

Camila dos Anjos Proença

Determinação de Cd, Pb e Cu em Particulados Atmosféricos da Região
de Presidente Prudente por Análise Voltamétrica Utilizando Eletrodo de
Mercúrio

Orientador: Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza Teixeira

São José do Rio Preto

2014

Camila dos Anjos Proença

Determinação de Cd, Pb e Cu em Particulados Atmosféricos da Região
de Presidente Prudente por Análise Voltamétrica Utilizando Eletrodo de
Mercúrio

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em química, Área de Concentração – Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de São José do Rio Preto.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Fernando de
Souza Teixeira
FCT/UNESP- Presidente Prudente

São José do Rio Preto

2014

Proença, Camila dos Anjos.

Determinação de Cd, Pb e Cu em particulados atmosféricos da região de Presidente Prudente por análise voltamétrica utilizando eletrodo de mercúrio / Camila dos Anjos Proença. -- São José do Rio Preto, 2014

80 f. : il., tabs.

Orientador: Marcos Fernando de Souza Teixeira

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química analítica. 2. Eletroquímica. 3. Voltametria. 4. Metais – Toxicologia – Presidente Prudente. 5. Eletrodo de mercúrio. I. Teixeira, Marcos Fernando de Souza. II. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas. III. Título.

CDU – 541.13

Camila dos Anjos Proença

Determinação de Cd, Pb e Cu em Particulados Atmosféricos da Região
de Presidente Prudente por Análise Voltamétrica Utilizando Eletrodo de
Mercúrio

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em
Química, junto ao Programa de Pós-Graduação
em química, Área de Concentração – Química,
do Instituto de Biociências, Letras e Ciências
Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio
de Mesquita Filho", Campus de São José do
Rio Preto.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Marcos Fernando de Souza
Teixeira
FCT/UNESP- Presidente Prudente
Orientador

Prof^a. Dr^a. Márcia Cristina Bisinoti
IBILCE/ UNESP- São José do Rio Preto

Prof. Dr. Antônio Aparecido Mozeto
UFSCAR – São Carlos

São José do Rio Preto,
09 de abril de 2014

Dedico

À Deus, aos meus pais Ércio e Inesita, e à minha irmã Marielle, que me garantiram
todo o amor, suporte emocional e incentivo, necessários para que eu pudesse seguir
sempre em frente.

Agradeço,

À **Deus** pelo dom da vida e por me dar força e sabedoria em todos os momentos da minha vida. Aos meus pais **Inesita e Ércio**, e minha irmã **Marielle**, por acreditarem em mim, me apoiarem nos momentos difíceis, ensinando a persistir nos meus objetivos, incentivando com amor, carinho e paciência durante esse período;

Ao Prof. Dr. **Marcos Teixeira** responsável como orientador, pelo espírito crítico e construtivo que me inspirou no decorrer deste trabalho, marcante na minha forma de encarar a investigação científica. Pela confiança em mim depositada, paciência e amizade;

Aos meus amigos que são ou foram do GPES **Thaísa Baldo, Tone, Carol, Mamus, Laris, Denilson, Diego, Wesley, Yan, André, Amanda, Camila Fernanda, Cá Rizzardi, Dani, Luan, Amanda, Kaio**, a agregada **Pati Seraphim (GPfis), Ranulfo, Fernando Cincotto, Paulo Raymundo, Natália, Cibely e Yuri** que participaram do meu processo evolutivo, pelas agradáveis companhias, momentos engraçados e de descontração;

De uma maneira especial a **Thaísa** e ao **Tone** por todo carinho, amizade, confidências, força, torcida, companheirismo e colaboração, a **Carol** e o **Yan**; e ao **Wesley** e ao **Diego** pela amizade, carinho, discussão científica, trocas de ideias e apoio em todos os momentos, tornando-se partes fundamentais neste trabalho;

Assim como às famílias que por meio das amizades que construí tendo a oportunidade de conviver mais perto, em especial a família **Baldo** (Seu Baldo e Dona Quita) que me acolheram em muitos momentos durante a minha estada em Presidente Prudente;

Ao **Paulo Raymundo** pela amizade e colaboração durante minha iniciação científica que contribuiu para que este trabalho evoluísse;

A todos os professores da graduação do curso de licenciatura em química da **FCT UNESP**, responsáveis por grande parte do que sou hoje, em especial aqueles que foram muito mais que simples professores;

Aos docentes e funcionários do Departamento de Física, Química e Biologia da FCT UNESP, particularmente, a **Juvanir** e dona **Margarida** pelo carinho e convivência agradável durante todos esses anos;

A Profa Dra. **Márcia Bisinoti** e ao Prof. Dr. **Antônio Mozeto** pelas instruções e discussões desta pesquisa, bem como ao Prof. Dr. **Homero** pelos inestimáveis ensinamentos, pela total disponibilidade e auxílio sempre que precisei. Minha admiração e respeito pela genialidade como pesquisador, professor e simplicidade como pessoa;

A Estação Meteorológica da FCT/UNESP e ao Prof. Dr. **José Tadeu Tommaselli** pela sua paciência e prontidão em ajudar-me;

Aos professores da FEIS UNESP Prof.Dr. **Ércio Roberto Proença** (meu pai), que foi muito mais que um pai, presente de forma direta pra realização desse trabalho, juntamente com o Prof. Dr. **Pedro César dos Santos** que doaram seus tempos nas análises estatísticas e interpretação dos dados desse trabalho;

Aos técnicos da FCT/UNESP **Sidney, Paulo Ruiz, Gabriel e Murillo Paiano**, que sempre estiveram de prontidão para colaborar e prestar auxílio, sempre com boa vontade;

Aos técnicos **Marino e Circélia** da unidade FEIS/UNESP pela ajuda na confecção dos coletores e por fazerem parte da minha história;

Ao grupo de pesquisa LEAMS coordenado pela Profa. Dra **Dionei Ramos**, principalmente à **Aline, Junior e Paula** pela ajuda nas trocas dos coletores;

Ao Laboratório de Materiais Cerâmico (LaMaC) coordenado pelo Prof. Dr. **Silvio Rainho Teixeira**, principalmente ao **Wagner** pelas análises de TG;

À **Propg, CAPES** e ao Prof. Dr. **Marcos Fernando de Souza Teixeira** pela bolsa concedida;

Por fim, mas não menos importante, aos meus amigos **Aline, Carol, Vanessa, Deva, Cristiano, Arthur, Vitor Debiazzi e André** pela amizade e auxílio sempre que precisei; e,

À todos que de alguma forma cederam uma parcela de carinho, esforço, incentivo para a realização deste trabalho.

“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

Ao considerar as diferentes formas de poluição em áreas urbanas e industriais, destaca-se o material particulado atmosférico (MP) devido ao seu potencial tóxico e diferentes composições químicas. Metais tóxicos associados ao MP são considerados nocivos à saúde e para diferentes espécies da biota. Embora na literatura os estudos referentes à determinação de metais em MP sejam pequenos, é de grande valia o conhecimento do fluxo de deposição desses elementos a fim de indicar possíveis fontes, prever efeitos devidos sua toxicidade e possibilitar no futuro, o estabelecimento de futuras Políticas Públicas quando se mostrarem necessários, uma vez que os mesmos não possuem legislação bem definidas. Em consequência disso, o presente trabalho teve como objetivo a determinação de Cd, Pb e Cu em material particulado atmosférico da cidade de Presidente Prudente, SP. A cidade de Presidente Prudente, SP possui quatro pequenos distritos industriais, tem acesso às rodovias de importância estadual e até nacional. Em termos agrícola, o cultivo da cana-de-açúcar representa área colhida de aproximadamente 50,8%. As amostras de material particulado foram coletadas em quatro áreas de grande densidade veicular e circulação de pessoas na cidade, sendo elas: Estação Meteorológica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da UNESP, no terminal rodoviário da cidade de Presidente Prudente, na Praça 9 de Julho e UBS Vila Real, utilizando-se amostradores passivos, onde as partículas foram depositadas pela ação da gravidade em papel filtro quantitativo com porosidade de 2µm. Foram estudadas 80 amostras coletadas num período de quinze dias, período que compreendeu entre 27 de março de 2011 a 03 de abril de 2013. A quantificação dos metais foi realizada por meio da técnica voltamétrica de pulso diferencial com redissolução anódica utilizando eletrodo de mercúrio no modo gota pendente. Os parâmetros experimentais otimizados, volume de amostra e tempo de pré-concentração foram de 4,0 mL e 150s, respectivamente. Para os elementos determinados, o método de decomposição selecionado foi com ácido nítrico 65% (v/v). Os resultados foram avaliados em função do aumento do fluxo de deposição dos metais em dois anos de coleta, assim como, considerando a distribuição de chuvas da região (período seco e úmido), e comparando as concentrações dos metais entre os pontos de amostragem. O fluxo dos metais variaram de $22,15 \pm 21,99 \mu\text{g m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ para o Cd (1º ano de amostragem) a $70,24 \pm 50,06 \mu\text{g m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ para o Pb (2º ano de amostragem). As concentrações dos metais foram maiores no período seco, com exceção do Cu que apresentou maior fluxo no período úmido. Para confirmação dos dados correlacionados foram realizadas análises estatísticas univariada e multivariada com o programa SAS. Vale ressaltar que os altos valores de significância ($p \leq 0,05$) encontrados na correlação de *Pearson* entre os metais Cd e Pb em todos os pontos, indicam que os mesmos possuem fortes indícios de provirem de mesma fonte de emissão. Nesse trabalho não foi possível identificar as fontes dos metais, entretanto podem-se levantar algumas hipóteses como: queima de combustível, desgaste de freios, obras realizadas próximas aos pontos de amostragem, tintas de edificações antigas, entre outras. A partir de análise canônica e agrupamento de Tocher entre os locais de amostragem, observou-se que o ponto 1 diferencia-se dos demais pontos. Essa diferenciação foi evidenciada principalmente pelo fluxo de deposição de chumbo no local (importância de caracteres), sugerindo que este ponto possui fontes de emissão particular e/ou adicionais.

Palavras-Chave: Voltametria, Redissolução Anódica, Metais Tóxicos, Chumbo, Cádmio, Cobre, Variáveis Meteorológicas, Eletrodo de Mercúrio.

ABSTRACT

When considering the different forms of pollution in urban and industrial areas, the atmospheric particulate matter (MP) stands out thanks to its toxic potential and different chemical compositions. Toxic metals associated to MP are considered noxious to the health and to different species of the biota. Even though in the literature the studies that refer to the metal determination in MP are small, it is of big significance knowing the flow deposition of these elements in order to indicate possible roots, predict effects due to its high toxicity and to allow in the future, establishing future Public Policy when it is displayed necessary, since these same ones doesn't have well defined legislations.

As a consequence, the present work has as objective the determination of Cd, Pb and Cu in atmospheric particulate matter in the city of *Presidente Prudente*, SP. The city of Presidente Prudente, SP has four small industrial districts have access to state highways and even national importance. In agricultural terms, the cultivation of sugar cane is harvested area of approximately 50.8%. The samples of particulate matter were collected in four areas of great automobile density and people circulation in the city these being: The Weather Station of the Faculty of Sciences and Technology of UNESP, in the bus terminal of the city of *Presidente Prudente*, in the *9 de Julho square* and *UBS Vila Real*. 80 collected samples were studied for a term of fifteen days, term comprehended between March 27 of 2011 and April 03 of 2013. The quantification of the metals was done through the Voltammetric technique of differential pulses with anodic stripping using mercury electrode in the pendant droplet way. The optimized experimental parameters, sample volume and pre-concentration time were of 4,0 mL and 150s, respectively. For the determined elements, the decomposition method selected was with 65% nitric acid (v/v). The results were valued in relation to the concentration growth of the metals in two years of the gathering, and in the same way, considering the region's seasonality (dry and humid terms), and comparing the flow deposition of the metals among the sampling points. The metal flow deposition vary between $22,15 \pm 21,99 \mu\text{g m}^{-2}\text{day}^{-1}$ for the Cd (1st year of sampling) to $70,24 \pm 50,06 \mu\text{g m}^{-2}\text{day}^{-1}$ for the Pb (2nd year of sampling). The concentrations of the metals were higher in dry terms, with the exception of Cu that presented higher flow deposition in humid terms. For the correlated data confirmation, statistic multivariate and univariate data analysis were performed with the SAS program. It is important to stress that higher values of significance ($p \leq 0,05$) found in *Pearson's* correlation between the Cd and Pb metals in every points, indicate that both have strong signs of coming from the same source of emission. In this work it wasn't possible to identify the metals sources, however some hypothesis can be questioned, like: fuel burning, brake wearing, the construction of buildings near the sampling places, old building's paint, among some others. Through the canonic analysis and TOCHER's grouping between the sampling places, it was observed that place 1 differentiates itself from the other places. This differentiation was demonstrated mainly for the lead concentration in the place (characters of importance), suggesting that this point has strong particulates emission sources and/or additional.

Key-words: Voltammetric, anodic stripping, Toxic Metals, lead, cadmium, copper, weather variables, mercury electrodes

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 Atmosfera	16
2.2 Poluição atmosférica.....	18
2.3 Partículas Totais em Suspensão (PTS).....	19
2.4 Associação de metais ao material particulado atmosférico (MP)	21
2.5 Toxicidade dos metais em estudo: cádmio, chumbo e cobre	21
3 OBJETIVOS.....	23
3.1 Objetivos Específicos.....	23
4 METODOLOGIA	24
4.1 Desenvolvimento de um amostrador passivo de coleta para particulados atmosféricos.	24
4.2 Locais de coletas	25
4.3 Periodicidade das coletas.....	29
4.4 Coleta do Material Particulado Atmosférico.....	29
4.5 Processamento das Amostras	30
4.6 Otimização dos Parâmetros Experimentais	31
4.6.1 Estudos da Influência do Tempo de Pré-concentração	31
4.6.2 Estudos da influência da variação do volume da amostra.....	31
4.7 Análise química	31
4.8 Análises Estatísticas dos Dados.....	34
4.8.1 Correlação de Pearson.....	34
4.8.2 Análise Multivariada.....	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1 Investigação do Método de Decomposição dos Metais Cd, Pb e Cu em Material Particulado Atmosférico.....	35
5.2 Otimização e Determinação de Parâmetros Experimentais sobre a Resposta Voltamétrica.	37
5.3 Avaliação dos metais Cd, Pb e Cu em Particulados Atmosféricos Coletados na Região de Presidente Prudente,SP, por Análise Voltamétrica.....	42
5.4 Determinação de Cd, Pb e Cu em dois anos de Amostragem de Material Particulado Atmosférico.....	43
5.5 Comparação entre as concentrações e Cd, Pb e Cu nos períodos seco e úmido e condições meteorológicas nos períodos de amostragem de material particulado atmosférico	47
5.5.1 Correlação de Pearson para o período seco e período úmido	51

5.6	Descrição dos resumos estatísticos: média, desvio padrão e valores de coeficiente de variação dos metais Cd, Pb e Cu em material particulado atmosférico nos quatro pontos de coleta.....	53
5.6.1	<i>Comparação do fluxo de deposição Cd, Pb e Cu no MP entre os pontos de amostragem: Estação meteorológica, Terminal rodoviário, Praça 9 de Julho e UBS Vila real.....</i>	<i>56</i>
5.6.1.1	<i>Análise Multivariada</i>	<i>63</i>
6	CONCLUSÕES	66
7	ATIVIDADES FUTURAS.....	68
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CETESB: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental de São Paulo

CONAMA: Companhia Nacional do Meio Ambiente

CV: Coeficiente de Variação

DPV: Voltametria de Pulso Diferencial

EGM: Eletrodo Gotejante de Mercúrio

ECV: Eletrodo de Carbono Vítreo

EMGE: Eletrodo de Mercúrio de Gota Estática

EMGP: Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente

EFFM: Eletrodo de Filme Fino de Mercúrio

EPC: Eletrodo de Pasta de Carbono

ESE: Lés-sudeste

HI-VOL: *High Volume Sampler*

HMDE: Hanging Mercury Dropping Electrode

IBGE: Brasileiro de Geografia e Estatística

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada

MPA: Material Particulado Atmosférico

MP10: Material Particulado de Diâmetro igual e inferior a 10 μm

MP2,5: Material Particulado de Diâmetro inferior a 2,5 μm

OMS: Organização Mundial da Saúde

PTS: Partículas Totais em Suspensão

PNMA: Política Nacional do Meio Ambiente

PQAR: Padrões de Qualidade do Ar

SAS: *Statistical Analysis System*

UBS: Unidade Básica de Saúde

U.R: Umidade Relativa

LISTA DE SÍMBOLOS

Al: Alumínio

Ag: Prata

AgCl: Cloreto de Prata

Cd: Cádmio

Cu: Cobre

Fe: Ferro

HCl: Ácido Clorídrico

Hg: Mercúrio

HNO₃: Ácido Nítrico

H₂SO₄: Ácido Sulfúrico

H₂O₂: Peróxido de Hidrogênio

KCl: Cloreto de Potássio

Pb: Chumbo

Rn: Radônio

v=Velocidade de Varredura

Zn: Zinco

ΔE = Amplitude de Pulso

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Visualização das camadas da atmosfera (A) e a variação da Temperatura com a Altitude a partir do nível do mar (B). FONTE: Ervim Lenzi, Luzia Favero apud vanLoon & Duffy, 2001; Brasseur et al., 1999; Brimblecombe, 1996.	17
Figura 2: Partes principais do coletor: 1-proteção contra intempéries; 2-funil de polipropileno; 3- tubo de PVC; 4- papel de filtro; 5- arruela de polipropileno; 6- tampa de PVC.....	25
Figura 3: Locais de coletas do material particulado atmosférico na cidade de Presidente Prudente, SP. Posto 1: Estação meteorológica da FCT-UNESP, Posto 2: Terminal rodoviário da cidade, Posto 3: Praça 9 de Julho e Ponto 4: UBS Vila Real. Fonte: Google Earth.	28
Figura 4: Curva termogravimétrica do nitrato de chumbo, evidenciando ausência de perdas no intervalo de temperatura de 0 a 350 °C.....	36
Figura 5: Curva termogravimétrica do MP e papel filtro, evidenciando ausência de perdas no intervalo de temperatura de 0 a 350 °C.....	37
Figura 6: Voltamogramas de pulso diferencial dos metais Cd, Pb e Cu de solução padrão de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$ e $\Delta E = 50 \text{ mV}$	40
Figura 7: Estudo da influência da variação do volume da amostra (1,00 a 10,0 mL) com tempo de pré-concentração de 30 segundos, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e $\Delta E = 50 \text{ mV}$ [Pb] $= 1,67 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	41
Figura 8: Estudo da influência da variação do tempo de pré-concentração (volume da amostra de 4 mL), $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e $\Delta E = 50 \text{ mV}$	41
Figura 9: Curva analítica obtida por voltametria de pulso diferencial para os metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em solução de NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo diferentes concentrações dos metais.....	43
Figura 10: Comparação entre os fluxos de deposição de Cd, Pb e Cu em dois anos de coleta (março de 2011 a abril de 2013).....	45
Figura 11: Precipitação pluvial média acumulada dos períodos seco (abril a novembro) e úmido (dezembro a março) referente aos anos de 2011 a 2013.....	48

Figura 12: Concentração Média de Cd, Pb e Cu nos períodos seco (abril a novembro) e úmido (dezembro a março).	49
Figura 13: Dados de das variáveis meteorológicas: precipitação acumulada (a), umidade relativa do ar média do ar (b), Temperatura do ar (c) e Velocidade média do vento (d) para os períodos seco e úmido dos anos de 2011 a 2013.....	50
Figura 14: Fluxo de deposição médio de cádmio em MP obtidos nos 4 locais de amostragem.	57
Figura 15: Fluxo de deposição médio de cobre em MP obtidos nos 4 locais de amostragem.	58
Figura 16: Fluxo de deposição médio de chumbo em MP obtidos nos 4 locais de amostragem.	59
Figura 17: Correlações e pares canônicos entre as concentrações elementares do material particulado atmosférico segundo os pontos de amostragem.....	64
Figura 18: Série radioativa do Urânio 238.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Identificação das coordenadas geográficas dos Locais de Coleta na cidade de Presidente Prudente/SP.	29
Tabela 2: Parâmetros voltamétricos empregados na determinação de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} por voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica em material particulado atmosférico.	34
Tabela 3: Valores de sensibilidade e limite de detecção para os metais Cd, Pb e Cu obtidos pela regressão linear da curva analítica da Figura 9.	43
Tabela 4: Resumo Estatístico dos valores de fluxo de deposição dos Metais Associados aos MP, expressas em $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$, para a cidade de Presidente Prudente.....	44
Tabela 5: Coeficiente de correlação de Pearson para a matriz envolvendo metais e as variáveis meteorológicas nos períodos seco e úmido.	52
Tabela 6: Resumo estatístico das concentrações dos metais associados aos MP, expressas em $\mu\text{g m}^{-2}\text{dia}^{-1}$, para a Estação Meteorológica (Ponto 1).....	54
Tabela 7: Resumo estatístico do fluxo de deposição dos metais associados aos MP, expressas em $\mu\text{g m}^{-2}\text{dia}^{-1}$, para o Terminal Rodoviário (Ponto 2).	55
Tabela 8: Resumo estatístico do fluxo de deposição dos metais associados aos MP, expressas em $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$, para a Praça 9 de Julho (Ponto 3).....	55
Tabela 9: Resumo estatístico do fluxo de deposição dos metais associados aos MP, expressas em $\mu\text{g m}^{-2}\text{dia}^{-1}$, para a UBS Vila Real (Ponto 4).....	56
Tabela 10: Coeficiente de correlação de Pearson para a matriz envolvendo metais Cd, Pb e Cu do Ponto 1.	60
Tabela 11: Coeficiente de correlação de Pearson para a matriz envolvendo metais Cd, Pb e Cu do Ponto 2.	60
Tabela 12: Coeficiente de correlação de Pearson para a matriz envolvendo metais Cd, Pb e Cu do Ponto 3.	61
Tabela 13: Coeficiente de correlação de Pearson para a matriz envolvendo metais Cd, Pb e Cu do Posto 4.....	61
Tabela 14: Concentração média de Pb em material particulado atmosférico em outros trabalhos da literatura, comparados com Presidente Prudente.....	62

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Equação química da redução do oxigênio à peróxido.....	38
Equação 2: Equação química da redução do peróxido à água.....	38
Equação 3: Equação de Parry e Osteryoung.....	38
Equação 4: Cálculo do limite de detecção (LD).....	42
Equação 5: Cálculo do coeficiente de variação.....	53

1 INTRODUÇÃO

A urbanização e a industrialização tornaram-se processos irreversíveis, particularmente em decorrência da revolução industrial ocorrida nos séculos XIX/XX, sendo considerado um fenômeno mundial e essencial para o crescimento econômico e tecnológico de um país. Em contrapartida, os mecanismos naturais de equilíbrio da atmosfera estão, cada vez mais, sendo modificados pelo crescimento desses processos, ocasionando inúmeras alterações ambientais, entre elas a inclusão de elementos contaminantes no ambiente que afetam a saúde e a qualidade de vida da população [1-3].

A atmosfera é um compartimento composto não só por gases, mas existindo também partículas sólidas dispersas, que mantêm entre si um processo constante de interação física e química com gases. Além de uma fração líquida dispersa composta de gotículas de água resultante da condensação do vapor d'água na forma de nuvens [4,5]. A dispersão dessas partículas na atmosfera é chamada de aerossóis.

Além dos componentes naturais presentes na atmosfera, são lançados gases e partículas, sob diferentes condições meteorológicas, tais como, pressão, temperatura, umidade, os quais sofrem constantes transformações químicas e físicas, contribuindo para o agravamento da poluição [6].

Nas últimas décadas, tem-se intensificado a preocupação com a poluição do ar, proveniente de partículas atmosféricas, em virtude da matriz complexa (variedades de composição e tamanhos) e a intensa movimentação e transformação de elementos gasosos e partículas existentes na atmosfera. O material particulado atmosférico (MP), como são comumente denominadas essas partículas, possuem em geral, tempo de permanência de dias a semanas na atmosfera e pode ser entretanto, transportado a longas distâncias por massas de ar continentais, que interferem nas propriedades químicas e físicas da atmosfera não somente em escala local, mas também em nível regional e até global, afetando diretamente a biota [6].

O processo de remoção das partículas ocorre basicamente por deposição seca e úmida. A deposição seca ocorre devido à ação da gravidade sobre as partículas, sendo mais presente a fração grossa do particulado. A deposição úmida ocorre por remoção de partículas dentro e abaixo das nuvens, devido à precipitação, fenômenos denominados como *rainout* e *washout*, respectivamente [7-10]. Tais

partículas atuam como difusores de espécies tóxicas, tais como os metais, que vêm sendo amplamente estudados devidos aos impactos causados não só no ambiente, mas também na saúde da população [11-16].

A legislação ambiental em vigor no Brasil (CONAMA 003/1990) determina os parâmetros de qualidade do ar que devem ser monitorados apresentando padrões de qualidade do ar, o material particulado atmosférico com diâmetros de 10 μm e o particulado total em suspensão (PTS). Até o momento, foram considerados os seguintes poluentes regulamentados: MP_{10} (partículas inaláveis), fumaça (FMC), monóxido de carbono (CO), dióxido de enxofre (SO_2), dióxido de nitrogênio (NO_2), ozônio (O_3). Entretanto, espécies tóxicas presentes no MP, ainda não possuem legislação definida [17].

As espécies tóxicas associadas ao MP são consideradas nocivas à saúde, em virtude da possibilidade de serem absorvidos nos tecidos pulmonares durante a respiração [11-16]. Sob o ponto de vista toxicológico dentre as espécies tóxicas, pode-se citar os metais, os quais se incluem principalmente o cádmio, chumbo, níquel, antimônio, cromo, estanho, que devido à maior utilização industrial, são os mais estudados. Outro metal, como o cobre, é considerado tóxico, entretanto, mais efetivamente, para o meio aquático [17,18].

Embora alguns locais apresentarem quantidades muito baixas desses metais ($10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$), alguns metais, como o mercúrio possui a propriedade de se acumularem na cadeia alimentar (biomagnificação) e no ambiente, uma vez que não pode ser degradado pela natureza e pode reagir com moléculas difusoras que contribuem para persistência no ambiente e distúrbios metabólicos dos seres vivos. A bioacumulação se encarrega de alterar concentrações consideradas normais em concentrações tóxicas para diferentes espécies da biota e para o homem. A persistência garante os efeitos ao longo do tempo, mesmo depois de interrompidas as emissões [20].

Devido à baixa concentração desses elementos no ambiente, é necessário e essencial, o desenvolvimento e utilização de métodos sensíveis para determinação desses metais. Além disso, a determinação do metal isolado de uma matriz é simples diante da complexidade das amostras ambientais. A multielementaridade da análise também é desejável para permitir avaliações ambientais mais abrangentes [21]. Logo, tem se tornado, cada vez mais necessária, a busca crescente pelo

desenvolvimento e/ou aprimoramento de técnicas suficientemente sensíveis e rápidas que permitem a determinação simultânea de elementos em variados tipos de poluentes, dentre eles os metais absorvidos/ adsorvidos no material particulado.

Em virtude do reconhecimento do potencial tóxico dessas espécies, a ausência de uma legislação definida e Presidente Prudente/SP ser uma cidade que não apresenta estudos com esses fins, encontrou-se a necessidade da construção de uma base de dados para um possível futuro estabelecimento de padrões de qualidade do ar quando se mostrarem necessários.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Atmosfera

A camada de ar que envolve o globo terrestre, denominada atmosfera, possui massa estimada em aproximadamente 5×10^{18} kg e sua composição depende basicamente da altitude acima da superfície da terra. É constituída por um conjunto de gases, que são importantes e abundantes no caso do planeta Terra. Dentre os principais gases estão o nitrogênio (78,02 %), oxigênio (20,94 %), gás carbônico (0,03 %) e argônio (0,93 %). Além desses, outros gases naturais estão presentes, em menor porcentagem, como o metano, hélio, neônio e hidrogênio. A atmosfera é vital para o planeta, visto que atua como reservatório e transporte desses elementos, permitindo que os mesmos sejam permutados entre os seres vivos e o meio abiótico através dos ciclos biogeoquímicos. Além disso, regula as funções climáticas e protege a superfície terrestre contra as radiações ultravioletas proveniente do sol, absorvendo-as quase na sua totalidade [22,23].

A atmosfera é estratificada, ou seja, composta por uma série de quatro camadas, destacando a troposfera, estratosfera, mesosfera e termosfera. Cada uma com características e propriedades químicas e físicas distintas, que influenciam na tendência de mudança na temperatura da atmosfera de acordo com a sua altitude [23]. A troposfera, camada inferior da atmosfera, mais próxima da superfície terrestre, contribui com aproximadamente 80% da massa atmosférica. Sob o ponto de vista meteorológico, é a camada mais instável, onde ocorre a maioria das reações químicas na atmosfera, possui uma concentração maior de vapores d'água e é local dos fenômenos meteorológicos, como chuva, ventos, formação de nuvens,

entre outros. Além disso, sob o ponto de vista ambiental, é o local mais afetado em relação à poluição, onde se podem observar os efeitos nocivos dos poluentes aos seres vivos [23].

A Figura 1 apresenta as diferentes camadas com os respectivos nomes, bem como, o ponto de mudança da temperatura e altitude.

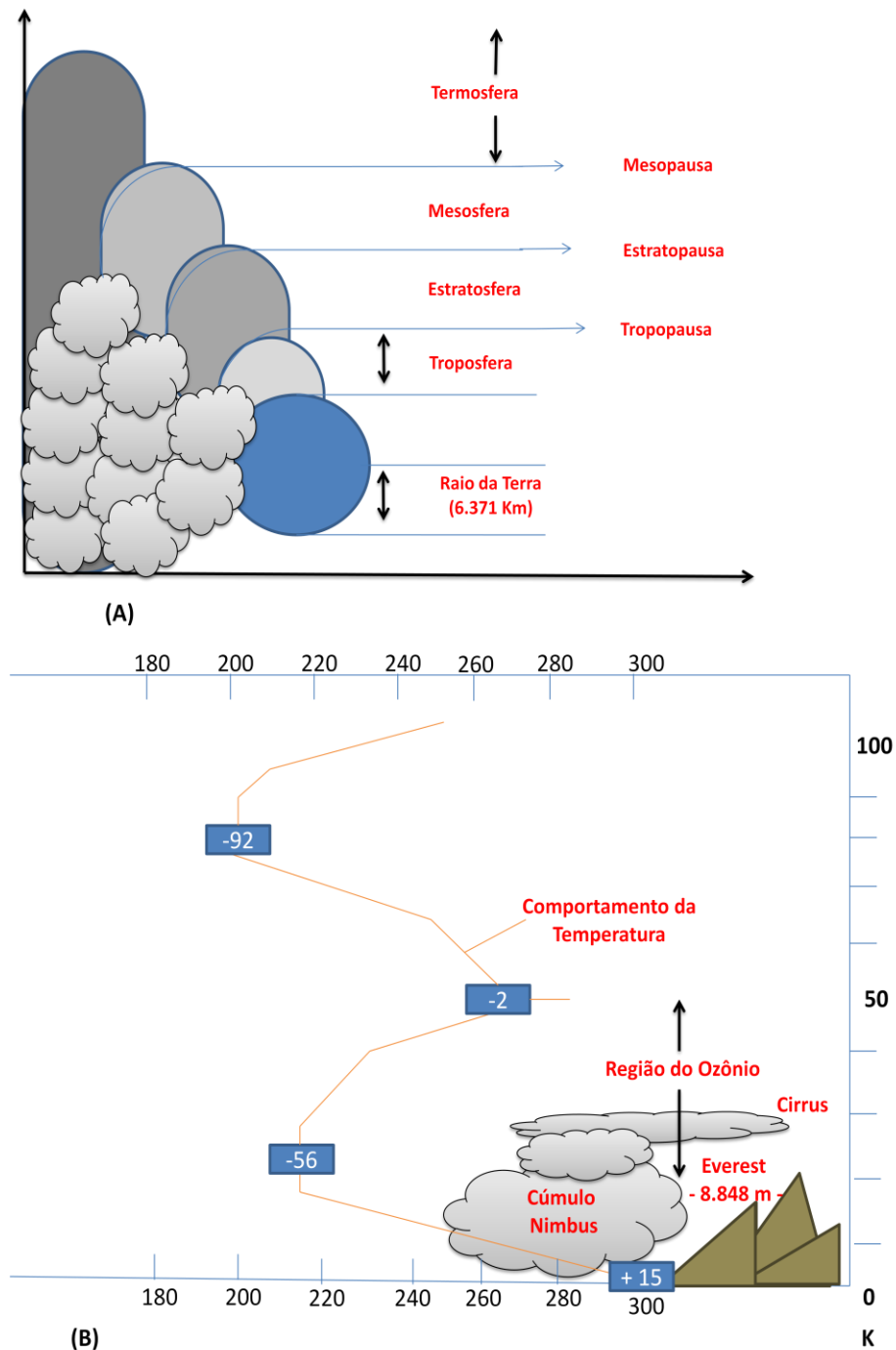


Figura 1: Visualização das camadas da atmosfera (A) e a variação da Temperatura com a Altitude a partir do nível do mar (B). FONTE: Ervim Lenzi, Luzia Favero apud vanLoon & Duffy, 2001; Brasseur et al., 1999; Brimblecombe, 1996.

2.2 Poluição atmosférica

O termo poluição é definido pela Política Nacional do Meio Ambiente (PNMA) como a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente prejudiquem a saúde, a segurança e o bem estar da população, criem condições adversas às atividades sociais e econômicas, afetem desfavoravelmente a biota e as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente, lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos [24,25].

A poluição atmosférica é um processo causado basicamente pelo aporte de substâncias poluente à atmosfera, relacionada diretamente ao rápido crescimento e concentração populacional e industrial, geração de energia, veículos automotores e as queimadas que são, dentre as atividades, antropogênicas¹, que contribuem ativamente para o agravamento da poluição do ar, com o lançamento contínuo de grandes quantidades de substâncias poluentes, intensificando de tal forma a poluição, que a qualidade do ar tornou-se um problema ambiental de caráter mundial, abrangendo tanto países desenvolvidos como também os em desenvolvimento. Entretanto, o homem não possui inteira responsabilidade para causa desse fenômeno, mas tendo também, a natureza se encarregado em participar frequentemente deste processo, com o lançamento de gases e materiais particulados, provindos de fontes naturais de poluentes [26-31].

A poluição inicia-se com a emissão dos poluentes pelas fontes, sendo transportadas pelas massas continentais de ar, onde podem sofrer alterações químicas e físicas, tendo cada poluente características próprias de dispersão, até que atinjam um receptor, podendo ser estes, solos, rios e o homem. A concentração do poluente está relacionada com a distância entre a fonte de emissão e o receptor, ou seja, quanto maior a distância menor será a concentração de poluentes encontrada nas proximidades deste receptor [32].

A qualidade do ar é avaliada por meio das concentrações de indicadores de qualidade do ar, em função de um determinado tempo. Os principais poluentes atmosféricos utilizados como indicadores de qualidade do ar, adotados universalmente e escolhido em razão da frequência de ocorrência e de seus efeitos

¹ Atividades antropogênicas - São aquelas oriundas da atividade humana.

adversos são: NO_x, SO_x, metano (CH₄), monóxido de carbono (CO), ozônio (O₃), fumaça e nesse contexto, partículas totais em suspensão, entre outros [17,33].

2.3 Partículas Totais em Suspensão (PTS)

As partículas em suspensão ou material particulado atmosférico (MP), como são comumente denominadas essas partículas, têm sido alvo de vários estudos devido aos possíveis efeitos nocivos à saúde humana [1-3;11-16]. Ao realizar estudos em diversos centros urbanos, Saldiva *et al* (2002) concluiu que as concentrações de poluentes atmosféricos encontradas em grandes cidades acarretam afecções agudas e crônicas no trato respiratório, mesmo em concentrações abaixo do padrão de qualidade do ar (PQAR) [13].

De acordo com a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), o termo partículas em suspensão ou MP abrange um conjunto de poluentes constituídos de material sólido e líquido que se mantém suspenso na atmosfera por causa do seu pequeno tamanho [33]. Muitas dessas partículas são visíveis ao olho humano, como poeiras (geralmente formadas por processo de desintegração mecânica, poeira de rua, cimento em construção, etc.) e fumaças (provenientes da combustão de combustíveis fósseis ou madeira). Outras, por sua vez, não visíveis a olho nu, mas não deixam de ser significativas para o ambiente.

Os vegetais são grandes emissores de material particulados, seja na forma direta de emissão de pólen, ou na forma de precursores, como compostos orgânicos voláteis (COV), os quais, após reagir na atmosfera, formam partículas. Os vírus e bactérias também são considerados como material particulado atmosférico [5,34,35].

Devido à complexidade da matriz e a grande variedade dessas partículas na atmosfera, torna-se difícil estabelecer uma classificação específica. Entretanto, alguns autores fazem isto de acordo com a origem dessas partículas (partículas primárias e secundárias), onde os poluentes lançados diretamente na atmosfera pela fonte que os produziu são chamados de poluentes primários e aqueles formados na atmosfera por reações químicas que ocorrem entre os poluentes primários e os componentes naturais da atmosfera são chamados de poluentes secundários [36,37].

O MP é formado em determinados períodos e em diversos locais, o que leva a uma grande variedade de composições químicas, provenientes de compostos

orgânicos e inorgânicos, com diferentes morfologias e tamanhos, os quais são estabelecidos em função dos diâmetros aerodinâmico das partículas [36-38].

Em geral, enquadram-se como MP as partículas que apresentam dimensões que variam entre 0,002 μm e 100 μm . Alguns autores ampliam essa faixa de 500 μm dimensões moleculares (0,0001 a 0,001 μm).

A classificação das partículas, considerando-as como fração fina e grossa (de acordo com seu diâmetro aerodinâmico), é a mais comumente utilizada sob o ponto de vista fisiológico, uma vez que o tamanho das partículas está diretamente associado ao seu potencial para causar problemas à saúde, além de influenciar nas propriedades aerodinâmicas, as quais determinam os processos de transporte e remoção no ar, bem como os processos de penetração e deposição no trato respiratório [15]. A fração inalável de partículas finas corresponde ao diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 μm (MP_{2,5}). A parte fina contém partículas primárias geradas por processos de combustão por indústrias, veículos e partículas secundárias, provenientes da formação de partículas na atmosfera a partir de gases, como por exemplo, a formação de sulfatos a partir de SO₂. A fração apenas inalável compreendem as partículas com diâmetros com intervalos de tamanho de 2,5 a 10 μm (MP₁₀), as quais são geralmente constituídas por partículas primárias, formadas a partir de processos mecânicos, como ressuspensão de poeira de solo por ventos, sal marinho, cinzas de combustão e emissões biogênicas naturais. [5, 39-43].

Sob o ponto de vista da saúde, as partículas finas (MP_{2,5}) possuem um grande potencial para atingir os alvéolos pulmonares e lá ficarem retidas, podendo trazer danos à saúde, uma vez que nas vias aéreas inferiores não há mecanismos eficientes de expulsão dessas partículas. As grossas ficam retidas na parte superior do sistema respiratório, podendo ser filtradas nos pêlos do nariz ou retidas na garganta. Entretanto, o particulado grosso também pode ser considerado preocupante, uma vez que tende a se acumular nas vias respiratórias superiores, agravando problemas respiratórios, tais como o da asma [39].

Contudo, essas partículas por sua vez, têm a capacidade de adsorver/absorver e transportar espécies com efeitos tóxicos e carcinogênicos até o trato respiratório, os quais potencializam seus efeitos deletérios à saúde humana.

2.4 Associação de metais ao material particulado atmosférico (MP)

Estudos têm evidenciado forte relação entre os efeitos sobre a saúde humana decorrentes da inalação de material particulado atmosférico de diferentes tamanhos e a presença de metais nessas partículas. Essas partículas podem exercer influência sobre as funções biológicas, devido suas características físico-químicas, tais como sua solubilidade em fluidos biológicos, levando-se em consideração o tempo de exposição e o estado de saúde humana [40].

Os metais por não serem degradáveis podem acumular-se no ambiente e manifestar seu potencial tóxico. Embora a deposição final dos metais sejam os solos e os sedimentos, eles são em sua maioria, transportados por via aérea pela ação do vento (seja como gases ou como espécies adsorvidas ou absorvidas em material particulado em suspensão) [41].

Os primeiros metais identificados como sendo bioacumuláveis e tóxicos por exposição ambiental foram o mercúrio (Hg), chumbo (Pb) e cádmio (Cd). Essas espécies na forma elementar não particularmente tóxicos, porém, são na sua forma catiônica e também quando ligados à cadeias curtas de átomos de carbonos [42,43].

2.5 Toxicidade dos metais em estudo: cádmio, chumbo e cobre

No meio ambiente, o cádmio é encontrado combinado com o oxigênio (óxido de cádmio), cloreto (cloreto de cádmio) ou derivados do enxofre (sulfato de cádmio, sulfito de cádmio, etc.). As fontes antropogênicas incluem as atividades de mineração, consumo e disposição de produtos que utilizam cádmio (baterias de níquel-cádmio, pigmentos, estabilizadores de produtos de cloreto de polivinila (PVC)), na combustão do carvão, papel de cigarro, etc [44-46].

A intoxicação por cádmio pode causar pneumonite química, edema pulmonar e destruição das células epiteliais do pulmão. O cádmio pode atuar como agente cancerígeno, causando danos reprodutivos, disfunções renais e hipertensão. A vida média do cádmio no organismo humano é de 19 a 40 anos, sendo justificada pelo seu alto poder acumulativo, especialmente nos rins e no fígado [44,47-49].

O chumbo é encontrado como contaminante ambiental devido seu largo emprego industrial, bem como: em indústria extrativa, petrolífera, tintas e corantes, de cerâmica, etc. O chumbo na forma tetraetila e tetrametila começou a ser

adicionado na gasolina a partir de 1922 com o objetivo de melhorar o comportamento dos motores conferindo-lhes basicamente maior potencia e maior economia de combustível [50].

Entretanto, o Brasil foi o primeiro país do mundo a eliminar totalmente o chumbo tetraetila de sua matriz de combustíveis em 1992, substituindo o chumbo pelo álcool anidro como antidetonante, possibilitando a diminuição dos efeitos danosos provocados por esse ao meio ambiente [51].

Esses compostos de chumbo são lipossolúveis, o que o fazem serem facilmente absorvido pela pele. Já a contaminação por chumbo inorgânico ocorre principalmente pelas vias aéreas e digestivas. As contaminações por esse metal podem afetar o sistema nervoso central e causar deficiências de elementos essenciais como: cobre (Cu), zinco (Zn), cálcio (Ca) e vitamina D, os quais estão associado à absorção de Pb no sistema gastrointestinal. Investigações em animais sugerem que o chumbo pode elevar a pressão sanguínea em adultos suscetíveis em concentrações de até 10 µg/dL [52,53].

Quantidades mais elevadas de contaminantes tóxicos, como o Cd e Pb podem ser encontrados nos níveis sanguíneos de alguns indivíduos fumantes. Além do Cd, o Pb e outros metais podem estar presentes nas folhas de tabaco que passam para a fumaça no processo de queima e são inalados tanto pelos usuários como pelos fumantes passivos. Trabalhos na literatura com indivíduos fumantes indicam que 10% do Pb presentes no tabaco passam para o organismo humano. Segundo pesquisas realizadas por Gimbert *et al.*, e ATSDR, a planta de tabaco é a que mais concentra chumbo radioativo e a consequência da inalação dessas substâncias pode ser o aumento da incidência de câncer de pulmão, uma vez que o metal emite radiação alfa, podendo acarretar a destruição do tecido ao redor da radiação [53,54].

O cobre está naturalmente presente na atmosfera por dispersão pelo vento e erupções vulcânicas. As principais fontes antropogênicas do metal são: mineração, fundição, queima de carvão como fonte de energia e incineração de resíduos sólidos urbanos, a agricultura, as indústrias de pigmentos, e como agente antiaderente, assim como, é encontrado também em tubulações e válvulas domésticas e industriais [44,55].

Caracterizado um micronutriente essencial para os humanos, o cobre, atua no mecanismo de defesa do corpo como antioxidante. Todavia, em altas concentrações no organismo, pode causar desde uma simples irritação nos olhos, nariz, náuseas, diarreia e alergias como pode ser correlacionado à ativação de radicais livres e danos no pulmão [44,46,55]. Apesar de ser considerado um micronutriente fundamental para algumas atividades celulares, o Cu pode tornar-se tóxico e, dependendo da sensibilidade do organismo, reduzir a capacidade dos organismos, como as algas (concentração aproximadamente 10^{-7} mol L⁻¹), em competirem efetivamente no seu habitat e levar até mesmo a mortalidade [18,19, 56].

Na cidade de Presidente Prudente/SP, dentre as possíveis fontes de poluição industriais por partículas atmosféricas podemos citar um curtume, indústria de plásticos e Usinas açúcar e álcool, além disso, a cidade conta com uma frota veicular de aproximadamente 131.975 veículos [57].

3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a investigação e a quantificação de espécies químicas associados ao material particulado atmosférico (MP) potencialmente nocivas ao ambiente e a saúde da população. Dentre as espécies estudadas estão os metais chumbo (Pb), cádmio (Cd) e cobre (Cu) que serão analisadas por análise voltamétrica por redissolução anódica utilizando eletrodo de mercúrio.

3.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos para a determinação de metais poluentes em material particulado atmosférico foram:

- Desenvolvimento e construção de um amostrador passivo para coleta de material particulado (MP);
- Coleta de MP na cidade de Presidente Prudente, SP no período de março de 2011 a abril de 2013;
- Investigação de método de decomposição do papel filtro quantitativo com os metais Cd ,Cu, Pb;

- Estudos dos melhores parâmetros experimentais para utilização da técnica voltamétrica de pulso diferencial por redissolução anódica utilizando eletrodo de mercúrio;
- Quantificação dos metais poluentes pela técnica voltamétrica de pulso diferencial com redissolução anódica utilizando eletrodo de mercúrio;
- Avaliação do crescimento fluxo de deposição dos metais em dois anos de coleta;
- Avaliação dos valores de fluxo dos metais no período seco e úmido da cidade de Presidente Prudente, SP, assim como correlacioná-las com as variáveis meteorológicas de modo a evidenciar o grau de dependência entre elas;
- Avaliação do fluxo dos metais nos quatro pontos de coleta de modo a evidenciar a diferenciação entre os pontos de amostragem.

4 METODOLOGIA

4.1 Desenvolvimento de um amostrador passivo de coleta para particulados atmosféricos.

O método mais comum para coleta de partículas atmosféricas consiste em amostradores ativos de alto e baixo volume (Hi-Vol) , com o auxílio de uma bomba de vácuo, o ar entra de forma forçada, passando por filtros de fibra de vidro por um determinado período. A maior limitação para os sistemas de coleta ativa está no alto custo de aquisição e manutenção dos equipamentos, além de necessitarem de mão obra capacitada para operar o equipamento, e apresentar dificuldades para sua instalação em determinados ambientes [85].

Amostradores passivos de coleta de poluentes também são muito utilizados, principalmente para amostragem de gases em ambientes internos, uma vez que passam despercebidos aos usuários, por não emitirem ruídos, não interferindo, portanto, nas atividades diárias da população. Ademais, são utilizados em ambientes externos, em virtude de sua fácil implantação física, podendo ser introduzidos em bairros afastados, áreas rurais, áreas de risco, etc. Em razão do seu fácil modo de operação, a amostragem passiva conduz a uma série de vantagens práticas, incluindo a relação custo/benefício, pouco treinamento necessário para manusear os

dispositivos, além da não necessidade de fonte de energia para seu funcionamento, tornando o método independente de calibração em laboratório ou calibração em campo contra um método ativo [58-65].

Vale ressaltar que o método de amostragem passivo reproduz de uma maneira mais real a forma de como as partículas chegam até o destino final no meio ambiente (solo, sedimento, água e ser humano) contra o meio de coleta ativo que é apresentado de forma forçada.

Entretanto, como desvantagens podem-se citar: o não fornecimento de concentrações instantâneas e não possuem adequada sensibilidade quando expostos por curto período de tempo.

Para o desenvolvimento dos amostradores passivos utilizados neste trabalho foram empregados materiais inertes como funil de polipropileno, cano e peças em policloreto de vinila (PVC) (Figura 2). Na extremidade superior conectou-se um funil e um protetor contra intempéries. Na extremidade inferior, o papel filtro quantitativo foi fixado entre a arruela de polipropileno e o cano de PVC. Posteriormente, o coletor foi inserido em um suporte e conectado a uma das extremidades do cano. O coletor foi fixado a uma altura de 1,60 m do chão.

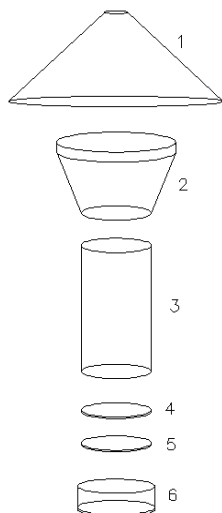


Figura 2: Partes principais do coletor: 1-proteção contra intempéries; 2-funil de polipropileno; 3- tubo de PVC; 4- papel de filtro; 5- arruela de polipropileno; 6- tampa de PVC.

4.2 Locais de coletas

A região de estudo deste trabalho foi a cidade de Presidente Prudente, SP, situada no extremo oeste de São Paulo a 587 quilômetros da capital, ocupando uma

área total de 562 km², com uma população de aproximadamente 207.725 habitantes. Morfoestruturalmente, pertence à bacia do Rio Paraná, a qual é constituída por rochas ígneas e sedimentares e apresenta fortes indícios de falha geológica e fontes geotérmicas [57].

Economicamente, o município se destaca no setor comercial e de serviços e possui quatro distritos industriais. Com 48 indústrias instaladas e outras em fase de implantação. Entre as principais indústrias locais, estão: Touro e irmãos Crepaldi (curtume), Prudenfrigo (frigorífico), Dicoplast (plásticos) e Usinas Alta Floresta e Usina Nova América (álcool e açúcar) [57].

Com a expansão das usinas de açúcar e álcool, a modernização da agricultura, a maior complexidade do setor terciário e da centralidade de Presidente Prudente, SP, as indústrias locais se diversificaram com apoio às indústrias de construção civil, implantando unidades industriais que não mais estabeleciam relação direta com as atividades do campo, como as dos ramos químicos de minerais não-metálicos e mecânicos [66].

A primeira etapa do trabalho constituiu na escolha dos pontos de amostragem de material particulado atmosférico. Para isso, foi feita uma avaliação inicial da região em estudo de forma que o ponto selecionado sofresse a influência do maior número possível de fontes emissoras contribuintes de material particulado, fossem elas de origem natural ou artificial (poeiras, fumaças e aerossóis emitidos para a atmosfera por indústrias, veículos, construção civil, etc). Os pontos amostrais foram definidos basicamente através de índice visual das referidas fontes e facilidade de logística. Devido à utilização de um amostrador passivo não se teve a preocupação de caráter operacional, como condições de funcionamento e instalação de fontes de energia, apenas atentamos as condições de segurança do local para condições na instalação do coletor.

A escolha da área não é tão simples, uma vez que se tem a interferência de outros fatores ambientais que favorecem a dispersão ou estagnação dos poluentes nos locais de amostragem, assim como as variáveis meteorológicas. Para minimização desses fatores, o ideal seria o monitoramento dessas variáveis em cada local de estudo.

As coletas das amostras foram realizadas em quatro áreas efetuadas próximas a regiões urbanas com diferentes concentrações nos tráfegos veiculares e densidade de pessoas.

Os pontos de amostragens 1 e 2 correspondente a Estação Meteorológica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da UNESP e ao Terminal Rodoviário da cidade de Presidente Prudente, e o ponto 3 e 4 correspondem a Praça 9 de Julho a UBS Vila Real, respectivamente. Os pontos de amostragem estão situados em regiões com intensa circulação de veículos (leves e pesados) e pedestres na cidade de Presidente Prudente/SP. A Figura 3 e a Tabela 1 apresentam detalhes de localização e identificação (localizados no Google Maps) dos locais de amostragem onde foram instalados os amostradores passivos para coletas.



Figura 3: Locais de coletas do material particulado atmosférico na cidade de Presidente Prudente, SP. Posto 1: Estação meteorológica da FCT-UNESP, Posto 2: Terminal rodoviário da cidade, Posto 3: Praça 9 de Julho e Ponto 4: UBS Vila Real. **Fonte:** Google Earth.

Tabela 1: Identificação das coordenadas geográficas dos Locais de Coleta na cidade de Presidente Prudente/SP.

Locais de Coleta	Coordenadas Geográficas	
	Latitude	Longitude
Estação Meteorológica (EM)	22° 07' 12.1''S	51° 24' 30.5'' WO
Terminal Rodoviário (TR)	22° 07' 52.33'' S	51° 23' 16.80'' O
Praça 9 de Julho (P9)	22° 07' 22,49'' S	51° 23' 17.89'' O
UBS Vila Real	22° 7' 37.89''S	51° 23' 6.63'' O

4.3 Periodicidade das coletas

As coletas do material particulado atmosférico foram efetuadas entre os meses de Março de 2011 a abril de 2013, em períodos ininterruptos de aproximadamente 15 dias, nos locais descritos anteriormente.

4.4 Coleta do Material Particulado Atmosférico

Antecedendo as coletas do MP, as tampas de PVC, onde os filtros foram fixados, foram lavados com Alconox®, enxaguados com água de torneira em abundância seguido de enxágue com água destilada e posterior lavagem com ácido nítrico 0,1 mol L⁻¹. As amostragens do MP foram realizadas utilizando-se filtros da marca CAAL® de 11 cm de diâmetro e porosidade 2 µm, os quais foram secos em estufa à 60°C, até massa constante, acondicionados e mantidos em dessecador até a amostragem.

Após cada período de amostragem de 15 dias os filtros foram removidos e acondicionados em dessecador. Os filtros foram secos em estufa a 60 °C até massa constante. O controle da temperatura é um fator determinante na secagem para que não haja risco de perdas de elementos por volatilização ou degradação térmica da amostra.

4.5 Processamento das Amostras

Com a finalidade de decompor e adequar a amostra para determinação da concentração total dos metais Cd, Pb e Cu pela técnica voltamétrica de pulso diferencial por redissolução anódica utilizando eletrodo de mercúrio, como eletrodo de trabalho, foram realizados testes para utilização do melhor procedimento da digestão ácida por via úmida sob aquecimento em sistema aberto conforme descrito na literatura (CETESB) [67].

Após a pesagem, os filtros foram acondicionados em cadinhos e levados a mufla onde foram parcialmente calcinados a 250 °C, evitando que ocorressem possíveis perdas do analito associado a essa etapa, uma vez que a temperatura de volatilização dos compostos contendo Cd, Pb e Cu foram superiores à 300 °C [68].

Posteriormente, as cinzas foram transferidas para tubos de digestão, aos quais foram adicionados um total de 25 mL de solução com diferentes misturas ácidas a fim de avaliar a eficiência da decomposição ácida da amostra.

Os métodos de decomposição avaliados foram: extração com ácido clorídrico concentrado (HCl) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂); ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido clorídrico (HCl) e peróxido de hidrogênio 30% m/v, todos combinados com solução concentrada de ácido nítrico 65 % (v/v). A combinação composta por ácido nítrico e ácido clorídrico foi na proporção 3:1 (água régia). Foi realizado também, teste com adição de apenas 25 mL de ácido nítrico concentrado 65 % (v/v).

As soluções foram deixadas em repouso por 24 horas em seguida colocado em bloco digestor a uma temperatura de 102 °C por 5 horas. Com o objetivo de verificar a eficiência desse procedimento, foram realizados brancos analíticos com os reagentes e filtros utilizados.

As possíveis perdas de analito, principalmente do chumbo (mais volátil), durante a etapa de calcinação do papel filtro com MP depositado, foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA) da amostra de MP depositado em papel filtro e Pb(NO₃)₂. Variou-se a temperatura em um intervalo de 0 a 350 °C.

As curvas de TGA apresentadas nesse trabalho foram obtidas nas dependências do Laboratório de Materiais Cerâmico (LaMaC) da Unesp de Presidente Prudente, SP, coordenado pelo Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira, utilizando módulo DSCTG, modelo SDT Q600 da marca TA Instruments.

4.6 Otimização dos Parâmetros Experimentais

Para obter as melhores condições para a análise simultânea dos metais Cd, Pb e Cu, os parâmetros experimentais foram otimizados: tempo de pré-concentração e volume da amostra. Para isto, um parâmetro foi variado, enquanto os demais foram fixados.

4.6.1 Estudos da Influência do Tempo de Pré-concentração

Avaliou-se o melhor tempo de pré-concentração para acumulação dos metais Cd, Pb e Cu $1,0 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ no eletrodo de mercúrio aplicando-se um potencial de -1,2 V vs. Ag/AgCl em um intervalo de 0 a 300 s. Em seguida, realizou-se a etapa de redissolução anódica utilizando a técnica voltamétrica de pulso diferencial em um intervalo de potencial de - 0,8 a 0,10 V. Nessa etapa, foi necessário utilizar um tempo de pré-concentração que promovesse a acumulação de todo metal na solução na superfície do eletrodo a fim de proporcionar uma sensibilidade adequada para determinação dos metais em baixas concentrações.

4.6.2 Estudos da influência da variação do volume da amostra

A influência do volume de amostra sobre a resposta voltamétrica foi avaliada na faixa de 1,0 a 10,0 mL, fixando o tempo de pré-concentração de 30 s, acompanhando os valores de corrente de redissolução anódica para o chumbo ($E = -0,4$ V vs. Ag/AgCl).

4.7 Análise química

De acordo com a UNEP/WHO [44], há uma grande variedade de técnicas analíticas que podem ser utilizadas na determinação da concentração de espécies químicas presentes em material particulado, as quais são fluorescência de raios-X, análise por ativação de nêutrons, emissão de raios-X por partículas induzidas, espectrometria de absorção atômica, espectrometria de emissão atômica com chama e com plasma induzido, espectrometria de massa por plasma induzido e cromatografia iônica.

As técnicas voltamétricas utilizando eletrodo de mercúrio, embora pouco empregada para estudos atmosféricos, permitem análises rápidas e simultâneas de muitos elementos com concentrações menores que 10^{-8} mol L⁻¹, devido à difusão dos metais da superfície do eletrodo para o interior da gota de mercúrio, formando o amálgama, o que a torna de grande valia para estudos envolvendo espécies em baixas concentrações no ambiente [69]. Além do baixo custo e de ser um sistema de simples execução esta técnica ainda é pouco explorada na análise de amostras de material particulado [70-72]. Porém, já foram utilizadas em outras modalidades como, na determinação de pesticidas em alimentos, cádmio em leite, níquel e vanádio em petróleo [73-75].

Após os tratamentos descritos anteriormente, as amostras foram analisadas quanto as concentrações de Cd, Pb e Cu por análise voltamétrica por redissolução anódica com pulso diferencial utilizando eletrodo de mercúrio no modo gota pendente, como eletrodo de trabalho, uma vez que estes metais tóxicos são depositados no eletrodo de mercúrio através da eletrólise de seus íons, ajustando-se inicialmente o potencial do eletrodo a um valor suficientemente negativo para reduzir os íons a sua forma metálica, os quais são eletrodepositados sobre o eletrodo de mercúrio (modo gota pendente). A eletrólise foi realizada por um tempo suficiente e sob agitação constante para concentrar os metais na superfície do eletrodo a partir de um volume relativamente grande da solução sobre um volume muito menor do eletrodo, devido à pequena superfície necessária ao eletrodo de trabalho. A seguir, deixou-se a solução em repouso por 30 s para o sistema entrar em equilíbrio. Na etapa seguinte, procedeu-se à varredura de potencial para valores positivos (anódicos), e os metais foram redissolvidos retornando à solução, devido à sua reoxidação [76].

Nesta técnica, a etapa de pré-concentração consistiu de uma eletrodeposição a potencial constante da espécie em interesse. A pré-concentração fez com que a concentração, na gota de mercúrio, devido ao seu menor volume, fosse muito maior que na solução, explicando-se o aumento da sensibilidade da técnica [77,78].

As análises das amostras foram realizadas em triplicatas em um processador voltamétrico modelo 797 VA Computrace (Metrohm), utilizando uma célula eletroquímica convencional composta por três eletrodos, sendo o eletrodo de mercúrio no modo gota pendente (EMGP ou HMDE - *Hanging Mercury Drop*

Electrode) como trabalho, um eletrodo de referência o eletrodo de Ag/AgCl em KCl 3 mol L⁻¹ e um eletrodo auxiliar um fio de platina.

Realizados os estudos das melhores condições operacionais para a determinação dos metais empregando a voltametria de pulso diferencial por redissolução anódica, obteve-se os voltamogramas em uma solução de 20 mL de NaNO₃ 0,1 mol L⁻¹, como eletrólito suporte na ausência de oxigênio, removido borbulhando-se nitrogênio antecedendo as análises por um período de 5 min.

Realizou-se a pré-concentração, sob agitação constante, em -1,2 V (vs. Ag/AgCl) durante 150 segundos, utilizando volume de amostra de 4 mL. Em seguida, realizou-se a varredura de potenciais no sentido anódico, em um intervalo de - 0,8 a 0,15 V, com velocidade de varredura de 0,005 V s⁻¹. A amplitude do pulso foi de 0,05 V, com duração de 0,04 s, obtendo-se, assim, os valores das correntes picos correspondentes ao Cd, Pb e Cu. Repetiu-se o mesmo procedimento após adição de volumes crescentes de 5 µL de solução padrão dos metais de 1,00 x 10⁻³ mol L⁻¹, a fim de se obter curvas analíticas por adição múltipla de padrão para cada metal estudado.

Os valores de potenciais de - 0,6, - 0,4 e 0,0 V vs. Ag/AgCl são referentes a oxidação dos metais Cd, Pb e Cu, respectivamente. Os valores de corrente anódica para cada elemento estudado geraram uma relação linear com as concentrações padrões de metais adicionados no intervalo de 2,00 x 10⁻⁷ a 1,40 x 10⁻⁶ mol L⁻¹. Todos os reagentes utilizados foram de grau ultra puros: NaNO₃ (Sigma-Aldrich), Cd(NO₃)₂ (Sigma-Aldrich), Pb(NO₃)₂ (Sigma-Aldrich) e Cu(NO₃)₂ (Sigma-Aldrich).

Os parâmetros experimentais otimizados para análises estão listados na Tabela 2:

Tabela 2: Parâmetros voltamétricos empregados na determinação de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} por voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica em material particulado atmosférico.

Parâmetros Experimentais	Valores
Tempo de Purga com N_2	30 s
Amplitude de Pulso	50 mV
Velocidade de Varredura	5 mV s^{-1}
Potencial de Deposição	-1,2
Potencial Inicial de Varredura	-0,8 V
Potencial Final de Varredura	0,15 V
Tempo de Deposição	150 s
Volume da Amostra	4,0 mL

4.8 Análises Estatísticas dos Dados

4.8.1 Correlação de Pearson

Os dados das variáveis estudadas foram sintetizados através de estatística descritiva, utilizando valores médios, desvios padrões e coeficiente de variação (CV). Foram também realizadas correlações dos metais entre si e dos metais com as variáveis meteorológicas. O método de correlação utilizado foi Pearson com seus respectivos graus de significância, que mede o grau de dependência linear entre as variáveis. Os resultados estatísticos foram considerados ao nível de 1 a 5% de probabilidade. Utilizou-se o sistema de análise estatística – SAS.

4.8.2 Análise Multivariada

A análise multivariada é uma ferramenta estatística que nos permite uma investigação analítica dos dados considerando muitas variáveis concomitantemente.

Há inúmeros métodos de agrupamento que se distinguem pelo tipo de resultado a ser fornecido e pelas diferentes formas de definir a proximidade entre um elemento e um grupo já formado, ou entre dois grupos quaisquer. Entretanto, o pesquisador deve decidir qual o método mais adequado para o desenvolvimento do

trabalho, ou seja, aquele que se aproxima mais com a realidade do mesmo. O objetivo das análises de agrupamento é reunir objetos semelhantes, avaliando o quão semelhante ou diferentes são os objetos [79].

A utilização das variáveis canônicas tem por objetivo básico proporcionar uma simplificação estrutural dos dados, de modo que a divergência entre os pontos (no caso) influenciada a princípio por um conjunto de variáveis possa ser avaliada e explicar a relação entre dois conjuntos de variáveis encontrando um pequeno número de combinações lineares, para cada um dos conjuntos de variáveis, de modo a maximizar as correlações possíveis entre os grupos [79].

Para a análise multivariada, realizada neste trabalho, foram utilizadas três variáveis: Cd, Pb e Cu.

Primeiramente, fez-se a análise com o procedimento PROC CANDISC do SAS e em seguida análise de Variáveis Canônicas, Importância de caracteres e de Agrupamento pelo método Tocher- Distância Euclidiana média padronizada com o programa SAS.

Com o SAS fez-se gráfico de dispersão com as duas primeiras variáveis canônicas (CAN1 e CAN2), com plotagem de valores canônicos de todas as repetições e de todos os postos. Com os escores médios (Class Means on Canonical Variables), construiu-se gráfico de dispersão com eixo x sendo variável CAN1 e eixo y variável CAN2 em software gráfico. Os resultados estatísticos foram considerados ao nível de 1 a 5% de probabilidade.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Investigação do Método de Decomposição dos Metais Cd, Pb e Cu em Material Particulado Atmosférico.

Para os elementos analisados, o método de decomposição com HNO₃ 65% (v/v), a combinação HNO₃ 65% (v/v) com H₂SO₄ concentrado e HNO₃ 65% (v/v) com HCl ambos concentrados, apresentaram resultados visuais positivos, revelando-se mais eficiente, no que se refere a solubilização da amostra, quando comparado com a mistura HCl e H₂O₂ 10% (v/v), a qual apresentou maior quantidade de material não digerido no fundo do tubo. Entretanto, optou-se pela utilização da solução ácida com

apenas ácido nítrico devido complexidade da amostra e ao não conhecimento da concentração das espécies, podendo formar cloretos e sulfatos, o que poderia acarretar a formação de sólidos na solução, inviabilizando o seu uso.

Em trabalhos realizados pela CETESB, na determinação de chumbo em material particulado, fez-se o uso de apenas HNO_3 65% (v/v) para a decomposição da amostra, demonstrando ser eficiente para decomposição ácida das amostras desse trabalho [67].

A fim de verificar possíveis perdas de analito durante a etapa de calcinação foram realizadas análises termogravimétricas do papel filtro, MP depositado em papel filtro e uma solução padrão de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ as quais estão demonstrados nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

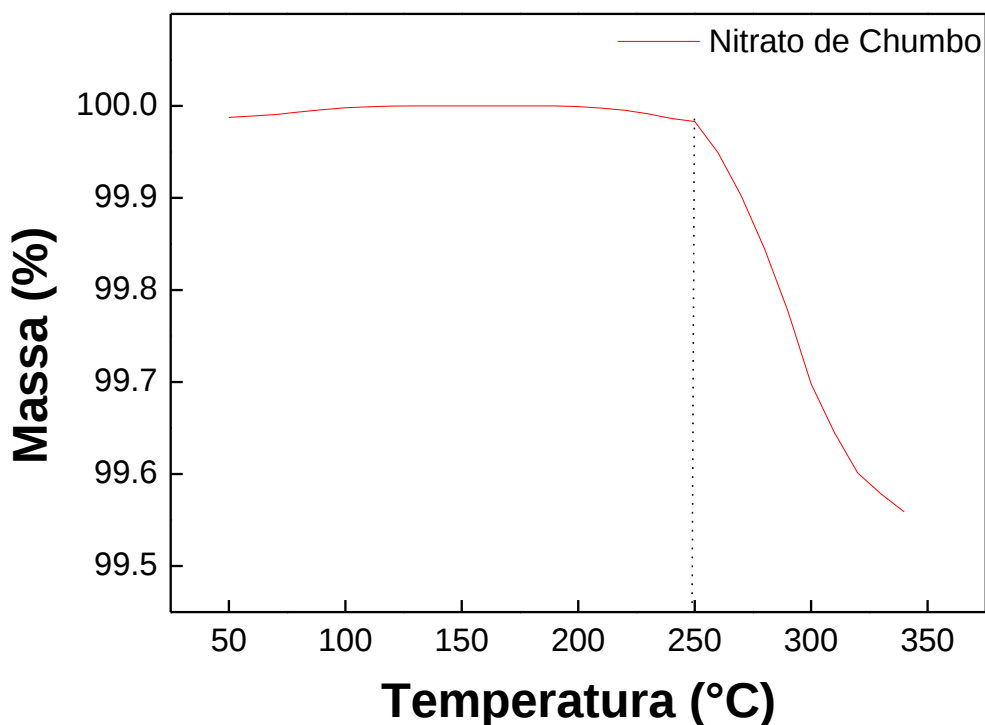


Figura 4: Curva termogravimétrica do nitrato de chumbo, evidenciando ausência de perdas no intervalo de temperatura de 0 a 350 °C.

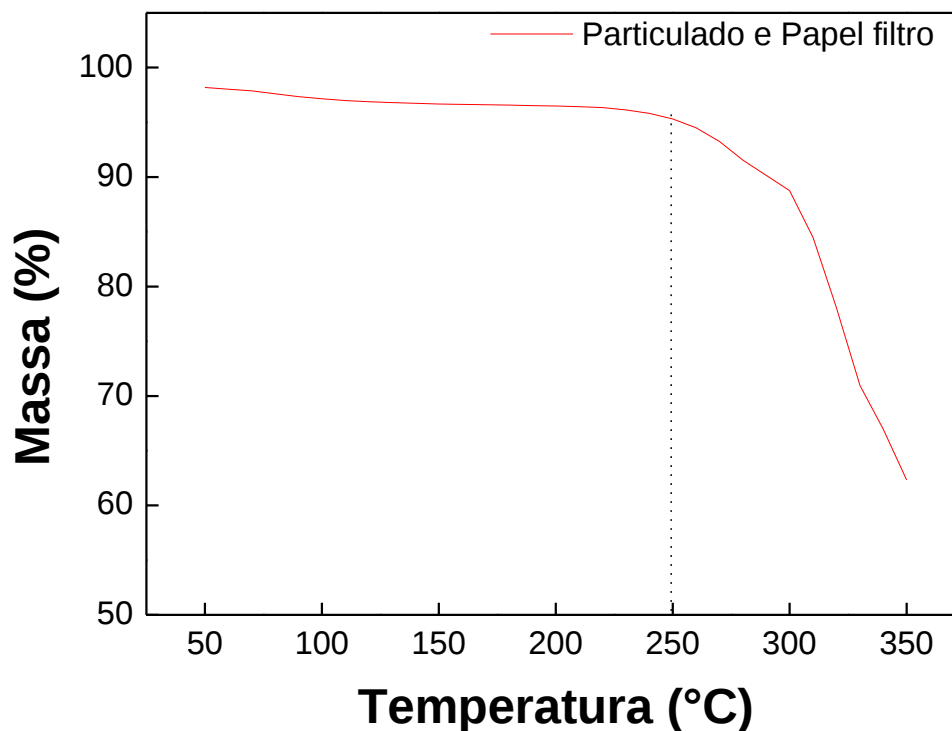


Figura 5: Curva termogravimétrica do MP e papel filtro, evidenciando ausência de perdas no intervalo de temperatura de 0 a 350 °C.

A partir das análises de TGA pode-se observar com clareza que durante o intervalo de temperatura de 0 a 250 °C não houve decréscimo significativo na porcentagem de massa de analito em nenhuma das amostras utilizadas para essa análise (TGA).

5.2 Otimização e Determinação de Parâmetros Experimentais sobre a Resposta Voltamétrica.

A voltametria têm se destacado na determinação de metais com concentrações abaixo de 10^{-8} mol L⁻¹ devido a sua sensibilidade, precisão, baixo custo e ainda a possibilidade de miniaturização dos sistemas eletroanalíticos [73,74]. A pré-concentração faz com que a concentração, na gota de mercúrio, devido ao seu menor volume seja muito maior que na solução, obtendo-se assim um sinal analítico relativamente maior à concentração presente na solução, explicando-se o aumento da sensibilidade da técnica [69,70]. Visando utilizar menores quantidades de mercúrio, do que o necessário para utilização de um eletrodo no modo gotejante utilizou-se o eletrodo no modo gota pendente (EMGP).

Vale salientar que quando se trabalha na região catódica, como é o caso da voltametria utilizando eletrodo de mercúrio, há a necessidade da remoção do oxigênio dissolvido, isto porque o oxigênio é eletroativo e produz duas ondas voltamétricas nessa região, uma com potencial de meia onda, ($E_{1/2}$) de aproximadamente -0,1 V vs. Ag/AgCl (Equação 1) e outra com $E_{1/2}$ de aproximadamente -0,9 V vs. Ag/AgCl (Equação 2).



Como consequência, na região catódica na presença de oxigênio a corrente é alta, e mascara a corrente produzida pela espécie eletroativa. Portanto, é necessário remover o O_2 dissolvido na solução. Logo, a solução foi desaerada pela passagem de um gás inerte isento de O_2 . O nitrogênio é o mais utilizado pelo seu baixo custo e fácil obtenção com alta pureza [69].

A determinação dos metais em particulados atmosféricos por voltametria de pulso diferencial utilizando gota pendente de mercúrio como eletrodo de trabalho depende principalmente de dois parâmetros: volume da amostra adicionado e do tempo de pré-concentração. Outros parâmetros, como amplitude de pulso e velocidade de varredura, também são importantes, uma vez que estão diretamente relacionados com a sensibilidade da técnica. A amplitude de pulso e velocidade de varredura foram selecionados de acordo com os valores encontrados na literatura [44, 57,59].

A amplitude de pulso é diretamente proporcional a corrente de pico, como pode ser visto pela equação de Parry e Osteryoung (Equação 3):

$$I_p = \left[\frac{n^2 F^2 A C}{4RT} \right] x \left[\frac{D}{\pi t} \right]^{\frac{1}{2}} x \Delta E \quad (3)$$

onde I_p é a corrente de pico, ΔE é a amplitude de pulso, A é a área do eletrodo, C é a concentração da espécie ativa eletroativa, F a constante de Faraday, D o coeficiente de difusão, n o número de elétrons, t é o tempo de duração do pulso, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

Geralmente seleciona-se um valor de amplitude de pulso entre 10 e 100 mV. Na literatura, os valores mais utilizados são de 25 mV para sistemas com um elétron e 50 mV para sistemas com dois elétrons. Altos valores de amplitude de pulso proporcionariam um aumento nos valores de corrente de pico, entretanto um aumento da amplitude ocasiona o alargamento dos picos, reduzindo a resolução. Além disso, quando mais de uma espécie está envolvida, dois picos adjacentes não podem ser bem definidos, ao menos que a amplitude de pulso seja menor que a separação entre os dois potenciais de pico [44, 56-59]. Quando isso ocorre é selecionado a amplitude que fornece maior concordância entre a maior corrente de pico (que permite maior sensibilidade) e a maior separação entre eles (o que permite uma resolução melhor). Em virtude disso, foi selecionado valor de amplitude de pulso de 50 mV [69].

Para análises utilizando as técnicas de pulso diferencial, deve ser utilizado um valor máximo de velocidade de varredura igual a 10 mV s^{-1} , sendo que velocidades superiores proporcionam deslocamento de potenciais para sentido anódico, o que não é interessante em técnicas utilizando eletrodo de mercúrio, visto que favorece a oxidação do eletrodo de trabalho ($E = 0,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$). Além disso, em altas velocidades o potencial de oxidação referente ao par redox das espécies em estudo pode não ser analisado. Sendo assim, a velocidade de varredura utilizada foi de 5 mV s^{-1} [69].

Antecedendo a otimização dos parâmetros experimentais: volume da amostra e tempo de pré-concentração, foram realizados as análises dos padrões de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ por voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica onde procedeu-se a varredura em uma faixa de potencial de $-0,8 \text{ V}$ a $0,15 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) para construção da curva analítica dos referidos metais. Pode-se observar os picos característicos de Cd, Pb e Cu em aproximadamente $-0,6 \text{ V}$, $-0,40 \text{ V}$ e $0,01 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl), conforme é apresentado nos voltamogramas da Figura 6 [78].

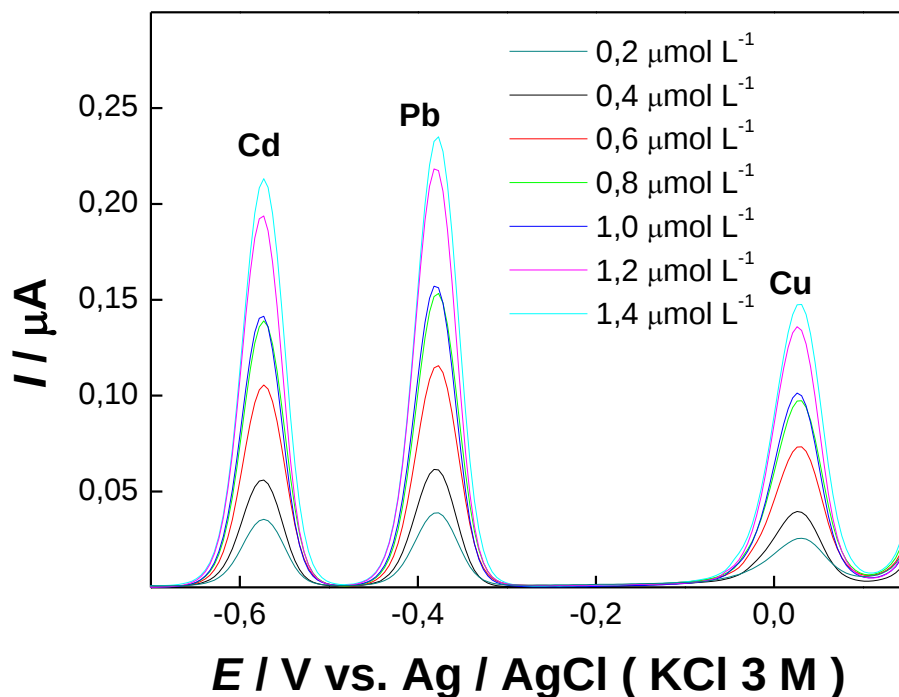


Figura 6: Voltamogramas de pulso diferencial dos metais Cd, Pb e Cu de solução padrão de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $v = 5 \text{ mVs}^{-1}$ e $\Delta E = 50 \text{ mV}$.

A influência do volume de amostra sobre a resposta voltamétrica foi avaliada experimentalmente na faixa de 1,00 a 10,0 mL (Figura 7) e avaliados tempos de pré-concentração de 30 a 300 segundos (Figura 8), acompanhando os valores de corrente de redissolução anódica para o chumbo ($E = -0,4 \text{ V vs. Ag/AgCl}$). Para isto, um parâmetro foi variado, enquanto o outro foi fixado.

Inicialmente manteve-se constante o valor de tempo de pré-concentração de 30 segundos, para obter o melhor volume de amostra. Ao realizar sucessivas adições de 1,00 mL de uma solução estoque de Pb $1,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e realizar a etapa de redissolução anódica utilizando a técnica voltamétrica de pulso diferencial em um intervalo de potencial de $-0,8$ a $0,15 \text{ V}$, a magnitude de corrente aumentou gradualmente com acréscimo do volume da amostra adicionado na célula eletroquímica. Para valores superiores a 4,00 mL não foi observado um aumento significativo do sinal de corrente (ver Figura 7), desta forma selecionou este valor como mais apropriado por apresentar uma boa repetibilidade dos sinais analíticos.

A Figura 8 apresenta a influência do tempo de pré-concentração do analito sobre o sinal na voltametria de pulso diferencial. Observa-se um incremento da corrente com o aumento do tempo de pré-concentração, alcançando uma magnitude máxima para valores maiores que 150 segundos. Logo, o tempo de pré-concentração de 150 segundos foi selecionado por apresentar um maior incremento na magnitude de corrente e ser suficiente para realizar as análises dos metais em MP.

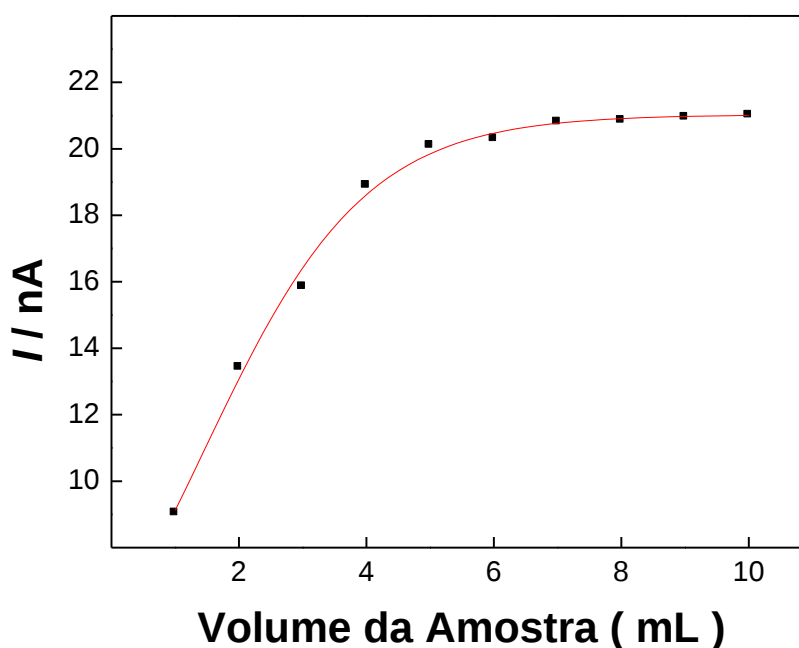


Figura 7: Estudo da influência da variação do volume da amostra (1,00 a 10,0 mL) com tempo de pré-concentração de 30 segundos, $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e $\Delta E = 50 \text{ mV}$ $[\text{Pb}] = 1,67 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$.

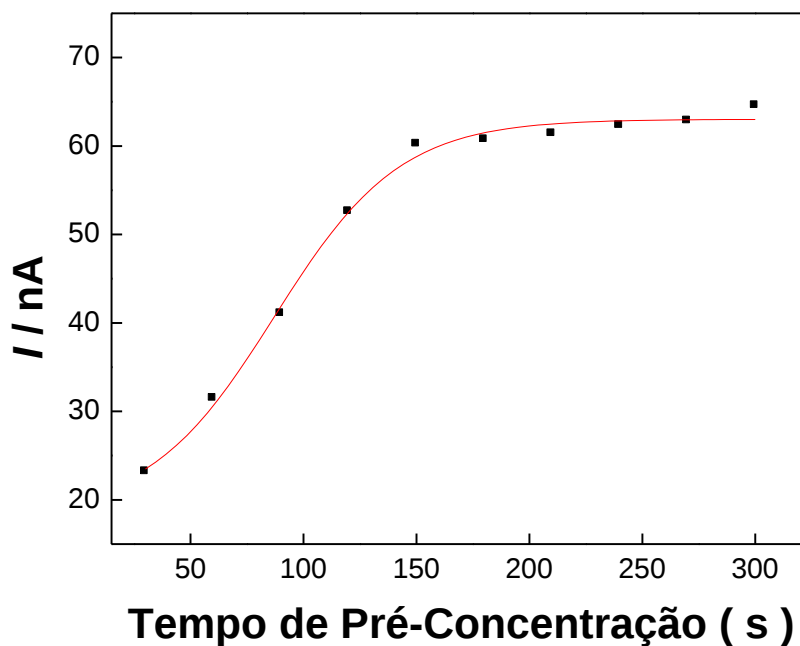


Figura 8: Estudo da influência da variação do tempo de pré-concentração (volume da amostra de 4 mL), $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ e $\Delta E = 50 \text{ mV}$.

5.3 Avaliação dos metais Cd, Pb e Cu em Particulados Atmosféricos Coletados na Região de Presidente Prudente, SP, por Análise Voltamétrica

Após a otimização das condições operacionais para a determinação de metais nos particulados, por voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica, meio de NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e os demais parâmetros referente a voltametria de pulso diferencial, como amplitude de pulso de 50 mV e velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} foram realizadas medidas voltamétricas no intervalo de -0,8 a 0,15 V (vs. Ag/AgCl), para soluções contendo diferentes concentrações de Cu, Pb e Cd, utilizando os nitratos dos respectivos metais a fim de se obter curvas analíticas para cada metal estudado.

A Figura 9 apresenta a curva analítica obtida para os metais Cd, Pb e Cu por voltametria de pulso diferencial em um intervalo de concentração de 0 a $1,4 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. O eletrodo apresentou resposta linear entre as espécies e a corrente de pico no intervalo de 0,2 a $1,4 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Os coeficientes de correlação (R) das retas obtidas foram 0,99997, 0,99974 e 0,99888 para o Cd, Pb e Cu, respectivamente. Nas condições da faixa linear estimou-se a sensibilidade (inclinação da curva analítica) e limite de detecção (LD) calculado através da equação 4, para os metais Cd, Pb e Cu que estão listados na Tabela 3:

$$LD = \frac{3S_b}{S} \quad (4)$$

onde S_b é a estimativa do desvio padrão da média aritmética do branco e o S é o valor da inclinação da reta obtida. Estes resultados, conforme Tabela 3 demonstraram que o método analítico utilizado apresentou baixo limite de detecção, sendo apto a ser empregado nas determinações dos metais em estudo.

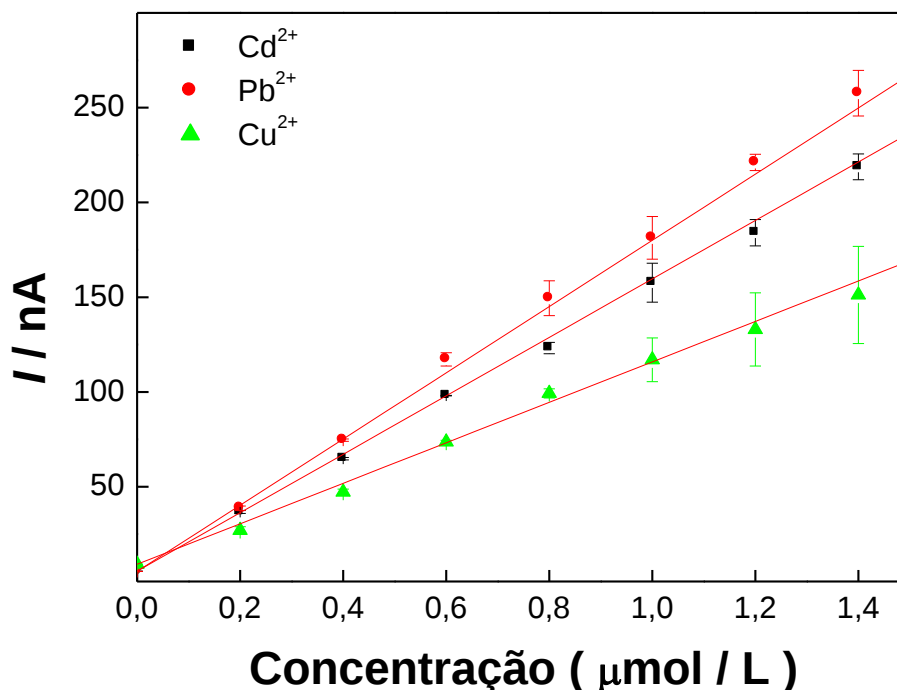


Figura 9: Curva analítica obtida por voltametria de pulso diferencial para os metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em solução de NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo diferentes concentrações dos metais.

Tabela 3: Valores de sensibilidade e limite de detecção para os metais Cd, Pb e Cu obtidos pela regressão linear da curva analítica da Figura 9.

Sensibilidade ($\text{nA } \mu\text{mol}^{-1} \text{ L}^{-1}$)			Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)		
Cádmio	Chumbo	Cobre	Cádmio	Chumbo	Cobre
0,14	0,18	0,11	0,0291	0,0896	0,165

5.4 Determinação de Cd, Pb e Cu em dois anos de Amostragem de Material Particulado Atmosférico

As concentrações dos metais obtidos pela técnica voltamétrica de pulso diferencial com redissolução anódica variaram para os metais Cd, Pb e Cu presentes nos MP, coletados na cidade de Presidente Prudente no período de 28 de março de 2011 a 03 de abril de 2013. Para obter os valores de fluxo de deposição do MP sobre o papel filtro, foram considerados a área e o dia de exposição do mesmo, sendo dado por $\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$.

A Tabela 4 apresenta os respectivos resumos estatísticos dos fluxos de deposição dos metais associados ao MP. Pode-se observar que os resultados obtidos apresentaram altos valores de desvio padrão, variando de 21,99 (para a concentração de Cd no 1º ano) até 50,06 (para a concentração de Pb no 2º ano),

considerados normais em estudos atmosféricos [80,81], devido às diversas fontes que originam o material particulado, bem como os diferentes tamanhos de partículas, além da instabilidade de atributos meteorológicos na atmosfera. Enquanto que as médias dos fluxos variaram entre 22,15 $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ (para a concentração do metal Cd no 1º Ano) a 70,24 $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ (para o fluxo de Pb, também no 2º Ano).

Tabela 4: Resumo Estatístico dos valores de fluxo de deposição dos Metais Associados aos MP, expressas em $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$, para a cidade de Presidente Prudente.

Metais	Média		Máximo		Mínimo	
	1ºAno	2ºAno	1ºAno	2ºAno	1ºAno	2ºAno
[Cd ²⁺]	22,15±21,99	60,75±35,04	149,3	160,3	0,71	8,06
[Pb ²⁺]	36,38±29,41	70,24±50,06	160,01	268	1,54	7,58
[Cu ²⁺]	38,53±26,85	43,36±39,38	189,60	252,0	1,82	9,1

*Fluxos de deposição expressos em $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$

*Fonte: Elaborado pelo autor com dados básico da pesquisa de 2011 a 2013

Ao determinar as concentrações de Cd, Pb e Cu em dois anos de coleta e acompanhar a evolução dos mesmos nesse período, pode-se observar que os três metais demonstraram o mesmo comportamento, aumentando de um ano para o outro, como pode ser visualizado na Figura 10. Destacando o Cd e Pb com aumento de 22,15 para 60,75 $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ e 36,38 para 70,24 $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$, respectivamente. Entretanto, estatisticamente o aumento referente ao cobre não foi significativo, razão associada, principalmente, à fonte de emissão do mesmo. O cobre é encontrado naturalmente no ambiente, o que lhe atribui pouca variação de sua concentração no ar no decorrer dos anos. Contudo, algumas atividades antropogênicas podem contribuir para o aumento desse metal no ambiente, como por exemplo, o desgaste da pastilha de freios de veículos que são revestidas por esse metal.

Fluxo de Deposição Médio dos Metais ($\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$)

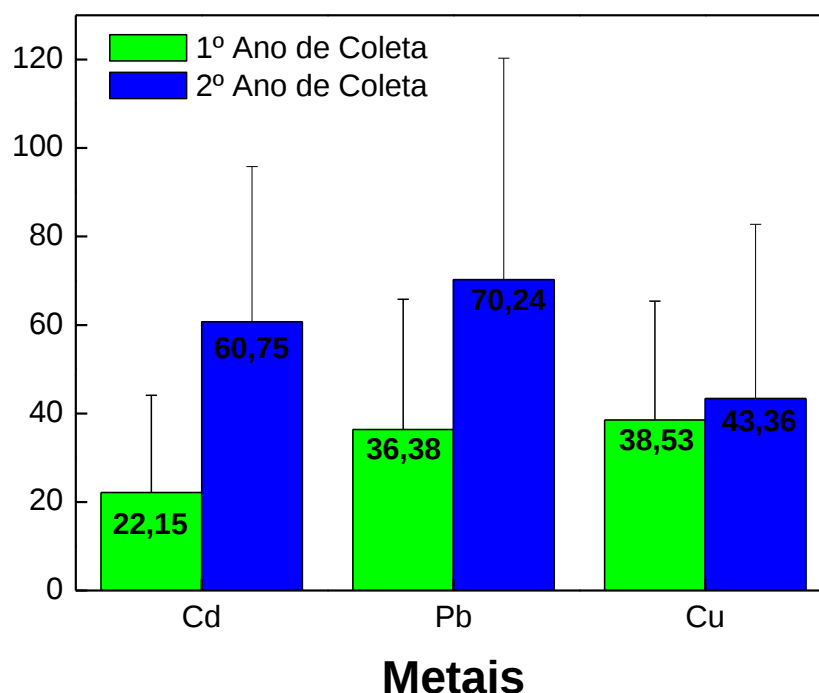


Figura 10: Comparação entre os fluxos de deposição de Cd, Pb e Cu em dois anos de coleta (março de 2011 a abril de 2013)

Atribuiu-se a presença de Cd a proximidade de casas antigas em alguns locais de amostragem, as quais possuem em suas estruturas, tintas antigas que contem em sua composição o óxido do metal em questão. As partículas seriam produzidas pela abrasão eólica nas edificações como resultado da ação do vento. Ademais, atribui-se a presença de Cd à presença de fumantes próximos aos locais de coleta, vivenciadas pelo pesquisador e informações relatadas pelos funcionários que trabalhavam em dois dos locais de coleta (terminal rodoviário e Praça 9 de julho) uma vez que o cádmio é um dos componentes da folha do cigarro [82,83].

Atribuiu-se as concentrações de Pb principalmente às fontes antropogênicas, como emissão da queima de combustíveis veiculares, em que pese a presença desse metal ter sido banido dos combustíveis nos anos 90. Segundo Garnaud e *et al.* o fluxo de deposição de Pb encontrados em trabalhos realizados em Paris-França, sendo sua presença atribuída ao Pb presente na gasolina mesmo após 7 anos da proibição do seu uso [20].

Pesquisas foram realizadas por Alphen (1999) na cidade de Port Pirie, no sul da Austrália, onde a fundição de chumbo tem sido uma das principais atividades

do setor industrial, há mais de 100 anos. Nesse trabalho, foram obtidos valores de concentrações de Pb mais elevadas que a concentração encontrada nesse estudo, cerca de 4.824 % [27]. A justificativa da pesquisa deu-se devido a conscientização da comunidade sobre a exposição de crianças ao Pb que ocorria desde 1980 em Port Pirie. A necessidade de novas investigações das taxas de contaminação de Pb e outros metais, foi levantada também por Maynard et al (1993) [84].

A presença de Cu, neste trabalho, pode estar atrelado à fonte de poluentes derivados de edificações realizadas próximas a dois locais (terminal rodoviário e praça 9 de julho) onde foram implantados os coletores durante a amostragem. Os diversos materiais empregados em construções apresentam composição química bastante variada, destacando a presença de metais. Pela ação da precipitação, o material de construção pode ser desgastado e os metais presentes, serem lixiviados e então carregados pela água de chuva e ressuspensão do solo [85].

O cimento está entre as maiores fontes de emissão de poluentes atmosféricos perigosos, dos quais se destacam dioxinas e metais tóxicos, como mercúrio, chumbo, cádmio, arsênio, antimônio, cromo, entre outros. Os metais tóxicos contidos nas matérias primas da construção civil mesmo em concentração muito baixas, devido à sua volatilidade e ao comportamento físico-químico de seus compostos, podem ser emitidos na forma de particulado ou de vapor [86].

A presença de Cu também pode estar associada à ação antropogênica, como ao intenso tráfego veicular nas ruas mediadas aos pontos de amostragens. Estudos realizados nas cidades de Coimbatore (Índia) e São Paulo (Brasil) relataram que o tráfego veicular é uma importante fonte de emissão de Cu. Metais estão presentes como aditivos na composição de óleos de motores para evitar a oxidação e auxiliar a lubrificação, sendo liberados para a atmosfera nos gases de exaustão dos veículos [54]. Além disso, o cobre também é liberado para atmosfera por meio dos desgastes de freios, já que os mesmos possuem revestimento de cobre principalmente de veículos pesados como caminhões e ônibus. Realidade que pode ser observada nos locais de coleta, onde os coletores estão amostrados em pontos onde a utilização dos freios dos veículos são constantemente acionados.

De acordo com estudos realizados por Wong *et al.* (2003) no Delta do Rio Pérola (DRP), na China houve uma queda na qualidade do ar em virtude das intensas atividades humanas; ocasionando altas concentrações de cobre, que

quando comparadas com as encontradas em Presidente Prudente são superiores a 17,50 % [87]. Por outro lado, em trabalho realizado na cidade Goiânia por Brait *et al.* (2010), no desenvolvimento e aplicação de sistema passivo de coleta de poluentes atmosféricos para monitoramento de Cd, Cr, Pb, Cu, Fe, Mn, Zn e particulados totais, apresentou concentrações de Cu inferiores quando comparados aos valores obtidos neste trabalho, cerca de 95% [65].

Cole *et al.* (1990) em Cowles Bog localizado no norte de Indiana (EUA) ao longo da margem sul do Lago Michigan constataram que o pântano recebe uma grande quantidade de partículas sobretudo para os elementos Fe, Zn, Pb, Cd, Cu e Cr transportados pelo ar advindos do leste de Chicago e do complexo industrial de Gary. A parte leste de Chicago é local de uma das maiores siderúrgicas americana a Bethlehem Steel, planta de Harbor e uma usina de energia movida a carvão (Norte de Indiana, Serviço Público Co. (NIPSCO)), planta Bailey, respectivamente [28].

Pesquisa realizada por Injuk *et al.* (1998) na determinação de elementos atmosféricos no Mar do Norte, em regiões costeiras e plataformas de petróleo presentes nessa região demonstrou uma concentração de cobre inferior à encontrada em Presidente Prudente [29].

Em ambos os resultados (Cole e Injuk) foram evidenciados o transporte de poluentes de regiões poluídas para regiões sem fontes poluidoras fixas, ou seja, são locais que por meio da ação do vento e massas continentais recebem partículas poluentes de locais distantes. Isso mostra que a poluição varia de um lugar para outro, havendo a necessidade de ter como referência à diversidade, especificidade, entre outros fatores das realidades locais.

5.5 Comparação entre as concentrações de Cd, Pb e Cu nos períodos seco e úmido e condições meteorológicas nos períodos de amostragem de material particulado atmosférico

Para verificar a relação entre a concentração de Cd, Pb e Cu e as condições meteorológicas, foram considerados nesse estudo o período seco, compreendido pelos meses de abril a novembro e o período úmido, compreendido pelos meses de dezembro a março dos anos de 2011 a 2013. No Brasil, existe uma grande variedade de climas com distintas características regionais, com diferenças em termos de intensidade e sazonalidade. A região sudeste sofre influência de sistemas

tropicais, com estação seca, principalmente, no inverno e outono e estação úmida no verão e primavera. Entretanto, o padrão das chuvas pode variar, iniciando muitas vezes antes da estação úmida, gerando definições diferenciadas para cada ano. As chuvas no decorrer desses dois anos de estudo foram bem distribuída, entretanto, selecionou os meses com maior volume de precipitação para o período úmido, considerando as características das estações do ano.

A precipitação de chuva acumulada observada no período seco foi de 905,6 mm e 2997,8 mm no período chuvoso (Figura 11).

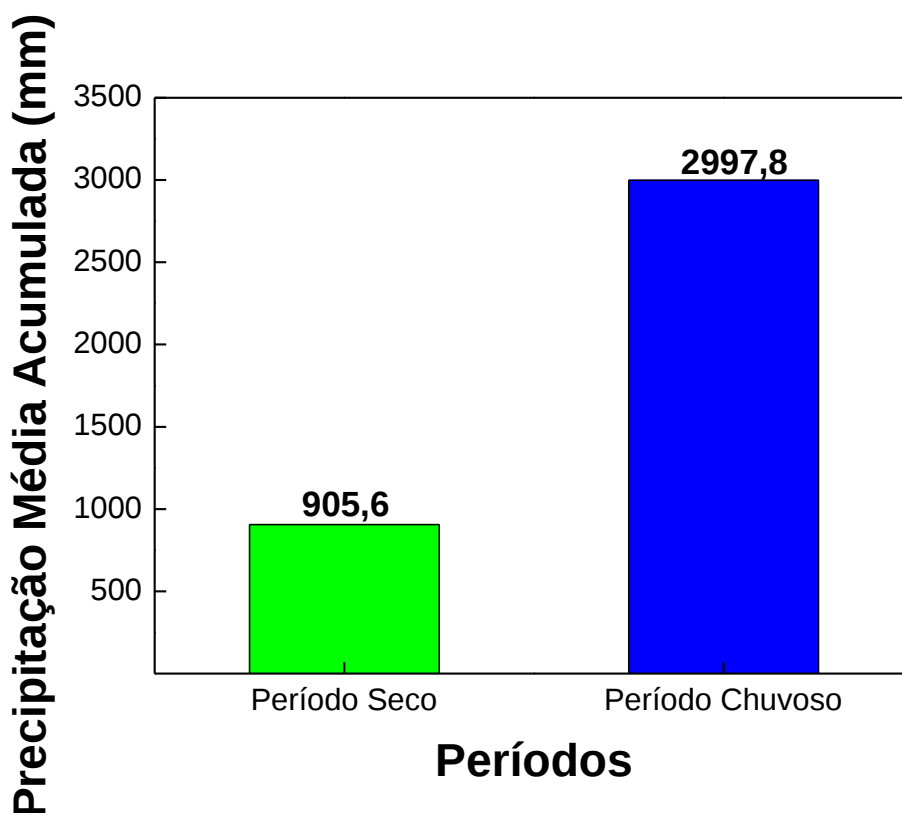


Figura 11: Precipitação pluvial média acumulada dos períodos seco (abril a novembro) e úmido (dezembro a março) referente aos anos de 2011 a 2013.

O chumbo e o cádmio apresentaram maior concentração no período seco. Destaca-se o chumbo, o qual apresentou maior variação de concentração entre o período seco e úmido. O cádmio apresentou maior concentração na estação seca, no entanto, houve pouca variação entre os períodos, não sendo significativa essa diferença. De maneira distinta, o cobre apresentou maior concentração no período úmido, entretanto com pouca variação ao considerar o período seco (Figura 12).

Fluxo de Deposição Médios dos Metais ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$)

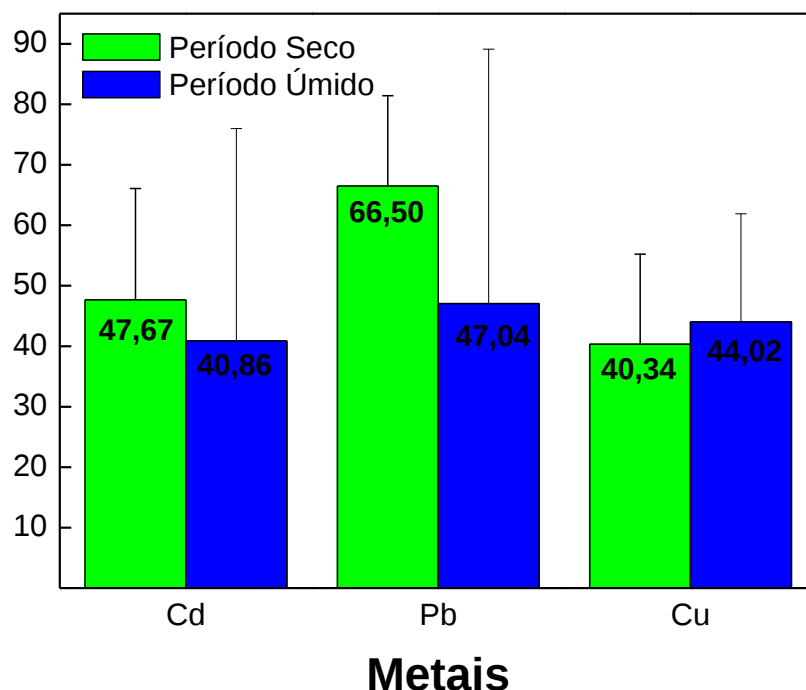


Figura 12: Concentração Média de Cd, Pb e Cu nos períodos seco (abril a novembro) e úmido (dezembro a março).

A ação da poluição é mais evidente, nos meses correspondentes ao período seco, uma vez que além das fontes de emissão fixas da cidade (queima de combustíveis, óxidos dos metais presentes em edificações antigas, ressuspensão do solo) o período conta ainda com as queimadas provenientes da safra da cana de açúcar da região do oeste paulista.

Os metais possuem propriedades físico-químicas diferentes, o que podem ter lhes conferido uma variação de comportamento em relação à chuva. Vale ressaltar que em águas naturais a solubilidade dos metais segue a ordem: $\text{Cd} > \text{Cu} > \text{Pb}$ [89,90]. Logo, a solubilidade pode ter sido um fator preponderante para que durante o período seco as concentrações de Pb fossem de maior magnitude comparada ao Cu e Cd. Além disso, pode-se atribuir a similiaridade da concentração do Cu em ambos os períodos, úmido e seco, devido suas fontes de emissões serem em sua maioria naturais, evitando grandes variações no ambiente. Em contrapartida, os metais Cd e Pb são liberados principalmente por fontes antropogênicas, além das naturais, conferindo-lhes maior variação de concentração.

As Figuras de 13a a 13 d apresentam os dados meteorológicos, precipitação acumulada (mm), umidade relativa média (%), temperatura do ar média (°C) e velocidade média do vento obtidos na base de dados da Estação Meteorológica da FCT/UNESP coordenada pelo Prof. Dr. José Tadeu Tommaselli no período de estudo. Foram considerados os valores médios das variáveis referentes às quinzenas anteriores a coleta das amostras.

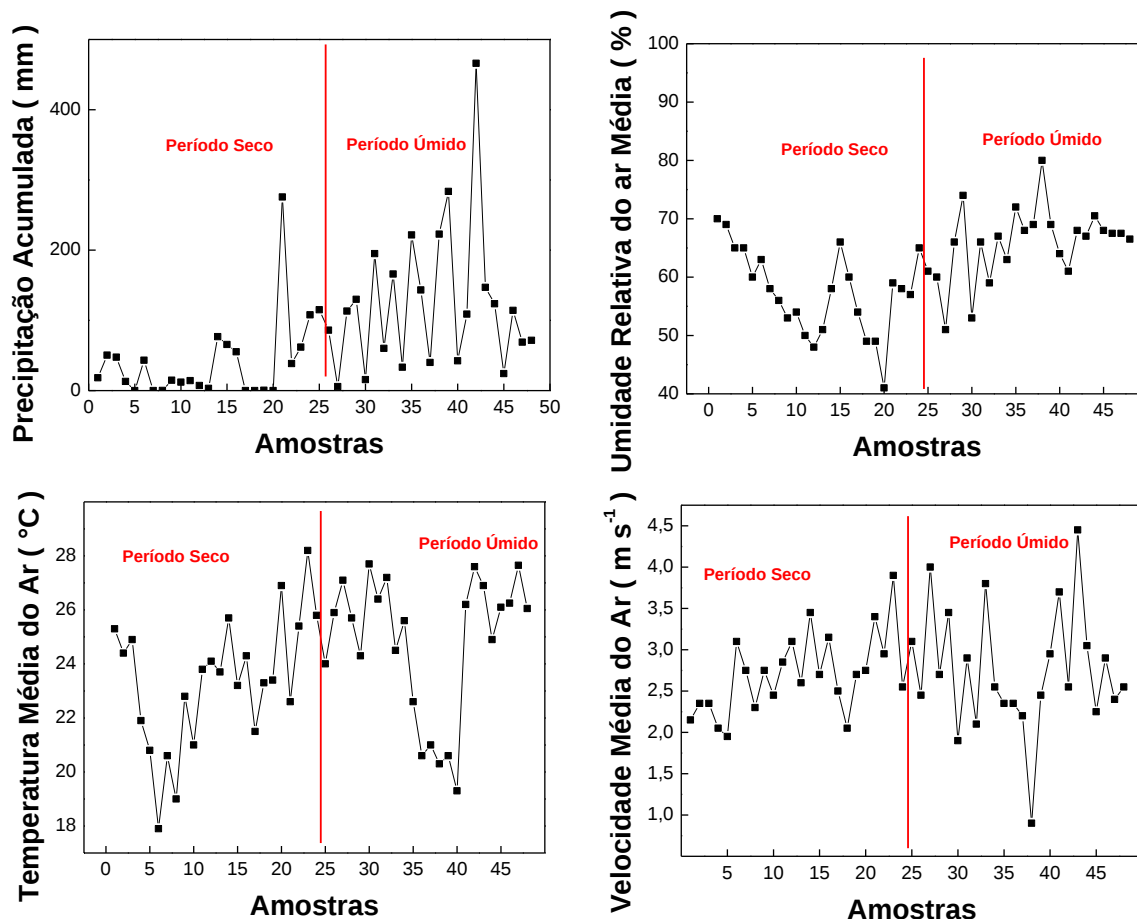


Figura 13: Dados de das variáveis meteorológicas: precipitação acumulada (a), umidade relativa do ar média do ar (b), Temperatura do ar (c) e Velocidade média do vento (d) para os períodos seco e úmido dos anos de 2011 a 2013.

A precipitação pluvial atua com eficiência na remoção das partículas presentes na atmosfera, pois uma parcela significativa desses poluentes é incorporada à água da chuva. Altos valores de precipitação pluvial foram observados na estação úmida, sendo o valor máximo obtido de 466 mm (Figura 13 a).

Salienta-se também, que nos períodos de amostragem, além da precipitação pluvial, as demais variáveis meteorológicas (temperatura, umidade do ar e

velocidade do vento) advinda da estação seca e estação úmida ocorreram de maneira alternada e similar.

O valor médio da umidade relativa do ar foi elevado em quase toda extensão do período úmido, entretanto, pode-se observar que a 14ª coleta, referente ao período seco, apresentou umidade do ar relativa maior frente ao período úmido, com 80% (Figura 13 b).

A temperatura do ar também constitui um parâmetro de interesse para o estudo da dispersão de poluentes, uma vez que temperaturas mais elevadas conduzem à formação de movimentos verticais ascendentes mais pronunciados (convecção), gerando um eficiente deslocamento dos poluentes localizados dos níveis mais baixos para os níveis mais elevados. Por outro lado, temperaturas mais baixas não promovem tais movimentos, o que permite a manutenção de poluentes atmosféricos em níveis mais baixos [80].

Os valores mais elevados de temperatura média do ar foram observados no período úmido, característica intrínseca do clima de Presidente Prudente. A temperatura variou de 17,9 °C no período seco a 28,2 °C no período úmido (Figura 13 c).

A velocidade média do ar foi maior no período úmido. Podem-se observar valor máximo de 4,45 m s⁻¹ no período úmido e mínimo de 0,9 m s⁻¹ no período seco (Figura 13 d). A direção do vento foi preponderante no período de amostragem na direção les-sudeste (ESE).

5.5.1 Correlação de Pearson para o período seco e período úmido

Para evidenciar os resultados de correlação entre as espécies e as variáveis meteorológica, determinaram-se os coeficientes de correlação de *Pearson* (*r*) com seus respectivos graus de significância. Neste trabalho, foi considerado grau de significância de 1 a 5 % de probabilidade.

A Tabela 5 apresenta os valores dos coeficientes de correlação de *Pearson* para Cd, Pb, Cu e as variáveis meteorológicas: precipitação, temperatura, velocidade do vento e umidade do ar.

Pode-se observar correlação positiva entre os metais e precipitação para os períodos seco e úmido, exceção feita para Cu no período seco (*r*=-0,0970). É importante frisar que a correlação de concentração de Cu com a precipitação no

período úmido apresentou uma correlação relativamente forte ($r=0,5694$; $p=0,2\%$), ou seja, sugerindo uma alta probabilidade de quando uma variável aumentar a outra também se elevar.

Tabela 5: Coeficiente de correlação de Pearson para a matriz envolvendo metais e as variáveis meteorológicas nos períodos seco e úmido.

	Cd		Pb		Cu	
	Período Seco	Período Úmido	Período Seco	Período Úmido	Período Seco	Período Úmido
Precipitação	0,3773**	0,1066	0,2314	0,0740	-0,0970	0,5694**
Velocidade	-0,4305*	-0,0294	-0,5069**	-0,2168	0,4446*	0,1067
Temperatura	-0,2262	-0,2705	-0,1903	-0,5844**	0,0068	0,1762
Umidade	0,4327*	0,1850	0,4301*	0,3492*	-0,1589	0,3994*

Fonte:Elaborada pelo autor a partir de dados básicos da pesquisa.

*Valor significativo em nível de 5% de probabilidade

**Valor significativo em nível de 1% de probabilidade

Analisando os valores de velocidade do ar e concentração dos metais, pode-se observar que o Cd e Pb apresentaram correlação negativa, enquanto que o Cu apresentou correlação positiva, em ambos os períodos.

Destaca-se que há alta significância da correlação da variável com o Cd e o Cu implicando em uma probabilidade de 95% e 99%, respectivamente de acontecer essa correlação, isto é, demonstrando que com o aumento da velocidade do vento, observou-se uma diminuição dos poluentes. Essa ação foi mais favorável na estação seca e diferenciada para o Cu, onde a presença desse metal foi favorecida com o aumento da velocidade do vento. A direção e a velocidade dos ventos, por exemplo, propiciam o transporte e a dispersão dos poluentes atmosféricos em uma determinada região. Em situações de calmaria, ocorre a estagnação do ar, gerando um aumento nas concentrações de material particulado atmosférico.

Avaliando a correlação dos metais com a temperatura observa-se que a mesma se repetiu em relação à velocidade do ar, isto é, os metais Cd e Pb apresentaram correlação negativa, enquanto que Cu apresentou correlação positiva, em ambos os períodos.

Ressalta-se que a correlação com o Pb ($r=-0,5844$; $p=0,2\%$), no período úmido, há probabilidade de 99% da mesma ocorrer, isto é, com o aumento da temperatura, observou-se uma diminuição dos poluentes.

Considerando as correlações dos metais com a umidade, em ambos os períodos, apresentaram correlação positiva, exceção com Cu ($r= - 0,1589$), no período seco.

As correlações positivas com a umidade e o fluxo de Cd ($r= 0,4327$); Pb ($r=0,4301$), ambos nos períodos seco e, Pb ($r=0,3492$) e Cu ($0,3994$) no período úmido, apresentaram forte probabilidade de ocorrer.

A correlação positiva pode ser explicada pelo fato do MP possuir propriedades higroscópicas, favorecendo em altos valores de umidade, a deposição de partículas em regiões mais baixas.

Em geral, essas variáveis climáticas demonstraram um diferencial substancial em torno dos valores médios. Contudo, não se pode atribuir os valores de concentração dos metais integralmente às variáveis meteorológicas, uma vez que os dados meteorológicos estão relacionados para um sistema macroambiente. Durante um dia os parâmetros meteorológicos não são constantes. Segundo Biscaro [90] durante o dia a umidade relativa do ar é menor que a registrada durante a noite, a diminuição da umidade relativa, a partir do nascer do sol e se estendendo no decorrer do dia, é diretamente proporcional ao aumento da temperatura, logo para que se tivesse uma relação mais sistemática deveriam se coletar as variáveis em cada microrregião de análise e em uma série de horários ao longo do dia.

5.6 Descrição dos resumos estatísticos: média, desvio padrão e valores de coeficiente de variação dos metais Cd, Pb e Cu em material particulado atmosférico nos quatro pontos de coleta

As Tabelas 6, 7, 8 e 9 apresentam os respectivos resumos estatísticos: médias, desvio padrão e coeficiente de variação das concentrações dos metais associados aos MP nos quatro pontos de coletas deste trabalho. O coeficiente de variação foi calculado com a equação 5:

$$CV(\%) = \frac{\text{desvio padrão}}{\text{média}} \times 100 \quad \text{.....(5)}$$

Na Tabela 6 pode-se observar que os resultados obtidos no posto 1 apresentaram valores de desvio padrão, variando de 17,26 $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ para o fluxo de deposição do Cu até 53,56 $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ para o fluxo de deposição do Pb. Esses valores são considerados normais em estudos atmosféricos [80-82], devido às diversas fontes que originam o material particulado, bem como os diferentes tamanhos de partículas, além da instabilidade de atributos meteorológicos na atmosfera. Os resultados demonstraram que os dados coletados no ponto 1 para o Cu apresentaram maiores regularidades, ou seja, quanto menor o desvio padrão maior é a tendência dos dados estarem próximo da média. Enquanto que as médias variaram entre 27,59 $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ para o fluxo de deposição de Cd e 70,54 $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ para o fluxo de Pb. O Cd apresentou maior coeficiente de variação (86,29%), com maior variação ao redor da média. Em contra partida, o Cu, no ponto 1, foi o que apresentou menor variação (62,59%).

Tabela 6: Resumo estatístico das concentrações dos metais associados aos MP, expressas em $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$, para a Estação Meteorológica (Ponto 1).

Metais	Média	Desvio Padrão	CV(%)
[Cd ²⁺]	32,75	28,26	86,29%
[Pb ²⁺]	70,54	53,56	75,93%
[Cu ²⁺]	27,59	17,26	62,56%

*Fluxo de deposição expressos em $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$.

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos no posto 2, onde apresentaram valores de desvio padrão, variando de 35,32 para o fluxo de deposição de Cd até 38,79 para o fluxo de deposição de Pb. Quanto à regularidade dos valores obtidos, os resultados apontaram desvio padrão semelhantes para os três metais estudados. No entanto as medias variaram de 45,60 para Cd a 46,52 $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$ para Pb.

Os metais que apresentaram maior coeficiente de variação no ponto 2 foram o Pb e Cu com 83,38 % e 82,31%, respectivamente.

Tabela 7: Resumo estatístico do fluxo de deposição dos metais associados aos MP, expressas em $\mu\text{g m}^{-2}\text{dia}^{-1}$, para o Terminal Rodoviário (Ponto 2).

Metais	Média	Desvio Padrão	CV (%)
[Cd ²⁺]	45,60	35,32	77,46
[Pb ²⁺]	46,52	38,79	83,38
[Cu ²⁺]	45,84	37,73	82,31

*Fluxo de deposição expressos em $\mu\text{g m}^{-2}\text{dia}^{-1}$

Com referência a Tabela 8 constata-se que os resultados obtidos no ponto 3 apresentaram valores de desvio padrão, variando de 39,65 para o fluxo de deposição de Cd até 41,59 para o fluxo de deposição de metal Cu. Logo, os dados que apresentaram maior regularidade no ponto 3 foi referente ao Cd. Com referência as médias, variaram entre 39,65 $\mu\text{g m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ para Cd a 41,59 $\mu\text{g m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ para Cu.

No ponto 3, os metais Cd e Pb apresentaram maiores variações nos valores obtidos, 89,87 e 86,77%, respectivamente.

Tabela 8: Resumo estatístico do fluxo de deposição dos metais associados aos MP, expressas em $\mu\text{g m}^{-2}\text{dia}^{-1}$, para a Praça 9 de Julho (Ponto 3).

Metais	Média	Desvio Padrão	CV (%)
[Cd ²⁺]	44,12	39,65	89,87
[Pb ²⁺]	51,91	40,46	77,94
[Cu ²⁺]	47,93	41,59	86,77

*Concentrações expressas em $\mu\text{g m}^{-2}\text{dia}^{-1}$

A Tabela 9 exhibe os resultados obtidos no ponto 4, os quais apresentaram valores de desvio padrão de 30,07 para o fluxo de deposição de Cu até 39,22 para o fluxo de deposição de metal Pb. Logo, os dados que apresentaram maior regularidade no ponto 4 foi o Cu. Com referência as médias, variaram entre 42,40 $\mu\text{g m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ para Cu a 44,30 $\mu\text{g m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ para Pb.

No Ponto 4, os metais que apresentaram maior coeficiente de variação foram o Cd e o Pb com 81,86 % e 88,53 %, respectivamente.

Tabela 9: Resumo estatístico do fluxo de deposição dos metais associados aos MP, expressas em $\mu\text{g m}^{-2}\text{dia}^{-1}$, para a UBS Vila Real (Ponto 4).

Metais	Média	Desvio Padrão	CV (%)
[Cd ²⁺]	43,33	35,47	81,86
[Pb ²⁺]	44,30	39,22	88,53
[Cu ²⁺]	42,40	30,07	70,92

*Fluxo de deposição expressos em $\mu\text{g m}^{-2}\text{dia}^{-1}$

5.6.1 Comparação do fluxo de deposição Cd, Pb e Cu no MP entre os pontos de amostragem: Estação meteorológica, Terminal rodoviário, Praça 9 de Julho e UBS Vila real

Os quatro Pontos de amostragem apresentaram fluxo de deposição de Cd semelhantes, variando de $32,75 \mu\text{g m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ no ponto 1 a $45,60 \mu\text{g m}^{-2}\text{dia}^{-1}$ no Ponto 2 (Figura 14). A razão provável seria a localização dos Pontos onde as fontes de emissão são similares, contando com uma grande contribuição da queima dos combustíveis dos ônibus e veículos automotores, visto que o Cd está presente em combustíveis derivados de petróleo como impurezas.

Pode-se também atribuir à presença de fumantes próximos aos locais de coleta, vivenciadas pelo pesquisador e informações relatadas pelos funcionários que trabalhavam no local, ponto que o cádmio é um dos componentes da folha do cigarro. Além disso, ambos os locais contaram com fontes de poluentes provenientes de obras realizadas nos espaços físicos durante as amostragens.

A presença desse metal também pode estar associada à proximidade de edificações antigas no local, as quais possuem em suas estruturas, tintas antigas que contem em sua composição o óxido do metal em questão.

**Fluxo de Deposição Médio de Cádmio
($\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$)**

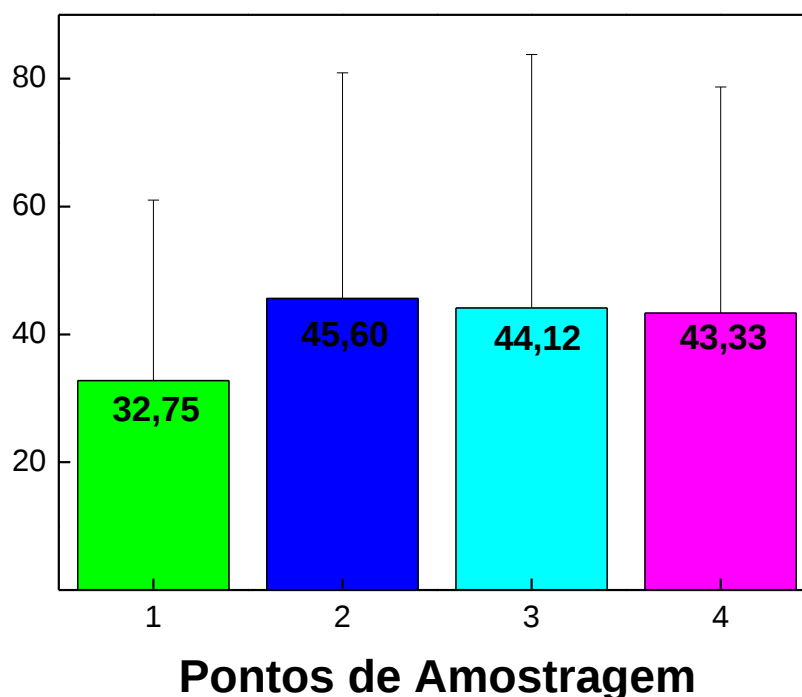


Figura 14: Fluxo de deposição médio de cádmio em MP obtidos nos 4 locais de amostragem.

Com relação ao cobre (Figura 15) apresentou valores de fluxo similares nos Pontos 2, 3 e 4, com médias de 45,84; 47,93 e 42,40 $\mu\text{g m}^{-2} \text{dia}^{-1}$, respectivamente.

A presença desse metal pode estar relacionada ao intenso tráfego veicular nas ruas mediadas a estes pontos de amostragens. Estudos realizados nas cidades de Coimbatore (Índia) e São Paulo (Brasil) relataram que o tráfego veicular é uma importante fonte de emissão de Cu. Metais estão presentes como aditivos na composição de óleos de motores para evitar a oxidação e auxiliar a lubrificação, sendo liberados para a atmosfera nos gases de exaustão dos veículos [54].

O cobre também é liberado para atmosfera por meio dos desgastes de freios, já que os mesmos possuem revestimento de cobre principalmente de veículos pesados como caminhões e ônibus [84,85]. Nesses locais, os coletores estavam amostrados em pontos onde a utilização dos freios dos veículos são constantemente acionados: ponto 2: ponto de parada dos ônibus; ponto 3: próximo á semáforo e parada de veículos.

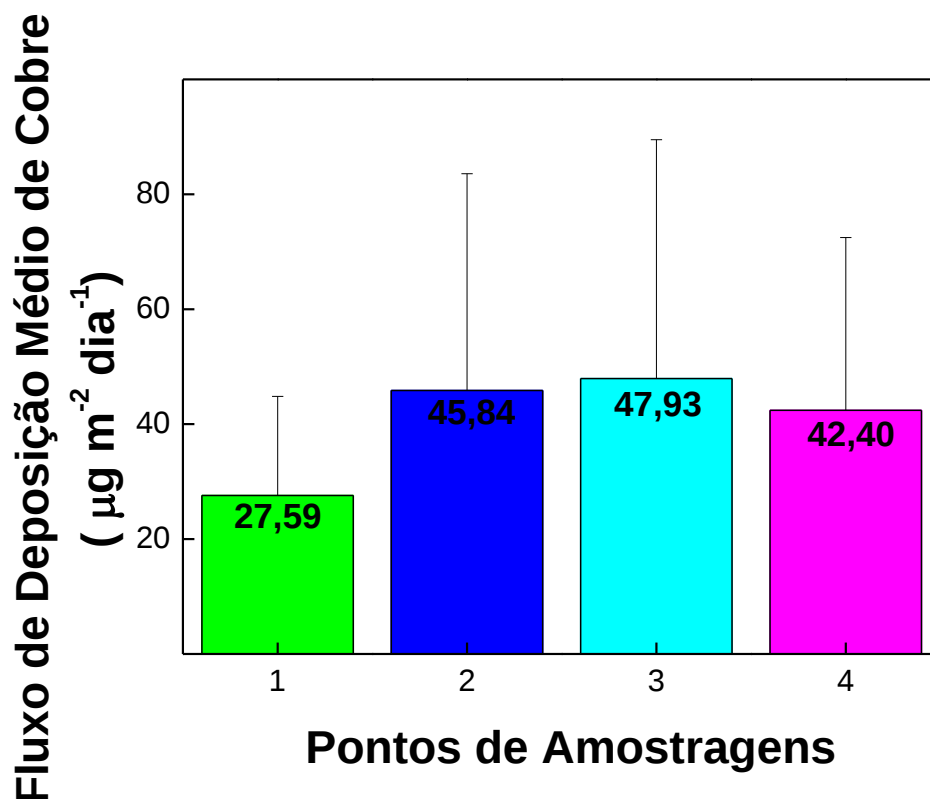


Figura 15: Fluxo de deposição médio de cobre em MP obtidos nos 4 locais de amostragem.

Ademais, muito próximo ao Ponto 4, havia um depósito de venda de areia e pedra, o qual poderia estar contribuindo para o aumento do valor de fluxo desse elemento, dado que o Cu se enquadra tanto provenientes de fontes antropogênicas quanto por fontes naturais.

Os fluxos de deposição médio de chumbo estão apresentados na Figura 16. Nota-se sistematicamente os maiores agrupamentos no Ponto 1 (Estação Meteorológica), equivalente a $70,54 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, evidenciando ser este ponto o mais impactado ambientalmente por este metal; seguido do posto 3 com $51,90 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$. O comportamento do Pb difere dos demais elementos, por apresentar predominância apenas neste local.

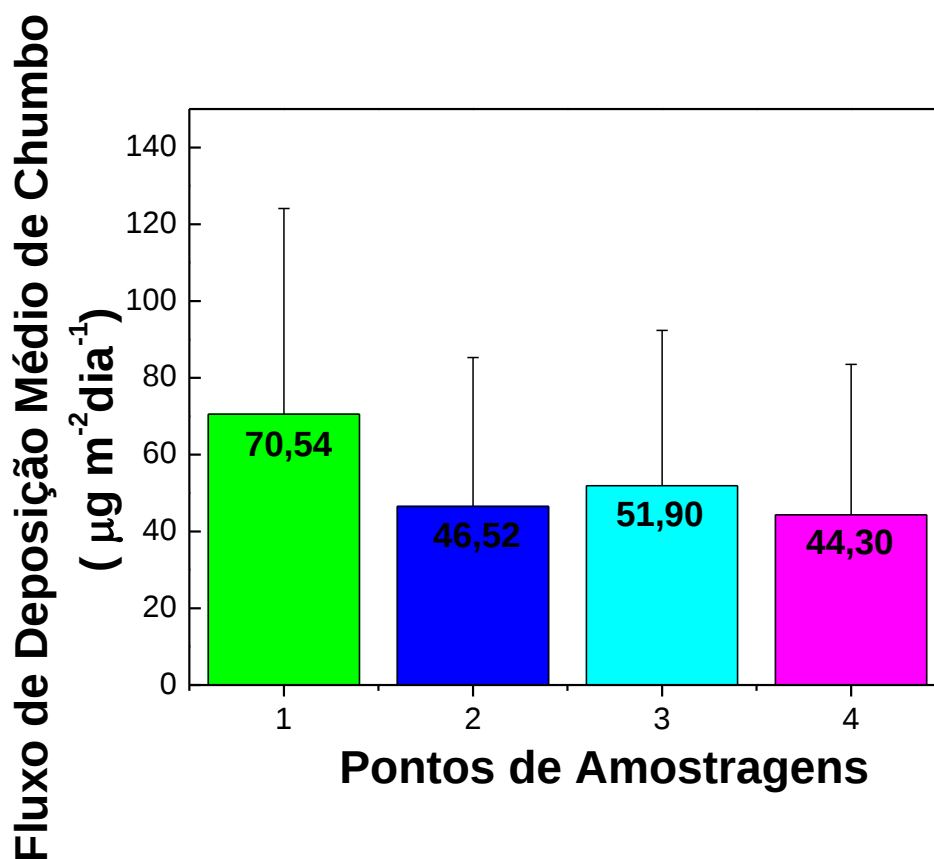


Figura 16: Fluxo de deposição médio de chumbo em MP obtidos nos 4 locais de amostragem.

Para descrever os resultados de correlação entre as espécies entre si, determinaram-se os coeficientes de correlação de Pearson (r) com os seus respectivos graus de significância (p). Estas análises foram consideradas significativas para valores de r com 1 a 5% de probabilidade, a fim de estabelecer possíveis relações entre os mesmos, o que podem indicar se estes são ou não advindos de uma mesma fonte de emissão.

A Tabela 10 apresenta a matriz de correlação para os metais para o Ponto 1. Examinando os resultados, pode-se observar correlação positiva significativa entre o Cd e Pb 0,4080, indicando uma alta correlação positiva. No entanto não se constatou correlação significativa ao nível estudado entre cobre e os metais cádmio e chumbo.

Tabela 10: Coeficiente de correlação de Pearson para a matriz envolvendo metais Cd, Pb e Cu do Ponto 1.

Matriz de Correlação	Cádmio	Chumbo	Cobre
Cádmio	1		
Chumbo	0,4080**	1	
Cobre	-0,1891	-0,1281	1

Fonte:Elaborada pelo autor a partir de dados básicos da pesquisa.

*Valor significativo em nível de 5% de probabilidade

**Valor significativo em nível de 1% de probabilidade

A Tabela 11 exibe a matriz de correlação para os metais Cd, Pb e Cu para o Ponto 2. Nota-se que é significativamente correlacionado a concentração média de cádmio à concentração média de chumbo, com $r = 0,7387$ e da mesma forma à concentração média de cobre com $r = 0,4252$ podendo indicar uma fonte comum destes metais. Entretanto, os dados não demonstraram significância entre cobre e chumbo.

Tabela 11: Coeficiente de correlação de Pearson para a matriz envolvendo metais Cd, Pb e Cu do Ponto 2.

Matriz de Correlação	Cádmio	Chumbo	Cobre
Cádmio	1		
Chumbo	0,7387**	1	
Cobre	0,4252**	0,1870	1

Fonte:Elaborada pelo autor a partir de dados básicos da pesquisa.

*Valor significativo em nível de 5% de probabilidade

**Valor significativo em nível de 1% de probabilidade

A Tabela 12 apresenta a matriz de correlação para os metais Cd, Pb e Cu para o Posto 3. Evidenciam-se correlações positivas com significância entre o cádmio com os metais chumbo ($r = 0,5222$) e cobre ($r = 0,3140$), todavia não houve correlação significativa entre cobre e chumbo, como ocorrido também no ponto 2.

Tabela 12: Coeficiente de correlação de Pearson para a matriz envolvendo metais Cd, Pb e Cu do Ponto 3.

Matriz de Correlação	Cádmio	Chumbo	Cobre
Cádmio	1		
Chumbo	0,5222**	1	
Cobre	0,3140*	0,1971	1

Fonte:Elaborada pelo autor a partir de dados básicos da pesquisa.

*Valor significativo em nível de 5% de probabilidade

**Valor significativo em nível de 1% de probabilidade

A Tabela 13 apresenta a matriz de correlação para os metais de estudo para o Posto 4. Comprova-se forte correlação positiva entre as concentrações média de cádmio e chumbo ($r=0,6802$). Pode-se observar ainda correlação negativa entre o Cd e Cu ($r=-0,1179$) e positiva entre Cd e Pb ($r=0,1931$). No entanto, verificou-se correlação com baixa significância entre cobre, cádmio e chumbo, como aconteceu no ponto 1.

Tabela 13: Coeficiente de correlação de Pearson para a matriz envolvendo metais Cd, Pb e Cu do Posto 4.

Matriz de Correlação	Cádmio	Chumbo	Cobre
Cádmio	1		
Chumbo	0,6802**	1	
Cobre	-0,1179	-0,1931	1

Fonte:Elaborada pelo autor a partir de dados básicos da pesquisa.

*Valor significativo em nível de 5% de probabilidade

**Valor significativo em nível de 1% de probabilidade

Os valores obtidos nas concentrações dos metais nos Pontos 2, 3 e 4 demonstraram pouca variação de um ponto para o outro. Além disso, os altos valores de significância obtidos nas correlações entre os metais (destaca-se Cd e Pb) indicaram que as possíveis fontes de emissão encontradas nos 3 pontos são similares. Entretanto, o Ponto 1 apresentou maior discrepância em relação aos demais pontos. Tal acontecimento não era esperado, uma vez que este ponto deveria ser o menos impactado com esse metal, quando comparado aos pontos 2, 3 e 4, os quais possuem maior tráfego veicular tanto de veículos leves como pesados, acarretando maior emissão de poluentes.

Vários estudos sugerem a elevada importância do monitoramento de chumbo no ar em regiões urbanas e industriais. Conforme observado na literatura, o fluxo de deposição de chumbo variou-se de acordo com o local de coleta.

A Tabela 14 apresenta uma comparação do fluxo de deposição de chumbo deste estudo com os dados da literatura em diferentes localidades, considerando áreas com características variadas: industrial, urbana, próximas a regiões marinhas, com alta circulação de veículos e área rural. Vale ressaltar que o meio de coleta de MP utilizado para esses trabalhos foram amostradores passivos.

Tabela 14: Concentração média de Pb em material particulado atmosférico em outros trabalhos da literatura, comparados com Presidente Prudente.

Localização	% de Excesso ou Déficit de Pb em Relação a este trabalho	[Pb] ($\mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$)	Ref.
Delta do Rio das Pérolas	-50,68%	34,79	87
Cowles Bog	217,31%	223,83	28
Leste de Chicago	216,53%	223,28	28
Austrália- Próximo a Locais de fundição de Zn-Pb	4.8241 %	34100	27
Goiânia	-90,50%	6,7	65
Mar do Norte	-98,10%	1,34	29
Lago Superior de Michigan	-49,50%	35,62	28
Presidente Prudente	-	70,54	Este trabalho

Fonte:Elaborada pelo autor a partir de dados da literatura.

A cidade de Goiânia apresentou 90,50% menos chumbo do que a cidade de Presidente Prudente; enquanto que em regiões próximas à fundição de Pb-Zn na Austrália, verificou-se um aumento de 4.824 % comparado a Presidente Prudente.

Um estudo realizado por Alphen (1999), na Austrália (Port Pirie), revelou que esta quantidade muito alta de chumbo foi devido à existência de uma das maiores indústrias de fundição de chumbo do sul do país. Outro estudo realizado por Cole et

al. (1990) revelou que as concentrações de Pb foram maiores quando comparado aos resultados obtidos em regiões do norte de Indiana (Cowles Bog e Leste de Chicago). Esse resultado já era esperado, uma vez que Port Pirie é caracterizado por ter uma das maiores indústria de fundição de Pb e Zn e Cowles Bog um dos locais mais influenciado por atividades industriais.

As menores concentrações de Pb foram na região do Lago superior de Michigan (maior conjunto lacustre industrializado do mundo) e na China (Delta do Rio das Pérolas), com valores de -49,50% e -50,68%, respectivamente, quando comparado a cidade de Presidente Prudente.

5.6.1.1 *Análise Multivariada*

Ao analisar os pontos de amostragem separadamente, pode-se observar que um dos pontos apresentou comportamento diferenciado dos demais.

Em virtude das correlações simples aplicadas não serem suficientes para atribuir uma possível particularidade encontrada no ponto 1, realizou-se análise por modelos multivariados. Com esta análise foi possível agrupar pontos em função de suas semelhanças no conjunto das variáveis estudadas.

A análise de correlação canônica foi aplicada entre os quatro pontos de amostragens a fim de investigar as possíveis relações entre estes pontos.

Nos resultados obtidos pelo programa estatístico SAS constatou-se significância por todos os testes próprios de multivariada. Sendo assim, a variância compartilhada entre os grupos no primeiro e segundo par canônico são responsáveis por 97,35% da variação total (0,9735), sendo, portanto suficientes para explicar a variação entre os pontos.

O agrupamento de Tocher possibilitou dois grupos de pontos: Grupo 1 – Ponto 1 (P1).; grupo 2 – Ponto 2 (P2), Ponto 3 (P3) e Ponto 4 (P4). Isto pode ser constatado no gráfico de dispersão, apresentado na Figura 17.

Pela análise de importância de caracteres, a ordem de menor importância é a seguinte: Cd, Cu e Pb, o que pressupõe-se que a quantidade de Cd e Cu nos quatro pontos são semelhantes entre si, e foram os que menos contribuíram para diferenciação entre os pontos, logo a variável que melhor distingue os locais entre si, foi a concentração de Pb.

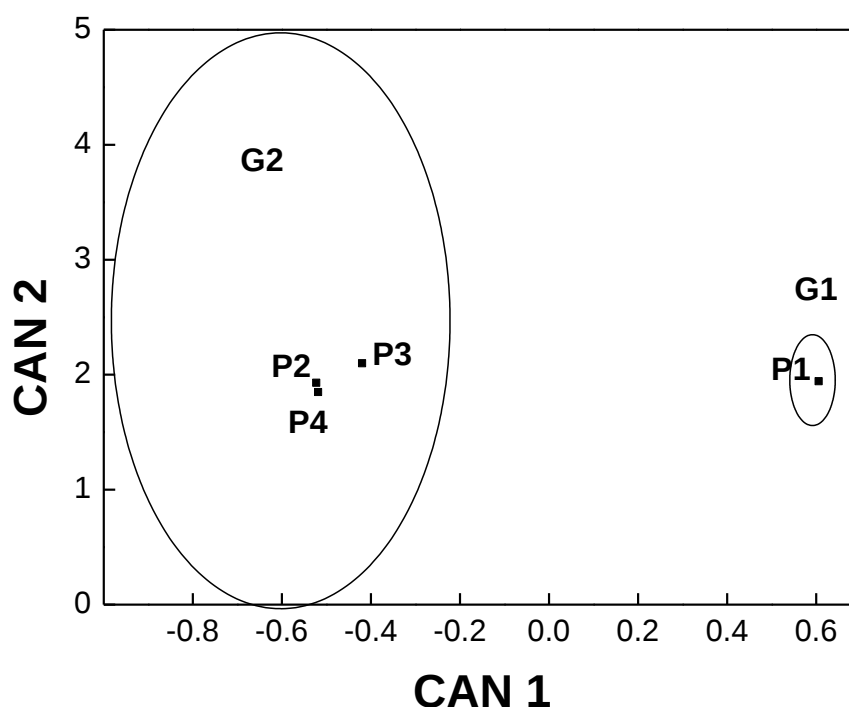


Figura 17: Correlações e pares canônicos entre as concentrações elementares do material particulado atmosférico segundo os pontos de amostragem.

A hipótese sugerida por esse trabalho, de acordo com a especificidade do Ponto 1, juntamente a estudos realizados por Riccomini (1997), esse local apresenta fortes indícios da localização e direção de uma falha geológica. Essas falhas são provocadas pela emanção do gás radioativo radônio (Rn). [91,92]. É muito provável que estas falhas soterradas estejam vinculadas com outras falhas (que se mostram na superfície através de córregos), existentes na cidade de Presidente Prudente, SP. Essa é uma característica marcante de regiões onde há fontes geotérmicas, o que estaria provocando a emanção de radônio e de elementos químicos provenientes de seus sucessivos decaimentos, com grande potencial de contaminação ambiental (Figura 18) [93].

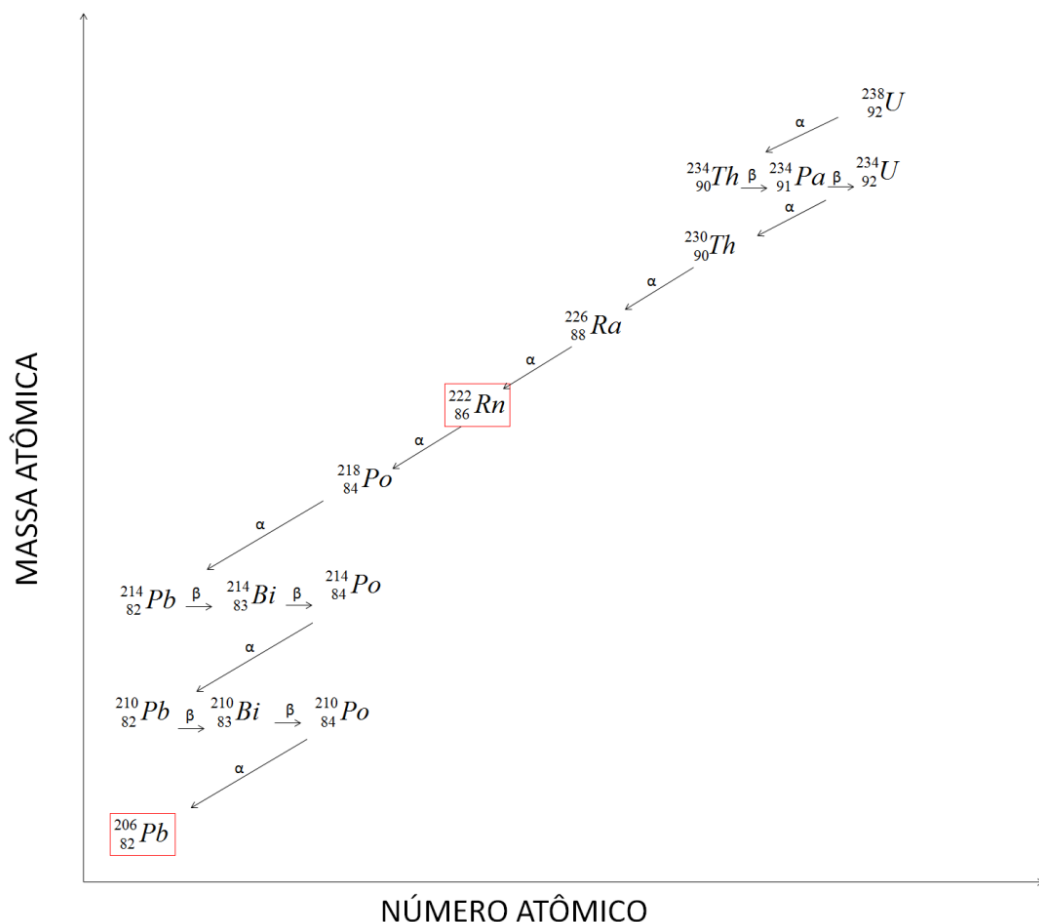


Figura 18: Série radioativa do Urânio 238.

O crescente número de pesquisas voltadas aos estudos do ^{222}Rn , está ligado ao fato do mesmo ser um gás nobre - ter sua camada eletrônica de valência completa fazendo com que não participe facilmente em ligações químicas - que tem uma certa facilidade de escapar do mineral onde foi produzido e se difundir pelo ar emitindo radiação alfa e dando origem aos seus filhos, que por serem metálicos, consequentemente reativos, ficam aderidos a aerossóis em suspensão no ar e também acabam se difundindo e emitindo radiação alfa e beta na sequência de decaimentos (Figura 18). Além disso, existem inúmeras pesquisas que visam determinar a concentração média de radônio e filhos, correlacionando como fator de risco à saúde pública [94].

Os elementos do decaimento do ^{222}Rn adotam um comportamento químico diferente do próprio ^{222}Rn dando origem ao efeito "*plate-out*", o que lhe confere a disposição de se ligarem a substâncias presentes no ar, ou dependendo da proximidade, depositar-se sobre materiais. O chumbo por sua vez é o último elemento mais estável da escala de decaimento do radônio o que lhe confere uma

particularidade persistente no ambiente quando comparada aos demais elementos da série. Como essas falhas são características particulares desse ponto, sugerem-se as mesmas como fonte potencial de chumbo dessa região, entretanto, ressalta-se a demanda de estudos mais categóricos para tal afirmação.

Além disso, vale salientar a presença desse elemento encontrada em materiais de construção como tijolos, concretos e cerâmicas que são fabricados com matérias primas retiradas do solo, os quais são portadores de radionuclídeos naturais, justificando a presença de concentração moderada de radônio e filhos em apartamentos que não tem contato direto com o solo [95,96].

Na literatura, existem relatos de locais onde existem núcleos urbanos próximos às falhas geológicas e que tal proximidade aumenta a possibilidade de ocorrência de poluição. Como exemplo disso, temos as cidades de Goiânia e Aparecida de Goiânia [65, 97].

Embora existam similaridades entre os ambientes citados anteriormente e os da cidade de Presidente Prudente, em Goiânia (presença de fontes geotérmicas) o fluxo de deposição de Pb encontrado foi aproximadamente dez vezes menor que o encontrado nesse estudo. Justifica-se o elevado valor de fluxo de Pb pela instalação do coletor em questão estar exatamente sobre uma das falhas geológicas existentes no Ponto 1, o que poderia favorecer uma maior liberação do elemento, o que não ocorre no estudo realizado por Brait *et al.* em Goiânia, onde as amostras foram coletadas em regiões mais distantes da referida falha. [97].

6 CONCLUSÕES

Para os elementos determinados, Cd, Pb e Cu, o método de decomposição com HNO₃ 65% concentrado (v/v), HNO₃ 65% com H₂SO₄ e a combinação HNO₃ 65% e HCl concentrado, apresentaram resultado visual positivos, no que se refere a solubilização da amostra, revelando-se mais adequados quando comparado com a mistura HCl e H₂O₂ 10% (v/v). Entretanto, foi selecionado apenas o ácido nítrico 65% (v/v) visto que não eram conhecidas as concentrações das espécies em estudo, podendo formar cloretos ou sulfatos na solução, inviabilizando seu uso pela técnica voltamétrica utilizando eletrodo de mercúrio.

Os parâmetros experimentais otimizados: volume da amostra e tempo de pré-concentração selecionados, foram 4,0 mL e 150 s, respectivamente, uma vez que

demonstraram um maior incremento na magnitude de corrente e ser suficiente para realizar as análises dos metais Cd, Pb e Cu em MP.

Em uma amostragem de dois anos ininterruptos, foram obtidos uma extensa base de dados com informações sobre a concentração dos metais Cd, Pb e Cu presentes no material particulado atmosférico de Presidente Prudente.

Os resultados avaliados em função da evolução do fluxo de deposição dos metais nos dois anos de coletas demonstraram persistências dos mesmos no ambiente, onde as concentrações variaram de $22,15 \pm 21,99 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ para o Cd (1º ano de amostragem) a $70,24 \pm 50,06 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ para o Pb (2º ano de amostragem).

Considerando a sazonalidade da região (período seco e úmido), as concentrações dos metais foram maiores no período seco, com exceção do Cu que apresentou maior concentração no período úmido, entretanto com pouca variação entre os períodos.

Os altos valores de significância ($p < 0,01$) obtidos entre as correlações da concentração média de Pb com a temperatura ($r = -0,5844$), e Cu com a precipitação ($r = 0,5694$), ambos no período úmido, indicaram que os metais estão fortemente dependentes dessas variáveis. Vale ressaltar que a concentração de Pb, no período seco, também apresentou alto valor de significância ($p < 0,01$) na correlação entre a variável velocidade média ($r = -0,5069$), sugerindo que a velocidade do vento foi um fator preponderante para dispersão desse metal.

O fluxo de deposição de Cd, Pb e Cu, avaliados de acordo com cada ponto de amostragem, apresentaram pouca variação de Cd e Cu nos pontos: Terminal Rodoviário, Praça 9 de julho e UBS vila real, apresentando variação de Cd de $43,33 \pm 35,47$ (UBS vila real) a $44,12 \pm 39,65 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (Terminal rodoviário); e $42,40 \pm 30,07$ (UBS vila real) a $47,93 \pm 41,59 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$ (Praça 9 de Julho) de Cu.

O Ponto 1, referente a Estação meteorológica, apresentou alta concentração média de Pb, diferenciando-se dos demais locais ($70,54 \pm 53,56 \mu\text{g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$).

As análises dos coeficientes de *Pearson*, indicaram altos valores de significância entre os metais Cd e Pb, nos quatro pontos de coleta, sugerindo que os mesmos possuem forte indício de estarem provindo de mesma fonte de emissão.

Entretanto, a partir da análise de correlação canônica entre os pontos de amostragem, juntamente ao agrupamento de Tocher e importância de caracteres,

permitiu-se que os pontos fossem agrupados de acordo com a suas semelhanças, sendo possível dividir os pontos de amostragem em dois grupos: o grupo 1 composto pelo Ponto 1 e o grupo 2 compreendido pelos Pontos 2, 3 e 4, demonstrando que o Ponto 1, diferencia-se dos demais pontos, principalmente pela concentração de chumbo no local (importância de caracteres) o que indica que este ponto conta, além das fontes de emissão similares aos demais pontos, conta ainda com fonte particular e adicional desse metal.

O estudo realizado foi um significativo avanço para melhor conhecermos o comportamento da atmosfera não só de grandes centros urbanos, mas também de regiões em crescimento. A ausência de uma legislação definida para as espécies tóxicas no material particulado e o fato de Presidente Prudente, SP, ainda não possuir estudos com esses fins, caracteriza esse estudo como inédito e de grande valia quando no futuro mostrar-se necessário o estabelecimento de futuras Políticas Públicas na área ambiental.

7 ATIVIDADES FUTURAS

A continuidade de trabalho nessa área será o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação de outras espécies tais como: Sn e Sb, entre outros metais, assim como a determinação de nitrito e compostos orgânicos. O estudo da relação do decaimento de radônio a chumbo também será investigado, a fim de comprovar de forma mais categórica este quadro de poluição ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] NASCIMENTO, C. C.. Urbanização- processo, causas e efeitos. In: _____ **Meio Ambiente:Qualidade de Vida e Desenvolvimento**. Belém: UFPA, 1992
- [2] LOPES, F. **Caracterização Química do Material Particulado Suspenso na Atmosfera Empregando a Fluorescência de Raio X Dispersiva em Energia (EDXRF)**. Dissertação (Mestrado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo - Piracicaba, 2003.106 f
- [3] SALOMON, Jean-Jacques; SAGASTI, F., SACHS-JEANTET, C. Da tradição à modernidade. **Estudos Avançados**, v.7, n.17, p. 07-33, 1993
- [4] ROCHA, J. R. **Poluição do Ar por Material Particulado no Bairro Centro de Santa Maria/Rs: Uma Análise a partir de Variáveis Geourbanas e Geológicas**. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Universidade Federal de Santa Maria Centro de Ciências Naturais e Exatas, Rio de Janeiro, 14-54, 2008.
- [5] ROCHA, J.C.,ROSA, A.C.,CARDOSO, A.A. **Introdução à Química Ambiental**. 1ªed, Porto Alegre: Bookman, 2002.
- [6] CASTANHO, A.D.A. **A Determinação Quantitativa e Fonte de Material Particulado na Atmosfera da Cidade de São Paulo**. Dissertação (Mestrado em Ciências)- Instituto de Física, Universidade do Estado de São Paulo, 1999.140f.
- [7] SOUZA, R. F. **Estudo do Perfil Vertical de Aerossóis na Troposfera Utilizando a Técnica De Lidar**, São Paulo. 2004. 78f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia Associada à Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [8] MATSUDA, K.; SASE, H.; MURAO, N.; FUKAZAWA, T.; KHOOMSUB, K.; CHANONMUANG, P.; VISARATANA, T. and KHUMMONGKOL, P. Dry and wet deposition of elemental carbon on a tropical forest in Thailand. **Atmospheric Environment**, v. 54, n. p. 282-287, 2012.
- [9] YUE, Q.; ZHANG, K.; ZHANG, B.Z, LI, S.M.; ZENG, E.Y. Occurrence, phase distribution and depositional intensity of dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and its metabolites in air and precipitation of the Pearl River Delta, China. **Chemosphere**, v.84, n.4, 446- 451, 2011.
- [10] BARBOSA, A. M. **Caracterização Elementar Sazonal do PM₁₀ e a Influência das Condições Meteorológicas em Cuiabá-MT**. 2007. 104f. Dissertação (Mestrado em Física e Meio Ambiente) – Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá.
- [11] WISEMAN, C. L. S. and ZEREINI, F. Airborne particulate matter, platinum group elements and human health: A review of recent evidence. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 8, p. 2493-2500, 2009.

- [12] HASSANIEN, M. A. Risk assessment of atmospheric toxic pollutants over Cairo, Egypt. **Air Pollution** *Xvii*, v. 123, n. p. 353-363, 2009.
- [13] SALDIVA, P. H. N.; CLARKE, R. W.; COULL, B. A.; STEARNS, R. C.; LAWRENCE, J.; MURTHY, G. G. K.; DIAZ, E.; KOUTRAKIS, P.; SUH, H.; TSUDA, A. and GODLESKI, J. J. Lung inflammation induced by concentrated ambient air particles is related to particle composition. **American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine**, v. 165, n. 12, p. 1610-1617, 2002.
- [14] SALDIVA, P. H. N.; KING, M.; DELMONTE, V. L. C.; MACCHIONE, M.; PARADA, M. A. C.; DALIBERTO, M. L.; SAKAE, R. S.; CRIADO, P. M. P.; SILVEIRA, P. L. P.; ZIN, W. A. and BOHM, G. M. Respiratory Alterations Due to Urban Air-Pollution - an Experimental-Study in Rats. **Environmental Research**, v. 57, n. 1, p. 19-33, 1992.
- [15] MAZZOLI-ROCHA, F.; MAGALHAES, C. B.; MALM, O.; SALDIVA, P. H. N.; ZIN, W. A. and FAFTE, D. S. Comparative respiratory toxicity of particles produced by traffic and sugar cane burning. **Environmental Research**, v. 108, n. 1, p. 35-41, 2008.
- [16] HORVATH, H. Aerosols - an introduction. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 51, n. 1, p. 5-25, 2000.
- [17] CONAMA- Conselho Nacional de Meio Ambiente; Resolução 03, CANAMA: Brasília, 1990.
- [18] NRIAGU, J.O. A silent epidemic of environmental metal poisoning. **Environemtal Pollution**, v. 30, p. 139-161, 1990.
- [19] CID, A.; HERRERO, C.; TORRES, E.; ABALDE, J. (1995). Copper toxicity on the marine microalga *Phaeodactylum tricornutum*: effects on photosynthesis and related parameters. **Aquatic Toxicology**, v. 31, p. 165-174.
- [20] GARNAUD, S.; MOUCHEL, J. M.; CHEBBO, G. and THEVENOT, D. R. Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. **Science of the Total Environment**, v. 235, n. 1-3, p. 235-245, 1999.
- [21] MELO, G.B. **Efluentes Atmosféricos e Qualidade do Ar**. Belo Horizonte: UFMG, 1997
- [22] RAVEN, P. H.; BERG, L. R.; JOHNSON, G. B; **Environment**, Fort Worth, Saunders College Publishing, 1995.
- [23] LENZI, E.; FAVERO, L. O. B. **Introdução à química da atmosfera—Ciência, vida e sobrevivência**. 1ªed, LTC, 2008.
- [24] ASSUNÇÃO, J. V. Poluição Atmosférica. In: CASTELLANO, E.G., ed. **Desenvolvimento Sustentado: Problemas e Estratégias**. São Paulo, Academia de Ciências do Estado de São Paulo, 1998. P.271-308.

[25] NATIONAL AIR POLLUTION CONTROL ADMINISTRATION. Control techniques for particulates air pollutants. Washington, Dept. of Health, Education and Welfare, 1969. (National Air Pollution Control Administration Publication, AP-49).

[26] ALMEIDA, I.T. **Poluição Atmosférica por Material Particulado na Mineração a Céu Aberto**. Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 1999

[27] ALPHEN, M.V. Atmospheric Heavy Metal Deposition Plumes Adjacent to a Primary Lead-Zinc Smelter. **The Science of the Total Environment**, v.236, p.119-134, 1999.

[28] COLE, K.L., ENGSTROM, D.R., FUTYMA, R.P., STOTTLEMYER, R. Past Atmospheric Deposition of Metals in Northern Indiana Measured in a Peat Core from Cowles Bog. **Environmental Science Technology**, 24, p.543-549, 1990.

[29] INJUK, J., GRIEKEN, R.V., LEEUW, G. Deposition of Atmospheric Trace Elements into the North Sea; Coastal, Ship, Platform Measurements and Model Predictions. **Atmospheric Environment**, v.32, n.17, p.3011-3025, 1998.

[30] OLIVEIRA, P.L., FIGUEIREDO, B.R., CARDOSO, A.A., ANGÉLICA, R.S. Elementos Traço em Material Particulado Atmosférico de uma Região Agroindustrial do Sudoeste do Brasil. **Química Nova**, v.36, n.4, p.533-539, 2013.

[31] SMIRNIOUDI, V.N.; THOMAIDIS, N.S.; PIPERAKI, E.A.; SISKOS, P.A. Determination of Trace Metals in Wet and Dust Deposition in Greece, **Fresenius Environmental Bulletin**, V.7, P.85-90, 1998.

[32] SEINFELD, J. H., **Atmos. Chem. and Phys. of Air Pollution**. Editado por John Wiley & Sons (1986).

[33] CETESB- Cia. Tecnologia e Saneamento Ambiental; Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo-2002, CETESB: São Paulo, 2003.

[34] ARTAXO, P.; GERAB, F.; YAMASOE, M. A. and MARTINS, J. V. Fine Mode Aerosol Composition at 3 Long-Term Atmospheric Monitoring Sites in the Amazon Basin. **Journal of Geophysical Research-Atmospheres**, v. 99, n. D11, p. 22857-22868, 1994.

[35] ARTAXO, P., HANSSON, H. C. Size Distribution of Biogenic Aerosol-Particles from the Amazon Basin. **Atmospheric Environment**, v. 29, n. 3, p. 393-402, 1995.

[36] BOULARD D., DIOURI M. A new Inertial and Diffusional Device (SDI 2000). **Journal of Aerosol Science**, v.19, p.927-931, 1988.

[37] NING, D. T.; ZHONG, L. X., CHUNG, Y. S. Aerosol size distribution and elemental composition in urban areas of northern China. **Atmospheric Environment**, v. 30, n. 13, p. 2355-2362, 1996.

- [38] 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. **Química Nova**, v. 30, n.5, p. 1233-1239, 2007.
- [39] MAIOLI, B. G. **Quantificação e Caracterização do Material Particulado Fino (MP_{2,5}) na Região Metropolitana da Grande Vitória-ES**. Espírito Santo. 2011.118f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico. Espírito Santo.
- [40] VOUTSA, D. and SAMARA, C. Labile and bioaccessible fractions of heavy metals in the airborne particulate matter from urban and industrial areas. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 22, p. 3583-3590, 2002.
- [41] BAIRD, C. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2002.
- [42] Rosa, A.H., Fraceto, L.F., Moshini-Carlos, V. **Meio Ambiente e Sustentabilidade**. 1ª ed, Bookman, 2012
- [43] GATTI, L. V. **Distribuição de Metais em Testemunhos de Sedimentos de Duas Lagoas Marginais do Rio Moji-Guaçu**. E.E. de Jataí, Luiz Antônio. Tese de Doutorado. São Carlos, SP, 1997.
- [44] WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulphur Dioxide. Global update 2005. Summary of Risk Assessment. Geneva, 2006.
- [45] AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. (eds). Metais: Gerenciamento da toxicidade. São Paulo: Editora Atheneu, 2003. 554p.
- [46] Bowler, R. M. and Cone, J. E. “Segredos em Medicina do Trabalho”. E.U.A., ARTMED Editora, 2001.
- [47] NATIONAL AIR POLLUTION CONTROL ADMINISTRATION. Control techniques for particulates air pollutants. Washington, Dept. of Health, Education and Welfare, 1969. (National Air Pollution Control Administration Publication, AP-51).
- [48] MOHANRAJ, R.; AZEEZ, P. A. and PRISCILLA, T. Heavy metals in airborne particulate matter of urban Coimbatore. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 47, n. 2, p. 162-167, 2004.
- [49] ERNST, W. G. Overview of naturally occurring Earth materials and human health concerns. **Journal of Asian Earth Sciences**, v. 59, n. p. 108-126, 2012.
- [50] COCHRAN, J. K.; FRIGNANI, M.; SALAMANCA, M.; BELLUCCI, L. G. and GUERZONI, S. Lead-210 as a tracer of atmospheric input of heavy metals in the northern Venice Lagoon. **Marine Chemistry**, v. 62, n. 1-2, p. 15-29, 1998.
- [51] Ministérios das Relações Exteriores, da Ciência e Tecnologia, do Meio Ambiente, de Minas e Energia, e do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. **Contribuição do Brasil para Evitar a Mudança do Clima**, 2008, p. 9.

[52] SALGADO, P. E. T. Toxicologia dos metais: In: OGA, S. Fundamentos de toxicologia. São Paulo, 1996.

[53] AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR) (1997). Selenium; zinc, lead. Division of Toxicology. Atlanta, georgia, USA. (www.atsdr.cdc.gov).

[54] GIMBERT, F., VIJVER, M. G.; COEURDASSIER, M., SCHEIFLER, R., PEIJNENBURG, W. J. G. M.; BADOT, PIERRE-MARIE; VAUFLEURY, A. How Subcellular Partitioning Can Help to Understand Heavy Metal Accumulation and Elimination Kinetics in Snails, **Environmental Toxicology & Chemistry**; v. 27, n. 6, p.1284-1292, 2008.

[55] KLAASSEN, C. D. (ed). Casarett e Doull's Toxicology: The basic science of poisons. Texas: Mc Graw Hill Medical, 2008. 1310p.

[56] EDDING, M.; TALA, F. Copper Transfer and Influence on a Marine Food Chain. **Environmental Contamination Toxicology**, v. 57, p. 617-624,1996.

[57] IBGE- Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. O Brasil, Município por Município. Disponível em [http:// www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br).

[58] ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Determinação da Concentração Total pelo Método do Amostrador de Grandes Volumes: NBR-9547, 1997.

[59] MELCHERT, W. R.; CARDOSO, A. A.; Construção de Amostrador Passivo de Baixo Custo para Determinação de Nitrogênio. **Química Nova**,v.29, n.2, p.365, 2006.

[60] SEETHAPATHY, S.; GORECKI, T. and LI, X. J. Passive sampling in environmental analysis. **Journal of Chromatography A**, v. 1184, n. 1-2, p. 234-253, 2008.

[61] LEHNDORFF, E. and SCHWARK, L. Biomonitoring of air quality in the Cologne Conurbation using pine needles as a passive sampler - Part II: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 23, p. 3793-3808, 2004.

[62] LIBRANDO, V.; CORSARO, A. and PERRINI, G. Comparison among active and passive samplers for monitoring polycyclic aromatic hydrocarbons. **Polycyclic Aromatic Compounds**, v. 17, n. 1-4, p. 241-254, 1999.

[63] CRUZ, L. P. S.; CAMPOS, V. P. Amostragem Passiva de Poluentes Atmosféricos. Aplicação ao SO₂. **Química Nova**, v.25, n.3, p.406-411, 2002.

[64] VANZ, A.; MIRLEAN, N.; BAISCH, P. Avaliação de Poluição do Ar por Chumbo Particulado: uma Abordagem Geoquímica. **Química Nova**, v. 26, n.1, p. 25-29, 2003.

- [65] BRAIT, C. H. H.; FILHO, N.R.A. Desenvolvimento e Aplicação de Sistema Passivo de Coleta de Poluentes Atmosféricos para Monitoramento de Cd, Cr, Pb, Cu, Fe, Mn, Zn e Particulados Totais. **Química Nova**, v. 33, n.1, p.7-13, 2010.
- [66] SANTOS, E. C. A Dinâmica Recente do Setor Industrial e de seu Mercado de Trabalho Formal da Região Administrativa de Presidente Prudente-SP. **Geografia em Atos**, n.8, v.1. UNESP, Presidente Prudente, 2008.
- [67] CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental Material particulado em suspensão na atmosfera -. Norma Técnica L8.015. Determinação da Concentração de chumbo por espectrofotometria de absorção atômica: método de ensaio, São Paulo, 5p.,1986.
- [68] MURR, L.E. – "Interfacial phenomena in metals and alloys", Addison-Wesley Pub. Co., EUA, p.106-108, 1975.
- [69] DE SOUZA, D.; CODOGNOTO, L.; MALAGUTTI, A. R.; TOLEDO, R. A.; PEDROSA, V.A.; OLIVEIRA, R. T. S.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Voltametria de Onda Quadrada.Segunda Parte: Aplicações. **Química Nova**, v. 27, p.790, 2004
- [70] SOMER, G.; OZYORUK, G. and GREEN, M. E. Determination of Trace Heavy-Elements in Air Particulates by Differential-Pulse Polarography. **Analyst**, v. 110, n. 2, p. 151-153, 1985.
- [71] LOCATELLI, C. Ultratrace Osmium, Ruthenium and Lead in Airborne Particulate Matter: Peak Area as Instrumental Datum to Improve Their Simultaneous Voltammetric Determination. **Electroanalysis**, v. 24, n. 12, p. 2273-2282, 2012.
- [72] COLOVOS, G.; WILSON, G. S. and MOYERS, J. Determination of Trace Amounts of Zinc, Cadmium, Lead and Copper in Airborne Particulate Matter by Anodic Stripping Voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 64, n. 3, p. 457-464,1973.
- [73] GALLI, A.; SOUZA,D.; GARBELLINI, G.S.; COUTINHO, C.F.B.; MAZO, L.H.; AVACA, L.A.; MACHADO, S.A.S. Utilização de Técnicas Eletroanalíticas na Determinação de Pesticidas em Alimentos, **Química Nova**, v. 29, p. 105-112, 2006.
- [74] CORNELL, D.G.; PALLANSCH, M.J. Cadmium Analysis of Dried Milk by Pulse Polarographic Techniques, **Journal of Dairy Science** , Washington, v. 56, n.12, p.1479-1485,1973.
- [75] GILBERT, D. D. Pulse Polarographic Determination of Nickel and Vanadium. **Analytical Chemistry**, v. 37, n. 9, p. 1102-&, 1965.
- [76] ALEIXO, L.M – Voltametria Conceitos e Técnicas. Universidade Estadual de Campinas.
- [77] WANG, J.; TIAN, B. M.; WANG, J. Y.; LU, J. M.; OLSEN, C.; YARNITZKY, C.; OLSEN, K.; HAMMERSTROM, D. and BENNETT, W. Stripping analysis into the 21st

century: faster, smaller, cheaper, simpler and better. **Analytica Chimica Acta**, v. 385, n. 1-3, p. 429-435, 1999.

[78] BRETT, C. M. A. Electroanalytical techniques for the future: The challenges of miniaturization and of real-time measurements. **Electroanalysis**, v. 11, n. 14, p. 1013-1016, 1999.

[79] JOHONSON, R.A.; WICHERN, D.W. Applied multivariate statistical analysis. 3^{ed}. New Jersey: Prentice-Hall, 1992.

[80] SHAHEEN, N.; SHAH, M. H. and JAFFAR, M. A study of airborne selected metals and particle size distribution in relation to climatic variables and their source identification. **Water Air and Soil Pollution**, v. 164, n. 1-4, p. 275-294, 2005.

[81] BARBOSA, A. M. **Caracterização Elementar Sazonal do PM₁₀ e a Influência das Condições Meteorológicas em Cuiabá-MT**. 2007. 104f. Dissertação (Mestrado em Física e Meio Ambiente) – Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá.

[82] HU, G. P.; BALASUBRAMANIAN, R. Wet deposition of trace metals in Singapore. **Water Air and Soil Pollution**, v. 144, n. 1, p. 285-300, 2003.

[83] BOEIRA, S. L. **Atrás da cortina de fumaça: tabaco, tabagismo e meio ambiente: estratégias da indústria e dilemas da crítica**. Universidade Estadual de Santa Catarina Itajaí: Univali, 2002.

[84] MAYNARD E.J.;CARDER, I.C. The Port Pirie Lead Implementation Program. Adelaide: Environmental Health Branch, South Australian Health Commission, 1993.

[85] RESENDE, F. **Poluição Atmosférica por Emissão de Material Particulado: Avaliação e Controle nos Canteiros de Obras de Edifícios**. 2007. 232f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

[86] SANTI, A.M.M. **Co-incineração e o co-processamento de Resíduos Industriais Perigosos em Fornos de Clínquer: Investigação no Maior Pólo Produtor do País, Região Metropolitana de Belo, MG, Sobre os Riscos Ambientais e Proposta para a Segurança Química**. 2003. 227f. Tese (Doutorado) Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

[87] WONG,C.S.C.; LI, X.D.;ZHANG, G.;QI,S.H.; PENG,X.Z. Atmospheric Deposition of Heavy Metal in the Pearl River Delta, China. **Atmospheric Environment**, v.37, p.767-776,2003.

[88] FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J. and FORNARO, A. Evaluation of Trace Metals and Major Ions Concentrations in Rainwater in Downtown Sao Paulo City. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p. 839-844, 2009.

- [89] ANDRADE, F.; ORSINI, C. e MAENHAUT, W., Relation Between Aerosol Sources and Meteorological Parametres for Inhalable Atmospheric Particles in São Paulo city, Brazil. **Atmospheric Environment**, v.28, n.14, p 2307-2315, 1994.
- [90] BISCARO, G.A. Meteorologia Agrícola Básica. Brasil., Unigraf Editora, 2007.
- [91] RICCOMINI, C. **Tectonismo gerador e deformador dos depósitos pós-ondvânicos da porção centro-oriental do Estado de São Paulo e áreas vizinhas.** Tese de Livre-Docência, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 100 p. 1995.
- [92] RICCOMINI, C. Arcabouço estrutural e aspectos do tectonismo gerador e deformador da Bacia Bauru no Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Geociência**. v.27, n. 2, p.153-162, 1997.
- [93] BOCHICCHIO, F. ; FORASTIERE, F. ; ABENI, D.; RAPITI, E. "Epidemiologic studies on lung cancer and residential exposure to radon in Italy and other countries." **Radiation Protection Dosimetry** v. 78(1): 33-38.1998
- [94] GODOY, J. M. ; DE CARVALHO, Z. L. ; DA COSTA FERNANDES, F. ; DANELON, O. M. ; GODOY, M. L. D. P. ; FERREIRA, A. C. M.; ROLDAO, L. A. "Ra-228 and Ra-226 in coastal seawater samples from the Ubatuba region - Brazilian southeastern coastal region." **Journal of the Brazilian Chemical Society** v. 17(4): 730-736.2006
- [95] BALCAZAR, M.; GONZALEZ, E.; ORTEGA, M. and FLORES, J. H. Geothermal-Energy Prospecting in El-Salvador. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, v. 22, n. 1-4, p. 273-276, 1993.
- [96] SANTANNA, L. G.; SCHORSCHER, H. D.; RICCOMINI, C. Cenozoic tectonics of the Fonseca Basin region, eastern Quadrilatero Ferrifero, MG, Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 10, n. 3-4, p. 275-284, 1997.
- [97] COELHO, O.G.W.; ERBA, D.A.;ALTHOFF, F.J e GOMES, L.P. **Estudos Hidrogeológico do Aquífero Quartítico de Aparecida de Goiânia-GO.** Universidade do Vale do Rio dos Sinos-UNISINOS, São Leopoldo, RS, 64. 2001.