem de partículas em faixas de diâmetro aerodinâmico específico são utilizados impactadores em cascata, os quais exigem maior tempo de amostragem devido à baixa velocidade do fluxo de ar. Neste sistema as partículas são desviadas da direção do fluxo de ar pelas forças inerciais e colidem com os obstáculos (placas de coleta) onde são retidos. Os impactadores em cascata, Figura 10, têm de dois a quatro estágios constituídos de dispositivos arranjados em série (FREITAS; SOLCI, 2009; LOPES; ANDRADE, 1996; MIGUEL, 1984).

Figura 9 - Amostrador *Hi-Vol* para a coleta de MP_{10}. Fonte: GENEQ, 2010.

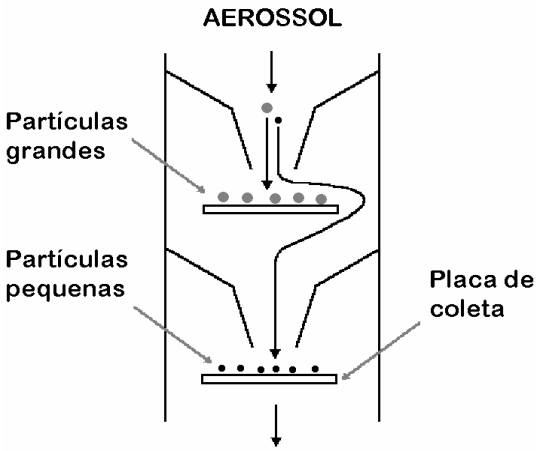

Figura 10 - Desenho esquemático do impactador em cascata. Fonte: LOPES, 2007.

Partículas em escala submicrométrica, de 18 µm a 10 nm são amostradas utilizando equipamentos especiais, do tipo Moudi™ (*Micro-orifice Uniform Deposit Impactor*), constituídos de 9 a 13 estágios, com placas de impactação fixas ou rotativas. O amostrador tipo NanoMoudi™, por exemplo, opera a um vazão de 10 L min^{-1} e separa as partículas em 14 faixas de tamanho (nm): 6-10; 10-18; 18-32; 32-56; 56-100; 100-180; 180-320; 320-560; 560-1000; 1000-1800; 1800-3200; 3200-5600; 5600-10000; 10000-18000 (ALLEN et al., 2001; LOPES, 2007).

Amostradores de pequeno volume (*Low-Vol*), operam com vazão menor que 10 L min^{-1} e têm sido usados para amostragem de MP_{10} por um período de 24 h

utilizando substrato de fibra de quartzo com finalidade de determinar elementos traço. Um amostrador de médio volume opera com volume de aspiração em torno de 2 m^3 h^{-1} e filtros de fibra de quartzo também são usados como substrato para a coleta de material particulado atmosférico (LOPES, 2007; MOSCOSO-PÉREZ et al., 2004; TURSIC et al., 2008).

Uma vez coletada as amostras, os filtros retornam para o laboratório para secagem em dessecador e posteriormente são pesados e armazenados sob refrigeração. Após tratamento adequado, a concentração dos analitos é determinada por técnicas analíticas instrumentais.

2.8 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO MATERIAL PARTICULADO

A composição química do MP tem sido obtida pela coleta do MP sobre filtros ou outros substratos, normalmente por um período de amostragem de 24 h, com subsequente análise química em laboratório. A coleta, como visto anteriormente, e a análise são processos completamente separados um do outro. O tamanho da partícula geralmente não tem importância com relação ao método de análise química aplicado, embora haja exceções, como é o caso da Fluorescência de Raios-X (KULKARNI et al., 2011).

A análise química do MP é geralmente realizada com a finalidade de determinar a presença de componentes específicos nesse tipo de amostra tais como, metais, metalóides, cátions, ânions, compostos orgânicos, etc. As análises que permitem a caracterização elementar são de grande importância para uma avaliação dos efeitos potenciais do MP à saúde humana e ao meio ambiente, assim como para uma investigação da contribuição de diferentes fontes de partículas ao MP (ALMEIDA, 1999).

Segundo UNEP/WHO (1994) várias técnicas analíticas espectroscópicas têm sido utilizadas na determinação de elementos traço em amostras de material particulado atmosférico. Estas técnicas podem ser classificadas em dois grupos. Grupo 1: espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de fluorescência atômica (AFS), espectrometria de emissão óptica com plasma

indutivamente acoplado (ICP OES), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Grupo 2: fluorescência de raios-X (XRF), análise por ativação de nêutrons (NAA) e emissão de raios-X por partículas induzidas (PIXE). As técnicas do grupo 1, são todas destrutivas e requerem tratamento específico das amostras. As técnicas do grupo 2, não são destrutivas, podem ser empregadas para análise de amostras sólidas, com um mínimo de pré-tratamento das mesmas.

O princípio das técnicas espectroscópicas de análise baseia-se na medida da quantidade de radiação produzida ou absorvida pelas moléculas ou pelas espécies atômicas de interesse. Na espectroscopia atômica, para promover a etapa de atomização são empregados vários métodos, dentre eles, as chamas e atomizadores eletrotérmicos são amplamente utilizados em espectrometria de absorção atômica, enquanto que o plasma indutivamente acoplado é empregado em emissão óptica e em espectrometria de massa atômica (SKOOG et al., 2006).

Dentre as técnicas espectroscópicas para a determinação da composição elementar das amostras de material particulado, a ICP OES e ICP-MS foram as técnicas empregadas neste trabalho e serão apresentadas a seguir.

2.8.1 Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é uma técnica multielementar, fundamentada na excitação do elemento através de uma plasma de argônio o qual fornece a energia para promover os átomos e moléculas a um estado excitado. Quando as espécies excitadas retornam ao estado fundamental, emitem fótons que são medidos por um sistema de detecção (GINÉ, 1999a).

Esta técnica oferece vantagens tais como; ampla faixa linear, baixa susceptibilidade a interferências químicas, determinação de elementos que tendem a formar compostos refratários (isto é compostos que são altamente resistentes a decomposição térmica), determinação de não-metais como cloretos, brometo, iodeto e enxofre, quando comparadas a técnicas como absorção por chama e

eletrotérmica. Além de elevada sensibilidade, análise multielementar simultânea, rapidez, baixos limites de detecção, elevada precisão e exatidão (SKOOG, 2009).

O plasma utilizado na técnica ICP OES pode ser definido como um gás parcialmente ionizado onde coexistem elétrons livres e íons positivos em movimento, em um processo onde ocorre transferência de energia por radiação, condução e aquecimento Joule entre outros. É uma fonte de alta temperatura que minimiza efeitos de matriz e produz sensibilidade adequada à maioria dos metais e alguns não-metais. Dependendo do arranjo instrumental limites de detecção podem ser da ordem de µg L^{-1}, porém determinações na faixa de mg L^{-1} são mais frequentes (GINÉ, 1999a; ROSINI, 2006).

Na formação do plasma indutivamente acoplado uma fonte tipicamente utilizada é a tocha, que é constituída de três tubos concêntricos de quartzo, através dos quais passam fluxos de gás argônio, sendo que a parte superior do tubo mais externo é circundada por uma bobina de indução. Entre o tubo externo e o intermediário passa um fluxo de argônio que é o gás refrigerante ou plasma gás este atua para formar o plasma e prevenir o super aquecimento do tubo. O gás auxiliar, que flui do tubo intermediário, é necessário para inicializar e estabilizar o plasma. O tubo central conduz a amostra em forma de aerossol para dentro do plasma. Além da tradicional configuração radial da tocha existem instrumentos com a configuração axial e de dupla vista (GINÉ, 1999a).

A etapa de introdução da amostra é a mais importante para a espectrometria atômica, e se baseia na formação de um aerossol líquido, em que a amostra deve estar na sua forma líquida no caso de nebulizadores pneumáticos ou podem ainda estar na forma de suspensão, quando o nebulizador empregado é o *V-Groove*. Este nebulizador consiste de um tubo esférico com um pequeno orifício por onde flui argônio e um tubo para introdução da amostra, em ângulo reto com o orifício do argônio e câmara de nebulização *Sturman-Masters*. Uma característica importante deste nebulizador, é que ele permite a introdução de amostras com alto teor de sólidos dissolvidos ou sólidos em suspensão.

2.8.2 Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado

A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma poderosa técnica para a determinação de elementos em nível de traço e para análises isotópicas. A técnica de ICP-MS se mantém na vanguarda da determinação de rotina de níveis traço de metais em amostras de MP atmosférico coletado em filtros (BUTLER et al., 2012; CADORE et al., 2008).

Na técnica de ICP MS as espécies iônicas são produzidas pela ionização em fonte de plasma que ocorre à pressão atmosférica, tendo o plasma de argônio energia de 15,7 eV, a qual é suficiente para dessolvatar e ionizar os elementos em solução. A maioria dos elementos atinge grau de ionização superior a 90% com exceção de alguns metalóides e halogênios. O plasma produz, predominantemente, cátions monovalentes e, em menor proporção, cátions divalentes e íons moleculares (GINÉ, 1999b).

Os íons gerados no plasma são transferidos para uma região de alto vácuo através de uma interface contendo cones metálicos com orifícios diminutos (ca. 1 mm). Os íons são focalizados empregando lentes iônicas e direcionados para o espectrômetro de massas que permite separar as espécies iônicas pela razão entre a massa e a carga (m/z). A seguir, os íons atingem um detector, que amplifica o sinal gerado (ROSINI et al., 2006).

Assim como na técnica ICP OES, em ICP-MS a amostra é usualmente introduzida no plasma na forma de aerossol de solução aquosa. Este procedimento evita, primeiramente, a introdução de carga orgânica dentro do espectrômetro, o que ocasionaria o entupimento dos amostradores e contaminação das lentes iônicas, além de minimizar interferências poliatômicas e supressão de sinal, afetando o poder de detecção da técnica. A grande maioria das amostras analisadas por ICP-MS é solubilizada ou mineralizada para a obtenção de soluções, e os nebulizadores pneumáticos ainda são os acessórios de introdução de amostras mais empregados em análises químicas de rotina por ICP-MS. Isto se deve à simplicidade operacional, rapidez, boa estabilidade na formação do aerossol, baixo custo relativo, baixo efeito de memória, além da compatibilidade com o fluxo de argônio que sustenta o plasma (GOMES NETO, 1998).

A técnica de ICP-MS combina as vantagens de ICP (fonte eficiente de íons) e espectrometria de massa (alta sensibilidade, medição de isótopo) em uma técnica multielementar. Os limites de detecção são geralmente muito menores do que em ICP OES; certos elementos podem ser detectados ao nível de ng L^{-1} em soluções aquosas. Embora a ICP-MS seja uma técnica extraordinária com alta sensibilidade, grande seletividade e capacidade multielementar; como desvantagens pode-se citar o fato da instrumentação ser mais complexa e relativamente cara. Além disso, como toda técnica instrumental possui limitações; um dos aspectos críticos é a ocorrência de interferências de matriz e problemas envolvendo a introdução de carga orgânica (LUNA, 2003; ROSINI et al., 2006; SOUZA, 2007).

2.9 ANÁLISE MULTIVARIADA DOS DADOS

A extração de informações dos resultados de um experimento químico envolve a análise de grande número de variáveis. Muitas vezes, um pequeno número destas variáveis contém as informações químicas mais relevantes, enquanto que a maioria das variáveis adiciona pouco ou nada à interpretação dos resultados em termos químicos. A decisão sobre quais variáveis é importante, é feita, geralmente, com base na intuição química ou na experiência, ou seja, baseado em critérios que são mais subjetivos que objetivos (MOITA NETO; MOITA, 1998).

No entanto, é possível ter a redução das variáveis através de critérios objetivos. O modelo estatístico dos métodos multivariados é uma ferramenta importante no estudo da correlação entre muitas variáveis analisadas simultaneamente, e proporciona a obtenção de uma quantidade expressiva de informações (SENA et al., 2000).

Dentre as técnicas usadas para análises estatísticas, a análise de componentes principais (PCA) proporciona o estudo multivariado dos dados obtidos experimentalmente, permitindo a visualização da correlação entre as amostras e as variáveis. E a análise hierárquica de agrupamentos (HCA) tem por objetivo verificar as semelhanças entre as amostras com base nos resultados obtidos para as variáveis (MOITA NETO; MOITA, 1998).

Através da PCA é possível extrair, de um determinado conjunto de dados, informações relevantes para o seu entendimento. Este conjunto de dados é organizado na forma de uma matriz, onde as linhas incluem as amostras e as colunas as variáveis (MATOS et al., 2003).

Os gráficos de escores e pesos obtidos definem a estrutura dos dados, cujos eixos são as componentes principais (PCs). Os escores fornecem a composição das PCs em relação às amostras e os pesos fornecem essa mesma composição em relação às variáveis (SENA et al., 2000).

A HCA interliga as amostras de acordo com o grau de similaridade, produzindo um dendograma onde as amostras semelhantes, segundo as variáveis escolhidas, são agrupadas entre si. A suposição básica de sua interpretação consiste em entender que duas amostras próximas devem ter também valores semelhantes paras as variáveis medidas. Os dendogramas são especialmente úteis na visualização de semelhanças entre amostras ou objetos representados por pontos em espaço com dimensão maior do que três (n-dimensional), onde a representação de gráficos convencionais não é possível (OTTO, 1999)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ÁREA DE ESTUDO

A Estação Clériston Andrade, conhecida como Estação da Lapa, é um terminal rodoviário, localizado a 12°58'58" S e 38º30'41" W, no centro da cidade de Salvador, Bahia. É o maior terminal rodoviário da cidade, compreende uma área de aproximadamente 150.000 m^2, sendo 120.000 m^2 de área urbanizada e 30.000 m^2 de área construída, Figura 11. A estação possui três pisos, no subsolo e no térreo funcionam as plataformas de embarque e desembarque de passageiros. No piso superior, está instalado um centro comercial que abriga pequenas lojas comerciais e de serviços, lanchonetes, cafeterias, agência do Salvador Card e a Administração da Estação (LOPES, 2007).

Figura 11– Vista aérea da Estação da Lapa em Salvador, Bahia.

A Estação da Lapa atende cerca de 460 mil passageiros por dia. Funciona 24 horas por dia, recebendo 71 linhas urbanas e 21 metropolitanas. Trafegam 325 ônibus por hora com uma frota de 519 coletivos por dia (TRANSALVADOR, 2012).

O subsolo foi área escolhida para a realização da amostragem do material particulado atmosférico, nesta área funciona uma plataforma de embarque e

desembarque de passageiros de ônibus movidos a diesel, Figura 12. Neste local a ventilação é reduzida, o que compromete a circulação de ar. O comércio ambulante é permitido, são comercializadas guloseimas, água, café, miudezas, etc.; o ambulante que tem barraca fixa permanece neste ambiente cerca de oito horas por dia. O local é impactado principalmente pelas emissões dos ônibus que entram e saem da estação.

Figura 12 – Subsolo da Estação da Lapa, local onde foi realizada a amostragem.

3.2 PREPARO DOS FILTROS

Filtros de microfibra de quartzo, de 20,3 x 25,4 cm, (Whatman, Inglaterra) foram utilizados como substrato para a coleta do material particulado.

Os filtros antes de serem usados na amostragem, foram submetidos ao procedimento padrão, Método IO-3.1, para equilíbrio da umidade. Assim foram mantidos em dessecador, por 24 h em umidade relativa constante menor do que 50 ± 5 % e em temperatura entre 15 e 30 °C com variação de ± 2 °C. Em seguida, foram pesados em balança analítica modelo AG 200 GEHAKA, com precisão de 0,1 mg. O mesmo procedimento foi realizado com os filtros após a amostragem.

3.3 COLETA DAS AMOSTRAS

Para a coleta das amostras foram utilizados os seguintes amostradores de grande volume (*Hi-Vol*):

- Modelo AGV MP_{10} (Energética), equipado com separador inercial de partículas modelo G1200 *Thermo Andersen* 10 µm *Inlet*™ (Thermo Electron Corp.) para coleta de MP atmosférico com diâmetro aerodinâmico < 10 µm, horâmetro, programador de tempo (*timer*), controlador de vazão volumétrica (tipo venturi) e medidor de pressão. O AGV MP_{10} opera a uma vazão média de 1,13 m^3 min^{-1};

- Modelo AGV $MP_{2,5}$ (Energética), equipado com separador inercial de partículas modelo G1200 *Thermo Andersen* 2,5 µm *Inlet*™ (Thermo Electron Corp.) para coleta de MP atmosférico com diâmetro aerodinâmico < 2,5 µm, horâmetro, programador de tempo (*timer*), regulador de vazão (tipo venturi) e medidor de pressão. O AGV $MP_{2,5}$ opera a uma vazão média de 1,13 m^3 min^{-1};

A amostragem e, posteriormente, as análises gravimétricas dos filtros foram realizadas em conformidade com as normas da ABNT, NBR 13412 de junho de 1995, que trata sobre o material em suspensão na atmosfera. As amostras foram coletadas em filtros de microfibra de quartzo (20,3 x 25,4 cm), utilizando-se os amostradores de grande volume (*Hi-Vol*) supracitados, colocados ao nível do chão no subsolo da Estação da Lapa.

As amostras de material particulado foram coletadas no período de 27/04/2010 a 17/05/2010, alternando-se em um dia entre cada amostragem. A duração da amostragem ocorreu em um período de 6 a 8 horas, para os turnos da manhã (das 07:30 às 13:30 horas) e da tarde (14:00 às 20:00 horas). No turno da noite a duração da amostragem foi cerca de 10 horas (das 20:30 às 07:00 horas do dia seguinte).

Os filtros coletados foram identificados, dobrados ao meio com o material particulado para dentro, acondicionados em papel vegetal, colocados em sacos plásticos do tipo *zip lock* e transportados para o laboratório.

As amostras do ano 2005 utilizadas neste trabalho foram coletadas por outros pesquisadores e estavam devidamente acondicionadas e conservadas sob

refrigeração em laboratório. Neste ano, foi coletada somente a fração MP_{10} no período de 16/07/2005 a 27/07/2005, em todos os dias da semana (de segunda a domingo), em intervalos de 6 a 8 horas, nos seguintes turnos: manhã das 07:00 às 13:00 horas; tarde das 13:30 às 20:00 horas, e noite das 20:30 às 06:00 horas do dia seguinte.

3.4 DETERMINAÇÃO GRAVIMÉTRICA

Após a coleta do material particulado os filtros foram submetidos ao mesmo procedimento descrito no item 3.2 e foram novamente pesados em balança analítica com precisão de 0,1 mg para se determinar o ganho líquido em peso (massa de material particulado atmosférico). Assim, com a massa inicial do filtro antes da coleta (*Mi*) e a massa do filtro após a coleta (*Mf*), obteve-se o ganho líquido em peso de material particulado coletado no filtro (*Ml*), conforme a equação:

$$Ml = Mf - Mi$$

Após o processo de pesagem, os filtros foram novamente acondicionados em papel vegetal, colocados em sacos plásticos e conservados sob refrigeração (-20ºC) até o momento da análise.

3.5 PROCEDIMENTOS DE ANÁLISE

3.5.1 Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água ultrapura, com resistividade específica de 18,2 MΩ cm, de um sistema de purificação Milli-Q®, Direct-Q™ 5 (Millipore, França). Foram utilizados os seguintes reagentes: ácido nítrico (Merck) purificado em destilador de ácidos (Milestone, *sub-*

boiling distilation), ácido clorídrico suprapur (Merck) e peróxido de hidrogênio 30% v/v (Merck).

As soluções de trabalho foram preparadas a partir de soluções estoque elementar contendo 1000 mg L^{-1} de As, Ba, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, V e Zn (SpecSol® e CHEMIS).

3.5.2 Limpeza e Descontaminação dos Materiais

As vidrarias, frascos plásticos e materiais em geral, foram lavados com água, em seguida foram deixados por 24 h em banho de detergente Extran 5% v/v, enxaguados com água e descontaminados em banho de HNO_3 10% v/v, durante 24 h de imersão. Posteriormente, os materiais foram enxaguados abundantemente com água ultrapura (sistema Milli-Q) e secos em temperatura ambiente. Quando necessário, os frascos de TFM®, utilizados no forno de micro-ondas com cavidade START D, foram submetidos à descontaminação através do aquecimento em estufa por um período de 3 h a 150 °C, sendo em seguida colocados em banho de HNO3 10% v/v, por 24 h.

3.5.3 Seleção do Procedimento para Tratamento das Amostras

Para o tratamento das amostras foram investigados os procedimentos reportados na literatura, alguns dentre estes foram selecionados e adaptados às condições de trabalho existentes em laboratório; em seguida foram executados para avaliação do procedimento adequado ao tratamento das amostras de material particulado. Nos estudos dos procedimentos de extração foram utilizados materiais de referência padrão (SRM) de material particulado urbano, SRM 1648a e de poeira urbana, SRM 1649a, produzidos pelo *National Institute of Standards & Technology* (NIST, Gaithersburg, MD, EUA).

As extrações assistidas por ultrassom foram realizadas empregando banho de ultrassom modelo ELMA Lab-line (Alemanha), de frequência do ultrassom de 40

kHz e potência do ultrassom de 140 W equipado com controle digital de tempo e temperatura.

Os procedimentos de extração ácida assistidos por micro-ondas foram realizados em forno de micro-ondas com cavidade STAR D (Milestone, Itália). Esse sistema opera sob altas pressões e temperaturas e possui rotor com capacidade para 10 frascos de 100 mL fechados, confeccionados em TFM (politetrafluoretileno (PTFE) modificado) com mecanismo de alívio de pressão. Sensores de temperatura e pressão foram utilizados para acompanhamento do processo de extração, promovendo maior segurança operacional. A Figura 13 representa o equipamento utilizado.

Para os procedimentos empregando bloco digestor, foi utilizado bloco digestor com dedo frio modelo TE - 040/25 da TECNAL, equipado com controlador de temperatura.

A etapa de centrifugação foi empregada em substituição à filtração com a finalidade de evitar mais uma etapa de manuseio e contaminação pelo uso de meios filtrantes, e para garantir a deposição de alguma partícula insolúvel. Esta foi realizada em centrífuga de mesa modelo T32C JANETZKI (Alemanha).

Todos os procedimentos foram realizados em triplicata e os brancos foram submetidos às mesmas condições de tratamento das amostras de SRM. A massa de amostra empregada em todos os procedimentos foi de 10 mg. A seguir são apresentados os procedimentos realizados para o tratamento das amostras:

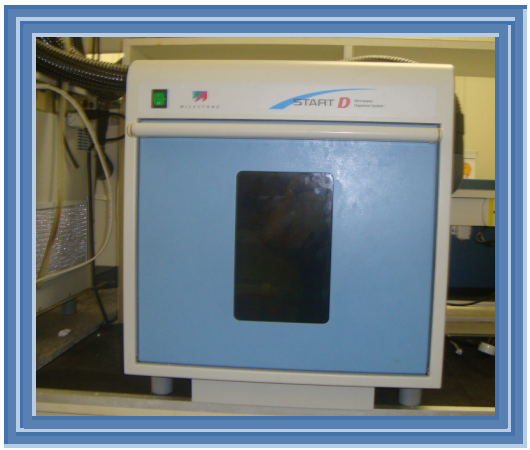

Figura 13 – Forno de micro-ondas START D, Milestone.

- Procedimento 1: Extração assistida por ultrassom, realizada com banho de ultrassom modelo Lab-line, ELMA, com 2 mL de uma mistura de HCl 18,9% e HNO_3 6,6% por 40 min em temperatura de 70 °C e 40% da potência do ultrassom. Após isto, os extratos foram deixados em descanso *overnight*, e em seguida diluídos com água Milli-Q para deixar acidez em torno de 2%.

- Procedimento 2: Extração em bloco digestor com dedo frio modelo TE - 040/25 da TECNAL, foram usados 2 mL de HNO_3 concentrado e 1 mL de H_2O_2 30%, em temperatura de 90 °C por 4 horas. Após a extração, os extratos foram transferidos para frascos volumétricos e avolumados para 10 mL.

- Procedimento 3: Extração em forno de micro-ondas com 2 mL de HNO_3 concentrado, 1 mL de H_2O_2 30% e 5 mL de H_2O nas condições do Programa 1, descrito na Tabela 8. Após a extração, os extratos foram transferidos para frascos volumétricos e avolumados para 15 mL.

Tabela 8 – Programa 1, extração com a mistura HNO_3, H_2O_2 e H_2O.

Etapa	Temperatura (ºC)	Tempo (min)	Potência (W)
1	80	5	500
2	80	2	500
3	120	4	600
4	120	2	600
5	180	10	700
6	180	10	700

- Procedimento 4: A partir do Programa 1 de extração (Tabela 8), foram alteradas as condições de tempo, temperatura e potência, e obteve-se o Programa 2 descrito na Tabela 9. Neste programa, dois procedimentos de extração em forno de micro-ondas foram executados, o primeiro (denominado Proc. 4.1), foram usados 2 mL de HNO_3 concentrado, 1 mL de H_2O_2 30% e 5 mL de H_2O, após a extração o extrato obtido foi avolumado para 15 mL. Para comparar os resultados, no segundo procedimento (denominado Proc. 4.2) foram usados 3 mL de HNO_3 (conforme indicação de TURSIC et al. (2008)) e 1 mL de H_2O_2 30% e 4 mL de H_2O. Após a

extração, os extratos foram transferidos para frascos volumétricos e avolumados para 20 mL.

Após todos os procedimentos de extração e ajuste de volume, os extratos foram submetidos à centrifugação por 5 min a 2000 RPM, com a finalidade de assentar quaisquer partículas insolúveis e apenas o sobrenadante foi utilizado na determinação dos analitos. A acidez residual foi obtida pela titulação com NaOH padronizado.

Tabela 9 – Programa 2, extração com a mistura HNO_3, H_2O_2 e H_2O.

Etapa	Temperatura (ºC)	Tempo (min)	Potência (W)
1	80	5	500
2	80	2	500
3	120	4	700
4	120	2	700
5	200	12	1000
6	200	12	1000

3.5.4 Seção do Filtro Usada nas Análises

De cada filtro de 20,3 x 25,4 cm, cuja área de coleta do material particulado corresponde a 403,04 cm^2, foi retirada com um cortador de poliestireno um disco com uma seção de 4,7 cm de diâmetro (área de 17,34 cm^2). Esta seção, correspondente a 4% da área total do filtro com material particulado coletado, foi submetida ao processo de tratamento para determinação dos analitos por ICP-MS e ICP OES.

3.5.5 Determinação dos Analitos por ICP-MS

Na determinação dos analitos foi utilizado um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado, modelo XSeriesII (Thermo Electron Corporation), Figura 14. A configuração do instrumento utilizou uma câmara de nebulização, resfriada por sistema Peltier, com pérola de impacto, tocha de quartzo de parte única com injetor de 1,5 mm e nebulizador concêntrico.

O instrumento foi operado nos modos padrão usando argônio com uma pureza de 99,98% e modo CCT (*Collision Cell Technology*, célula de colisão que utiliza 8,0% (v/v) H_2 em He como gás da colisão, conforme orientação do fabricante). A cada dia de trabalho o instrumento foi otimizado (*daily performance*) para máxima sensibilidade para íons M^+, e mínimos sinais para M^{2+} e MO^+.

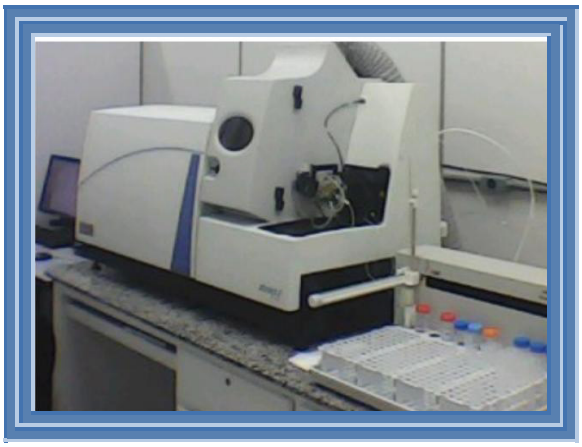

Figura 14 - Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado, Thermo XSeriesII.

O preparo da curva para as análises por ICP-MS foi feito com uma solução multielementar, a partir dos estoques, com concentração de 500 µg L^{-1} dos elementos As, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, V e Zn. A partir desta, foi feita a curva analítica com pontos compreendidos entre 0,50 e 25,00 µg L^{-1}. Utilizou-se solução multielementar de Tl, In, Bi, Ge, Rh e Sc da SpecSol como padrão interno, sendo o mesmo adicionado às amostras e à curva de calibração. Todos os pontos da curva, bem como as amostras foram preparados em concentração ácida de 2%

(v/v), conforme recomendação do fabricante. As condições operacionais do equipamento estão descritas na Tabela 10.

Os isótopos dos elementos As, Cd, Co, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, V e Zn foram escolhidos considerando a maior abundância e menor intensidade de interferentes. Para validar a escolha de cada isótopo, foi feita a verificação das recuperações obtidas com os SRM's 1648a e 1649a, por meio das análises realizadas nos modos padrão e CCT. Os isótopos selecionados de cada elemento e suas recuperações para cada modo de operação foram comparados, e o modo que produziu melhor resultado foi selecionado.

Nos estudos para seleção do procedimento de preparo da amostra seguiu-se todo o procedimento descrito anteriormente, sendo o mesmo realizado para cada extrato obtido através dos procedimentos de preparo de amostras denominados de procedimento 1, 2, 3 e 4. O procedimento que forneceu melhor recuperação para o maior número de elementos foi considerado como o mais apropriado para as análises das amostras de material particulado.

Tabela 10 – Parâmetros operacionais do ICP-MS

Potência	1350 W
Fluxo gás nebulizador	0,87 L min^{-1}
Fluxo gás plasma	13 L min^{-1}
Fluxo gás auxiliar	0,7 L min^{-1}
Modo análise	*Peak Jump*
Sweeps	100
Dwell time	10 ms

3.5.6 Determinação dos Analitos por ICP OES

Na determinação dos analitos Ba, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn e Zn, foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, simultâneo, com configuração axial, Varian VISTA PRO (Varian, Melbourne, Austrália), Figura 15.

A curva analítica para elementos Ba, Cu, Mn e Zn foi preparada a partir da solução multielementar, com concentração de 20 mg L^{-1} dos elementos, com pontos compreendidos entre 0,01 e 3,00 mg L^{-1}. Para a curva dos elementos macro Ca, Fe e Mg foi utilizada a solução estoque elementar de 1000 mg L^{-1} com pontos compreendidos entre 1,0 e 30,0 mg L^{-1}. As curvas foram preparadas em meio ácido com a mesma concentração dos extratos obtidos, após titulação com NaOH padronizado.

Figura 15 - Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, Varian VISTA PRO.

O sistema óptico do ICP OES foi calibrado com solução de referência multielementar, o alinhamento da tocha foi realizado com uma solução de Mn 5,0 mg L^{-1}. As linhas de emissão foram selecionadas considerando-se as intensidades dos sinais de emissão dos analitos, a razão sinal analítico/sinal de fundo (SBR), o coeficiente angular da curva analítica e o coeficiente de correlação, bem como o perfil dos espectros e a possibilidade de interferências. A Tabela 11 mostra as características e parâmetros operacionais do ICP OES e a Tabela 12 mostra as linhas de emissão para cada elemento.

Tabela 11 – Condições operacionais do ICP OES

Parâmetros	Configurações/Tipo
Rádio-freqüência do gerador (MHz)	40
Detector sólido CCD	(167-785 nm)
Sistema óptico – Policromador	Grade de difração *Echelle* e prisma de dispersão de CaF_2
Câmara de nebulização	*Sturman-Masters*
Nebulizador	Ranhura em V (*V-Groove*)
Potência de medida (W)	1200
Tempo de integração do sinal (s)	1,0
Vazão do gás do plasma (L min^{-1})	15
Vazão do gás auxiliar (L min^{-1})	1,5
Vazão gás de nebulização (L min^{-1})	0,80
Vazão de bombeamento da amostra (mL min^{-1})	0,70

Tabela 12 – Linhas espectrais de emissão estudadas e, em negrito, as selecionadas**.**

Elementos e linhas de emissão (nm)		
Ba 233,527	**Ba 455,403**	Ba 493,408
Ca 393,366	Ca 396,847	**Ca 422, 673**
Cu 213,598	Cu 324,754	**Cu 327,395**
Fe 234,350	**Fe 238,204**	Fe 259,940
Mg 279,553	Mg 280,270	Mg 285,213
Mn 257,610	Mn 259,372	Mn 260,568
Zn 202,548	Zn 206,200	**Zn 213,857**

Os analitos Cu, Mn e Zn foram determinados por ICP-MS. Porém, para avaliação da exatidão, estes também foram determinados por ICP OES. Os resultados obtidos coincidiram.

3.6 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

Quando um método de análise é desenvolvido, adaptado ou implementado a partir de um método estabelecido, há necessidade de um processo de avaliação que estime sua eficiência nas condições de rotina do laboratório. Esse processo costuma

ser denominado de validação. A validação do método utilizado neste trabalho foi realizada verificando alguns parâmetros analíticos para avaliação de desempenho do procedimento.

3.6.1 Exatidão e Precisão

A exatidão do método é definida como sendo o grau de concordância entre o resultado de um processo analítico e o valor de referência aceito como convencionalmente verdadeiro. Para se avaliar a exatidão do método, foi utilizado material de referência padrão (SRM) 1648a e 1649a.

Para avaliar a precisão do método, estimou-se a repetibilidade, através da avaliação do desvio padrão relativo (RSD %) do método. Um método é considerado com boa precisão quando estudos de elementos em maiores e menores concentrações apresentam RSD inferiores a 5 e 10%, respectivamente.

3.6.2 Limites de Detecção e Quantificação

O limite de detecção (LD) é definido como sendo a menor concentração de um analito que pode ser detectada, mas não quantificada, utilizando um determinado procedimento. O LD é calculado:

$$LD = k \, . \, s / a$$

Onde:

s = desvio padrão de uma série de replicatas de medidas do branco;

a = coeficiente angular da curva analítica.

A IUPAC recomenda que a constante k seja igual a 3. Esse valor fornece um nível de confiança de 95% na maioria dos casos, então:

$$LD = 3 \cdot s / a$$

O limite de quantificação (LQ) é definido como sendo a menor quantidade de um analito que pode ser quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental com adequada precisão e exatidão.

O LQ é considerado como 10 vezes o desvio-padrão de uma série de medidas de branco. Em geral, 10 replicatas de amostras de brancos independentes são suficientes para cálculo dos limites. Assim calcula-se o LQ como:

$$LQ = 10 \cdot s / a$$

Para estimar os valores dos LD e LQ de dez brancos, foram utilizados os próprios filtros de microfibra de quartzo usado como substrato na coleta do MP atmosférico, assim, dez filtros limpos de área igual a dos filtros usados nas análises, contendo todos os reagentes (ácido nítrico destilado, água ultrapura e peróxido de hidrogênio), foram submetidos ao procedimento de extração em forno de micro-ondas e posterior determinação dos analitos por ICP-MS e ICP OES.

Para encontrar os valores de LD e LQ em ng m^{-3}, foi considerado o LD e LQ em µg L^{-1} ou mg L^{-1} (C); o volume final após extração (V); o fator de diluição (FD); a razão entre a área do filtro utilizada na amostragem e a área do filtro utilizada na análise (R) e o volume de ar amostrado (V_{ar}). Conforme a seguinte equação:

$$LD \text{ ou } LQ = C \cdot V \cdot FD \cdot R \cdot 1000 / V_{ar}$$

Neste estudo, a área do filtro utilizada na amostragem foi de 403,04 cm^2 e a área do filtro utilizada na análise do MP foi de 17,34 cm^2, assim R é igual a 23,24.

3.7 VALIDAÇÃO DA DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO

O elemento Hg não apresenta valores certificados e nem valores de referência nos SRM's 1648a e 1649a usados. Desta forma, fez-se a determinação deste elemento utilizando outra técnica (CV HR-CS AAS), usada no método desenvolvido por Silva (2012), com o intuito de verificar a exatidão do método na determinação do Hg em amostras de material particulado atmosférico. Foram usadas quatro amostras de $MP_{2,5}$ com concentração de Hg obtida por ICP-MS entre 1,1 µg L^{-1} e 6,9 µg L^{-1}.

As concentrações de Hg foram medidas usando o espectrômetro CONTRAA 700 Analytik Jena (GLE, Berlin, Alemanha), que possui uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta intensidade de radiação operando no modo hot-spot, um monocromador duplo de alta resolução e um dispositivo de cargas acopladas (CCD) como detector. O instrumento foi operado utilizando o comprimento de onda de 253.6519 nm (linha principal do Hg) e uma corrente de 13A, sendo que a concentração do Hg foi determinada por análise da altura de pico.

Um sistema de geração de hidreto (modulo HS50) do Anlytik Jena (GLE, Berlin, Alemanha) foi acoplado ao espectrômetro CONTRAA 700, e a geração de vapor foi operada manualmente. Para a geração de vapor frio de Hg utilizou-se como redutor uma solução de tetrahidroborato de sódio 1 % (m/v) estabilizada em solução de hidróxido de sódio 0,05 % (m/v). Quatro mililitros desta solução foram injetados dentro do frasco reacional durante o período de 6 segundos. O volume final das amostras de MP no frasco reacional foi equivalente a 10 mL com concentração de HCl em torno de 1,5 mol L^{-1} e foi utilizado o argônio com grau de pureza 99,996 % (White Martins, São Paulo, Brasil) como gás carreador dos vapores de Hg.

Uma alíquota de 4 mL do extrato do MP foi transferida para o frasco reacional de geração de vapor frio (tubo de centrífuga de 50 mL) e então foram adicionados 630 µL de HCl 6 mol L^{-1} no intuito de atingir a concentração de 1,5 mol L^{-1} no frasco reacional. Posteriormente a essa etapa água ultrapura foi adicionada até que atingisse o volume de 10 mL. Para determinação de mercúrio, o frasco

reacional foi inserido no modulo de geração de hidreto HS50 que estava acoplado ao HR-CS AAS e procedeu-se a determinação do Hg.

Os resultados obtidos pelos dois métodos foram comparados através do *Teste-t* envolvendo dois métodos.

3.8 INTERPRETAÇÃO MULTIVARIADA DOS DADOS

Neste trabalho, para avaliação dos dados de forma multivariada, foi utilizada a análise de componentes principais (PCA) e a análise hierárquica de agrupamentos (HCA). O programa utilizado para o processamento dos dados foi o STATISTCA 6. Devido à ordem de grandeza das variáveis estudadas, para a PCA foi escolhido o autoescalonamento, matriz de dados de correlação. Para a HCA foi utilizado método de Ward como distância Euclidiana, com os dados autoescalonados.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 CONCENTRAÇÃO DO MP EM SUSPENSÃO

A determinação da concentração de partículas em suspensão seguiu as recomendações da ABNT, NBR 13412 de junho de 1995. Após o procedimento descrito no item 3.2 para equilíbrio da umidade e determinação gravimétrica da massa do filtro antes e após a amostragem, foi obtido o ganho líquido em massa de material particulado.

O volume de ar amostrado (*Vp*) nas condições padrão (25°C (298 K) e 760 mmHg) foi obtido a partir da vazão corrigida para as condições padrão (Qp) e do tempo (*t*) de amostragem. Assim *Vp* é dado pela expressão:

$$Vp = Qp \cdot t$$

Onde:

Qp = vazão média do amostrador corrigida para as condições padrão, em m^3 min^{-1};

t = tempo decorrido de amostragem, em min.

A concentração de partículas em suspensão no ar ambiente foi determinada dividindo-se a massa de partículas coletadas pelo volume de ar amostrado, sendo expressa em µg m^{-3}, de acordo com a equação:

$$C = Ml \cdot 10^6 / Vp$$

Onde:

C = concentração de partículas em suspensão, em µg m^{-3};

Ml = ganho líquido de material particulado coletado no filtro, em g;

Vp = volume total de ar amostrado em unidade de volume nas condições padrão, em m^3.

A coleta das amostras de MP no subsolo da Estação da Lapa (ambiente semiaberto) foi realizada em intervalos de tempo de 6 a 8 horas, em função dos níveis muito elevados de concentração de material particulado. Em locais altamente impactados por emissões de MP, a exemplo das emissões oriundas do tráfego, as amostragens não podem ser realizadas em períodos de 24 horas, pois, pode ocorrer acentuada perda de carga, com consequências no processo de coleta do material. A duração das amostragens foi controlada por um programador de tempo (timer) com exatidão de pelo menos ± 5 minutos em 24 horas, e medidas com um horâmetro.

Os resultados das concentrações de MP_{10} (9 amostras da manhã, 9 amostras da tarde e 8 amostras da noite) encontrados na coleta realizada em 2010 são apresentados na Figura 16.

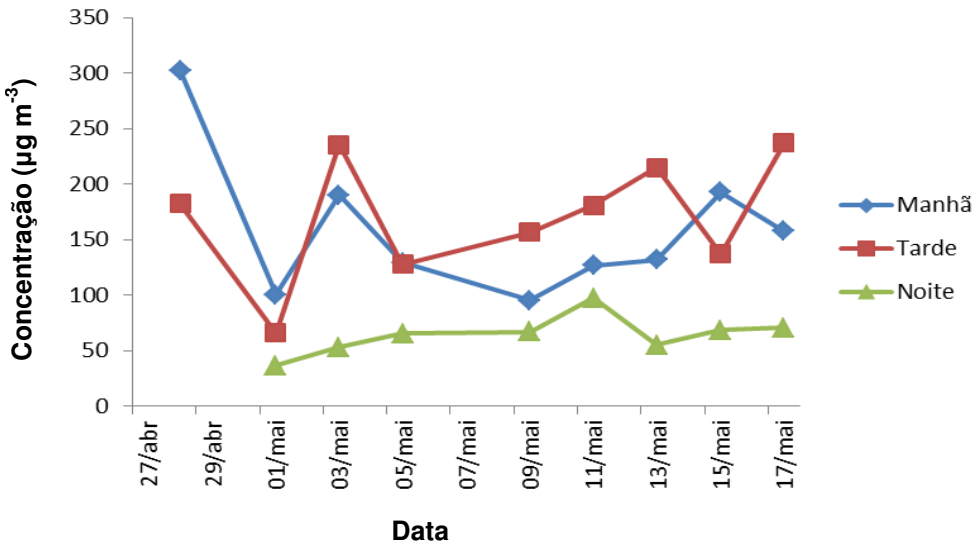

Figura 16 – Concentrações de MP_{10} no ar ambiente da Estação da Lapa em 2010.

As concentrações médias de MP_{10} encontradas nos turnos da manhã, tarde e noite foram, respectivamente, 159; 171 e 64,1 µg m^{-3}. Estes resultados estão coerentes com os encontrados na Estação da Lapa por LOPES (2007) 123,1, 140,4 e 62,5 µg m^{-3}, porém as concentrações nos turnos da manhã e tarde foram, respectivamente, 28 % e 22% mais elevadas que as encontradas nas amostras de 2005. Isto pode ser explicado pelo aumento no número de veículos da frota de ônibus (em 2005 circulavam 482 veículos por dia, enquanto que em 2010 circulavam 519 veículos por dia na Estação da Lapa); e em modificações na arquitetura do local após 2005, quando, entre outros, foi retirado o sistema de exaustão, resultando em redução na circulação de ar na estação.

Em quatro manhãs e seis tardes as concentrações de MP_{10} excederam o limite diário de 150 µg m^{-3} para os padrões primário e secundário estabelecidos pelo CONAMA (1990). A média diária considerando os turnos manhã, tarde e noite foi de 134 µg m^{-3}, este resultado excede em mais que o dobro, a média anual do CONAMA (1990) e diária da WHO (2006) de 50 µg m^{-3} para partículas inaláveis (D_a < 10 µm). Vale ressaltar que os padrões estabelecidos pelo CONAMA, WHO e EPA são para amostragens de 24 h.

Os resultados das concentrações de $MP_{2,5}$ (9 amostras da manhã, 9 amostras da tarde e 9 amostras da noite) encontradas neste estudo são apresentados na Figura 17.

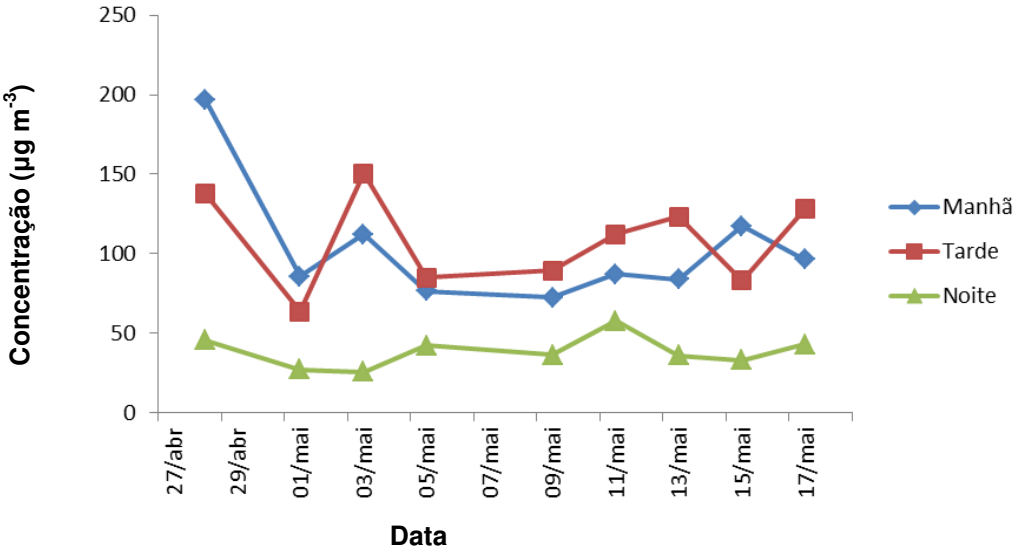

Figura 17 – Concentrações de $MP_{2,5}$ no ar ambiente da Estação da Lapa em 2010.

No caso da fração mais fina, $MP_{2,5}$, as concentrações médias determinadas nos turnos da manhã, tarde e noite foram, respectivamente, 103; 108 e 38,5 µg m^{-3}. Embora o CONAMA (1990) não regulamente os padrões para $MP_{2,5}$, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, EPA (2011), estabelece os padrões nacionais de qualidade do ar (NAAQS) para esta fração, e assim fixa o limite como média anual em 15 µg m^{-3} e em 24 horas, 35 µg m^{-3}; e a Organização Mundial de Saúde, WHO (2006) recomenda o limite de 10 µg m^{-3} como média anual e 25µg m^{-3} como média de 24 horas. As concentrações médias encontradas nos diferentes turnos foram em todos os casos superiores à media anual e diária estabelecidas pela EPA e WHO.

Em todos os dias de coleta os turnos da manhã e da tarde excederam os limites anual e diário da EPA, e no turno da noite, em apenas três vezes no período de dez dias as concentrações foram menores que o limite diário de 35 µg m^{-3}. A média diária em concentração de $MP_{2,5}$, considerando os três turnos em todo o período investigado, ficou em 83,2 µg m^{-3}, o qual ultrapassa os limites estabelecidos para partículas finas (D_a < 2,5 µm) segundo os NAAQS da EPA e os limites recomendados pela WHO.

A média da razão $MP_{2,5}/MP_{10}$ é 0,64 ± 0,11, isto significa que, em média 64% da massa total de MP_{10} é atribuída ao material particulado fino ($MP_{2,5}$). Segundo a Organização Mundial de Saúde, WHO (2006), o valor 0,5 para a razão $MP_{2,5}/MP_{10}$ é típico de áreas urbanas de países em desenvolvimento e corresponde ao limite inferior da faixa encontrada em países desenvolvidos (0,5 a 0,8).

4.2 PROCEDIMENTO PARA O PREPARO DAS AMOSTRAS

Os extratos obtidos em todos os procedimentos realizados para a seleção do tratamento das amostras foram transferidos para frascos volumétricos e tiveram o volume ajustado, conforme descrito na seção 3.5.3. A acidez foi determinada por titulação com NaOH padronizado. Após a centrifugação das amostras, foi feita adequada diluição para ajustar a acidez em torno de 2 % (v/v). Então foi realizada a leitura por ICP-MS.

No tratamento denominado procedimento 1, os extratos foram submetidos à leitura por ICP-MS no modo cela de colisão (CCT). Este modo foi escolhido, pois num teste preliminar, as leituras no modo padrão e modo CCT foram comparadas, sendo observado que o modo CCT produziu melhor resultado.

As análises do procedimento 2 foram realizadas nos dois modos, padrão e CCT, os melhores resultados foram obtidos no modo CCT.

Os extratos do procedimento 3, também foram investigados nos dois modos, padrão e CCT, e o modo padrão produziu as melhores respostas. Como nos procedimentos 4.1 e 4.2 foram usados os mesmos extratores do procedimento 3, a análise foi realizada no modo padrão.

Na Tabela 13 são apresentados os resultados para os modos de leitura por ICP-MS que produziram as melhores respostas para os procedimentos realizados para o tratamento das amostras, também são mostrados os isótopos selecionados e as recuperações obtidas.

O elemento Cr não teve recuperação satisfatória nos procedimentos realizados. Para os demais elementos, os procedimentos 4.1 e 4.2 apresentaram as melhores recuperações e, em alguns casos como, V, Cu e Se o procedimento 4.2 apresentou as melhores respostas.

Como a quantidade de amostra de material particulado usada na análise é extremamente pequena (da ordem de 2,5 mg), pois a área do filtro utilizada corresponde a 4% da área total do filtro amostrado. O uso de um procedimento para o tratamento das amostras com menor quantidade de ácido seria vantajoso, pois evitaria maiores diluições das amostras nas análises por ICP-MS. Então, fazer o tratamento das amostras de $MP_{2,5}$ e MP_{10} através do procedimento 4.1 ao invés do procedimento 4.2, atende esta necessidade e, além disso, é compatível com os princípios da química verde e mostra que é possível fazer extrações com meios menos agressivos e obter resultados satisfatórios.

Tabela 13 – Resultados dos procedimentos de extração por ICP-MS usando material de referência padrão (NIST SRM 1648a, material particulado urbano). Isótopos dos elementos selecionados e porcentagens das recuperações.

Procedimento 1 (Modo CCT)		**Procedimento 2** (Modo CCT)		**Procedimento 3** (Modo Padrão)		**Procedimento 4** (Modo Padrão)		
							Proc. 4.1	**Proc. 4.2**
Isótopo Selecionado	%	Isótopo Selecionado	%	Isótopo Selecionado	%	Isótopo Selecionado	%	%
^{51}V	54	^{51}V	66	^{51}V	80	^{51}V	83	87
^{52}Cr	17	^{52}Cr	17	^{52}Cr	23	^{52}Cr	25	26
^{55}Mn	93	^{55}Mn	82	^{55}Mn	90	^{55}Mn	92	97
^{59}Co	56	^{59}Co	ND	^{59}Co	81	^{59}Co	85	86
^{60}Ni	67	^{60}Ni	61	^{60}Ni	84	^{60}Ni	87	89
^{63}Cu	86	^{65}Cu	73	^{65}Cu	90	^{65}Cu	89	91
^{68}Zn	90	^{68}Zn	73	^{68}Zn	85	^{66}Zn	94	94
^{75}As	92	^{75}As	86	^{75}As	90	^{75}As	99	101
^{82}Se	98	^{82}Se	132	^{82}Se	100	^{82}Se	86	93
^{111}Cd	83	^{111}Cd	75	^{111}Cd	94	^{111}Cd	100	96
^{120}Sn *	91	^{118}Sn	NC	^{118}Sn	NC	^{118}Sn *	99	96
^{121}Sb	73	^{123}Sb	31	^{121}Sb	72	^{123}Sb	87	90
^{208}Pb	100	^{208}Pb	85	^{208}Pb	99	^{208}Pb	91	92

* SRM 1649a ND: Não determinado NC: Não certificado

Procedimento 1: mistura de HCl 18,9% e HNO_3 6,6%, ultrassom.

Procedimento 2: mistura HNO_3 conc. e H_2O_2, bloco digestor.

Procedimento 3: HNO_3, H_2O_2 e H_2O, micro-ondas.

Procedimentos 4.1: 2 mL HNO_3, H_2O_2 e H_2O; 4.2: 3 mL HNO_3, H_2O_2 e H_2O, micro -ondas.

Para verificar a existência ou não de diferença estatística nos resultados obtidos pelos procedimentos 4.1 e 4.2, e assim corroborar a escolha do procedimento para o tratamento das amostras, foi aplicado o *Teste-F* e *Teste-t* nos resultados obtidos, utilizando o programa *Excell da Microsoft.*

Os experimentos dos procedimentos 4.1 e 4.2 foram realizados em triplicata. Como o grau de liberdade (v) é dado por:

$v = N - 1$

Onde: N = n° de medidas

Então:

$v_1 = 2$ e $v_2 = 2$

E o valor de *F* tabelado ao nível de confiança de 95% é igual a 19.

Os valores de *F* encontrados (Tabela 14) foram menores que o *F* tabelado, indicando que, para estes elementos, não há diferença significativa na precisão dos dois métodos, bem como que o *Teste-t* pode ser aplicado.

Tabela 14 – Valores de *F* e t encontrados nos *Teste-F* e *Teste-t* executados ao nível de confiança de 95%, em que o *F* tabelado é igual a 19 e o *t* tabelado é igual a 2,776.

Elemento	*F* encontrado	*t* encontrado
V	2,6	0,9
Mn	6,2	0,7
Co	2,0	-0,2
Ni	2,5	0,5
Cu	2,5	0,4
Zn	2,6	0,1
As	1,7	0,4
Se	1,2	-2,5
Cd	1,1	-0,6
Sn	3,7	0,7
Sb	1,2	-0,6
Pb	4,5	0,2

O *Teste-t* foi executado considerando que o *t* tabelado para quatro graus de liberdade ($N_1 + N_2 - 2$) com 95% de nível de confiança é de 2,776.

Os valores de *t* encontrados para os elementos estudados nos dois procedimentos foram menores que o *t* tabelado, conforme mostrado na Tabela 14. Assim, não há diferença estatística nos resultados obtidos pelos dois métodos. Então, foi executado o procedimento 4.1, extração em forno de micro-ondas, que utiliza 2 mL de HNO_3 concentrado, 1 mL de H_2O_2 30% e 5 mL de H_2O para o tratamento das amostras de MP. As medidas realizadas por ICP-MS foram executadas em modo padrão de operação.

As amostras de MP_{10} e $MP_{2,5}$, com seção de 4,7 cm de diâmetro do filtro com MP coletado, foram cortadas com tesoura de aço inoxidável em fragmentos de aproximadamente 1 cm^2 de área para serem transferidos para os tubos de PTFE, e seguida foram submetidas ao tratamento através da extração ácida utilizando energia de micro-ondas.

Após a extração das amostras de MP, os extratos foram transferidos para frascos volumétricos e os volumes foram ajustados para 15 mL com água Milli-Q. Através da titulação com NaOH padronizado, foi calculado o teor de acidez residual, este correspondeu a 2,9 mol L^{-1}. As amostras foram centrifugadas antes da leitura e nas análises por ICP-MS foi feita adequada diluição para ajustar a acidez em torno de 2 % (v/v).

4.3 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

Para avaliar a exatidão do método, foi verificada as recuperações dos elementos certificados As, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Se, Sb, Sn, V e Zn utilizando os materiais de referência SRM 1649a para Sn, e SRM 1648a para os demais elementos, cujas análises foram feitas por ICP-MS, este resultado é apresentado na Tabela 15.

Para verificar a exatidão do método na determinação dos analitos por ICP OES, os resultados para Ca, Cu, Fe, Mg, Mn e Zn obtidos no material certificado SRM 1648a e, no caso do Ba, SRM 1649a, foram tratados de modo a verificar as recuperações obtidas e são mostrados Tabela 16.

Tabela 15 – Resultados da extração ácida (2 mL HNO_3, 1 mL H_2O_2 e 5 mL H_2O) do material de referência certificado SRM 1648a (exceto Sn) determinados por ICP-MS.

Elemento	Valor certificado mg kg^{-1}	Valor encontrado mg kg^{-1}	Recuperação %
As	115,5 ± 3,9	114,2 ± 7,2	99
Cd	73,7 ± 2,3	73,8 ± 6,2	100
Co	17,93 ± 0,68	15,3 ± 1,2	85
Cu	610 ± 70	542 ± 37	89
Mn	790 ± 44	730 ± 38	92
Ni	81,1 ± 6,8	70,5 ± 4,2	87
Pb	6550 ± 330	5967 ± 269	91
Se	28,4 ± 1,1	24,3 ± 1,1	86
Sb	45,4 ± 1,4	39,6 ± 3,0	87
Sn *	56 ± 13	55,4 ± 4,4	99
V	127 ± 11	106 ± 6	83
Zn	4800 ± 270	4494 ± 320	94

* SRM 1649a

Tabela 16 - Resultados da extração ácida (2 mL HNO_3, 1 mL H_2O_2 e 5 mL H_2O) do material de referência certificado SRM 1648a (exceto para Ba) determinados por ICP OES.

Elemento	Valor certificado mg kg^{-1}	Valor encontrado mg kg^{-1}	Recuperação %
Ba *	569 ± 21	529 ± 19	93
Ca	58400 ± 1900	65750 ± 1700	112
Cu	610 ± 70	591 ± 36	97
Fe	39200 ± 2100	34312 ± 1339	88
Mg	8130 ± 120	9314 ± 111	114
Mn	790 ± 44	773 ± 23	98
Zn	4800 ± 270	4571 ± 220	95

* SRM 1649a

A precisão foi avaliada através do desvio padrão relativo (RSD %) para n=3. Nas determinações feitas por ICP-MS o desvio foi inferior a 9,5 % para As; 8,2 % para Cd; 7,6 % para Co, 1,6 % para Cu, 4,1 % para Mn; 9,1 % para Ni; 2,7 % para Pb; 3,4 % para Se; 3,7 % para Sb; 3,3 % para Sn; 3,3 % para V e 2,2 % para Zn. Nos resultados encontrados por ICP OES foi inferior a 1,1 % para Ba; 1,5 % para Ca; 1,6 % para Cu; 1,0 % para Fe; 1,7 % para Mg; 1,2 % para Mn e 1,5 % para Zn.

Os LD's e LQ's foram determinados através das análises de dez brancos dos filtros de microfibra de quartzo, com seção de 4,7 cm de diâmetro. Estes filtros foram submetidos ao mesmo tratamento dado às amostras e passaram por todo o preparo necessário para as análises por ICP-MS e ICP OES.

O LD e LQ do método, empregando ICP-MS e ICP OES são apresentados, respectivamente, na Tabela 17 e Tabela 18.

Tabela 17 – Limites de detecção e quantificação, em ng m^{-3}, para as determinações dos elementos por ICP-MS.

Elemento	LD	LQ
As	0,05	0,17
Cd	0,01	0,02
Co	0,06	0,19
Cu	0,25	0,85
Hg	0,06	0,21
Mn	0,83	2,76
Ni	0,55	1,82
Pb	0,04	0,13
Se	0,30	1,01
Sb	0,01	0,03
Sn	0,11	0,35
V	0,11	0,37
Zn	0,87	2,89

Tabela 18 – Limites de detecção e quantificação, em ng m^{-3}, para as determinações dos elementos por ICP OES.

Elemento	LD	LQ
Ba	1,2	4,0
Ca	37,3	124,3
Cu	2,0	6,8
Fe	269	896
Mg	15,8	52,6
Mn	0,6	1,9
Zn	1,2	3,9

4.4 VALIDAÇÃO DA DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO

Nos cálculos para o *Test-t* considerando os resultados para Hg obtidos pelos dois métodos (ICP-MS e CV HR-CS AAS) foram utilizadas as seguintes equações:

$$s_d = \sqrt{\frac{\sum(D_i - D_m)^2}{N - 1}}$$

$$t = \frac{D_m}{s_d}\sqrt{N}$$

Onde:

D_i = diferença entre os resultados individuais nos dois métodos.

D_m = média de todas as diferenças individuais.

Na Tabela 19 são apresentados os resultados individuais (em µg L^{-1}) da determinação de Hg em quatro amostras de $MP_{2,5}$ pelos dois métodos (ICP-MS e HR CV AAS), bem como os valores de D_i e D_m necessários aos cálculos.

Tabela 19 – Resultados (em µg L^{-1}) para Hg obtidos por ICP-MS e CV HR-CS AAS. Valores de D_i e D_m.

$MP_{2,5}$	ICP-MS	CV HR-CS AAS	D_i	$D_i - D_m$	$(D_i - D_m)^2$
F39	4,3	3,2	1,1	0,6	0,40
F44	3,8	3,2	0,7	0,2	0,04
F55	1,1	1,2	-0,1	-0,6	0,34
F06	6,9	6,7	0,2	-0,2	0,06
			D_m = 0 ,45		∑ 0,83

Assim:

$$s_d = \sqrt{\frac{0,83}{4 - 1}} = 0,53$$

$$t = \frac{0,45}{0,53}\sqrt{4} = 1,71 \text{ (}t\text{ calculado)}$$

O valor de *t* tabelado com 95% de nível de confiança para 3 graus de liberdade é 3,182. Portanto, o t_{calc} é menor que o t_{tab} e assim não há diferença significativa entre os dois método neste nível de confiança.

4.5 COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO MP ATMOSFÉRICO DA ESTAÇÃO DA LAPA - MP_{10} e $MP_{2,5}$

Considerando que o ar ambiente da Estação da Lapa é intensamente influenciado pelas emissões de veículos pesados movidos a diesel. O conhecimento do panorama deste combustível em relação à adição de biodiesel nos períodos amostrados pode fundamentar parte das discussões que serão realizadas a partir desta seção.

Em dezembro de 2004 foi lançado o Programa Brasileiro de Produção e Uso do Biodiesel-PNPB. Em janeiro de 2005 foi publicada a Lei nº 11.097 que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira, incluindo a adição facultativa de 2% do biodiesel no diesel, B2. A partir de 2008 ocorreu a obrigatoriedade da mistura de 2% de biodiesel, porém, em julho de 2008 foi autorizado o aumento para 3% (B3) (Resolução nº 2 do Conselho Nacional de Política Energética-CNPE). Em julho de 2009 entrou em vigor o B4 com a adição de 4% de biodiesel. Em outubro de 2009 foi anunciada a adição de 5% de biodiesel, a qual foi antecipada em três anos, tendo em vista o que havia sido previsto em lei através da Resolução CNPE, nº 6/2009, sendo obrigatório o B5 a partir de primeiro de janeiro de 2010 (GOES et al., 2010).

Com base nessas informações é muito provável que em julho de 2005, seis meses após a publicação da Lei nº 11.097, o óleo diesel utilizado pela frota de ônibus no mês de julho, período em que ocorreu amostragem do ano de 2005, não tinha a adição de biodiesel, visto que segundo esta lei a adição de 2% de biodiesel ao diesel era facultativa. Todavia a partir de janeiro de 2010, o diesel comercializado era o B5, ou no mínimo o B4 cuja formulação permaneceu em vigor até 2009. Logo as amostras MP coletadas em 2010 foram caracterizadas pela transição de B0 para B5.

No estudo da composição elementar foram analisadas um total de 35 amostras de MP_{10} do ano de 2005, 30 amostras de MP_{10} do ano de 2010 e 32 amostras de $MP_{2,5}$ do ano de 2010.

Na investigação da composição elementar não foi possível quantificar o elemento Se, pois suas concentrações estiveram abaixo do limite de quantificação na maioria das amostras, portanto, esse elemento não será considerado nos resultados apresentados a seguir.

Para melhor entendimento e discussão dos resultados, os elementos traço investigados foram divididos em dois grupos: elementos minoritários (As, Cd, Co, Hg, Ni, Pb, Sb, Sn e V) e majoritários (Ba, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn e Zn).

Os resultados das determinações dos elementos traço investigados em MP_{10} do ano de 2005, MP_{10} do ano de 2010 e $MP_{2,5}$ do ano de 2010 são apresentados na Tabela 20, Figura 18 e Figura 19. Visto que as frações do MP diretamente comparáveis são as frações MP_{10} e $MP_{2,5}$ do ano 2010, e, MP_{10} do ano de 2005 com MP_{10} do ano de 2010, nas discussões a seguir serão considerados este critério para análise dos resultados.

As concentrações médias para os elementos minoritários revelaram que os maiores valores no período de 2005 (amostras de MP_{10}) foram apresentados por Ni, Pb, Sb, Sn e V, respectivamente, 3,04; 9,05; 1,60; 3,10 e 2,63 ng m^{-3}. Em 2010 as maiores concentrações foram para Hg, Ni, Pb, Sn e V, cujas concentrações na fração MP_{10} foram, respectivamente, 4,52; 4,53; 7,33; 4,41 e 5,68 ng m^{-3} e na fração $MP_{2,5}$, 2,68; 3,02; 4,57; 1,32 e 2,96 ng m^{-3}.

Tabela 20 – Concentrações médias em ng m^{-3} dos elementos traço em material particulado atmosférico da Estação da Lapa.

Elemento	MP_{10} (2005) n=35				MP_{10} (2010) n=30				$MP_{2,5}$ (2010) n=32			
	Média	**DP**	**Min**	**Max**	**Média**	**DP**	**Min**	**Max**	**Média**	**DP**	**Min**	**Max**
As	0,48	0,24	0,19	1,03	0,79	0,89	0,22	5,06	0,59	0,54	0,21	2,21
Cd	0,32	0,19	0,09	0,91	0,21	0,16	0,03	0,67	0,12	0,07	0,04	0,30
Co	0,76	0,44	0,20	1,76	0,85	0,50	0,19	2,22	0,59	0,31	0,20	1,17
Hg	0,70	0,52	0,21	2,10	4,52	4,22	0,25	16,59	2,68	1,50	0,23	7,52
Ni	3,04	1,33	1,84	7,50	4,53	1,89	1,85	8,22	3,02	0,84	1,88	4,13
Pb	9,05	6,49	1,37	24,89	7,33	4,49	1,64	20,86	4,57	3,56	1,02	16,02
Sb	1,60	1,67	0,28	9,20	2,15	1,28	0,49	5,65	1,02	0,76	0,11	3,08
Sn	3,10	2,64	0,75	15,88	4,41	2,46	1,18	10,40	1,32	0,91	0,36	3,59
V	2,63	2,21	0,39	8,19	5,68	3,13	1,13	12,42	2,96	2,52	0,59	10,09
Ba	**619**	**340**	**155**	**1394**	**587**	**316**	**122**	**1301**	**165**	**91,9**	**35,0**	**372**
Ca	**1952**	**1553**	**342**	**6549**	**5260**	**3027**	**1255**	**13571**	**2759**	**1280**	**1037**	**5732**
Cu	**42,3**	**28,6**	**14,7**	**184**	**169**	**54,2**	**55,5**	**263**	**107**	**37,1**	**57,1**	**196**
Fe	**3529**	**1966**	**1007**	**8123**	**5190**	**2724**	**1330**	**10800**	**2101**	**1200**	**911**	**4740**
Mg	**479**	**332,7**	**113**	**1416**	**1907**	**943**	**563**	**4377**	**947**	**511**	**170**	**2257**
Mn	**253**	**238,9**	**25,9**	**1132**	**99,8**	**63,2**	**23,1**	**273**	**38,5**	**23,1**	**7,23**	**94,3**
Zn	**123**	**70,0**	**30,6**	**293**	**145**	**67,3**	**38,7**	**276**	**85,9**	**53,6**	**21,5**	**255**

DP = desvio padrão Min = mínimo Max = máximo .

Elementos minoritários em fonte normal e elementos majoritários em negrito.

A concentração média de Hg determinada no MP_{10} em 2005 (0,70 ng m^{-3}) se destaca em relação à determinada no MP_{10} em 2010 (4,52 ng m^{-3}) por apresentar concentração significativamente menor. Com relação ao $MP_{2,5}$ a concentração determinada (2,68 ng m^{-3}) foi menor do que a do MP_{10} 2010 (4,52 ng m^{-3}).

É possível observar que, a fração MP_{10} de 2010 (Figura 18), apresentou as maiores concentrações em elementos traço que o material particulado fino $MP_{2,5}$. Vale ressaltar que a fração MP_{10} inclui a fração $MP_{2,5}$.

Comparando-se as duas frações MP_{10}, foi observado que as amostras coletadas em 2010, à exceção de Cd e Pb, apresentaram maior concentração para a maioria dos elementos traços investigados.

Os elementos As, Cd e Co apresentaram as menores concentrações médias obtidas considerando todas as frações do MP estudadas (Tabela 20, Figura 18).

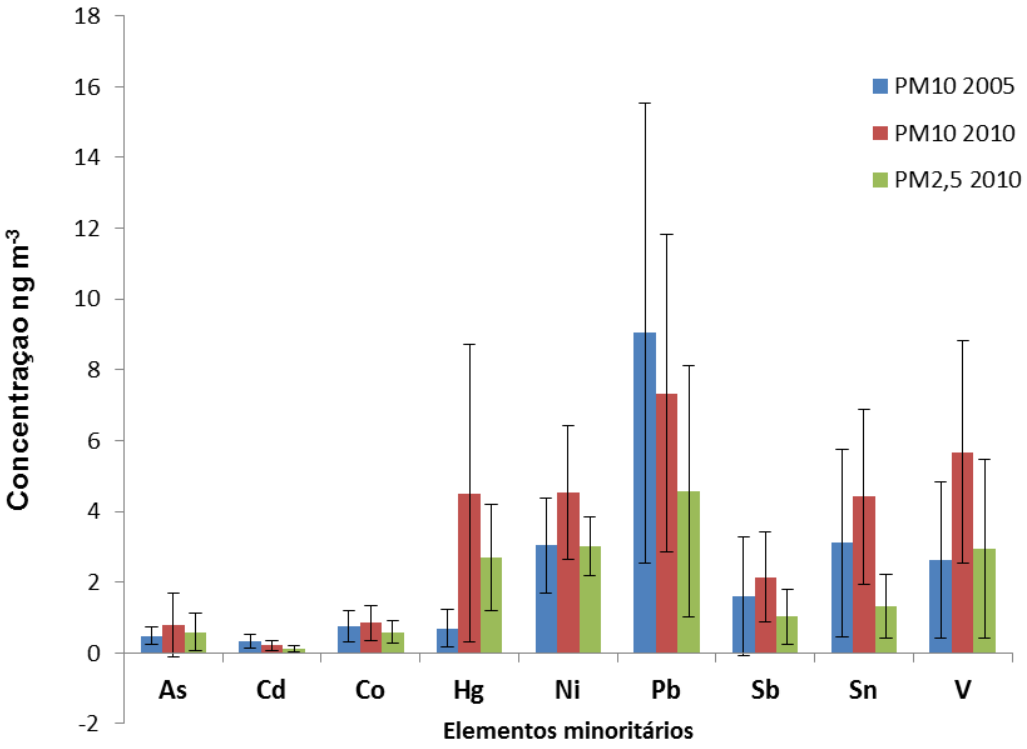

Figura 18 – Concentrações médias dos elementos minoritários em MP_{10} (período 2005), MP_{10} (período 2010) e $MP_{2,5}$ (período 2010). As barras indicam ± o desvio padrão.

No interior da Estação da Lapa as principais fontes de elementos minoritários estão associadas à ressuspensão do solo e a frota veicular. É importante considerar que o óleo lubrificante contém quantidades traço de Mn, Co, Cd e Pb usado como aditivo; bem como, que o material utilizado no balanceamento das rodas contém Pb com aproximadamente 5% de As; que o desgaste de lonas de freio e a combustão de combustíveis fósseis são os principais responsáveis pela emissão de Sb; que os metais Ni e Cr são componentes das ligas metálicas dos motores veiculares. E ainda, que as emissões de Ni e V estão principalmente associadas à combustão de produtos residuais a partir do refino do óleo cru, nos quais são metais abundantes (HAYS et al., 2011; LOYOLA et al., 2009; MIRAVET et al., 2007; MORENO et al., 2010; WANG et al., 2003).

Entre os elementos majoritários (Tabela 20, Figura 19) as maiores concentrações encontradas foram para Ba, Ca, Fe e Mg, tanto em MP_{10} como em $MP_{2,5}$. Os valores médios em MP_{10} do ano de 2005 foram, respectivamente, 619; 1952; 3529 e 479 ng m^{-3}; em MP_{10} do ano de 2010 foram, respectivamente, 587; 5260; 5190 e 1907 ng m^{-3} e em $MP_{2,5}$ 165; 2759; 2101; 947 ng m^{-3}.

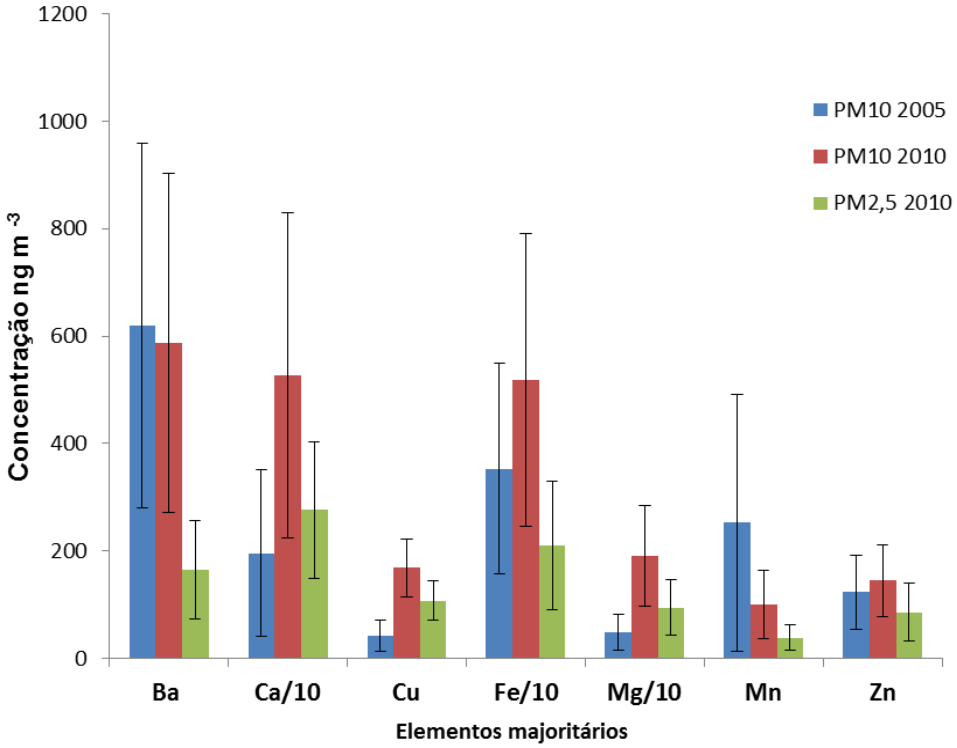

Figura 19 – Concentrações médias dos elementos majoritários em MP_{10} (período 2005), MP_{10} (período 2010) e $MP_{2,5}$ (período 2010). As barras indicam ± o desvio padrão.

Comparando-se as concentrações dos elementos no MP_{10} do ano de 2005 e 2010 foi observado que Ba se mantém praticamente constante ao passo que, Ca, Fe e Mg apresentaram concentração maior em 2010, sendo que para Mg a concentração foi quase quatro vezes maior em relação ao período de 2005. O elemento Mn merece destaque por apresentar redução em sua concentração na fração MP_{10} do período de 2010.

Nas frações MP_{10} de 2010 e $MP_{2,5}$ novamente é observado que a fração grossa (MP_{10}) apresenta as maiores concentrações para os elementos majoritários. As menores concentrações encontradas foram para Cu, Mn e Zn, sendo que o elemento Mn apresentou a menor concentração na fração fina ($MP_{2,5}$).

Embora Ca, Fe e Mg sejam oriundos principalmente da ressuspensão de poeira das vias de tráfego e da crosta terrestre, estudos confirmam que na exaustão dos motores e na composição do óleo diesel, biodiesel e lubrificantes são alguns dos elementos mais abundantes (AGARWAL et al., 2011; DWIVEDI et al., 2006; WANG et al, 2003). Os elementos Ba, Cu e Zn são elementos traçadores de emissões veiculares, a presença destes no material particulado está mais associado ao desgaste do que a combustão. Entretanto, Ba também é utilizado como sulfato de bário ($BaSO_4$) em combustível diesel para suprimir a produção de fumaça. Compostos de Zn e Cu são adicionados a óleos lubrificantes para reduzir o desgaste e oxidação. Além disso, Zn e Cu são utilizados na fabricação de pneus (CHELLAM et al., 2005; HUNG-LUNG e YAO-SHENG, 2009).

4.6 CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS POR TURNO

A comparação entre os turnos da manhã, tarde e noite para as amostras de de MP (Figura 20), revelou que os turnos da manhã e tarde apresentaram as concentrações mais elevadas. Pela manhã a coleta ocorreu das 07:00 às 13:00 horas e à tarde ocorreu das 13:30 às 20:00 horas, estes períodos de coleta compreendem os horários de maior movimento de ônibus e de pessoas na Estação da Lapa. Em MP_{10} 2005, os elementos que apresentaram concentrações mais elevadas no turno da noite em relação a um dos turnos de *rush* foram Hg e Sb. O

elemento Cu manteve concentrações similares nos três turnos de amostragem (Figura 20a).

Nas frações MP_{10} e $MP_{2,5}$ (Figura 20, b e c), 2010, comportamento similar (Figura 20a) é observado. Os turnos de *rush* (manhã e tarde) são caracterizados por apresentarem as concentrações mais elevadas dos elementos traço, enquanto que no turno da noite, período em que o fluxo de transporte e de passageiros é reduzido, as concentrações são geralmente mais baixas. O elemento As em MP_{10} 2010 apresentou um comportamento atípico, pois no período da noite a concentração foi maior, porém ao se observar os resultados individuais o mesmo apresentou em uma das amostragens da noite uma situação de concentração bem mais elevada, o que favoreceu o aumento na concentração média da noite em relação aos demais turnos. Em se tratando do elemento Cu, observa-se que não há grande diferença entre as concentrações encontradas nos três turnos.

Considerando-se os períodos da manhã e tarde em conjunto (soma das concentrações atmosféricas) caracterizados por intensa movimentação de ônibus e passageiros na estação, em contraste com o período da noite, turno de menor movimento; observa-se que em MP_{10} 2005, nos turnos de *rush*, a concentração atmosférica dos elementos traço compreendeu aproximadamente entre 65% a 90% do total emitido (Figura 21 a). Em MP_{10} de 2010 (Figura 21 b), a soma das concentrações atmosféricas dos turnos da manhã e tarde, representou 58% a 87% de elementos traço sendo emitidos nesses turnos de maior tráfego e em $MP_{2,5}$ compreendeu 62% a 85% (Figura 21 c).

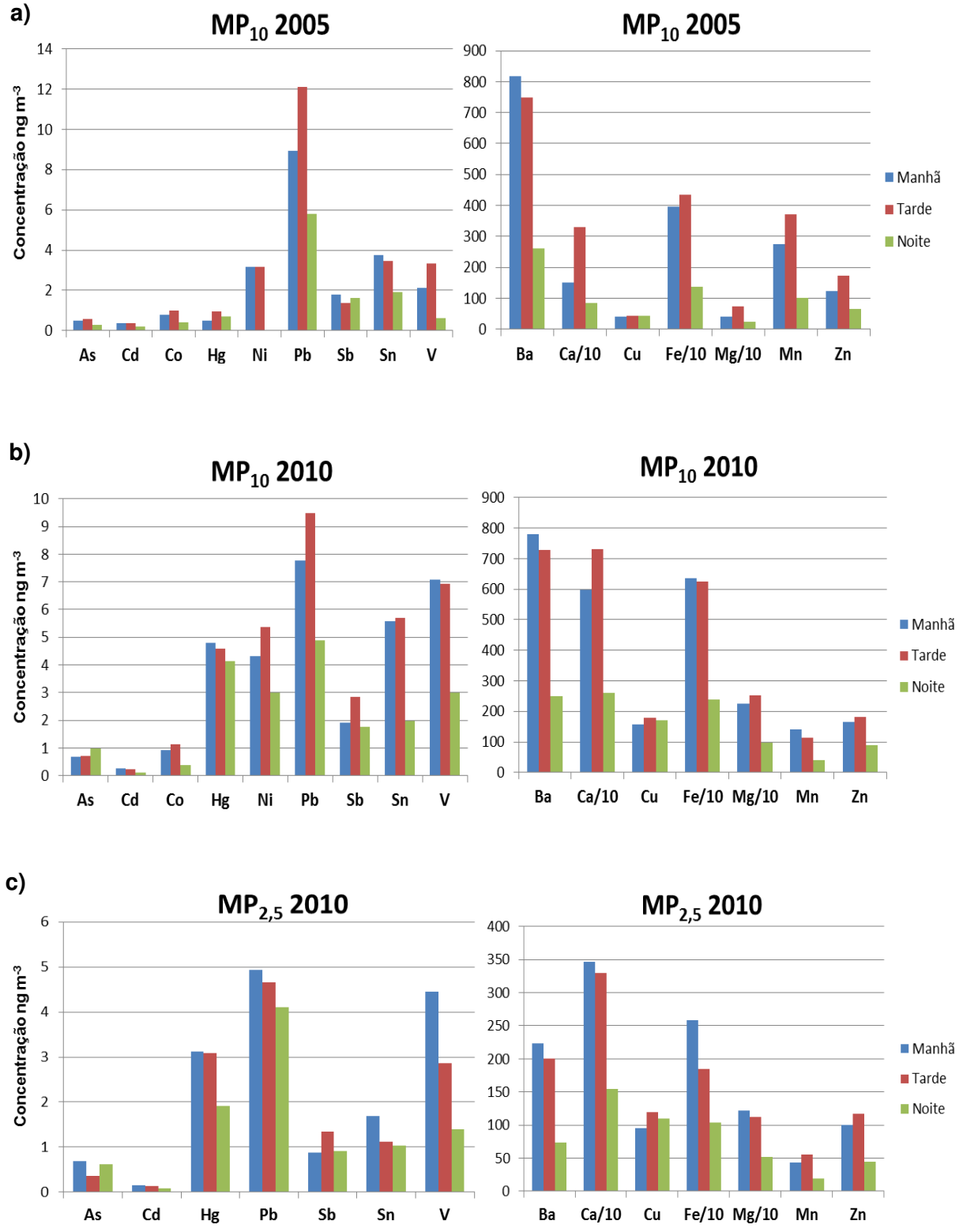

Figura 20 – Concentrações médias por turno (manhã, tarde e noite) de elementos traço em a) MP_{10} de 2005, b) MP_{10} de 2010 e c) $MP_{2,5}$ 2010.

Figura 21 – Distribuição percentual dos elementos por turno em a) MP_{10} de 2005, b) MP_{10} de 2010 e c) $MP_{2,5}$ 2010.

4.7 EVOLUÇÃO DOS NÍVEIS DE CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR EM MP_{10}

Comparando-se as concentrações médias de todos os elementos determinados nas amostras de MP_{10} de 2005 e 2010 (Tabela 21), foram observados aumentos na concentração dos elementos As, Co, Hg, Ni, Sb, Sn, V, Ca, Cu, Fe, Mg e Zn, e diminuição para Cd, Pb, Ba e Mn. Os maiores aumentos em concentração ocorreram para Hg, 6,44 vezes; Cu e Mg, 3,98 vezes; e Ca 2,69 vezes maiores em 2010 quando comparadas com as determinadas em 2005. Dentre os elementos em que ocorreu decréscimo em 2010, Cd e Mn se destacam, Cd foi 1,55 vezes menor, e Mn 2,53 vezes menor quando comparada ao período de 2005.

Os elementos Pb, As, Cd, Hg, e Ni cujas concentrações no ar são regulamentadas pela EPA, WHO e União Européia (Tabela 21) apresentaram valores abaixo dos valores limites estabelecidos em todas as amostras de MP_{10} . O elemento Mn em MP_{10} de 2005 foi superior ao limite estabelecido pela WHO.

Tabela 21 - Evolução dos níveis de concentração média elementar (valores em ng m^{-3}) em MP_{10} da Estação da Lapa e diretrizes da EPA (2008), WHO (2000) e União Européia.

Elemento	MP_{10} (2005)	MP_{10} (2010)	Razão 2010/2005	EPA	WHO	União Européia
As	0,48	0,79	1,64			6
Cd	0,32	0,21	0,65		5	5
Co	0,76	0,85	1,12			
Hg	0,7	4,52	6,44		100	
Ni	3,04	4,53	1,49			20
Pb	9,05	7,33	0,81	150	500	500
Sb	1,6	2,15	1,34			
Sn	3,1	4,41	1,42			
V	2,63	5,68	2,16			
Ba	619	587	0,95			
Ca	1952	5260	2,69			
Cu	42,3	169	3,98			
Fe	3529	5190	1,47			
Mg	479	1907	3,98			
Mn	253	99,8	0,39		150	
Zn	123	145	1,18			

Se por um lado, o aumento nos níveis de concentração dos elementos entre 2005 e 2010, é coerente com o aumento na concentração de MP em suspensão, como apontado na sessão 4.1. Por outro lado, supõe-se que a redução dos níveis de concentração dos elementos Cd e Mn pode estar relacionada a uma série de fatores, destacando-se: melhoria do desempenho dos motores a diesel; uso de catalisadores com finalidade de reduzir os impactos nocivos das emissões; melhoria na qualidade dos combustíveis e mudança no perfil do combustível, com a introdução do biodiesel.

4.8 FATOR DE ENRIQUECIMENTO

A interpretação do fator de enriquecimento (FE) está baseada no fato de que metais originados de fontes bem definidas, tal como a crosta terrestre podem ser distinguidos de outros metais derivados de fontes antrópicas (LOYOLA et al., 2009).

Elementos traço em MP são provenientes de várias fontes as quais incluem a crosta terrestre, oceano, atividade vulcânica, biosfera, e inúmeros processos antrópicos tais como, queima de combustíveis fósseis, incineração de resíduos e processamento de minérios. O grau no qual o metal traço está enriquecido no material particulado relativo a uma fonte específica, pode ser avaliado em uma primeira aproximação usando o fator de enriquecimento (KULKARNI et al., 2007, MANOLI et al., 2002; PEREIRA et al., 2007)

O FE é calculado considerando um elemento de referência, dentre estes, Al, Si e Fe são comumente utilizados com este propósito. O cálculo considera a relação entre o elemento de referência e o elemento investigado através da abundância dos mesmos na crosta terrestre e as concentrações encontradas no material particulado, conforme a expressão:

$$FE = (C_{xp} / C_{Rp}) / (C_{xc} / C_{Rc})$$

Onde:

C_{xp} = Concentração do elemento traço no material particulado;

C_{Rp} = Concentração do elemento de referência no material particulado;

C_{xc} = Concentração do elemento traço na crosta;

C_{Rc} = Concentração do elemento de referência na crosta.

Por convenção um valor de FE < 10 é uma indicação de que o elemento traço no MP tem como principal fonte a crosta, ou seja, é oriundo de processos naturais, assim o é elemento é considerado não enriquecido. Por outro lado, um valor de FE > 10 indica que há uma significante proporção do elemento cuja fonte não é crosta, ou seja, é de origem antrópica e o elemento é considerado enriquecido. O FE é uma classificação aproximada, mas é usada na interpretação da química do material particulado atmosférico.

Os FE's para os elementos investigados neste trabalho foram determinados considerando como elemento de referência o Fe, estes resultados estão na Tabela 22.

Tabela 22 – Fatores de enriquecimento para os elementos investigados no material particulado atmosférico da Estação da Lapa. Em negrito FE>10.

Elemento	MP_{10} (2005)	MP_{10} (2010)	$MP_{2,5}$ (2010)
As	5	5	**10**
Cd	**35**	**16**	**22**
Co	0,5	0,4	0,6
Hg	**154**	**674**	**989**
Ni	0,5	0,5	0,9
Pb	**12**	7	**10**
Sb	**141**	**128**	**151**
Sn	**26**	**25**	**19**
V	0,3	0,5	0,6
Ba	**28**	**18**	**12**
Ca	0,7	1,3	1,7
Cu	**11**	**30**	**47**
Fe	1	1	1
Mg	0,3	0,8	1,0
Mn	4	1	1
Zn	**28**	**23**	**33**

Os elementos que apresentaram FE>10 em MP_{10} de 2005 foram Ba, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb, Sn e Zn; em MP_{10} de 2010 foram os mesmos elementos listados anteriormente, exceto Pb. Em $MP_{2,5}$ os elementos que apresentaram FE>10 foram As, Ba, Cd, Cu, Hg, Pb, Sb, Sn e Zn. Estes resultados indicam os elementos de origem antrópica, nas amostras MP_{10} e $MP_{2,5}$ estudadas. Entre os elementos enriquecidos estão, As, Cd, Hg, Pb e Sb que compõem a lista da EPA dos poluentes tóxicos atmosféricos.

Considerando que as partículas atmosféricas da fração $MP_{2,5}$ penetram mais profundamente nos pulmões e podem alcançar a região alveolar, espera-se que os efeitos dos elementos nesta fração sejam mais nocivos à saúde humana. Embora As, Cd e Pb tenham sido encontrados em concentrações abaixo do limite estabelecido pela EPA e União Européia, e para os demais elementos não seja possível indicar os riscos à saúde, haja vista não existir padrões estabelecidos, ainda assim há razões para preocupação em relação à presença de metais e metalóides no MP.

4.9 CONSIDERAÇÔES SOBRE OS ELEMENTOS ASSOCIADOS À CROSTA

Os elementos Fe, Ca, Mg, Si, Na, S, Al e K são os principais componentes da crosta e do solo. As grandes quantidades destes elementos presentes em MP_{10} são atribuídas à ressuspensão da poeira das vias de tráfego. Porém vários estudos demonstram que a poeira ressuspensa das vias de tráfego está enriquecida em muitos elementos que são emitidos a partir de fonte antrópica (LOUGH et al., 2005; RAUCH et al., 2000; SPADA et al., 2012, STERNBECK et al., 2002). Os fatores de enriquecimento apresentados na seção anterior apoiam esta observação.

Os elementos associados à crosta (Fe, Ca e Mg), determinados neste estudo na fração MP_{10} de 2010, podem ser considerados sob um outro aspecto, o que pode indicar que os mesmos estão associados à emissão por outras fontes, além da crosta terrestre.

Segundo Lutgens e Tarbuck (apud LOUGH et al., 2005) o material da crosta contém cerca de 5% de Fe, 3,6% de Ca, 2,1% de Mg, 2,8% de Na, 28% de Si e

8,1% de Al. Nos estudos de LOUGH et al. (2005) em MP_{10} foram encontrados em média para Fe (4,5 ± 1,7%), Ca (4,2 ± 0,9%), Mg (1,1 ± 0,2%), Si (3,9 ± 0,8%), Na (2,2 ± 0,8%), S (0,84 ± 0,26%), Al (0,69 ± 0,24%), e K (0,41 ± 0,10%). Neste trabalho os autores propuseram que, como Si e Al apresentaram conteúdo muito menor ao encontrado na crosta e Fe, Ca, Na, Mg estiveram presentes em proporção semelhante às encontradas nos materiais da crosta, isto indica que estes últimos elementos tem fonte de tráfego importante que podem contribuir com o enriquecimento da poeira.

No presente estudo a proporção em massa dos elementos em MP_{10} na Estação da Lapa foram em média para Fe (3,5 ± 0,9%), Ca (4,1± 2,1%) e Mg (1,5 ± 0,7%). Como pode ser observado nas informações resumidas na Tabela 23, tais resultados estão de acordo com os resultados obtidos por LOUGH et al. (2005) e se assemelham à proporção encontrada nos materiais da crosta.

Tabela 23 – Proporção dos elementos (%) Ca, Mg e Fe na crosta e em MP_{10} de Lough et al. (2005) e neste trabalho.

	Proporção dos elementos (%)		
	Ca	Mg	Fe
Crosta	3,6	2,1	5,0
Lough et al. (2005)	4,2	1,1	4,5
Neste Trabalho	4,1	1,5	3,5

Embora Ca e Mg segundo os cálculos do fator de enriquecimento tenham sugerido não enriquecimento, é possível indicar pela proporção em massa de MP_{10} da Estação da Lapa, que os elementos Fe, Ca e Mg tem contribuição de outras fontes.

Algumas fontes importantes de tráfego para os elementos Ca e Mg incluem a combustão do diesel, biodiesel e aditivos do óleo do motor, e para o Fe, o desgaste de motores, pneus e freios.

4.10 COMPARAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO MP

Na Tabela 24, são apresentados os resultados da determinação de alguns elementos nas frações MP_{10} e $MP_{2,5}$ obtidos neste estudo e da literatura aberta relacionados a ambientes sujeitos às emissões do tráfego. Poucos trabalhos encontrados na literatura foram realizados em estações de transbordo. A maioria dos trabalhos realizados em túneis focaram fatores de emissão e não as concentrações no ar interior.

A comparação dos resultados para fração MP_{10} mostrou que as concentrações encontradas na Estação da Lapa para Cd, Cu, Fe, Mn e Zn foram coerentes com os valores encontrados por Sternbeck et al. (2002) em um túnel na Suécia. No entanto foram significativamente menores para Pb e maiores para Ca e Ba.

As diferenças encontradas entre resultados para MP_{10} no presente trabalho e os de Loyola et al. (2009) em uma Estação de ônibus do Rio de Janeiro; mostraram que na Estação da Lapa, as concentrações de Ca e Mg foram menores e Cu, Fe e Zn foram maiores. Como a Estação do Rio de Janeiro é um ambiente aberto o qual permite a circulação do ar, é possível inferir que o ambiente semiconfinado da Estação Lapa, o qual não permite a dispersão dos poluentes, tenha contribuído para essas diferenças.

Os resultados apresentados por Pereira et al. (2007) na Estação da Lapa foram muito discrepantes aos encontrados em 2010, no presente trabalho as concentrações para Cu, Fe, Mn e Zn foram maiores. Supõe-se que estas diferenças sejam devidas ao procedimento de extração empregado (extração ácida com HNO_3, HCl e H_2O em placa aquecedora) e à técnica empregada (ICP OES) na determinação dos elementos.

Na fração $MP_{2,5}$ as concentrações para As e Sb na Estação da Lapa foram concordantes com os resultados de Hung-Lung e Yao-Sheng (2009). Os resultados para Cd, Co, Pb e Zn foram menores que os encontrados em todos os túneis reportados na Tabela 24.

Tabela 24 – Resultados da determinação elementar em alguns trabalhos em ambientes influenciados pelas emissões do tráfego. Em negrito tem-se os resultados obtidos neste trabalho, (média da concentração, ng m^{-3}).

Referências	Local de Amostragem	Fração	Elementos													
			As	**Cd**	**Co**	**Ni**	**Pb**	**Sb**	**V**	**Ba**	**Ca**	**Cu**	**Fe**	**Mg**	**Mn**	**Zn**
HUNG-LUNG; YAO-SHENG (2009)	Túnel	$MP_{2,5}$	1,0	2,0	10	420	160	1,4	20	22	2670	50	4170	610	220	570
CHELLAM et al. (2005)	Túnel	$MP_{2,5}$	<LQ	<LQ	1,6	49,3	18,7	ND	5,3	173	ND	140	2472	337	39	261
LONATI et al. (2005)	Túnel	$MP_{2,5}$	ND	8,3	ND	9,4	69,4	ND	8,8	ND	3600	249	3500	ND	17,3	276,5
STERNBECK et al. (2002)	Túnel	MP_{10}	ND	0,5	ND	ND	46	28	15	111	511	152	4050	212	55	191
FONDELLI et al. (2008)	Ônibus	$MP_{2,5}$	ND	ND	ND	<LQ	ND	ND	ND	ND	820	52	1290	<LQ	<LQ	54
LOYOLA et al. (2009)	Estação de ônibus	MP_{10}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	11145	26	1446	5361	ND	77
PEREIRA et al. (2007)	Estação de ônibus	MP_{10}	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,87	149	ND	9,68	5,78
Neste trabalho	**Estação de ônibus**	**MP_{10}**	**0,79**	**0,21**	**0,85**	**4,53**	**7,33**	**2,15**	**5,68**	**587**	**5260**	**169**	**5190**	**1907**	**99,8**	**145**
Neste trabalho	**Estação de ônibus**	**$MP_{2,5}$**	**0,59**	**0,12**	**0,59**	**3,01**	**4,57**	**1,02**	**2,96**	**165**	**2759**	**107**	**2101**	**947**	**38,5**	**85,9**

As concentrações para Ba, Mn e V em $MP_{2,5}$ foram comparáveis às encontradas por Chellam et al., (2005) em um túnel no Texas. Assim como Cu e Fe apresentaram resultados concordantes com todos os trabalhos listados. O Ni foi coerente com os resultados de Lonati et al. (2005).

4.11 CORRELAÇÃO ENTRE MP_{10} E $MP_{2,5}$

A Figura 22 (a e b), representa o gráfico da correlação entre MP_{10} e $MP_{2,5}$ do ano de 2010, considerando os resultados obtidos em concentração atmosférica das espécies metálicas (m/v) e concentração das espécies metálicas no material particulado (m/m) para todos os elementos investigados neste estudo, compondo uma única matriz de 398x398. Foram encontradas correlações satisfatórias entre MP_{10} e $MP_{2,5}$ para massa de partículas em suspensão por volume de ar, r= 0,87; bem como para massa de espécie metálica por massa de particulado, r= 0,80. Isto indica que as frações MP_{10} e $MP_{2,5}$ da Estação da Lapa refletem de maneira compatível as emissões oriundas do tráfego de veículos que caracterizam este ambiente, tanto com relação às concentrações (m/v) quanto com relação à composição das partículas (m/m).

Em concentração atmosférica a fração $MP_{2,5}$ considerando todos os elementos investigados corresponde a 0,39 da concentração da fração MP_{10}, e em concentração de partícula a fração $MP_{2,5}$ constitui 0,59 da fração MP_{10}, isto mostra que no ar a concentração de partículas tem maior contribuição da fração MP_{10} e em termos de massa de partícula por massa de particulado a fração mais fina, $MP_{2,5}$, constitui a maior proporção em massa.

A Figura 22 (c) representa o gráfico da correlação entre MP_{10} e $MP_{2,5}$ considerando os resultados para a concentração de partículas em suspensão obtidos em todo o período de coleta do ano de 2010. Como pode ser observado existe uma alta correlação entre MP_{10} e $MP_{2,5}$, r = 0,97. A concentração de $MP_{2,5}$ em suspensão corresponde a 0,60 da concentração de MP_{10} em suspensão.

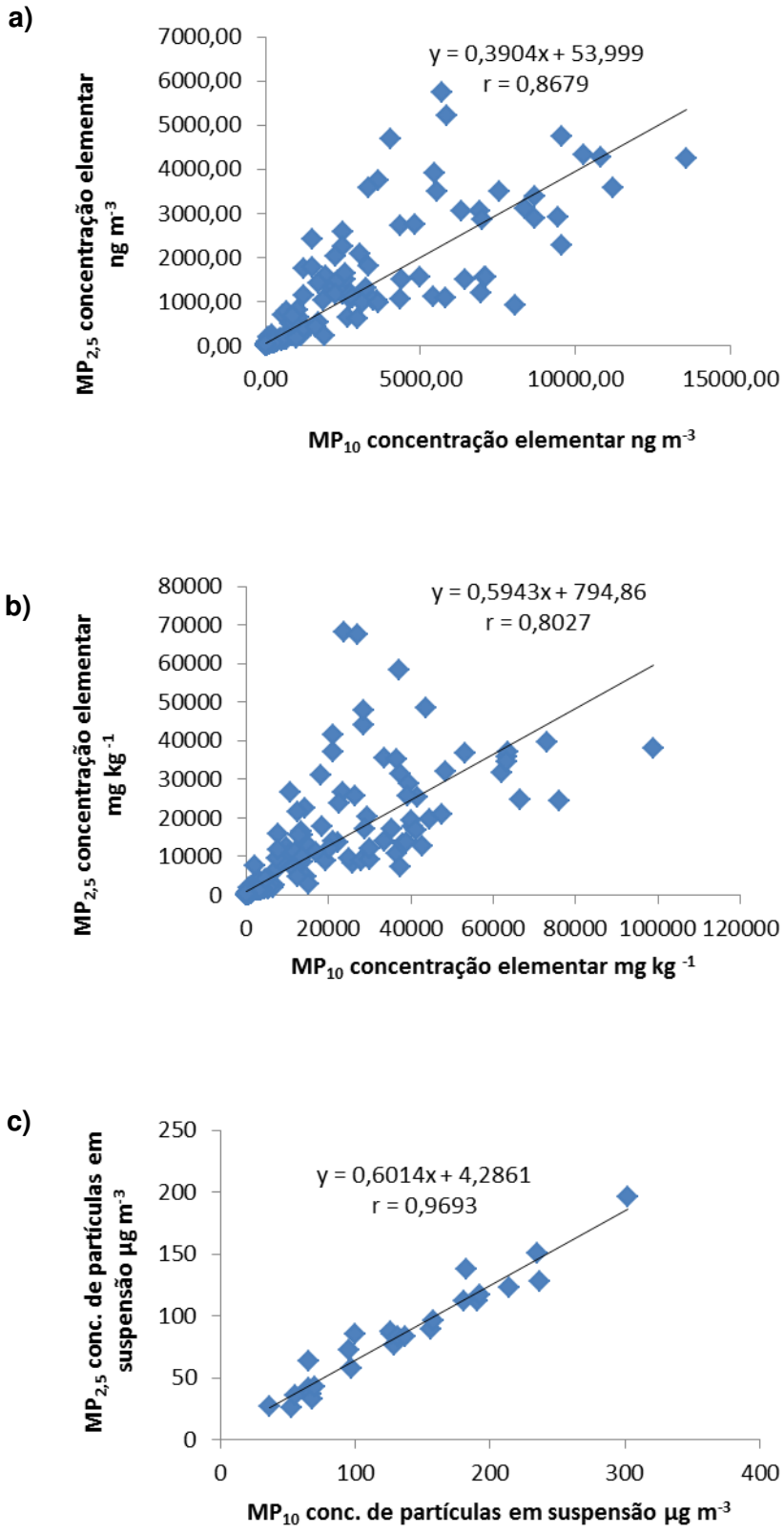

Figura 22– Correlação entre MP_{10} e $MP_{2,5}$ do ano de 2010. a) concentração atmosférica (m/v); b) concentração de partícula (m/m) e c) concentração de partículas em suspensão.

4.12 FONTES DOS ELEMENTOS NO MP

As correlações entre as concentrações dos elementos no MP da Estação da Lapa foram investigadas com o propósito de identificar os elementos que podem ter as mesmas fontes de emissão.

Para o cálculo da matriz de correlação foram considerados os resultados obtidos para MP_{10} e $MP_{2,5}$ nos turnos da manhã e tarde, pois estes são tipicamente caracterizados pelas emissões do tráfego. A Tabela 25 apresenta os coeficientes de correlação de Pearson para os elementos investigados em MP_{10} e em $MP_{2,5}$.

Na fração MP_{10} os elementos Ba, Fe, Ni e Sn apresentaram entre si boas correlações (r = 0,55 a 0,87) e, Sb e Pb se correlacionaram com r = 0,59. Isto indica que estes elementos podem ter a mesma fonte; Ba, Sb e Fe são alguns dos principais constituintes das lonas de freio e Ni, Pb e Sn são constituintes dessas lonas em pequenas quantidades (GRIESHOP et al., 2006; SPADA et al., 2012).

Uma correlação alta (r = 0,97) foi obtida para Ca e Mg, estes elementos juntamente com Fe são alguns dos principais componentes da crosta, porém as correlações fracas destes elementos com o Fe podem sugerir que existe fonte adicional de Ca e Mg; assim a exaustão dos motores pode ser uma fonte importante de emissão para estes elementos. Mg e Ca são usados como aditivo em óleo do motor, portanto, a combustão do óleo do motor é também uma fonte importante destes elementos no MP atmosférico oriundo do tráfego (HANDLER et al, 2008; HE et al., 2008, LIM et al., 2007; SCHAUER et al., 2006).

Entre os elementos Zn e Fe, Zn e Mn, Fe e Mn, Co e Fe, Co e Mn, e Co e Zn as correlações foram, respectivamente, r = 0,71; 0,63; 0,60; 083; 0,58 e 0,69; isto pode significar contribuições oriundas dos desgastes dos pneus. O elemento Zn é usado como ativador em pneus, e os elementos Fe, Mn e Co também têm sido associados ao desgaste dos pneus (CHELLAM et al., 2005; HE et al., 2008; SPADA et al., 2012, STERNBECK et al., 2002).

As correlações entre V e Ni, e V e Pb, foram respectivamente, (r = 0,65, e 0,72), sugerindo como fonte comum para a emissão destes elementos, a combustão do diesel. V e Ni são traçadores de combustão de óleo combustível e de produtos pesados do petróleo. Pb pode ser emitido a partir da queima de combustíveis, no

entanto, sua emissão atmosféricas tem se reduzido a partir eliminação do Pb na gasolina. Atualmente, uma fonte importante de Pb no MP atmosférico oriundo do tráfego, são os pesos das rodas que são lançados nas vias de circulação a partir dos veículos em movimento e são pulverizados pelo tráfego (CHO et al. 2011; LOUGH et al., 2005; SCHAUER et al., 2006; MORENO et al., 2010).

Na fração $MP_{2,5}$ as altas correlações entre Ba e Fe (r=0,82), Ba e Zn (r=0,69) e Fe e Zn (r=0,63) pode indicar que, na fração fina cujas partículas são principalmente oriundas da combustão, esses elementos podem ter como fonte a combustão do diesel, biodiesel e lubrificantes, pois compostos de Ba são usados para suprimir a produção de fumaça no diesel, Fe é um dos elementos mais abundantes no diesel, biodiesel e lubrificantes e Zn é usado como aditivo em lubrificantes para reduzir o desgaste e oxidação (AGARWAL et al., 2011; CHELLAM et al., 2005; DWIVEDI et al., 2006; LIM et al., 2007).

A alta correlação entre Ca e Mg (r=96) também se repete na fração fina corroborando que, há fonte adicional de Ca e Mg, neste caso a emissão através da combustão do óleo do motor e também do diesel e biodiesel são fontes importantes (AGARWAL et al. 2011; DWIVEDI et al., 2006; HANDLER et al., 2008; HE et al., 2008).

As altas correlações entre Fe e Co, Cd e Pb, Mn e Pb, Fe e Pb; Fe e V, V e Co, V e Cd, e V e Ni, respectivamente, r= 0,96; 0,71; 0,78; 0,79; 0,83; 0,86; 0,73 e 0,73 sugerem como fonte a exaustão dos motores através da combustão do diesel e biodiesel (HANDLER et al., 2008; HUNG-LUNG; YAO-SHENG, 2009).

Tabela 25 – Coeficientes de correlação de Pearson para os elementos determinados em MP_{10} e $MP_{2,5}$. Valores em negrito são estatisticamente significantes com 95% de nível de confiança.

MP_{10}

	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	Hg	Mg	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	V	Zn
As	1,00	0,26	**0,59**	0,45	0,35	0,38	0,37	-0,03	0,53	0,03	0,31	0,48	0,26	0,38	0,28	0,38
Ba		1,00	0,38	0,35	0,62	0,43	**0,83**	0,10	0,51	0,57	**0,72**	0,54	0,25	**0,87**	0,46	0,56
Ca			1,00	0,29	0,45	0,43	0,35	0,07	**0,97**	0,14	0,66	0,50	0,28	0,42	0,42	0,57
Cd				1,00	0,30	0,28	0,33	-0,08	0,34	0,11	0,41	0,32	0,28	0,37	0,44	0,22
Co					1,00	0,42	**0,83**	0,19	0,53	**0,58**	0,63	**0,94**	0,50	**0,78**	**0,75**	**0,69**
Cu						1,00	0,30	-0,20	0,46	0,28	0,38	0,47	0,11	0,35	0,15	0,26
Fe							1,00	0,24	0,48	**0,60**	**0,55**	**0,72**	0,34	**0,85**	0,62	**0,71**
Hg								1,00	0,03	0,51	0,01	0,05	-0,08	0,01	0,16	0,52
Mg									1,00	0,21	**0,72**	0,53	0,26	0,51	0,54	0,58
Mn										1,00	0,35	0,45	0,01	0,54	0,39	**0,63**
Ni											1,00	0,64	0,56	**0,75**	**0,65**	0,55
Pb												1,00	**0,59**	**0,76**	**0,72**	0,62
Sb													1,00	0,47	0,36	0,38
Sn														1,00	0,51	0,54
V															1,00	0,56
Zn																1,00

$MP_{2,5}$

	As	Ba	Ca	Cd	Co	Cu	Fe	Hg	Mg	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	V	Zn
As	1,00	-0,06	0,16	0,24	0,36	0,03	0,27	0,15	0,18	0,13	-0,02	0,19	0,00	-0,02	0,30	0,08
Ba		1,00	0,47	0,54	**0,73**	-0,03	**0,82**	0,31	0,54	0,54	0,23	0,69	0,35	0,74	**0,62**	**0,69**
Ca			1,00	0,32	0,33	0,13	0,31	0,28	**0,96**	0,06	0,19	0,31	0,13	0,14	0,26	0,28
Cd				1,00	0,77	0,21	0,78	**0,60**	0,38	**0,53**	0,35	**0,71**	0,36	0,44	**0,73**	0,26
Co					1,00	-0,10	**0,96**	**0,56**	0,43	0,56	0,44	0,70	0,43	0,60	**0,86**	0,52
Cu						1,00	0,01	0,11	0,09	0,18	-0,22	0,09	0,16	-0,24	-0,04	0,12
Fe							1,00	0,54	0,39	**0,65**	0,37	**0,79**	0,47	0,67	**0,83**	**0,63**
Hg								1,00	0,29	0,48	0,42	0,44	0,39	0,09	0,56	0,16
Mg									1,00	0,09	0,11	0,33	0,10	0,19	0,29	0,24
Mn										1,00	0,06	**0,78**	**0,66**	0,47	0,46	0,56
Ni											1,00	0,29	0,16	0,28	**0,73**	0,12
Pb												1,00	0,61	**0,77**	0,68	0,57
Sb													1,00	0,26	0,45	0,42
Sn														1,00	0,55	0,53
V															1,00	0,42
Zn																1,00

4.13 ABORDAGEM DOS RESULTADOS SOB A INTERPRETAÇÃO MULTIVARIADA

Nas abordagens que se seguem, os resultados obtidos para as concentrações dos elementos no MP empregando ICP-MS e ICP OES, foram transformados em uma matriz em que as linhas correspondem às amostras e as colunas às variáveis. Devido à ordem de grandeza das variáveis estudadas, para a PCA foi escolhido o autoescalonamento, matriz de dados de correlação. Neste, os dados da matriz são centrados na média e divididos cada um pelo desvio padrão, de forma que todos os elementos passam apresentar o mesmo peso; depois os dados foram processados mediante o emprego da análise de componentes principais.

4.13.1 Influência do tráfego de ônibus na emissão de elementos traço por turno de amostragem

Este estudo visa investigar a influência do tráfego de ônibus no interior da Estação da Lapa sobre as emissões de MP conforme o turno de amostragem, e identificar os elementos traço que mais se distinguem na composição das amostras de MP_{10} de 2005, MP_{10} 2010 e $MP_{2,5}$.

4.13.1.1 MP_{10} de 2005

Os resultados para MP_{10} de 2005 geraram uma matriz composta por 35 amostras e 16 variáveis (valores de concentrações dos elementos estudados), Apêndice A (Tabela A1). Em seguida, foram processados através da análise de componentes principais.

Na Tabela 26 são apresentados os percentuais da variância explicada das duas primeiras componentes principais. Conforme podemos observar, as duas primeiras componentes descrevem 68,5% da variância contida no conjunto de dados.

Tabela 26 – Variância explicada ao longo das componentes principais (PC).

Componente Principal	Variância explicada (%)
PC1	60,7
PC2	7,8
Variância acumulada	**68,5**

Através do gráfico de pesos (Figura 23), podemos observar que na PC1, todos os elementos apresentaram valores de pesos negativos, sendo que os elementos Cu, Hg, Sn e Sb, são os elementos que apresentaram menores valores de pesos em relação aos demais elementos. Os elementos As, Ba, Ca, Cd, Co, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, V e Zn apresentaram os maiores pesos, conforme pode ser observado na Tabela 27, contribuindo mais para a PC1, refletindo assim, a maior variabilidade em relação aos demais elementos nesta componente. Já na PC2, os elementos apresentaram valores de pesos positivos e negativos, sendo que o Sb é o elemento que apresentou o maior valor de peso negativo.

A análise dos pesos das variáveis nas PCs pode ser realizada por meio da análise do gráfico de pesos (Figura 23), ou através da tabela dos pesos (Tabela 27). Assim, tanto no gráfico, como na tabela podemos notar que, quanto maior o peso da variável, maior a sua contribuição para a discriminação das amostras.

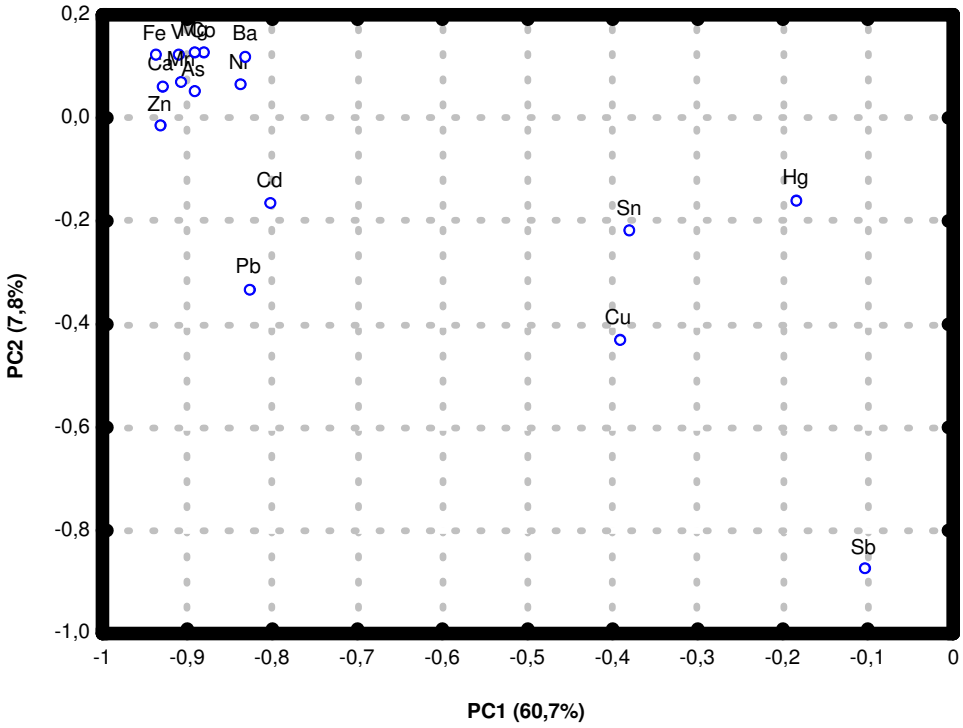

Figura 23- Gráfico de pesos, MP_{10} 2005

Tabela 27- Pesos das variáveis em relação às duas primeiras componentes principais, MP_{10} 2005.

Variáveis	PC1	PC2
As	-0,89	0,05
Ba	-0,83	0,12
Ca	-0,93	0,06
Cd	-0,80	-0,16
Co	-0,88	0,13
Cu	-0,39	-0,43
Fe	-0,94	0,12
Hg	-0,18	-0,16
Mg	-0,89	0,13
Mn	-0,91	0,07
Ni	-0,84	0,07
Pb	-0,83	-0,33
Sb	-0,11	-0,87
Sn	-0,38	-0,22
V	-0,91	0,12
Zn	-0,93	-0,01

A Figura 24, apresenta o gráfico de escores da PC1 versus PC2, onde pode ser observada uma tendência de separação por turno entre as amostras através da PC1. As amostras da manhã e tarde alocadas na parte negativa da PC1, presumem ter as maiores concentrações dos elementos (As, Ba, Ca, Cd, Co, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, V e Zn), enquanto que, as amostras da noite com escores positivos, de um modo geral apresentam as menores concentrações para esses elementos. Estes resultados, referentes ao MP_{10} 2005 corroboram com as médias obtidas por turno (Tabela 28) e podem presumir a influência do tráfego de ônibus e de embarque e desembarque de passageiros, nas emissões de material particulado no ambiente da Estação da Lapa. A influência maior é confirmada nos horários de *rush*, turnos da tarde e manhã, sendo que à tarde a ocorrência de dois horários de rush, entre 12:00 e 14:00 e no final da tarde e início da noite, entre17:30 e 19:00, favorece o aumento nas concentrações dos elementos traço. As amostras anômalas do turno da noite, N3-05 (sáb.), N6-05 (dom.) e N9-05 (sáb.) e da manhã M1-05 (sáb.) que apresentam os escores mais negativos na PC2, são esperadas ter as maiores concentrações de Sb, de fato a observação dos resultados individuais destas amostras revelam as maiores concentrações de Sb no respectivo turno.

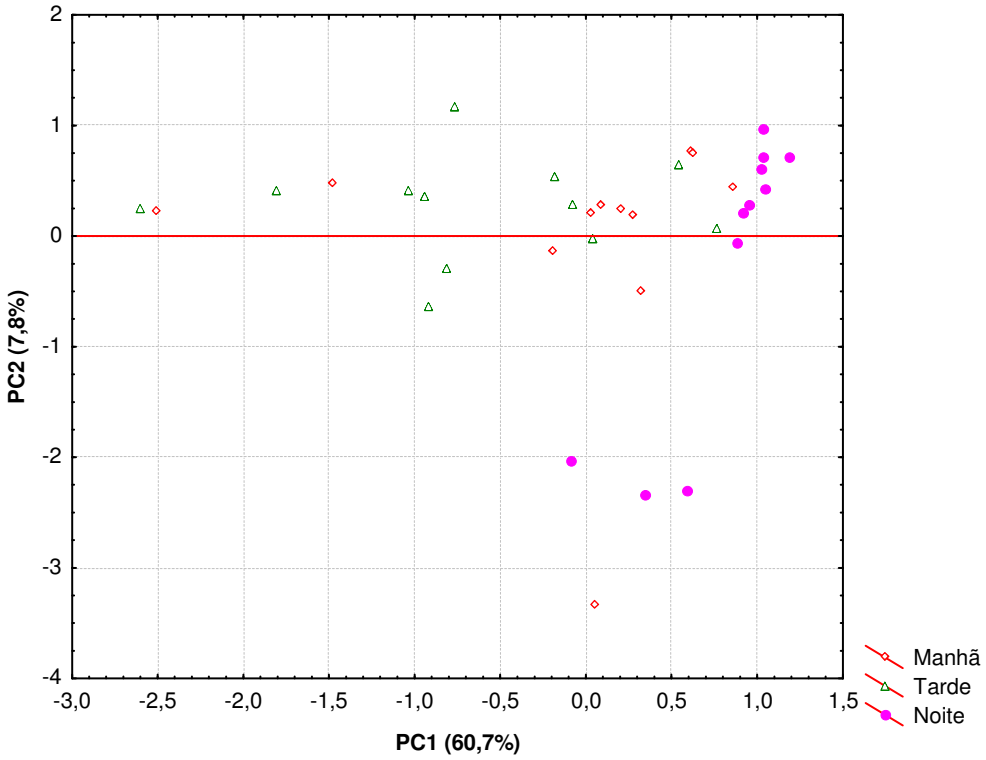

Figura 24- Gráfico de escores, MP_{10} 2005

Tabela 28- Concentrações médias (ng m^{-3}) dos elementos traço em MP_{10} de 2005

	Manhã	Tarde	Noite
As	0,51	0,59	0,29
Cd	0,38	0,38	0,20
Co	0,78	1,01	0,42
Hg	0,50	0,95	0,70
Ni	3,16	3,17	1,86
Pb	8,94	12,13	5,80
Sb	1,79	1,40	1,63
Sn	3,75	3,44	1,93
Ba	818	748	262
Ca	1504	3311	860
Cu	39,5	43,7	43,9
Fe	3953	4356	1384
Mg	410	736	252
Mn	274	371	101
V	2,13	3,35	0,63
Zn	124	174	65,9

4.13.1.2 MP_{10} de 2010

Os resultados para as amostras de MP_{10} de 2010 foram transformados em uma matriz composta por 30 amostras e 16 variáveis (APÊNDICE A (Tabela A1)) e processados através da análise de componentes principais.

Na Tabela 29 são apresentados os percentuais da variância explicada das duas primeiras componentes principais. Conforme podemos observar, as duas primeiras componentes descrevem 68,8% da variância contida no conjunto de dados.

Tabela 29 – Variância explicada ao longo das componentes principais (PC).

Componente Principal	Variância explicada (%)
PC1	55,9
PC2	12,8
Variância acumulada	**68,8**

Através do gráfico de pesos (Figura 25), podemos observar que na PC1, todos os elementos apresentaram valores de pesos negativos, sendo que os elementos Cd, Sb, Cu, As e Hg são os elementos com menores valores de pesos em relação aos demais elementos. Os elementos Ba, Ca, Co, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, V e Zn apresentaram os maiores pesos, conforme pode ser observado na Tabela 30, contribuindo mais para a PC1, refletindo assim, a maior variabilidade em relação aos demais elementos na PC1.

Na PC2, os elementos apresentaram valores de pesos positivos e negativos, sendo que esta componente se distingue essencialmente por As e Hg, estas variáveis apresentaram os maiores valores de pesos, que por sua vez, estão anticorrelacionadas.

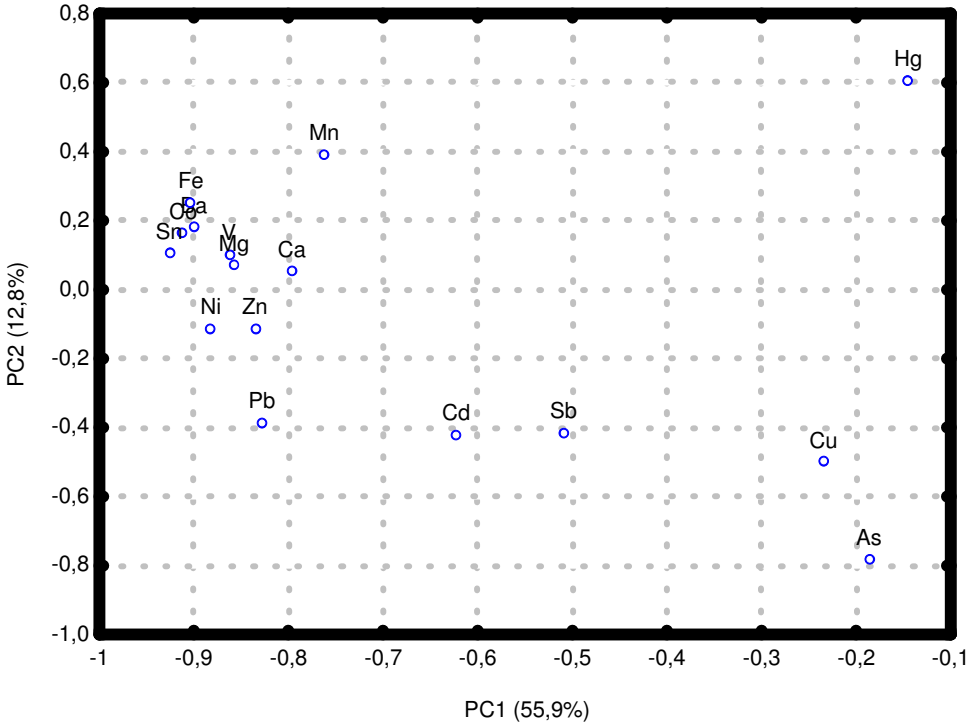

Figura 25- Gráfico de pesos, MP_{10} 2010.

Tabela 30- Pesos das variáveis em relação às duas primeiras componentes principais, MP_{10} 2010.

Variáveis	PC1	PC2
As	-0,19	-0,78
Ba	-0,90	0,18
Ca	-0,80	0,06
Cd	-0,62	-0,42
Co	-0,91	0,17
Cu	-0,24	-0,50
Fe	-0,90	0,26
Hg	-0,15	0,61
Mg	-0,86	0,07
Mn	-0,76	0,40
Ni	-0,88	-0,11
Pb	-0,83	-0,38
Sb	-0,51	-0,41
Sn	-0,93	0,11
V	-0,86	0,11
Zn	-0,84	-0,11

A Figura 26, mostra o gráfico de escores entre a PC1 e a PC2, onde é possível verificar que há uma tendência de separação por turno entre as amostras através da PC1, de modo que, há um grupo constituído de amostras da manhã e tarde, que apresentam de modo geral escores negativos e assim presumem ter as maiores concentrações dos elementos Ba, Ca, Co, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, V e Zn, que se distinguem na PC1, e amostras da noite com escores positivos, sugerindo que tais amostras podem ter as menores concentrações para esses elementos. Estes resultados estão de acordo com as concentrações médias obtidas por turno para os elementos que se distinguem na PC1, conforme mostrado na Tabela 31, amostras da manhã e tarde apresentaram concentrações médias dos elementos traço próximas, e à noite esses valores são menores.

Estes resultados, mais uma vez, indicam que a emissão de MP no ambiente da Lapa está diretamente associada às condições de tráfego, e que os turnos da manhã e tarde tendem a apresentar maior semelhança, o que pode ser explicado pela ocorrência de *rush* que caracteriza esses dois turnos. A amostra anômala do turno da noite, N38-10, apresenta escore mais negativo na PC2, sugerindo ter maior concentração de As, os resultados individuais mostram que esta amostra se destaca

por apresentar alta concentração deste elemento, conforme pode ser verificado no Apêndice A (Tabela A1), este elemento apresenta peso negativo na PC2.

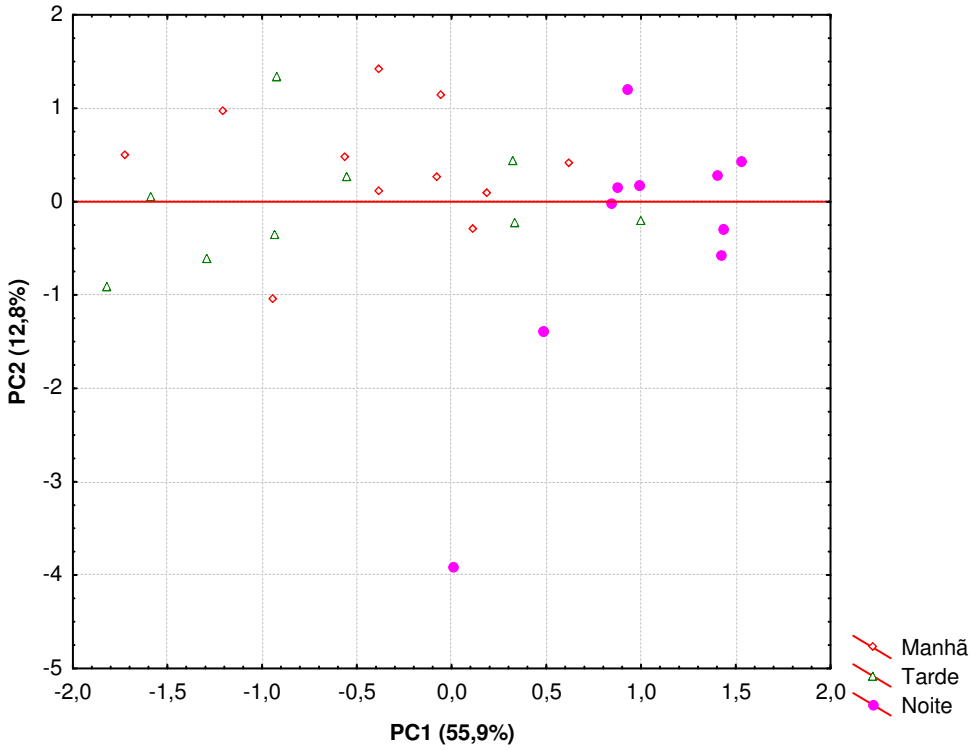

Figura 26- Gráfico de escores, MP_{10} 2010

Tabela 31- Concentrações médias (ng m^{-3}) dos elementos traço em MP_{10} de 2010

	Manhã	Tarde	Noite
As	0,68	0,72	0,99
Cd	0,26	0,24	0,13
Hg	4,80	4,58	4,15
Co	0,91	1,14	0,39
Ni	4,31	5,38	2,98
Pb	7,78	9,48	4,89
Sb	1,92	2,86	1,76
Sn	5,59	5,69	1,97
V	7,09	6,94	2,99
Ba	779	729	249
Ca	5983	7312	2619
Cu	157	179	172
Fe	6358	6252	2388
Mg	2240	2531	978
Mn	141	115	41
Zn	167	181	88,6

4.13.1.3 $MP_{2,5}$ de 2010

As amostras de $MP_{2,5}$ coletadas em 2010, nos turnos (manhã, tarde e noite) geraram uma matriz composta por 32 amostras e 16 variáveis, Apêndice A (Tabela A1). Esta, também foi submetida ao processamento através da análise de componentes principais.

Na Tabela 32 são apresentados os percentuais da variância explicada das duas primeiras componentes principais. Conforme podemos observar, as duas primeiras componentes descrevem 57,4% da variância contida no conjunto de dados.

Tabela 32 - Variância explicada ao longo das componentes principais (PC).

Componente Principal	Variância explicada (%)
PC1	44,4
PC2	13,0
Variância acumulada	**57,4**

Através do gráfico de pesos (Figura 27), podemos observar que na PC1, todos os elementos apresentaram valores de pesos negativos, com exceção do Cu. Sendo que, os elementos As, Ca, Cd, Hg, Mg, Ni, Pb e Sb são os que apresentaram os menores valores de pesos em relação aos demais elementos. Os elementos Ba, Co, Fe, Mn, Sn, V e Zn apresentaram os maiores pesos, conforme pode ser observado na Tabela 33, contribuindo mais para a PC1, refletindo assim, a maior variabilidade em relação aos demais elementos na PC1.

Na PC2, os elementos apresentaram valores de pesos positivos e negativos, sendo que esta componente se distingue por Ca e Mg com valores de pesos positivos; e Pb, com valor de peso negativo.

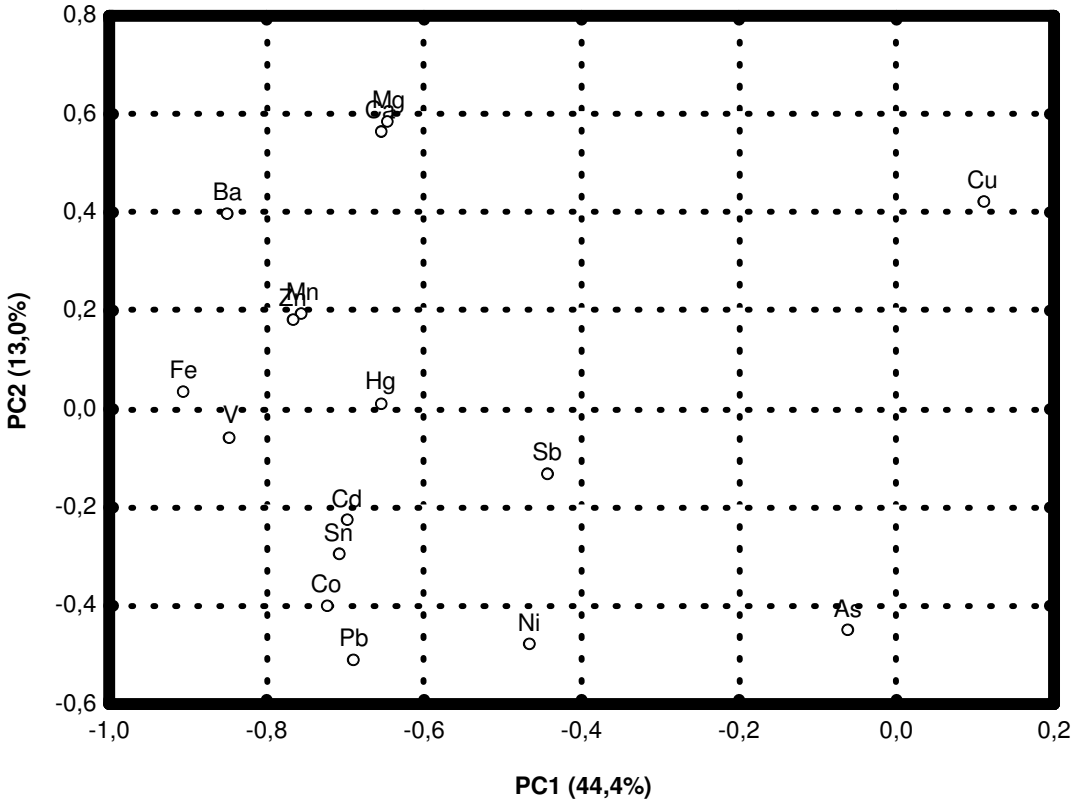

Figura 27- Gráfico de pesos, $MP_{2,5}$ 2010.

Tabela 33 - Pesos das variáveis em relação às duas primeiras componentes principais, $MP_{2,5}$ 2010.

Variáveis	PC1	PC2
As	-0,06	-0,45
Ba	-0,85	0,40
Ca	-0,66	0,57
Cd	-0,70	-0,23
Co	-0,72	-0,40
Cu	0,11	0,42
Fe	-0,91	0,03
Hg	-0,65	0,01
Mg	-0,65	0,58
Mn	-0,76	0,19
Ni	-0,47	-0,48
Pb	-0,69	-0,51
Sb	-0,44	-0,13
Sn	-0,71	-0,30
V	-0,85	-0,06
Zn	-0,77	0,18

Na Figura 28 é apresentado o gráfico de escores da PC1 versus PC2, pode-se observar que na PC1 também ocorre a tendência de separação por turno entre as amostras, sendo que em sua maioria as amostras da manhã e da tarde ficam agrupadas, e apresentam valores de escores negativos, sugerindo que essas amostras apresentam as maiores concentrações de Ba, Co, Fe, Mn, Sn, V e Zn.

Nas amostras da noite prevalecem os escores positivos, presumindo que nessas amostras as concentrações dos elementos traço são mais baixas. Este comportamento corrobora com os valores individuais de concentração (Apêndice A (Tabela A1)), nos quais no período da manhã e tarde foram encontrados valores em concentração maiores que os valores obtidos à noite. As amostras da manhã, M2 e M6, são as que apresentam os maiores escores negativos na PC1, sugerindo que essas amostras apresentam as maiores concentrações dos elementos Ba, Co, Fe, Mn, Sn, V e Zn, este fato é concordante com os valores individuais conforme pode ser observado no Apêndice A (Tabela A1). As amostras anômalas da noite, N39 e N62, se distinguem na PC2 com escores negativos, sugerindo que estas podem ter as maiores concentrações de Pb, isto é comprovado pelos resultados individuais obtidos os quais confirmam este fato.

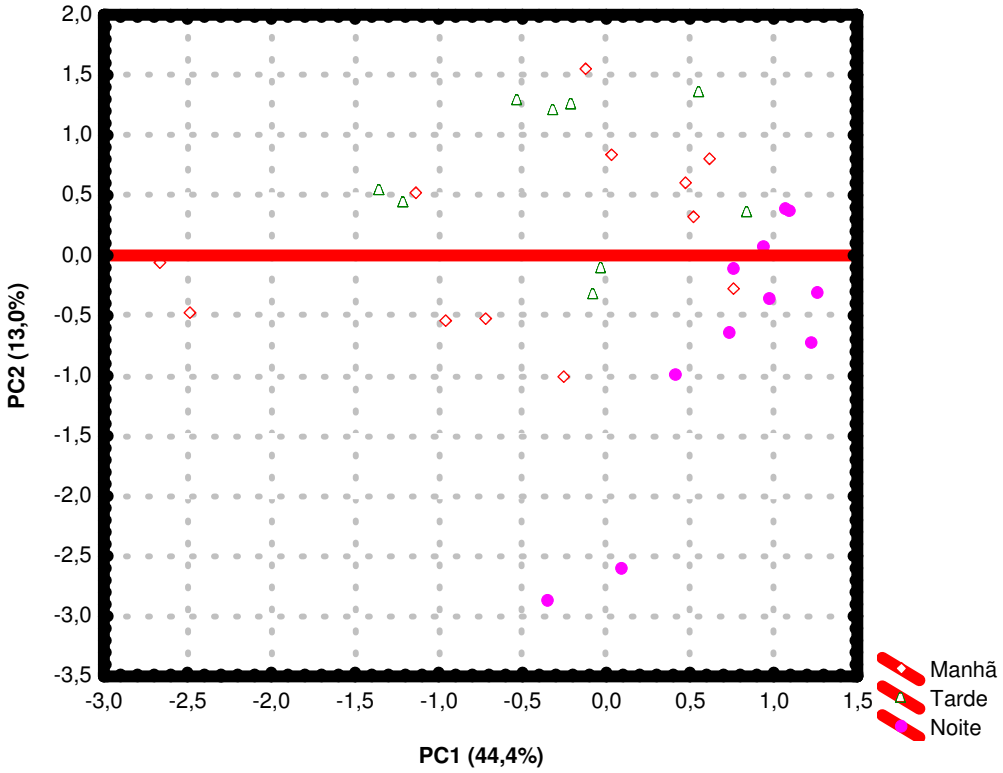

Figura 28- Gráfico de escores, $MP_{2,5}$ 2010.

Através da interpretação geral das variáveis que mais se distinguiram na PC1 (Tabela 34), componente esta que possibilitou a separação das amostras por turno, para cada fração do MP estudada (MP_{10} 2005, MP_{10} 2010 e $MP_{2,5}$); é possível verificar o conjunto de elementos que mais contribuíram para a variabilidade dos dados, e dentre estes, podem ser encontrados nas três frações investigadas os seguintes elementos em comum: Ba, Co, Fe, Mn, V e Zn.

Neste grupo de variáveis, comuns às três frações do MP estudadas, podem ser identificados elementos que representam as principais fontes de emissão de MP a partir do tráfego de veículos: Ba – oriundo do desgaste de freios e combustão do diesel; V –combustão do diesel; Co – aditivo de óleo lubrificante; Fe – principalmente associado à ressuspensão de poeira e desgaste dos freios, embora seja um dos elementos abundantes na exaustão dos motores e combustão do diesel, biodiesel e lubrificantes, Mn – aditivo de óleo lubrificante, desgaste dos freios e ressuspensão de poeira, e Zn – aditivo dos lubrificantes, desgaste dos freios e pneus (CHELLAM et al., 2005; GRIESHOP et al., 2006; HUNG-LUNG; YAO-SHENG, 2009; LOYOLA et al., 2009; SCHAUER et al., 2006; SPADA et al., 2012).

Tabela 34- Pesos das variáveis em relação à PC1 para as frações do MP estudadas.

Variáveis	**MP_{10} 2005 PC1**	**MP_{10} 2010 PC1**	**$MP_{2,5}$ 2010 PC1**
As	-0,89	-0,19	-0,06
Ba	-0,83	-0,9	-0,85
Ca	-0,93	-0,8	-0,66
Cd	-0,8	-0,62	-0,7
Co	-0,88	-0,91	-0,72
Cu	-0,39	-0,24	0,11
Fe	-0,94	-0,9	-0,91
Hg	-0,18	-0,15	-0,65
Mg	-0,89	-0,86	-0,65
Mn	-0,91	-0,76	-0,76
Ni	-0,84	-0,88	-0,47
Pb	-0,83	-0,83	-0,69
Sb	-0,11	-0,51	-0,44
Sn	-0,38	-0,93	-0,71
V	-0,91	-0,86	-0,85
Zn	-0,93	-0,84	-0,77

4.13.2 HCA das Frações MP_{10} e $MP_{2,5}$

A análise hierárquica de agrupamentos (HCA) complementa a PCA, sendo outra forma de visualizar as similaridades entre as amostras conforme o turno. Os dendogramas foram construídos usando o método de Ward de ligação interpontos e distância Euclidiana. Os dendogramas para cada fração (Figura 29) mostram a formação de dois grandes grupos, no qual o primeiro grupo é subdividido em dois subgrupos os quais incluem as amostras da manhã e tarde, o segundo grupo é formado principalmente por amostras do turno da noite, o qual se mantém distinto do grupo de amostras da manhã e tarde, pelo fato de ter menor similaridade em relação aos turnos de *rush*.

O primeiro grupo, formado por amostras da manhã e tarde em cada dendograma apresentado na Figura 29 (a, b *e* c), corrobora a influência do tráfego nos horários de *rush* sobre as emissões de MP no ar ambiente da Estação da Lapa.

O segundo grupo, formado principalmente por amostras do turno da noite justifica a redução no tráfego de ônibus e de passageiros no terminal durante este turno.

Na Figura 29, dendograma (a), pode-se observar que no grupo de amostras da noite constam duas amostras de outros turnos, uma do turno da manhã (M4-05) e outra do turno da tarde (T5-05), estas correspondem a amostras de domingo.

Na Figura 29 (b), no grupo de amostras da noite constam duas amostras do turno da tarde, T14-10 e T57-10, estas amostras correspondem a amostras coletadas no sábado.

Na Figura 29 (c) a amostra T13 corresponde a uma amostra do turno da tarde de sábado.

Como nos finais de semana a frota de ônibus bem como o fluxo de passageiros é reduzido, como consequência a emissão de MP é diminuída, assim espera-se que as amostras de final de semana da manhã e tarde se assemelhem as amostras da noite.

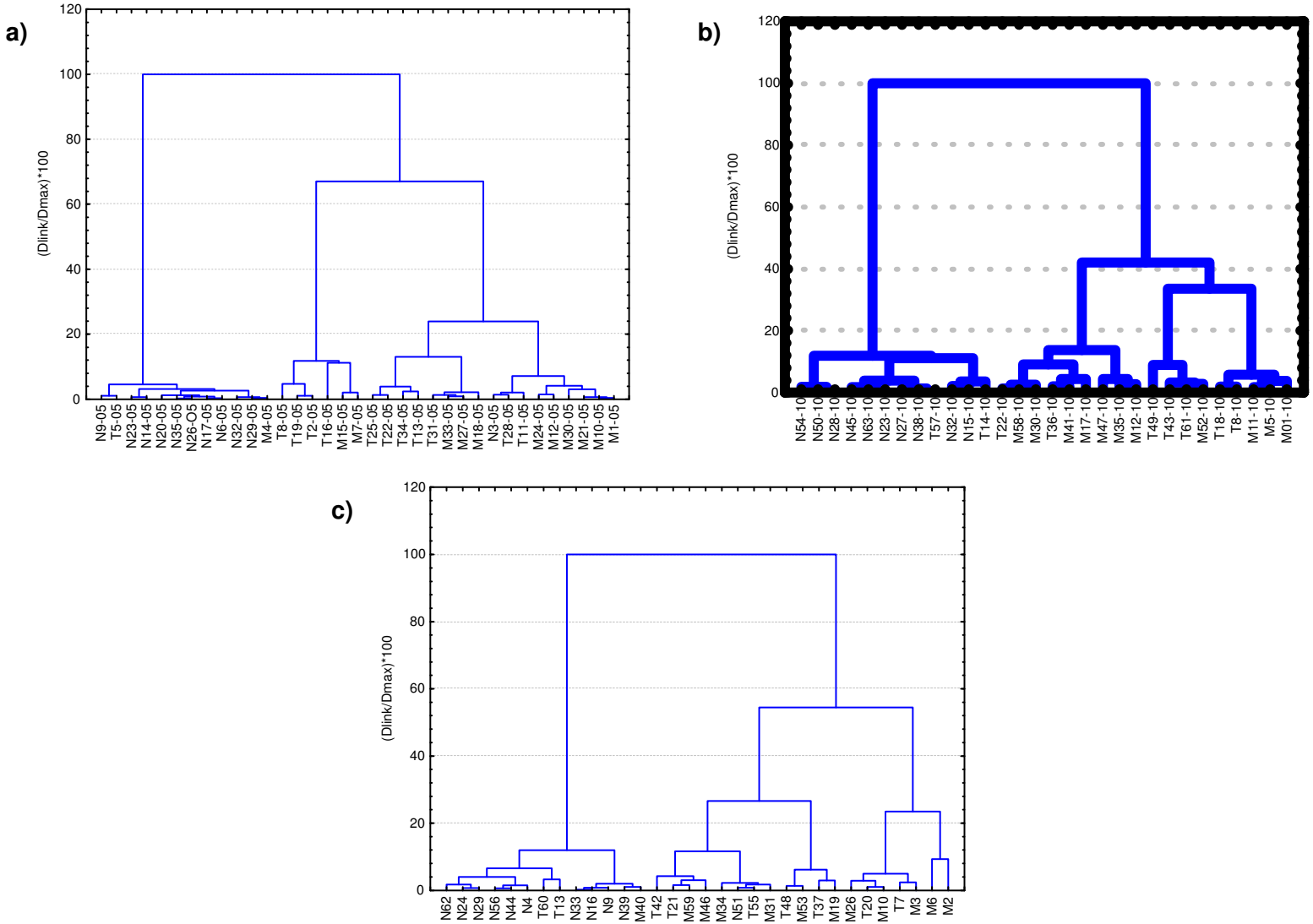

Figura 29 - Dendogramas das amostras de MP. a) MP_{10} 2005, b) MP_{10} 2010 e c) $MP_{2.5}$.

4.13.3 Comparação entre MP_{10} de 2005 e 2010

Visando encontrar diferenças nas emissões de elementos traço a partir do tráfego de ônibus no terminal Rodoviário da Lapa no período de 2005, quando ainda não havia adição de biodiesel e no período de 2010, quando ocorria a transição de B0 para B5; bem como identificar a influência do aumento da frota de ônibus, foram utilizadas a ferramenta estatística de análise de componentes principais (PCA) para avaliar os resultados obtidos.

Os valores individuais de concentração dos elementos determinados nas amostras de MP_{10} de 2005 e 2010 empregando ICP-MS e ICP OES, foram transformados em uma matriz de dados composta de 63 amostras e 16 variáveis (valores individuais de concentração dos elementos), Apêndice B (Tabela B1). Após o auto escalonamento, os dados foram submetidos à análise de componentes principais (PCA).

Na Tabela 35 são apresentados os percentuais da variância explicada das duas primeiras componentes principais. A PCA mostrou que com as duas primeiras componentes principais é possível descrever 69,1% da variância total contida no conjunto de dados.

Tabela 35 – Variância explicada ao longo das componentes principais (PC).

Componente Principal	Variância explicada (%)
PC1	51,8
PC2	17,3
Variância acumulada	**69,1**

Através do gráfico de pesos (Figura 30), podemos observar que na PC1 todos os elementos apresentaram valores de pesos negativos. Os elementos As, Ba, Ca, Co, Fe, Mg, Ni, Sn, V e Zn apresentaram os maiores pesos, conforme pode ser observado na Tabela 36. Na PC2 os elementos Cd, Cu, Hg e Mn são as variáveis que se distinguem. Os elementos Cd e Mn se relacionam com a PC2 com pesos positivos; e Cu e Hg com pesos negativos. Portanto, estão anticorrelacionados.

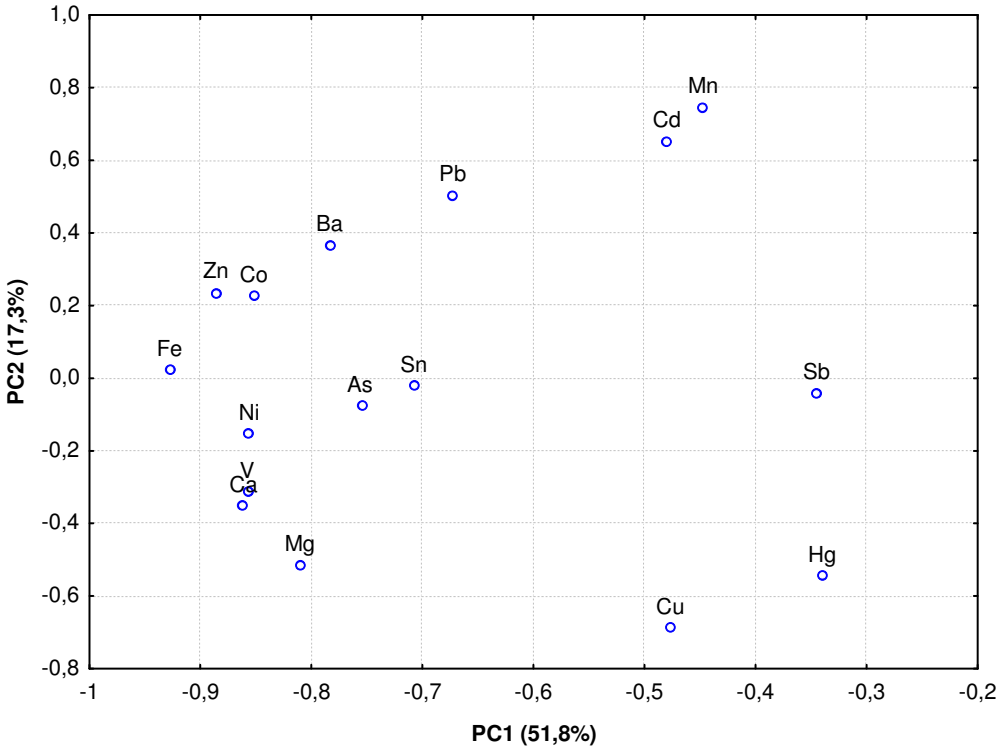

Figura 30 - Gráfico de pesos, MP_{10} 2005 e MP_{10} 2010

Tabela 36 – Pesos das variáveis para as duas primeiras componentes principais.

	PC1	PC2
As	-0,76	-0,07
Ba	-0,78	0,37
Ca	-0,86	-0,35
Cd	-0,48	0,66
Co	-0,85	0,23
Cu	-0,48	-0,69
Fe	-0,93	0,02
Hg	-0,34	-0,54
Mg	-0,81	-0,51
Mn	-0,45	0,75
Ni	-0,86	-0,15
Pb	-0,67	0,51
Sb	-0,35	-0,04
Sn	-0,71	-0,02
V	-0,86	-0,31
Zn	-0,89	0,24

A Figura 31 representa o gráfico de escores com a projeção das duas primeiras PCs. A distribuição das amostras através da PC1 não discrimina as amostras de MP_{10} 2005 das amostras de MP_{10} 2010, isto sugere que não há diferenças significativas nas concentrações de As, Ba, Ca, Co, Fe, Mg, Ni, Sn, V e Zn, variáveis que dominam a PC1. Já na PC2, podemos observar dois grupos distintos de amostras. O grupo de amostras alocadas na região positiva da PC2 corresponde às amostras de MP_{10} de 2005 e o grupo de amostras alocadas na região negativa da PC2, corresponde às amostras de MP10 de 2010. Visto que a PC2 tem pesos positivos mais altos para Cd e Mn as amostras de MP_{10} de 2005 representadas pelo grupo superior são presumidas a ter altas concentrações destes elementos. Enquanto que as concentrações de Cd em MP_{10} de 2010 estiveram entre 0,03 a 0,67 ng m^{-3} em MP_{10} de 2005 apresentaram valores entre 0,09 a 0,91 ng m^{-3}. As concentrações de Mn em MP_{10} de 2010 variaram de 23,1 a 273 ng m^{-3} enquanto que em MP_{10} de 2005 apresentaram valores entre 25,9 a 1132 ng m^{-3}. Ainda na PC2, os elementos Cu e Hg apresentaram pesos negativos mais altos, assim é esperado que as amostras de MP_{10} de 2010 representadas pelo grupo inferior, os quais apresentam escores negativos, tenham altas concentrações destes elementos, isto é ratificado pelas concentrações encontradas em MP_{10} de 2010 que, para Cu foram de 55,5 a 263 ng m^{-3}, e em MP_{10} de 2005 foram 14,7 a 184 ng m^{-3}. O elemento Hg variou de 0,25 a 16,6 ng m^{-3} em MP_{10} de 2010, e em MP_{10} de 2005 de 0,21 a 2,10 ng m^{-3}.

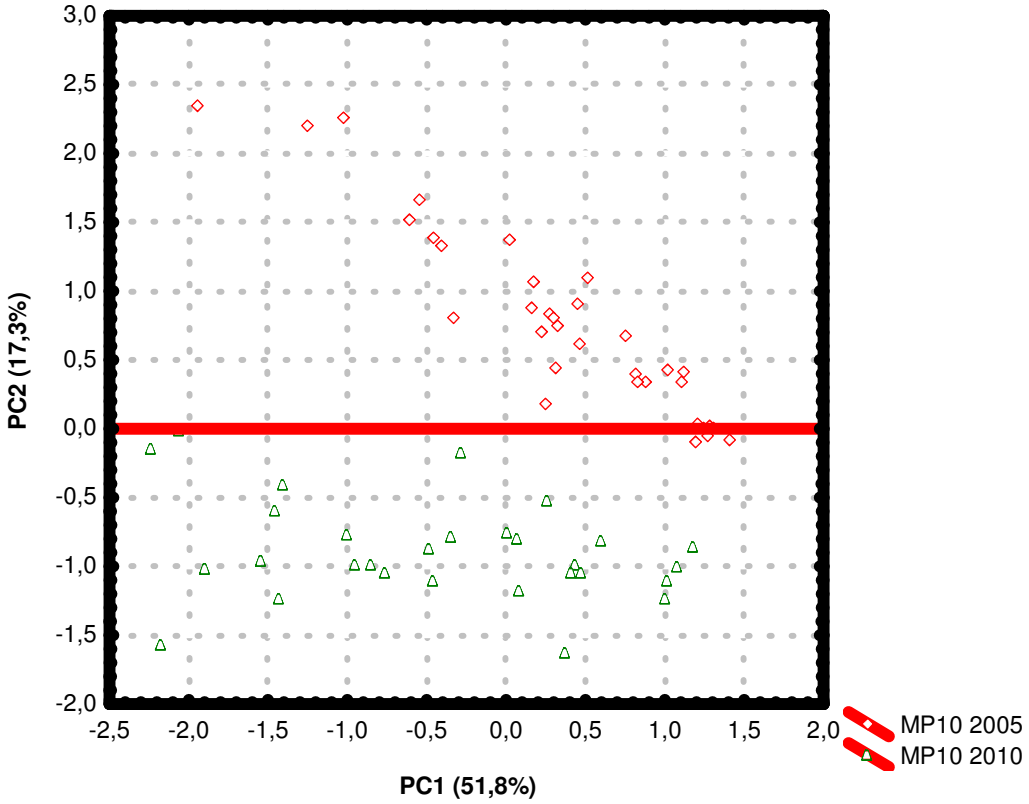

Figura 31 – Gráfico de escores da PC1xPC2 para as amostras de MP_{10} de 2005 e MP_{10} de 2010

Assim, o que pode caracterizar as amostras de MP_{10} de 2005 são as maiores concentrações de Cd e Mn encontradas; e em relação as amostras de MP_{10} de 2010 são as concentrações mais elevadas de Cu e Hg obtidas. Considerando que em 2010 ocorria a transição de B0 para B5, e que a proporção de biodiesel (5%) no diesel se assemelha a um aditivo, não é possível afirmar que esta mudança na composição do diesel tenha contribuído com a diminuição da concentração de Cd e Mn, e aumento na concentração de Cu e Hg no MP_{10} de 2010. É provável que o aumento na frota de ônibus, o qual implica em maior emissão de partículas através da combustão, ressuspensão e desgaste, e também as mudanças que ocorreram na infraestrutura, as quais dificultam a circulação do ar, tenham contribuído para o aumento nas concentrações de Cu e Hg no MP_{10} de 2010. E supõe-se que a diminuição observada na concentração de Cd e Mn nas amostras de MP_{10} de 2010, seja resultado de vários fatores tais como: melhoria do desempenho dos motores a diesel; uso de catalisadores com finalidade de reduzir os impactos nocivos das emissões e melhoria na qualidade dos combustíveis.

5. CONCLUSÕES

Os resultados para a concentração média de partículas em suspensão para MP_{10} do ano de 2010 na Estação da Lapa indicaram aumento de 28% e 22%, respectivamente, nos turnos da manhã e tarde em relação aos valores encontrados por LOPES (2007); o que reflete o aumento no número de veículos da frota de ônibus que circulavam na Estação da Lapa em 2010.

As concentrações do MP_{10} em suspensão do ano de 2010 superaram nos turnos da manhã e tarde os padrões de 24 h do CONAMA (1990) e em todos os turnos excederam o limite de 24 h da WHO.

Na fração mais fina, $MP_{2,5}$, as concentrações em suspensão encontradas nos turnos da manhã e tarde, superaram tanto os limites de 24 h como o anual estabelecidos pela EPA e WHO. Em todas as noites, as concentrações de $MP_{2,5}$ foram superiores ao limite de 24 h da WHO. Como esta fração é mais nociva do ponto de vista toxicológico maior o efeito sobre a saúde.

O procedimento de extração aplicado no tratamento das amostras de MP forneceu resultados satisfatórios para a determinação dos elementos traço selecionados neste trabalho, exceto para Cr. Assim, o método implementado apresentou, exatidão, precisão e limites de detecção e quantificação adequados às análises do MP.

As concentrações médias para os elementos minoritários revelaram que os maiores valores no período de 2005 (amostras de MP_{10}) foram apresentados por Ni, Pb, Sb, Sn e V, respectivamente, 3,04; 9,05; 1,60; 3,10 e 2,63 ng m^{-3}. Em 2010 maiores concentrações foram para Hg, Ni, Pb, Sn e V, nesta sequência, na fração MP_{10}, as concentrações foram respectivamente, 4,52; 4,53; 7,33; 4,41 e 5,68 ng m^{-3} e na fração $MP_{2,5}$, 2,68; 3,02; 4,57; 1,32 e 2,96 ng m^{-3}.

Entre os elementos majoritários as maiores concentrações encontradas foram para Ba, Ca, Fe e Mg, tanto em MP_{10} como em $MP_{2,5}$, cujos valores médios em MP_{10} do ano de 2005 foram, respectivamente, 619; 1952; 3529 e 479 ng m^{-3}; em

MP_{10} do ano de 2010 foram, respectivamente, 587; 5260; 5190 e 1907 ng m^{-3} e em $MP_{2,5}$ 165; 2759; 2101; 947 ng m^{-3}.

A investigação da concentração atmosférica dos elementos por turno (manhã, tarde noite) mostrou de modo geral que nos horários de *rush* (manhã e tarde) foram encontradas as maiores concentrações dos elementos traço, evidenciando a influência do tráfego na emissão de poluentes no ar. Em MP_{10} de 2005, nos turnos manhã e tarde em conjunto, a concentração atmosférica dos elementos traço compreendeu aproximadamente entre 65% a 90% do total emitido; em MP_{10} de 2010 representou 58% a 87% e em $MP_{2,5}$ representou 62% a 85%.

Os aumentos nas concentrações atmosféricas dos elementos traço, observados em 2010 em relação ao período de 2005 na Estação da Lapa, podem estar relacionados ao aumento no número de veículos e às mudanças na infraestrutura que impedem a circulação do ar.

As reduções nas concentrações dos elementos podem estar relacionadas a uma série de fatores, destacando-se: melhoria do desempenho dos motores a diesel; uso de catalisadores com finalidade de reduzir os impactos nocivos das emissões; melhoria na qualidade dos combustíveis e mudança no perfil do combustível, com a introdução do biodiesel;

Os fatores de enriquecimento (FE) revelaram que entre os elementos enriquecidos estão, As, Cd, Hg, Pb e Sb que compõem a lista da EPA dos poluentes tóxicos atmosféricos. Porém, os elementos As, Cd, Hg e Pb cujas concentrações são regulamentadas pela EPA, WHO e União Européia, apresentaram concentração abaixo do limite de concentração estabelecidos por esses órgãos.

Embora Ca, Fe e Mg tenham apresentado FE<10 indicando origem natural, a avaliação levando em consideração a proporção em massa, para as amostras de MP_{10} de 2010, sugeriu que estes elementos tem contribuição de outras fontes, tais como, a combustão de aditivos de óleo do motor para o Ca, e Mg, e desgaste de motores, pneus e freios para o Fe.

As correlações entre as variáveis para os resultados das amostras de MP_{10} de 2010, sugeriram como fonte adicional de Ca e Mg, a exaustão do motor, estes elementos são usados como aditivo em óleo do motor e a sua combustão é uma fonte importante destes elementos.

As correlações altas entre Zn e Fe, Zn e Mn, Fe e Mn, Co e Fe, Co e Mn, e Co e Zn podem indicar como fonte o desgaste dos pneus. E as correlações elevadas entre V e Ni, e V e Pb sugerem como fonte a combustão do biodiesel.

Na fração $MP_{2,5}$ as correlações encontradas para os elementos Ba, Zn, Fe, Ca, Mg, Co, Cd, Mn, Pb, V, e Ni sugeriram como principais fontes a combustão do diesel, biodiesel e lubrificantes.

A análise de componentes principais permitiu distinguir as variáveis que mais contribuíram para a variabilidade dos dados das frações MP_{10} e $MP_{2,5}$ e dentre estas variáveis, as que foram comuns às três frações estudadas correspondem aos elementos, Ba, Co, Fe, Mn, V e Zn. Estes elementos podem representar as principais fontes de emissão de MP a partir do tráfego: combustão do diesel e óleo lubrificante, ressuspensão de poeira e desgaste dos freios e pneus.

A HCA corroborou a semelhança nas emissões de MP para os turnos da manhã e tarde, turnos caracterizados por *rush*, em contraposição ao turno da noite cujas emissões são menos intensas em decorrência da redução do tráfego de veículos e de passageiros na estação.

A PCA das amostras de MP_{10} do ano de 2005 e 2010 revelou que as amostras de 2005 (antes do biodiesel, B0) foram caracterizadas pelas maiores concentrações de Cd e Mn e as amostras de 2010 (B5) pelas concentrações mais elevadas de Cu e Hg.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADACHI, K.; TAINOSHO, Y. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. **Environ Int**, 30, 1009-1017. 2004.

ADAR, S. D. et al. Predicting airborne particle levels aboard Washington State School buses. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 7590-7599, 2008.

AGARWAL, A. K.; GUPTA, T.; KOTHARI, A. Particulate emissions from biodiesel vs diesel fuelled compression ignition engine. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, p. 3278–3300, 2011.

ALMEIDA, I. de T. **A poluição atmosférica por material particulado na mineração a céu aberto**. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia de Minas, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

ALMEIDA-SILVA, M. et al. Air pollution at an urban traffic tunnel in Lisbon, Portugal-an INAA study. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 69, p. 1586–1591, 2011.

ALLEN, A. G.; NEMITZ, E., SHI, J.P.; HARRISON, R.M.; GREENWOOD, J.C. Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom. **Atmospheric Environment**, 35, p. 4581–4591, 2001.

AMATO, F.; QUEROL, X.; JOHANSSON, C.; NAGL, C.; ALASTUEY, A. A review on the effectiveness of street sweeping, washing and dust suppressants as urban PM control methods. **Science of the Total Environment**, 408, p. 3070–3084, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **NBR 13412**, de junho de 1995. Material particulado em suspensão na atmosfera - Determinação da concentração de partículas inaláveis pelo método do amostrador de grande volume acoplado a um separador inercial de partículas.

ATSDR. **Agency for Toxic Substances & Disease Registry**. Disponível em: http://www.atsdr.cdc.gov/spl/index.html. Acesso em: 22 dez. 2012.

ATSDR. Agency for Toxic Substances & Disease Registry. **Regulations and Advisories**. Disponível em: http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/index.asp. Acesso em: 02 jan. 2013.

AZIMI, S.; LUDWIG, A.; THÉVENOT, D. R.; COLIN, J. L. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. **Science of the Total Environment**, 308, p. 247-256, 2003.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. p. 39-193, 2 ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L. de; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**, 2ª Ed., p. 168-213, Pearson Prentice Hall: São Paulo, 2005.

BRANCO, S. M.; MURGEL, E. **Poluição do ar**, 2ª ed. reform., São Paulo: Moderna, 2004.

BRUNEKREEF, B. e HOLGATE, S. T. Air pollution and health. **The Lancet**, v. 360, n. 19, p. 1233-1242, 2002.

CADORE, S.; MATOSO, E.; SANTOS, M. C. A Espectrometria Atômica e a Determinação de Elementos Metálicos em Material Polimérico. **Quim. Nova**, v. 31, n. 6, p.1533-1542, 2008.

CANEPARI, S.; CARDARELLI, E. GIULIANO, A.; PIETRODANGELO, A. Determination of metals, metalloids and non-volatile ions in airborne particulate matter by a new two-step sequential leaching procedure. Parte A: Experimental design and optimization. **Talanta**, 69, p.581-587, 2006.

CANEPARI, S.; CARDARELLI, E.; PIETRODANGELO, A.; STRINCONE, M. Determination of metals, metalloids and non-volatile ions in airborne particulate matter by a new two-step sequential leaching procedure. Parte B: Validation on equivalent real samples. **Talanta**, 69, p.588-595, 2006.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Material Particulado Inalável Fino ($MP_{2,5}$) e Grosso ($MP_{2,5-10}$) na Atmosfera da Região Metropolitana de São Paulo (2000-2006).** São Paulo: CETESB, 2008.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Emissões veiculares no estado de São Paulo 2011**. 69 p. São Paulo: CETESB, 2012a. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/ar/emissoes/relatorio-emissoes-veiculares-2011.pdf. Acesso em: 13 ago. 2012.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade do Ar: Poluentes.** Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/Informa??es-B?sicas/21-Poluentes>. Acesso em: 24 set. 2010.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade do Ar: Padrões e Índices.** Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/Informa??es-B?sicas/22-Padr?es-e-?ndices. Acesso em: 15 mar. 2011.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2011**. 120 p. São Paulo: CETESB, 2012b. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/qualidade-do-ar/31-publicacoes-e-relatorios>. Acesso em: 09 set. 2012.

CHELLAM, S. et al. Emissions of Organic Compounds and Trace Metals in Fine Particulate Matter from Motor Vehicles: A Tunnel Study in Houston, **Texas. J. Air & Waste Manage. Assoc**., v. 55, p. 60–72, 2005.

CHENG, Y. et al. On-road particulate matter (PM2.5) and gaseous emissions in the Shing Mun Tunnel, Hong Kong. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 4235–4245, 2006.

CHENG, Y.-H.; CHANG, H.-P.; YAN, J.-W. Temporal Variations in Airborne Particulate Matter Levels at an Indoor Bus Terminal and Exposure Implications for Terminal Workers. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 12, p. 30–38, 2012.

CHO, S.-H.; RICHMOND-BRYANT, J.; THORNBURG, J.; PORTZER, J.; VANDERPOOL, R.; CAVENDER, K., RICE, J. A literature review of concentrations and size distributions of ambient airborne Pb-containing particulate matter. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 5005-5015, 2011.

CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução n° 3, de 28 de Junho de 1990**. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR.

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. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 20, n. 4, p. 680-692, 2009.

DIRECTIVA 2008/50/CE, DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 21 de Maio de 2008**. Relativa à qualidade do ar ambiente e a um ar mais limpo na Europa.** Disponível em: http://www.qualar.org/INDEX.PHP?page=5&subpage=5>. Acesso em: 02 out. 2012.

DIRECTIVA 2004/107/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 15 de Dezembro de 2004**. Relativa ao arsênio, ao cádmio, ao mercúrio, ao níquel e aos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos no ar ambiente.**

DWIVEDI, D.; AGARWAL, A. K.; SHARMA, M. Particule emission characterization of a biodiesel vs diesel-fuelled compression ignition transport engine: A comparative study. **Atmospheric Enviroment**, 40v, 5586-5595p, 2006.

ECP, Empresa de Consultoria ambiental. **O ar que respiramos**. Disponível em: <http://www.consultoriaambiental.com.br/artigos/o_ar_que_respiramos.pdf>. Acesso em: 17 mar. 2011.

EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Air quality criteria for particulate matter**. EPA/600/P-99/002aF-bF. p 4-1 - 4-273 Research Triangle Park: NC, 2004.

EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Integrated Science Assessment for Particulate Matter.** 2009.

EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **National Ambient Air Quality Standards**. Disponível em : http://www.epa.gov/air/criteria.html. Acesso em: 01 jul. 2011.

EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **National Ambient Air Quality Standards for Lead: Final Rule**. 40 CFR Parts 50, 51, 53, and 58. Federal Register Volume 73, N° 219, 2008. Disponível em: http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2008-11-12/html/E8-25654.htm. Acesso em: 07 out. 2012.

EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter: Proposed Rule**. 40 CFR Parts 50, 51, 52, et al. Fed. Regist. Vol. 77, N° 126, 2012a.

EPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Toxic Air Pollutants**. Disponível em: http://www.epa.gov/oar/toxicair/newtoxics.html#what. Acesso em: 01 out. 2012b.

FELLENBERG, G. **Introdução aos problemas da poluição ambiental**. Ed. da Universidade de São Paulo, p 28-67, São Paulo, 1980.

FERNANDES, J. S.; CARVALHO, A. M.; CAMPOS, J. F.; COSTA, L. O.; FILHO, G. B. Poluição atmosférica e efeitos respiratórios, cardiovasculares e reprodutivos na saúde humana. **Revista Médica de Minas Gerais** 20(1): 92-101; 2010.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS JR, J. N.; **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere**, Academic Press: San Diego, 2000.

FREITAS, A. DE M.; SOLCI, M. C. Caracterização do MP_{10} e $MP_{2,5}$ e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. **Quim. Nova***,* Vol. 32, No. 7, 1750-1754, 2009.

FONDELLI, M. C. et al. Fine particle concentrations in buses and taxis in Florence, Italy. **Atmospheric Environment.** v. 42, p. 8185–8193, 2008.

GENEQ. **Air Sampling Systems**. Disponível em: http://www.geneq.com/catalog/en/pm10.html. Acesso em: 12 dez. 2010.

GILLIES, J . A . et al. On-Road Particulate Matter ($PM_{2.5}$ and PM_{10}) Emissions in the Sepulveda Tunnel, Los Angeles, California. **Environ. Sci. Technol**., v. 35, p. 1054-1063, 2001.

GINÉ, M. F. **Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)**, Centro de Energia Nuclear na Agricultura – CENA, Universidade de São Paulo – USP, p. 17. 1999a.

GINÉ, M. F. **Espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS)**. Série Didática, v. 4, CENA, USP, p.8 -14, Piracicaba-SP, 1999b.

GOES, T.; ARAÚJO, M.; MARRA, R. **Biodiesel e sua Sustentabilidade**. 2010. Disponivel em: http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2010/Trabalho_ biodiesel_11_de_janeiro_de_2010-versao_final.pdf. Acesso em: 13 nov. 2012.

GOFORTH, MR; CHRISTOFOROU, CS. Particle size distribution and atmospheric metals measurements in a rural area in the South Eastern USA. **Science of the Total Environment,** Vol. 356, 217-227, 2006.

GOMES, M. J. M. Ambiente e pulmão. **J. Pneumol.** V.28, n. 5, p. 261-269, 2002.

GOMES NETO, J.A., SILVA, J.B.B.; RODRIGUES NETO, R.; CURTIUS, A.J.; SOUZA, I.G. Emprego de nebulizador pneumático de ICP-MS como câmara de diluição em sistemas de injeção em fluxo para determinações multielementares. **Quím. Nova** , v. 21, n.4, p. 405-409,1998.

GRIESHOP, A. P. et al. Fine particle emission factors from vehicles in a highway tunnel: Effects of fleet composition and season. **Atmospheric Environment**, v. 40 p. S287–S298, 2006.

HANDLER, M. et al. Size and composition of particulate emissions from motor vehicles in the Kaisermühlen-Tunnel, Vienna. **Atmospheric Environment, v.** 42 p. 2173–2186, 2008.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5ª edição, p. 527-549 e 600-607, LTC, Rio de Janeiro, 1999.

HAYS, M. D.; CHO, S.; BALDAUF, R.; SCHAUER, J. J.; SHAFER, M. Particle size distributions of metal and non-metal elements in an urban near-highway environment. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 925-934, 2011.

HE, L.-Y.; HU, M.; ZHANG, Y.-H.; HUANG, X.-F.; YAO, T.-T. Fine Particle Emissions from On-Road Vehicles in the Zhujiang Tunnel, China. **Environ. Sci. Technol**. v.42, p. 4461–4466, 2008.

HUANG, H.-L.; HSU, D.-J. Exposure levels of particulate matter in long-distance buses in Taiwan. **Indoor Air**, v. 19, p. 234–242, 2009.

HUNG-LUNG, C.; YAO-SHENG, H. Particulate matter emissions from on-road vehicles in a freeway tunnel study. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 4014-4022, 2009.

HEAL, M. R.; HIBBS, L. R.; AGIUS, R. M.; BEVERLAND,I. J. Total and water-soluble trace metal content of urban background PM_{10}, $PM_{2.5}$ and black smoke in Edinburgh, UK. **Atmospheric Environment**, 39, p. 1417–1430, 2005.

HOLGATE, S. T. **Air pollution and health.** San Diego: Academic Press, 1999.

JAMRISKA, M.; MORAWSKA, L.; YIP, M.; MADL, P. Airborne particulate matter at a bus station: concentration levels and governing parameters. In: Proceedings of the 10th International Conference on Indoor Air Quality and Climate (Indoor Air 2005), September, China, Beijing, 2005. Disponível em: http://eprints.qut.edu.au/24560/1/c24560.pdf. Acesso em: 02 out. 2012.

JIN, Q., LIANG, F.; ZHANG, H.; ZHAO, L.; HUAN, Y.; SONG, D. **Trends Anal. Chem. 18 (7)** 479-484, 1999.

KAMPA, M., CASTANAS, E. Human health effects of air pollution. **Environmental Pollution**, 151, 362-367, 2008.

KREYLING, W.G.; SEMMLER-BEHNKE, M.; MOLLER, W.; **Journal Aerosol Medicine,** 19, 74, 2006.

KULKARNI, P.; CHELLAM, S.; FLANAGAN, J. B.; JAYANTY, R.K.M. Microwave digestion—ICP-MS for elemental analysis in ambient airborne fine particulate matter: Rare earth elements and validation using a filter borne fine particle certified reference material **Analytica Chimica Acta**, 599, p. 170–176, 2007a.

KULKARNI, P.; CHELLAM, S.; MITTLEFEHLDT, D. W. Microwave-assisted extraction of earth elements from petroleum refining catalysts and ambient fine aerosol prior to inductively coupled plasma-mass spectrometry **Analytica Chimica Acta**, 581, p. 247–259, 2007b.

KULKARNI, P.; BARON, P. A.; WILLEK, K. **Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications**, 3° Edition, p. 153-169, United States of America: John Wiley & Sons, 2011.

LIM, M. C. H.; AYOKO, G. A.; MORAWSKA, L.; RISTOVSKI, Z. D.; JAYARATNE, E. R. The effects of fuel characteristics and engine operating conditions on the

elemental composition of emissions from heavy duty diesel buses. **Fuel**, v. 86, p. 1871-1839.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais pesados no ensino de química. **Química nova na escola,** v. 33, n. 4, p. 199-205, 2011.

LISBOA, H. de M.; KAWANO, M. **Controle da poluição atmosférica**. p. 2-70, 2007. Dispnível em: <http://lcqar.ufsc.br/adm/aula> Acesso em: 28 jan. 2011.

LISBOA, H. M.; SCHIRMER, W. N. **Metodologia de controle da poluição atmosférica**. Montreal. p. 3-93, 2007. Disponível em: http://www.lcqar.ufsc.br/adm/aula/Cap%207%20MetControle%20PATM.pdf. Acesso em: 12 jan. 2012.

LONATI, G. et al. Major chemical components of PM2.5 in Milan (Italy) **Atmospheric Environment, v.** 39, p. 1925–1934, 2005.

LOPES, W. A**. Determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos associados ao material particulado atmosférico**. Tese de Doutorado – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, 2007.

LOPES, W.A.; de ANDRADE, J. B.; Fonte, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, v. 19, n. 5, p. 497-516, 1996.

LOUGH, G. C.; SCHAUER, J. J.; PARK, JUNE-SOO; SHAFER, M. M.; DEMINTER, J. T.; WEINSTEIN, J. P. Emissions of Metals Associated with Motor Vehicle Roadways. **Environ. Sci. Technol**. v. 39, p. 826-836, 2005.

LOYOLA, J.; ARBILLA, G.; QUITERIO, S. L.; ESCALEIRA, V.; BELLIDO, A. V. Concentration of Airborne Trace Metals in a Bus Station with a High Heavy-Duty Diesel Fraction. **J. Braz. Chem**. **Soc**., v. 20, n. 7, p. 1343-1350, 2009.

LUNA, A. S. **Química Analítica Ambiental**. Ed. UERJ, Rio de Janeiro, 2003.

MACHADO, M. C. S. et al. Particle-Associated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Dry Deposition Fluxes from a Bus-Station in the Rio de Janeiro Metropolitan Area, Brazil. **J. Braz. Chem. Soc**., vl. 20, n. 9, p. 1565-1573, 2009.

MANAHAN, S. E. **Environmental Chemistry**, 6ª ed., p. 305-326, United States of America: Lewis Publishers, 1994.

MANOLI, E.; VOUTSA, D.; SAMARA, C. Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse air particles in Thessaloniki, Greece. **Atmospheric Environment**, 36, p. 949–961, 2002.

MARTINS, L. D. et al. Particle emission from heavy-duty engine fuelled with blended diesel and biodiesel. **Environ. Monit. Assess.** v.184, p. 2663–2676, 2012.

MARTINS, C. R.; PEREIRA, P. A. de P.; LOPES, W. A.; de ANDRADE, J. B. Ciclos globais de carbono, nitrogênio e enxofre: a importância na química da atmosfera. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n° 5, 2003.

McGOWAN T.F.; LIPINSKI G.E.; SANTOLERI J.J. New rules affect the handling of waste fuels. **Chem Eng**, 100: 122-128. 1993.

METHOD IO-3.1 - Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air. **Selection, preparation and extraction of filter material**. EPA/625/R-96/010a, Cincinnati, junho, 1999.

MIGUEL, A.H.; **Intern. J. Environ. Anal. Chem**., 12, 17, 1984.

MILLER, G. T., **Ciência ambiental**, 11º ed., São Paulo: Thomson Learning, p. 322-368, 2007.

MIRAVET, R.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J. F.; RUBIO, R.; SMICHOWSKI, P.; POLLA G. Speciation analysis of antimony in extracts of size-classified volcanic ash by HPLC–ICP-MS. **Anal Bioanal Chem,** 387, p. 1949–1954, 2007.

MOHANRAJ, R. et al. Heavy metals in airborne particulate matter in Coimbatore. **Environmental Contamination and Toxicology,** 47, p. 162-167, 2004.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma Introdução à Análise Exploratória de Dados Multivariados. **Quím. Nova**, v. 21, n. 4, 1998.

MORENO, T. et al. Variations in vanadium, nickel e lanthanoid element concentrations in urban air. **Science of the Total Environment**, v. 408, p. 4569-4579, 2010.

MOSCOSO-PÉREZ, C.; MOREDA-PIÑEIRO , J.; LÓPEZ-MAHÍA, P., MUNIATEGUI-LORENZO, S.; FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, E.; PRADA-RODRÍGUE, D. Hydride generation atomic fluorescence spectrometric determination of As, Bi, Sb, Se(IV) and Te(IV) in aqua regia extracts from atmospheric particulate matter using multivariate optimization. **Analytica Chimica Acta***,* 526, p. 185–192, 2004*.*

NEBEL, B. J.; WRIGHT, R. T. **Environmental Science: The way the world works**. 7th edition, Prentice Hall College Div, 2000.

OMS - **Organización Mundial de la Salud**. Guías de calidad del aire de la OMS relativas al material particulado, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre. Ginebra, 2006.

ORMROD, D. P. Impact of trace element pollution on plants. In Treshow, M. (Ed.), **Air pollution and plant life**. p. 291- 314. John Wiley & Sons Ltd: Chichester, United Kingdom, 1984.

OTTO, M. **Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry**. Weinheim: New York. 314p. 1999.

PARK, S. S.; KIM, Y. J. Source contributions to fine particulate matter in an urban atmosphere. **Chemosphere**, 59, p. 217–226, 2005.

PEÑA-FARFAL, C.; MOREDA-PIÑEIRO, A.; BERMEJO-BARRERA, A.; BERMEJO-BARRERA, P.; PINOCHET-CANCINO, H.; GREGORI-HENRÍQUEZ, I. DE. Ultrasound Bath-Assisted Enzymatic Hydrolysis Procedures as Sample Pretreatment for the Multielement Determination in Mussels by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. **Analytical Chemistry,** 76, p. 3541-3547, 2004.

PEREIRA, P. A. de P.; LOPES, W. A.; CARVALHO, L. S.; ROCHA, G. O. da; BAHIA, N. C.; LOYOLA, J.; QUITERIO, S. L.; ESCALEIRA, V. ; ARBILHA, G.; de ANDRADE, J. B. Atmospheric concentrations and dry deposition fluxes of particulate trace metals in Salvador, Bahia, Brazil. **Atmospheric Environment**, 41, p. 7837–7850, 2007.

QualAr. **Agencia portuguesa do ambiente**. Qualidade do ar. Disponível em: http://www.qualar.org/?page=5&subpage=3. Acesso em: 01 out. 2012.

QUEIROZ, P. G. M.; JACOMINO, V. M. F.; MENEZES, M. A. B. C. Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas, Minas Gerais. **Quim. Nova**, v. 30, n. 5, p.1233-1239, 2007.

RAUCH, S.; MORRISON, G. M.; MOTELICA-HEINO, M.; DONARD, O. F. X.; MURIS, M. Elemental association and fingerprinting of traffic related metals in road sediments. **Environ. Sci. Technol**. v. 34, n. 15, p.3119-3123, 2000.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. Porto Alegre, Bookman, 2004.

ROSINI, F.; MATOS, W. O.; SANTOS, M. C.; NÓBREGA, J. A.; Resolução CONAMA, Nº 357 e Técnicas Espectroanalíticas: Meios Adequados Aos Fins?, **Revista Analytica**, n. 22, 74-85, 2006.

SAMET JM, BRAUER M, SCHLESINGER R. Particulate matter. In: World Health Organization. **Air quality guidelines**. Global Update 2005. Copenhagen: WHO Office for Europe; 2006.

SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R.; YNOUE, R. Y.; MARTINS, L. D.; ASTOLFO, R.; MIRANDA, R. M.; FREITAS, E. D.; BORGES, A. S.; FORNARO, A.; FREITAS, H.; MOREIRA, A.; ANDRADE, M. F. Vehicular particulate matter emissions in road tunnels in Sao Paulo, Brazil. **Environ Monit Assess**. v. 149, p. 241–249, 2009.

SANDRONI, V.; SMITH, C. M.M.; DONOVAN, A. Microwave digestion of sediment, soils and urban particulate matter for trace metal analysis. **Talanta**, 60, p. 715-/723, 2003.

SANTOS, A. M. A. **O tamanho das partículas de poeira suspensas no ar dos ambientes de trabalho**. FUNDACENTRO. 2001

SCHAUER J.J., LOUGH G.C., SHAFER M.M., CHRISTENSEN W.F., ARNDT M.F., DEMINTER J.T., PARK J.-S. **Characterization of Metals Emitted from Motor Vehicles**. Research Report, n. 133. p. 98, Health Effects Institute, Boston MA, March 2006.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N.; **Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change**, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 2006.

SENA, M. M.; POPPI, R. J.; FRIGHETTO, R. T. S.; VALARINI, P. J. Avaliação do Uso de Métodos Quimiométricos em Análise de Solos. **Quim. Nova**, v. 23, n. 4, p. 547-556, 2000

SILVA, L. O. B. **Estratégias analíticas para minimização da etapa de preparo de amostra para determinação de mercúrio em amostras alimentícias e ambientais.** Dissertação de mestrado - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, 2012.

SKOOG, D. A.; WEST, M.D.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Fundamentos de Química Analítica**, 8ª edição, Ed. PioneiraThomson Learning, São Paulo, 2006.

SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R.; HOLLER, F. J. **Princípios da Análise Química**, 6ª edição-Porto Alegre: Bookman, p. 268-273. 2009.

SMOLDERS, E.; DEGRYSE, F. Fate and effect of zinc from tire debris in soil. **Environ Sci Technol**, 36, 3706–3710. 2002.

SOUZA, R. M. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de elementos-traço em amostras oleosas e pastosas por ICP OES e ICP-MS**. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SOUZA, P. A. de; MELLO, W. Z.; MARIANI, R. L.; SELLA, S. M. Caracterização do material particulado fino e grosso e composição da fração inorgânica solúvel em água em São José dos Campos (SP). **Quimica Nova**, Vol. 33, Nº 6, 1247-1253, 2010.

SPADA, N.; BOZLAKER, A.; CHELLAM S. Multi-elemental characterization of tunnel and road dusts in Houston, Texas using dynamic reaction cell-quadrupole-inductively coupled plasma–mass spectrometry: Evidence for the release of platinum group and anthropogenic metals from motor vehicles. **Analytica Chimica Acta,** v. 735, p. 1– 8, 2012.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M. **Química Ambiental**, 2ª ed., p. 103-175, Pearson Prentice Hall, São Paulo, 2009.

STERNBECK, J. et al. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension- results from two tunnel studies. **Atmospheric Environment**, v. 36 p. 4735–4744, 2002.

SUN, Q.; HONG, X.; WOLD, L. E. Cardiovascular Effects of Ambient Particulate Air Pollution Exposure. **Circulation**, v. 121, p. 2755-2765, 2010.

SUZUKI, K. Characterisation of airborne particulates and associated trace metals deposited on tree bark by ICP-OES, ICP-MS, SEM-EDX and laser ablation ICP-MS. **Atmospheric Environment**. 40, 2626–2634, 2006.

THOMPSON, M. **Técnicas de monitoramento**. Disponível em: http//www.americanecothech.com. Acesso em: 12 dez. 2010.

TRANSALVADOR. Superintendência do Trânsito e Transporte do Salvador. **Estação da Lapa. Disponível em: http://www.transalvador.salvador.ba.gov.br/transporte/categorias**/Estacoes/lapa .php. Acesso em: 23 out. 2012.

TURSIC, J.; RADIC, H.; KOVACEVIC, M.; VEBER, M. Determination of Selected Trace Elements in Airborne Aerosol Particles Using Different Sample Preparation**.** **Arh Hig Rada Toksikol**, 59, p. 111-116**,** 2008.

UNEP-UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME / WHO-WORLD HEALTH ORGANIZATION. **GEMS/AIR Metodology Review Handbook Series.** Vol. 3: Measurement of suspended particulate matter in ambient. UNEP: Nairobi / WHO: Geneva, 1994.

VALAVANIDIS, A.; FIOTAKIS, K.; VLAHOGIANNI, T.; BAKEAS, E. B.; TRIANTAFILLAKI, S.; PARASKEVOPOULOU, V.; DASSENAKIS, M.; Characterization of atmospheric particulates, particle-bound transition metals and polycyclic aromatic hydrocarbons of urban air in the centre of Athens (Greece). **Chemosphere**, 65, 760–768, 2006.

VALLIUS, M.; JANSSEN, N.A.H.; HEINRICHD, J.; HOEK, G.; RUUSKANEN, J.; CYRYS, J.; GRIEKEN, R. VAN; HARTOG, J.J.; KREYLING, W.G.; PEKKANEN, J. Sources and elemental composition of ambient $PM_{2.5}$ in three European cities, **Science of the Total Environment**, 337, 147– 162, 2005.

VALVERDE, R. **Estação da Lapa em Salvador**, degradada. Disponível em: http://coisasecasosfeitosefatos.blogspot.com.br/2011/06/estacao-da-lapa-em-salvador-degradada.html. Acesso em: 15 ago. 2011.

VOUTSA, D.; SAMARA C.; Labile and bioaccessible fractions of heavy metals in the airborne particulate matter from urban and industrial areas. **Atmospheric Environment**, 36, p. 3583–3590, 2002.

WANG, YA-FEN; HUANG, KUO-LIN; LI, CHUN-THE; MI; HSIAO-HSUAN, LUO JIH-HAUR; TSAI, PERNG-JY. Emissions of fuel metals content from a diesel vehicle engine. **Atmospheric Environment**, 37, p. 4637–4643, 2003.

WHO - World Health Organization. **Air Quality Guidelines for Europe***,* 2 nd edition, WHO: Copenhagen, 2000.

WHO - World Health Organization**. Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide**, WHO: Genebra, 2003.

WHO - World Health Organization. **Air quality guidelines. Global Update 2005**. Switzerland: WHO Office for Europe, 2006.

WIKIPÉDIA. **Estação da Lapa**. Disponível em: http://pt.wikipedia.org/wiki/Esta%C3%A7%C3%A3o_da_Lapa. Acesso em: 23 out. 2012.

WILSON, W. E.; CHOW, J. C.; CLAIBORN, C.; FUSHENG, W.; ENGELBRECHT, J.; WATSON, J. G. Monitoring of particulate matter outdoors. **Chemosphere**, 49, p. 1009-1043, 2002.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Tabela A1: Matriz de dados (MP_{10} 2005, MP_{10} 2010 e $MP_{2,5}$) para PCA e HCA.

APÊNDICE B - Tabela B1: Matriz de dados MP_{10} 2005 e MP_{10} 2010 para a PCA.